Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Phosphor-modifizierte Katalysatoren zur PSA-Herstellung

Franz Anderle
aus
München

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. H. Knözinger betreut und im Zeitraum von Juni 1998 bis September 2001 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München, angefertigt

Ehrenwörtliche Erklärung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet

München, am 25. Juli 2001

Dissertation eingereicht am 25. Juli 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Knözinger
2. Gutachter: Prof. Dr. T. Bein

Mündliche Prüfung am 20. September 2001

Danksagung

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. H. Knözinger möchte ich mich ganz besonders für die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis und für die überlassenen Freiräume bedanken. Die zahlreichen Anregungen und Ideen, die „Manöverkritiken“ bei den Vorträgen, die vielen Konferenzbesuche und die stets internationale Ausrichtung des Arbeitskreises trugen nicht nur zum Gelingen dieser Doktorarbeit bei, sondern ließen auch mich als Wissenschaftler reifen.

Bei Herrn Dr. H.-J. Eberle, Herrn Dr. J. Spengler und Herrn Dr. J. Zühlke vom Consortium für elektrochemische Industrie möchte ich mich für die Zusammenarbeit im Rahmen des Bayerischen Forschungsverbundes Katalyse (FORKAT II) bedanken. Der rege Informationsaustausch und die vielen Vorschläge waren entscheidend für die Bearbeitung dieses Projektes.

Frau Dr. Anne Pochel möchte ich für die TPR-Messungen und für die Unterstützung bei den IR-Messungen danken. Einen sehr großen Beitrag hatten dabei auch die IR-Spezialisten Herr Dr. Wayne Daniell bei den CO-Adsorptions- und Herr Dr. Konstantin Hadjiivanov bei den NO-Adsorptionsmessungen.

Herrn Stefan Kuba danke ich für die Unterstützung bei der Ramanspektroskopie. Einige Kongreßteilnahmen werden wohl in Erinnerung bleiben.

Herrn Peter Grotz danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen des FORKAT II-Projekts und für seine Ansichten zur Forschung.

Für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich bei den aktiven und bei den ehemaligen Arbeitskreismitgliedern bedanken: Eric Bosch, Patricia Concepción Heydorn, Wayne Daniell, Sebastian Eibl, Svetlana Filimonova, Konstantin Hadjiivanov, Stefan Kotrel, Stefan Kuba, Helmut Landes, Bernhard Leyer, Povilas Lukinskas, Delphine Mordenti, Vijayanand „VJ“ Perupogu, Peter Grotz, Maria Raimondi, Markus Scheithauer, Uwe Schubert, Michael Sigl, Jörg Spengler, Philippe Thomasson, Maria Ulla, Dick van Langeveld und Thomas Weingand.

Den „Und“-Lesern Frau Mª del Carmen Cuyás Roig, Herrn Stefan Kuba und Herrn Peter Grotz danke ich ganz herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Gastprofessoren danke ich für manche Anregungen und für ihre Bereitschaft zum Gespräch: Prof. R.K. Grasselli, Prof. F. Solymosi und Prof. M. Che.

Den Angestellten des Departments möchte ich für die stets schnelle Hilfe danken und Frau R. Römling-Engl für die Unterstützung bei allen Verwaltungsangelegenheiten.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin und bei meinen Eltern für die Unterstützung während meiner Doktorarbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Nomenklatur der Katalysatorproben 4

3 Experimentelle Methoden 5

3.1 BET-Oberflächenmessungen 5

3.2 Röntgenbeugung (XRD) 6

3.3 ICP-Messungen 6

3.4 Differential-Thermoanalyse, Thermogravimetrie und Massenspektroskopie (DTA/TG/MS) 7

3.5 Laser-Raman Spektroskopie (LRS) 8

3.6 UV-VIS Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR-UV-VIS) 10

3.7 FT-IR Spektroskopie 11

3.8 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) 12

3.9 Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) 13

3.10 Katalytische Testreaktionen 14

3.10.1 Aufbau der Apparatur und Meßbedingungen 15

3.10.2 Reaktor und Katalysator 17

3.10.3 Gaschromatographische Analyse 19

3.10.3.1 Trennung der Oxidationsprodukte 19

3.10.3.2 Nachweis der Oxidationsprodukte mittels FID 21

3.10.3.3 Bestimmung der Eichfaktoren 22

3.10.4 Quantitative Auswertung 23

4 Probenpräparation 25
4.1 Verwendete Gase und Chemikalien 25
4.2 Grundlagen der Spreitung 27
4.3 Abschätzung des Platzbedarfs 30
4.4 Probenherstellung 32
4.4.1 TiO_2 33
4.4.2 P_2O_5/TiO_2 (PT) 33
4.4.3 V_2O_5/TiO_2 (VT) 33
4.4.3.1 Suspensionsroute 33
4.4.3.2 Tribochemische Herstellung 34
4.4.3.3 Imprägnationsverfahren 34
4.4.3.4 Physikalische Mischung 35
4.4.4 $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ (PVT und VPT) 35
4.4.4.1 Suspensionsroute 35
4.4.4.2 Tribochemische Herstellung 35
4.4.4.3 Imprägnationsverfahren 35
4.4.4.4 Physikalische Mischung 36
4.5 Probenbezeichnung 36
5 Charakterisierung des Trägeroxids TiO_2 (Anatas) 38
5.1 BET-Oberfläche 39
5.2 DTA/TG/MS 39
5.3 Ramanspektroskopie 40
5.4 DR-UV-VIS 42
5.5 FT-IR Spektroskopie mit CO als Sondenmolekül 42
5.5.1 Oxidierte Probe 43
5.5.2 Reduzierte Probe 47
5.6 TPR 51

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse 51

6 Charakterisierung des binären Systems P_2O_5/TiO_2 53

6.1 BET-Oberflächen 53

6.2 Ramanspektroskopie 54

6.3 DTA/TG/MS 59

6.4 FT-IR Spektroskopie 65

6.4.1 Ex situ 65

6.4.2 CO-Adsorption an den oxidierten Proben 67

6.4.3 CO-Adsorption an den reduzierten Proben 71

6.5 TPR 74

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 75

7 Charakterisierung des binären Systems V_2O_5/TiO_2 77

7.1 BET-Oberflächen 78

7.2 Ramanspektroskopie 79

7.3 DR-UV-VIS 88

7.4 FT-IR Spektroskopie 91

7.4.1 CO-Adsorption 92

7.4.2 NO-Adsorption 95

7.4.3 CO/NO-Coadsorption 99

7.5 TPR 102

7.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 106

8 Charakterisierung des ternären Systems $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ 109

8.1 BET-Oberflächen 111

8.2 Ramanspektroskopie 112
8.3 DR-UV-VIS 127
8.4 FT-IR Spektroskopie 130
8.5 TPR 135
8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 140

9 In situ Charakterisierung 142
9.1 In situ Ramanspektroskopie / o-Xylol-Oxidation 143
9.2 DTA/TG/MS / Oxidation der Deposite aus 9.1 148
9.3 In situ FT-IR Spektroskopie / o-Xylol-Oxidation 151
9.4 XP-Spektroskopie / in situ Simulation 164
9.5 Zusammenfassung der Ergebnisse 164

10 Katalytische Oxidation im Mikrofestbettreaktor 167
10.1 Überblick 167
10.2 o-Xylol-Oxidation an $(P_2O_5)/TiO_2$ 171
10.2.1 Katalytische Aktivität 172
10.2.2 Produktselektivitäten 173
10.3 o-Xylol-Oxidation an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$ 174
10.3.1 Katalytische Aktivität 176
10.3.2 Produktselektivitäten 181
10.4 o-Toluylaldehyd-Oxidation an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$ 192
10.4.1 Katalytische Aktivität 194
10.4.2 Produktselektivitäten 196
10.5 Aktivierungsenergien 205
10.6 Effekt von Phosphor – Testreaktion im Großreaktor 207
10.7 Diskussion 211

10.8 Zusammenfassung der Ergebnisse 219

11 Gesamtzusammenfassung und Schlußfolgerung 222

12 Literaturverzeichnis 226

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der 2. Phase des Bayerischen Forschungsverbundes Katalyse (FORKAT II) angefertigt. Die Bearbeitung des Teilprojekts A2 „Promotorwirkung und Depositbildung bei Oxidationskatalysatoren zur PSA-Herstellung“ erfolgte in Kooperation mit dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH (Wacker Chemie). Das wesentliche Ziel der Untersuchungen von Seiten der Universität war hierbei die Erforschung der Rolle von Phosphor als Dotierstoff (Additiv/Promotor) bei V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren im Hinblick auf die Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA).

Für die partielle heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von o-Xylol zu PSA ist Titandioxid-getragenes Vanadiumoxid (V_2O_5/TiO_2) das beste Katalysatorsystem. Zahlreiche Patente [1,2,3,4,5,6,7,8] belegen die Wichtigkeit dieser industriellen Anwendung. Mehrere Autoren befaßten sich bereits intensiv mit der Untersuchung des V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystems, und es existieren viele Übersichtsartikel, die sich mit dieser Thematik auseinandersetzen [9,10,11,12].

Heutzutage kommen mindestens 90 % aller organischen und anorganischen Produkte in mindestens einem Reaktionsschritt mit einem Katalysator in Berührung. Prinzipiell werden hierbei homogen und heterogen katalysierte Reaktion unterschieden. Die Herstellung von PSA ist heterogen katalysiert, da das o-Xylol-Luftgemisch als Reaktionsgas (gasförmig) und das Katalysatorbett (fest) zwei verschiedene Phasen sind.

Die Phthalsäure wurde erstmals 1836 von Laurent entdeckt [13]. Durch intramolekulare Wasserabspaltung bildet sich ab ca. 190 °C daraus das Phthalsäureanhydrid. Nach der Essigsäure ist PSA die technisch wichtigste organische Säure [13], von der weltweit jährlich etwa 3,3 Millionen Tonnen produziert werden [14]. Zur Zeit wird sie in einem breiten Feld eingesetzt [15]:

- Als Vorstufe in der Farbstoffindustrie zur Herstellung von Phthaleinen (Fluorescein, Eosin), Rhodamin und Anthrachinonderivaten.
- Zur Veresterung mit einwertigen Alkoholen zu Dioctylphthalat als Weichmacher in der Kunststoffindustrie (PVC) (mit 60 % der Weltproduktion das mengenmäßig wichtigste Anwendungsgebiet).

- Als Rohstoff zur Produktion von Alkydharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Farben, Lacken, Insektiziden und weiteren chemischen Industrieprodukten.

Die kommerzielle Nutzung und die erste Produktionsstätte wurde von BASF 1872 in Deutschland auf Basis einer Braunstein-katalysierten Reaktion von Naphthalin in Salzsäure eingeführt. Ab 1917 wurde auch Vanadium als Katalysator genannt, und seit 1925 erfolgt die Oxidation in einem Festbett. Bis 1945 war Naphthalin das einzige verwendete Edukt. Aufgrund der weltweiten steigenden Nachfrage nach PSA wurde jedoch auch o-Xylol als Rohmaterial benutzt. Heutzutage ist o-Xylol der wichtigste Ausgangsstoff (> 80 %) für die PSA-Produktion und dem aus Steinkohleteer stammenden Naphthalin vorzuziehen. Es ist preiswerter, einfacher zu transportieren und weist eine höhere Produktselektivität (größere Reinheit) auf [12]. Des weiteren können aus 1 kg des Erdölderivats theoretisch 1,395 kg PSA bzw. aus 1 kg Naphthalin 1,156 kg PSA produziert werden, was einer Gewichtsdifferenz von etwa 20 % entspricht. Die selektive Oxidation von Naphthalin ist darüber hinaus problematischer, da die Reaktionsenthalpie zur Bildung von PSA um etwa 60 % höher ist als die für o-Xylol [15].

Die industrielle Herstellung der partiellen heterogen katalysierten Oxidation erfolgt in einem Rohrbündelreaktor mehrerer tausend Einzelrohre mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase (vgl. Kap. 10.6). Dabei wird ein Temperaturbereich von 350 bis 400 °C bei maximalen Selektivitäten von etwa 80 mol % bei vollständigem Umsatz erreicht. Ein Großteil des o-Xylols geht dabei als CO_x verloren, was noch die Möglichkeit für Verbesserungen zuläßt. Das Hauptnebenprodukt ist Kohlendioxid. Eine Erhöhung der PSA-Ausbeuten würde zu einer Erniedrigung der Gasemissionen führen, was aus umweltpolitischen Standpunkten anzustreben ist.

Seit 1917 und bis heute noch werden Phthalsäureanhydrid-Katalysatoren unter Verwendung von Vanadium eingesetzt. Heutzutage werden in allen PSA-Produktionsstätten TiO_2-getragene Mischoxide als Katalysatormaterial verwendet. Titandioxid in der Anatas-modifikation als Träger wird hierbei immer Rutil vorgezogen [16]. Das eigentliche katalytisch aktive Material ist ein Vielkomponentensystem, wobei Vanadium immer unter Zusatz geeigneter Additive bzw. Promotoren als Mischoxid genannt ist.

Verunreinigungen mit Fremdelementen wie K, P, Si und Sulfaten wurden auf der Oberfläche von kommerziellen TiO_2-Trägeroxiden gefunden [11]. Das System V_2O_5/TiO_2 wird dadurch charakteristisch beeinflußt. Das bedeutet, daß die Strukturen und somit die katalytischen

Eigenschaften durch die Additive modifiziert werden können. Unter den oben genannten Zusätzen ist das Element Phosphor als Additiv genannt, der laut Patentschriften [2,4,5] mehreren PSA-Katalysatoren gezielt zugesetzt wird. Die genaue Wirkungsweise von Phosphor ist nicht bekannt, und die Diskussion wurde teilweise kontrovers geführt.

Durch Zusatz von Phosphor wird die katalytische Leistungsfähigkeit eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators verändert. Für die o-Xylol-Oxidation ist neben der Beeinflussung der Aktivität sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der PSA-Selektivitäten beschrieben (vgl. Kap. 10). Die Rolle von Phosphor basiert auf unterschiedlichen Modellen. Folgende Ansatzpunkte werden im wesentlichen genannt:

- Erhöhung der Anzahl von katalytisch aktiven Vanadylgruppierungen,
- Einfluß der Eduktaktivierung durch die Zunahme der Säurestärke der Katalysatoroberfläche und
- Stabilisierung niedrigerer Oxidationsstufen für Vanadium.

Das Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Optimierung des industriell eingesetzten Katalysatorsystems V_2O_5/TiO_2 für die o-Xylol-Oxidation. Dazu steht die Korrelation von strukturellen Eigenschaften mit der Aktivität, der Selektivität und der Lebensdauer im Vordergrund. Die mit Hilfe von physikochemischen Methoden beobachteten Einflüsse von Phosphor als Additiv sollen mit den Änderungen aus den katalytischen Tests korreliert werden.

Als Herangehensweise an die Problemstellung erfolgte zuerst die Synthese eines Trägeroxids (Anatas), das arm an Kontaminationen ist und somit die Untersuchungen der von Phosphor induzierten Effekte zuläßt (Kap. 5). Im Anschluß daran wurde die physikochemische Charakterisierung der binären P_2O_5/TiO_2- (Kap. 6), V_2O_5/TiO_2-Systeme (Kap. 7) und des ternären $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatorsystems (Kap. 8) durchgeführt. Um den Einfluß von Phosphor auf die Struktur und die Oberflächenkomponenten zu erforschen, wurden Experimente am arbeitenden Katalysator unter reaktionsnahen Bedingungen durchgeführt (Kap. 9). Die anwendungsbezogen wichtigste Fragestellung ist die Rolle von Phosphor in V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren im Hinblick auf die Oxidationsreaktionen. Als Edukt wurde neben o-Xylol auch dessen Primäroxidationsprodukt o-Toluylaldehyd herangezogen, da sich im Verlauf der Umsetzung die Zusammensetzung der Reaktionsgasmischung ändert. Je nach Lage in der Reaktorachse nimmt die Konzentration an o-Xylol (anfangs 100 %) ab und die an o-Toluylaldehyd als wichtiges Intermediat zu. Der Einfluß von Phosphor wurden im Hinblick auf die Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität überprüft (Kap. 10).

2 Nomenklatur der Katalysatorproben

Tabelle 2–1: Nomenklaturliste der Katalysatorproben

VT	V_2O_5/TiO_2 mit Monolagen-Menge V_2O_5
PT	P_2O_5/TiO_2
PVT	H_3PO_4 wird nach oder gemeinsam mit V_2O_5 auf TiO_2 präpariert
VPT	H_3PO_4 wird vor V_2O_5 auf TiO_2 präpariert
PM	Physikalische Mischung
WM	Mahlung unter Zugabe von destilliertem Wasser
Sus	Herstellung aus Suspension
Imp	Herstellung durch Imprägnierung
a	unkalziniert
b	5 h bei 450 °C kalziniert
d	20 h bei 450 °C kalziniert
e	1 h bei 450 °C kalziniert

3 Experimentelle Methoden

3.1 BET-Oberflächenmessungen

Die Umsetzungen an heterogenen Katalysatoren finden an der Kontaktstelle zwischen Adsorbens und Adsorbat statt. Die verfügbare Oberfläche eines Katalysators spielt dabei die zentrale Rolle. Zur Bestimmung der Monoschichtkapazität und gegebenenfalls der Porengröße und -verteilung findet die BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller [17] als universelles Verfahren Anwendung. Dazu wird die physikalische Adsorption („van der Waals"-Wechselwirkung) eines inerten Gases bei tiefer Temperatur untersucht.

Die spezifischen Oberflächen der Pulverproben wurden durch Stickstoffadsorption bei 77 K ermittelt. Über den Flächenbedarf eines physisorbierten Stickstoffmoleküls [18] (16,2 $Å^2$ pro Molekül) wurde aus der Adsorptionsisotherme im Bereich $p/p_0 = 0{,}05$ bis $0{,}35$ [19] die Monoschichtkapazität berechnet [20]. Dazu wurden jeweils ca. 300 mg der Proben vor der Oberflächenbestimmung an einer Sorpty 1750 Anlage von Carlo Erba unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-2}$ hPa) 1 h auf 200 °C erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Die eigentliche Messung der N_2-Adsorptionsisothermen erfolgte mit einer Sorptomatic 1800 Einheit von Carlo Erba. Die Meßdaten wurden mit der Software Mileston 200 von Fisons Instruments ausgewertet.

Aus den ermittelten Werten für die spezifische Oberfläche (S_{BET} in m^2/g) läßt sich unter Annahme von würfel- oder kugelförmigen Teilchen deren Kantenlänge bzw. deren Durchmesser (d) abschätzen (Gleichung 1). Die Abschätzung erfolgt unter Berücksichtigung der Dichte (ρ) nach Whyte [21]:

Gleichung 1

$$d = \frac{6}{(S_{BET} \cdot \rho)}$$

3.2 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenstrahlen haben Wellenlängen im Ångstrømbereich. Sie können den Festkörper durchdringen und zur Aufklärung der inneren Struktur beitragen. Durch ihre elastische Beugung an Atomen ergibt sich bei positiver Interferenz die Möglichkeit, Volumenphasen und kristalline Phasen auch auf getragenen Systemen zu identifizieren. Hierzu muß die Größe der Kristallite jedoch eine genügend langreichweitige Ordnung aufweisen. Als Detektionslimit für das Material werden Kristallitgrößen von mindestens 30-50 Å [22] angegeben.

Aus der Bragg´schen Gleichung (Gleichung 2) resultieren die Lage der detektierten Reflexe (2θ), die Abstände (d) der entsprechenden Netzebenen und damit die Strukturinformation der Probe.

Gleichung 2

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

Die Röntgendiffraktogramme der Proben wurden an einem Siemens-Guinier-Diffraktometer mit der Cu K_α-Linie, der Energie $E = 8{,}04$ keV und der Wellenlänge $\lambda = 0{,}154$ nm aufgenommen. Durch Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme mit Literaturwerten bzw. PDF-2 Daten lassen sich Informationen über die Kristallstrukturen der Proben erhalten.

3.3 ICP-Messungen

Zur Überprüfung der Konzentration der zu dem Trägeroxid zugegebenen Additive findet das ICP-Verfahren (inductively coupled plasma) als Multielementanalyse Anwendung. Bei dieser Methode dient ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (z.B. Argon) als Atomisierungs- und Anregungsmedium für die Probe. Dabei werden Temperaturen von bis zu 8000 °C erreicht, wodurch die im Trägergas enthaltenen Substanzen atomisiert und ionisiert werden. Die quantitative Bestimmung der Elemente erfolgt aus der Normierung mit Eichlösungen bekannter Konzentration anhand der charakteristischen Spektrallinien des Emissionsspektrums.

Die Messungen wurden im Department Chemie der LMU München an einem Vista RL (CCD-Simultan AES-ICP) der Firma Varian durchgeführt. Hierzu wurden 20-50 mg der zu

untersuchenden Probe mit einer Mischung aus 1 ml HNO_3 (65 %-ig) und 0,5 ml HF (40 %-ig) 4 Stunden bei 180 °C in einer Druckbombe aufgeschlossen. Die quantitative Analyse der Elemente P, S, Ti und V erfolgte mit Hilfe von Mehrelement-Standardlösungen der Firma Merck.

3.4 Differential-Thermoanalyse, Thermogravimetrie und Massenspektroskopie (DTA/TG/MS)

Die Differential-Thermoanalyse (DTA) vergleicht das unterschiedliche Aufheizverhalten zwischen Probe und inerter Referenzsubstanz (α-Al_2O_3). In Abhängigkeit von der Temperatur kann es zu chemischen Reaktionen, Phasenumwandlungen, Kristallisations- und Zersetzungsprozessen kommen. Die hierbei entstehenden Wärmeströmungen geben einen Hinweis darauf, ob ein Prozeß endotherm oder exotherm abläuft.

In Kombination mit der Thermogravimetrie (TG) als thermoanalytische Methode lassen sich temperaturinduzierte Massenänderungen der Probe verfolgen [23].

Die DTA- bzw. TG-Messungen (Probeneinwaage ca. 80 mg) wurden simultan mit dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch im Sauerstoffstrom (60 ml/min) durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

Zusätzlich war an das thermoanalytische Wägemeßsystem eine beheizbare Quarzkapillare angebracht, die an einem Massenspektrometer (MS) QMG 421 der Firma Balzer gekoppelt war. Mit dieser Analysenmethode ließen sich durch die Änderung der Reaktionsgaszusammensetzung zusätzlich Volumen- und Oberflächenvorgänge der Proben verfolgen. Die Steuerung und Datenerfassung erfolgte durch eine Software der Firma Netzsch.

Die resultierenden TG-Kurven wurden mit einer Auftriebskorrektur der Referenzprobe (α-Al_2O_3) verrechnet. Die charakteristischen Temperaturen wurden als extrapolierte Onset-Temperaturen bestimmt [24]. Die extrapolierte Onset-Temperatur ist definiert als Schnittspunkts-Temperatur einer Regressionsgeraden an die Basislinie mit einer Regressionsgeraden im steilsten Bereich des Signals. Mit Hilfe der Software konnte dieser Meßwert ermittelt werden.

3.5 Laser-Raman Spektroskopie (LRS)

Bestrahlung von Molekülen und Festkörpern mit Licht führt zu Streustrahlung, die durch Wechselwirkung mit der Elektronenhülle entsteht. Hierbei lassen sich Photonen mit der gleichen Energie wie die der einfallenden Lichtquanten detektieren (Rayleigh-Streuung). Daneben können Photonen detektiert werden, die inelastisch gestreut werden. Dieser Prozeß der Frequenzverschiebung des Erregerlichts wird als Raman-Effekt [25,26] bezeichnet. Den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatorproben können die charakteristischen Energieverschiebungen und die daraus resultierenden Schwingungsübergänge von Volumenmaterial und Oberflächenspezies zugeordnet werden.

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem OMARS-89 Spektrometer der Firma Dilor, das über einen holographischen Notch-Filter der Firma Kaiser zur Reduzierung der Rayleigh-Strahlung verfügte. Eine Monochromatorstufe fungierte als Spektrograph mit einem holographischen Gitter mit 1800 Strichen/mm. Zusammen mit Spaltbreiten von 150 µm ergab sich eine Auflösung von 5 cm^{-1} bei einer Wellenlängenreproduzierbarkeit von 1 cm^{-1}. Der Stepping-Motor-Controller SMC-500 zur Steuerung des Monochromators und das Software-Paket WinSpec 1.0 stammten von der Firma Spectroscopy Instruments. Als Detektor wurde eine Peltier-gekühlte (235 K) Charge-Coupled-Device (CCD) Kamera mit 1752×532 Pixel der Firma Princeton Instruments eingesetzt. Eine wesentliche Verbesserung der Spektrenqualität ist durch die Einführung der Scanning Multichannel Technik (SMT) am Raman-Spektrometer durch Spielbauer [27] gelungen. Diese Methodik wurde von Knoll *et al.* [28] entwickelt. Ein besonderer Vorteil von SMT gegenüber der üblichen Multichannel Technik (MT) ist die Aufnahme eines weiteren spektralen Bereiches in einer Messung bei gleichzeitiger Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Die Anregung der untersuchten Katalysatorproben erfolgte mittels der „blauen“ 488 nm-Linie eines Argonionen (Ar^+) Lasers Modell 2020 der Firma Spectra-Physics.

Alle Spektren wurden in der sogenannten Retro-Raman Anordnung aufgenommen. Die exakte Meßanordnung kann bei Kuba [29] nachgeschlagen werden. In den meisten Fällen betrug die Laserleistung 25 mW. Die durch den Laserstrahl bedingte Erwärmung und Veränderung der hydratisierten Probe im Laserspot konnte mittels Rotation der Probe in einem Probenteller

soweit reduziert werden, daß im Anschluß an die jeweilige Messung keine augenscheinliche Veränderung des Feststoffes zu erkennen war.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen der Katalysatorproben nach Dehydratisierung (30 Minuten bei 400 °C im Sauerstoffstrom) sowie *in situ* während der o-Xylol-Oxidation (vgl. Kap. 9.1) erfolgten in einem speziell angefertigten Glasreaktor (vgl. Abbildung 3–1)[29]. Diese Messungen konnten allerdings nicht unter Rotation durchgeführt werden.

Für die *in situ* o-Xylol-Oxidation wurde der bei Kuba[29] beschriebene Aufbau für die Reaktionsführung umgebaut, um die für die o-Xylol-Oxidation (vgl. Kap. 3.10) beschriebenen Bedingungen zu erhalten. Lediglich folgende Parameter wurden abgeändert:

- Die Katalysatorproben wurden als Pulver < 0,1 mm und nicht in der Körnung 0,2 mm – 0,4 mm eingesetzt.
- Die Messung erfolgte ohne Zusatz von SiC als Verdünnungsmaterial.
- Die Beladung des Reaktionsgases He/O_2 betrug 0,5 mol % o-Xylol ($T_{Sättiger}$ = 20 °C); das Stoffmengenverhältnis zwischen O_2 und o-Xylol ist somit 40 zu 1.

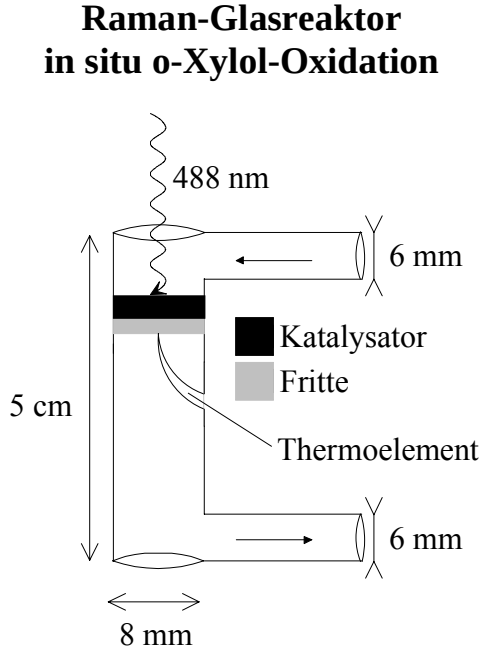


Abbildung 3–1: Glasreaktor für die in situ Raman Experimente

3.6 UV-VIS Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR-UV-VIS)

Das Bestrahlen von Proben mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (200-380 nm) bzw. im sichtbaren Bereich (380-800 nm) kann zu Elektronenübergängen führen [30]. Im Falle einer Absorption wird der einfallenden Strahlung Energie entzogen. Mit der UV-VIS-Spektroskopie kann aus der Lage der Absorption die Umgebung von Übergangsmetallen charakterisiert werden. Für oxidische Systeme lassen sich Aussagen hinsichtlich Koordinationssphäre, Gitterdefekte, Partikelgrößen und Oxidationsstufen treffen.

Die diffusen Reflexionsspektren wurden mit einem Photospektrometer Lambda 15 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Das Licht der monochromatischen Strahlung (200 – 800 nm) fiel abwechselnd auf Probe und Weißstandard ($BaSO_4$). Das diffus gestreute Licht wurde mit Hilfe einer mit Bariumsulfat ausgekleideten Integrationskugel über einen großen Winkelbereich auf einem Photomultiplier gesammelt [31]. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte mit einer Auflösung von 2 nm und einer Geschwindigkeit von 60 nm/min gegen den Weißstandard. Probe und Referenz waren in Quarzglasküvetten (Suprasil) der Firma Hellma gefüllt.

Die vom Spektrometer erhaltenen Aufzeichnungen wurden im Absorptionsmodus lg $1/R_\infty$ aufgenommen und mit dem Computerprogramm La15ToPC [32] auf einen Computer übertragen. Die Umrechnung der im ASCII-Format erhaltenen Daten auf $1-R_\infty$ erfolgte mit dem Programm abs2refl [33].

Das bei einer unendlich dicken Feststoffprobe relative Reflexionsvermögen R_∞ stellt nach Gleichung 3 das Verhältnis der gestreuten Lichtintensitäten von Probe I_P und Referenz I_R als Funktion der Wellenlänge dar:

Gleichung 3

$$R_\infty = \frac{I_P}{I_R}$$

Aus der Strahlungsbilanz (Absorption A + Reflexion R_∞ + Transmission T = 1) folgt mit T = 0 (aufgrund der hohen Schichtdicken der Proben) [34] Gleichung 4.

Gleichung 4

$$A = 1 - R_\infty$$

Die Darstellung der UV-VIS-Spektren in Einheiten von 1-R_∞ wurde den in der Literatur verbreiteten Schuster-Kubelka-Munk-Einheiten vorgezogen, da mehrere für diese Theorie zu machende Voraussetzungen nicht gewährleistet waren. Diese sind eine geringe Konzentration an Absorptionszentren, ihre ideale Verteilung und Partikelgrößen, die kleiner sind als die Wellenlänge des Erregerlichts.

3.7 FT-IR Spektroskopie

Durch die Bestrahlung von festen Proben mit Photonen des mittleren IR-Bereichs (MIR) (400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}) werden Schwingungsniveaus angeregt. Aus den FT-IR-Spektren lassen sich volumenspezifische Informationen des oxidischen Festkörpers gewinnen, zum einen über die M—O-Schwingungen mit $E < 1400\ cm^{-1}$ und zum anderen über den OH-Bereich mit $E > 3000\ cm^{-1}$. Die Verwendung von Sondenmolekülen ermöglicht zusätzlich die Charakterisierung der Katalysatoroberfläche und eine Bestimmung der Säure-Base-Eigenschaften.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen in Transmission standen Meßzellen für zwei unterschiedliche Temperaturbereiche zur Verfügung. Mit der Tieftemperaturzelle (TT) (85 K – 298 K) wurden (Co)-Adsorptions-Experimente mit CO (vgl. Kap. 5.5, 6.4, 7.4 und 8.4) und NO (vgl. Kap. 7.4 und 8.4) als Sondenmoleküle durchgeführt. Mit der Hoch-temperaturzelle (HT) (298 K – 973 K) wurde *in situ* die o-Xylol-Oxidation an den getragenen Katalysatorproben in statischer Atmosphäre (o-Xylol/Sauerstoff-Gemisch) untersucht (vgl. Kap. 9.3).

Die Spektrometer an der Hoch- (IFS 88) und an der Tieftemperaturzelle (IFS 66) stammten beide von der Firma Bruker. Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren im MIR wurden ein Globar (SiC) als Strahlungsquelle, ein KBr-Strahlteiler und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Hg-Cd-Te (MCT) Detektor Typ D316 (Bandbreite: 420 cm^{-1} - 7000 cm^{-1}) verwendet. Die

Aufnahme eines Spektrums erfolgte mit 128 Einzelscans bei einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1}. Die Zelle der Meßstände konnte jeweils mit einer Turbomolekularpumpe (Typ TPH 050) von Balzers bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ hPa evakuiert werden.

Für die Transmissionsmessungen wurden die Pulverproben gemörsert und zwischen zwei Glimmerplättchen bei einem Druck von 200 kg/cm^2 zu dünnen, selbsttragenden Preßlingen (Dichte: 5 – 15 mg/cm^2) gepreßt. Der Preßling wurde in einem Probenhalter (für die HT-Zelle: 8 x 8 mm^2 und für die TT-Zelle: 18 x 10 mm^2) vorgelegt, der vertikal in dem Zellsystem bewegt werden konnte. Die Dosage der Sondenmoleküle und der Vorbehandlungsgase erfolgte über Nadelventile des Gaseinlaßsystems.

Weitere Details zum Aufbau der Meßsysteme sind in den Arbeiten von Beutel [35], Schlensog [36] und Sigl [37] zu finden.

Beim Tieftemperaturmeßstand erfolgte die Vorbehandlung der Probenpreßlinge in der Heizzone der Zelle bei 400 °C in strömendem Sauerstoff oder Wasserstoff für 30 bis 60 Minuten und mit einer nachfolgenden Evakuierung, um die Oberfläche von Verunreinigungen und Wasser zu befreien. Die Adsorption der Sondenmoleküle wurde in einem Temperaturbereich zwischen 85 K und Raumtemperatur durchgeführt.

Bei Experimenten im Hochtemperaturmeßstand wurden die Katalysatorproben 60 Minuten in strömender Sauerstoffatmosphäre bei 400 °C vorbehandelt und die Meßzelle anschließend evakuiert. Die Dosierung von o-Xylol (10 hPa) und Sauerstoff (100 hPa) erfolgte bei Raumtemperatur. Die temperatur- und zeitabhängigen Veränderungen der an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Spezies wurden in statischer o-Xylol/O_2-Atmosphäre verfolgt (Kap. 9.3).

Für *ex situ* IR-Messungen wurden die Proben mit wasserfreiem KBr (Verhältnis: 1/10 Vol.) innig verrieben und aus den verdünnten Materialen Preßlinge hergestellt.

3.8 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie ist eine in der Katalyseforschung häufig angewandte Untersuchungstechnik. Sie erlaubt Aussagen hinsichtlich der Elementzusammensetzung, der Dispersion und des Oxidationszustandes der Elemente an der Probenoberfläche.

Eine genaue Beschreibung der XPS-Messungen an den einzelnen Systemen ist in der Arbeit von Grotz [38] aufgeführt.

3.9 Temperatur-programmierte Reduktion (TPR)

Bei Temperatur-programmierten Reaktionen werden chemische Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt [39,40].

Bei der TPR wird das temperaturabhängige Reduktionsverhalten einer Pulverprobe ermittelt, um Informationen über die chemische Zusammensetzung, den Wechsel der Oxidationsstufen, den Einfluß von Promotoren, Teilchengrößen und die Metall-Träger-Wechselwirkung zu erhalten.

Die Proben wurden in einem Gasstrom aus Wasserstoff und Stickstoff bei konstanter Heizrate reduziert und der Verbrauch an Wasserstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) überwacht. Dabei entstehende Produkte wie Wasser wurden in einer Kühlfalle vor dem WLD ausgefroren. Die erhaltenen TPR-Profile zeigen den H_2-Verbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur an. Die erste Abweichung des WLD-Signals von der Basislinie weist auf den Beginn der Reduktion hin und das Maximum des Wasserstoffverbrauchs auf die Temperatur der größten Reduktionsrate. Zur quantitativen Auswertung wurde die integrale Fläche des Signals, die der Menge des verbrauchten Wasserstoffs entspricht, bestimmt. Aus der Menge an eingewogener Feststoffprobe konnte somit die Zahl der Reduktionsäquivalente berechnet werden.

Obwohl die TPR sehr sensitiv auf die Anwesenheit reduzierbarer Spezies anspricht, ist der Einfluß der experimentellen Bedingungen, wie Wasserstoffkonzentration, Heizrate, Gesamtwasserstoffverbrauch oder Flußrate, auf das Profil des TPR-Signals von entscheidender Bedeutung. Da die erhaltene Form des Signals, die Temperatur der maximalen Reduktionsrate (T_{max}) und die Auflösung der Reduktionsschritte sehr stark von den Durchführbedingungen abhängen, wurden charakteristische Zahlenwerte eingeführt. Monti und Baiker [41] erstellten eine empirische Formel, um optimale TPR-Profile zu erhalten. Am Beispiel des einstufigen Reduktionsschrittes von Nickeloxid ermittelten sie den Einfluß der experimentellen Parameter auf T_{max}. Dazu wurde von Monti und Baiker eine Formel entwickelt, für die der Wert K bei einer Heizrate von 6 – 18 °C/min zwischen 55 s und 140 s liegen soll (Gleichung 5).

Gleichung 5

$$K = \frac{S_0}{V \cdot c_0}$$

S_0 = Konzentration der reduzierbaren Substanz in mol

V = Geschwindigkeit des Reduktionsgases in ml/s

c_o = H_2-Konzentration im Gasstrom in mol/ml

Die für die TPR-Messungen verwendete Anlage wurde von Verbruggen [42] aufgebaut.

Folgende Bedingungen wurden gewählt:

- Heizrate: 10 °C/min (max. Temperatur des Ofens 850 °C)
- Wasserstoffkonzentration: 5 % H_2 ($c_o = 2{,}232 \cdot 10^{-6}$ mol/ml) in N_2
- Strömungsgeschwindigkeit: V = 38,4 ml/min
- Probeneinwaage: Getragene Systeme: 100 mg
  Referenzverbindungen: 20 mg

Für die V-getragenen Systeme und V-haltigen Referenzverbindungen (V_2O_5 und $VOPO_4$) resultierten die berechneten Werte für K von 54 s bzw. 77 s (V_2O_5) und 86 s ($VOPO_4$). Diese liegen in dem von Monti und Baiker [41] geforderten Bereich.

Auf Gleichung 5 basierend entwickelten Malet und Caballero [43] einen neuen Parameter P, der aus dem Produkt von K und der Heizrate β resultiert. Anhand der zweistufigen Reduktion von CuO bewiesen sie den drastischen Einfluß von P auf die Auflösung des TPR-Signals. Die Werte für P sollten niedriger als 20 K sein. Aus den oben erhaltenen Ergebnissen für den Parameter K und der Heizrate β von 0,167 K/s ergeben sich für die V-getragenen Systeme und V-haltigen Referenzverbindungen P-Werte von 9 K bzw. 13-14 K.

3.10 Katalytische Testreaktionen

Das Ziel anwendungsorientierter Katalyseforschung besteht darin, Informationen hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität eines Katalysators zu erhalten.

3.10.1 Aufbau der Apparatur und Meßbedingungen

Die katalytischen Testreaktionen der partiellen Oxidationen von o-Xylol und o-Toluylaldehyd wurden in einem von Spengler[44] und Nakaoka aufgebauten Teststand durchgeführt. Abbildung 3–2 zeigt den Aufbau des Meßplatzes.

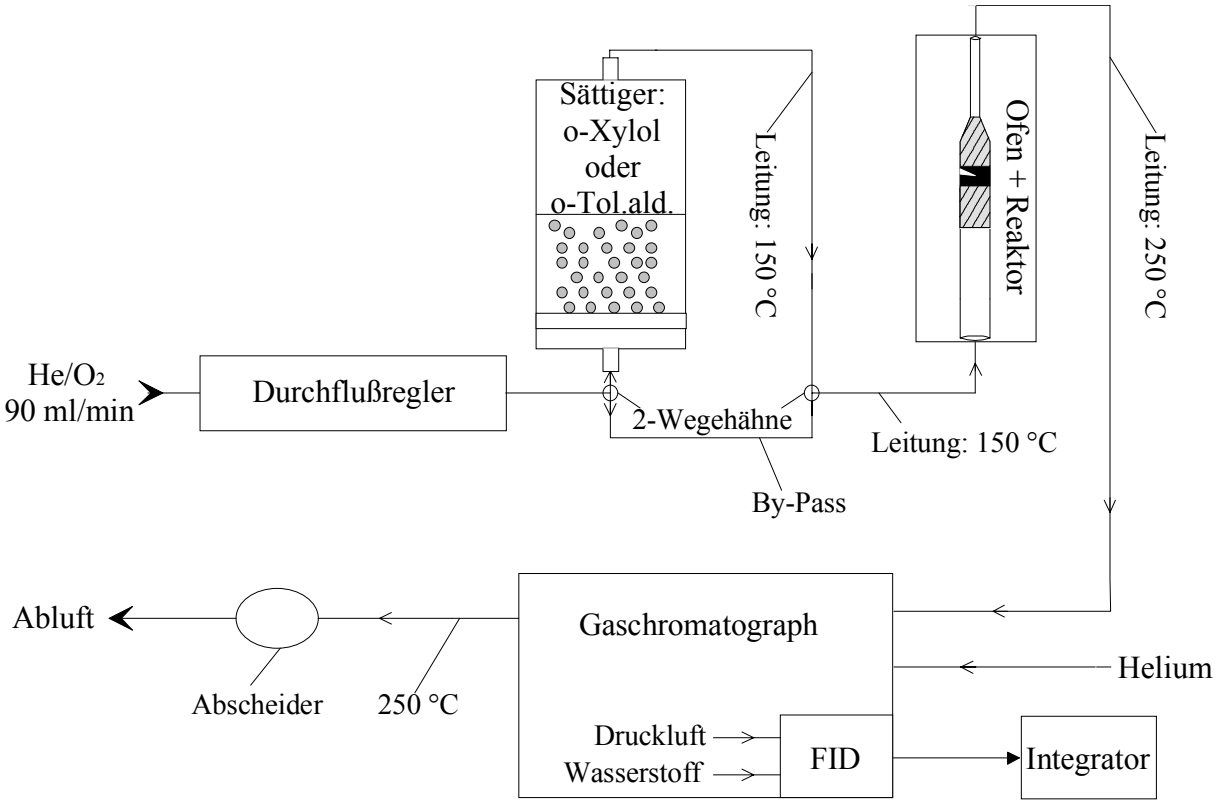


Abbildung 3–2: ***Aktivitätsmeßstand für die Oxidationsreaktionen von o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd, FID: Flammen-Ionisations-Detektor***

Der in einem Glasreaktor vorgelegte Katalysator (vgl. Kap. 3.10.2) wurde innerhalb einer halben Stunde über einen von einer Eurotherm-Einheit gesteuerten Ofen auf die gewünschte Reaktionsstarttemperatur ($T_{o\text{-Xylol}}$ = 340 °C und $T_{o\text{-Toluylaldehyd}}$ = 320 °C) erhitzt. Die Flußgeschwindigkeit des Trägergases, ein Helium-Sauerstoff-Gemisch bestehend aus 80 Vol. % He und 20 Vol. % O_2, wurde dabei mittels eines Durchflußreglers von Tylan General auf 90 ml/min eingestellt. Nach 30 Minuten Vorbehandlungsdauer unter den genannten Bedingungen wurde die Umgehungslinie (By-Pass) geschlossen, und das Trägergas durchströmte den thermostatisierten ($T_{o\text{-Xylol}}$ = 25 °C und $T_{o\text{-Toluylaldehyd}}$ = 60 °C), mit flüssigem Reaktanten befüllten Sättiger. Die Beladung des He/O_2-Gemisches entsprach 0,6 mol % an o-Xylol bzw. 0,35 mol % an o-Toluylaldehyd. Die Rohrleitungen auf dem Weg vom Sättiger zum Reaktor wurden mit einem Heizband auf 150 °C erhitzt.

Für die o-Xylol-Oxidation mit V-haltigen Katalysatoren wurde die Ofentemperatur nach Start der Reaktion schrittweise erhöht, bis ein Umsatz (X) von etwa 50 % resultierte. Nach zweistündiger Einlaufphase des Katalysators und Überwachung des Reaktionsverlaufes bei konstanter Ofentemperatur wurde die Temperatur erhöht und der erste für die Auswertung relevante Meßwert zwischen 95 und 100 % Umsatz genommen. Anschließend wurde die Ofentemperatur nach jedem Meßpunkt schrittweise reduziert, um den gesamten Umsatzbereich zwischen 100 % und etwa 10 % zu erhalten. Während der stufenweisen Erniedrigung der Ofentemperatur wurde die Ofentemperatur vor jeder Messung 25 Minuten konstant gehalten. Um die Reproduzierbarkeit während eines Meßlaufes innerhalb eines Tages zu gewährleisten, wurde nach Durchlaufen der Messungen bei hohen Umsätzen (X > 50 %) die Ofentemperatur auf den Wert angenähert, der für den Umsatz von etwa 50 % charakteristisch war und mit dem Wert vor dem Start der eigentlichen Messung verglichen.

Für die o-Toluylaldehyd-Oxidation wurde die Ofentemperatur ebenfalls nach Beginn der Reaktionsführung angepaßt bis sich ein Umsatz zwischen 95 und 100 % ergab. Nach dreistündiger Einlaufphase wurde die Temperatur nach jeder Messung gesenkt, um ebenfalls charakteristische Meßpunkte im Umsatzbereich zwischen 100 % und ca. 10 % zu erhalten.

Für die o-Xylol-Oxidation mit V-freien Proben wurde die Ofentemperatur für den Reaktionsstart auf 400 °C eingestellt und anschließend nach jedem Meßpunkt stufenweise erhöht, bis sich ein Umsatz von 100 % einstellte.

Nach dem Reaktordurchgang wurde die strömende Produktgasmischung in einer Stahlleitung bei einer Temperatur von 250 °C thermostatisiert, um eine Kondensation der organischen Verbindungen zu verhindern. Mittels eines in einem Gaschromatographen (GC) HP 5890 A der Firma Hewlett Packard angebrachten, ebenfalls beheizten (250 °C) automatischen 6-Wege-Dosierventils konnte das Reaktionsgemisch in eine Probenschleife (Volumen: 0,5 ml) eingebracht werden.

Die Auftrennung und Separierung der organischen Komponenten erfolgte mit einer unpolaren Kapillarsäule CP SIL 5 CB LowBleed/MS von Chrompack mittels eines Temperaturprogramms. Als Trägergas für die Säule diente Helium. Das in seine Reinstoffe getrennte Eluat wurde mit Helium als „make-up Gas“ verdünnt und mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors (FID) erfaßt. Die Temperatur des Detektorblocks betrug 300 °C. Die quantitative Erfassung der Signale erfolgte durch einen Integrator (SP 4270) der Firma Spectra-Physics.

Nach Beendigung der Oxidationsreaktion wurde der Ofen auf 150 °C abgekühlt und die Menge des eingesetzten Eduktes bestimmt. Eine Oxidation fand unter diesen Bedingungen nicht statt.

3.10.2 Reaktor und Katalysator

Die größte Schwierigkeit bei der Durchführung von katalytischen Tests besteht darin, den Einfluß von Massen- und Wärmetransport zwischen der Gas- und der Festkörperphase aufgrund von Strömungseinflüssen, der Packung des Katalysatormaterials und der Reaktorgeometrie zu eliminieren. Dadurch soll der Effekt von Transportphänomenen auf Aktivität und Selektivität minimiert werden. In der heterogenen Katalyse wird häufig ein Strömungsreaktor benutzt. Ein unter isothermen Konditionen arbeitender Mikrofestbettreaktor ist hierfür sehr gut geeignet. Um die Eigenschaften der Katalysatoren richtig vergleichen zu können, müssen Temperatur- und Konzentrationsgradienten beseitigt werden. Hierfür werden in der Literatur folgende Kriterien für eine isotherme Reaktionsführung empfohlen [45,46,47]:

- geringer Reaktordurchmesser und kleine Katalysatorteilchen, Verhältnis Reaktor- zu Teilchendurchmesser > 10,
- differentielle Reaktionsbedingungen (Umsatz 0-5 %),
- Vorerwärmung des Reaktionsgases,
- hohe Durchflußrate,
- Verdünnung des Katalysators mit einem Material hoher Wärmeleitfähigkeit; Verdünnungsmaterial nicht mehr als 5 – 10 mal größer als die eingesetzte Katalysatormenge; zu verdünntes Katalysatorbett führt zu ungleicher Verteilung und zu „By-Pass“ Effekten (Bildung von Kanälen),
- kleiner Temperaturgradient entlang des Katalysatorfestbettes,
- Durchmesser des Katalysatorbettes zwischen 5 mm und 15 mm und
- Höhe des Katalysatorbettes zwischen 5 mm und 10 cm.

Der für die Oxidationsreaktionen verwendete Glasreaktor (Abbildung 3–3) ist dem von Pratt [47] vorgeschlagenen System ähnlich. Dabei handelt es sich um einen röhrenförmigen Strömungsreaktor, bei dem alle oben genannten Parameter berücksichtigt und verwirklicht wurden. Das Reaktormaterial Duranglas ist chemisch inert. Der Mikroreaktor ist einfach und billig zu konstruieren und ermöglicht des weiteren eine leichte Be- und Entladung des

Katalysatorgutes. Der Mikroreaktor ist vertikal im Ofen positioniert, und das Reaktionsgasgemisch strömt von unten nach oben hindurch. Die Quarzwolle dient neben der Fixierung des Katalysators der Vorerwärmung des Eduktes und der Vermischung des Produktgasgemisches.

In Abbildung 3–3 ist der Glasreaktor für die partiellen Oxidationsreaktionen schematisch dargestellt:

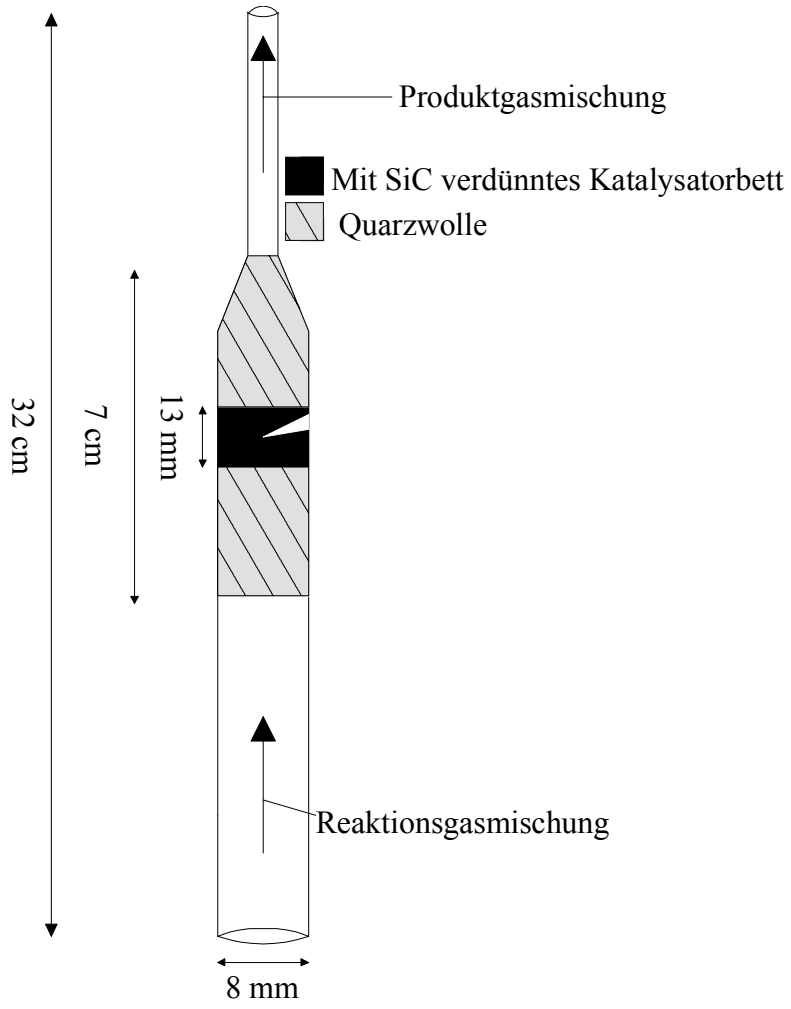


Abbildung 3–3: Glasreaktor

Bei den Oxidationsreaktionen von o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd wurden jeweils 150 mg Katalysator (Teilchengröße d = 0,2 mm – 0,4 mm) mit 750 mg Siliciumcarbid der gleichen Korngröße vermischt (vgl. Tabelle 3–1) und mit Quarzwolle in der Mitte des Glasreaktors fixiert. Das Katalysatorgut wurde hierzu gepreßt (150 kg/cm^2) und zerschlagen und die Körnung durch Verwendung von Prüfsieben auf 0,2 mm bis 0,4 mm eingestellt. Die Verdünnung von Katalysator zu Inertmaterial entsprach 1:3 Volumeneinheiten.

Die Temperaturmessung erfolgte an einer Einbuchtung auf der Höhe des Katalysatorbettes (Abbildung 3–3). Damit konnte die Temperatur immer an der gleichen Stelle mit Hilfe eines Thermofühlers abgegriffen werden. Hierfür wurde immer die Mitte der Füllhöhe der Katalysator-Inertmaterial-Mischung gewählt.

In Tabelle 3–1 sind nochmals einige Versuchsbedingungen der Oxidationsreaktionen zusammengefaßt:

Tabelle 3–1: Katalysatordaten

Teilchengröße	0,2 bis 0,4 mm
Katalysatoreinwaage	150 mg
Verdünnung	Siliciumcarbid, 0,2 bis 0,4 mm Kat./SiC = 1/3 Vol.
Katalysatorbetthöhe	13 mm
Kontaktzeit	0,1 g · s/cm^3

3.10.3 Gaschromatographische Analyse

3.10.3.1 Trennung der Oxidationsprodukte

Das in der Stahlleitung bei 250 °C strömende Produktgasgemisch konnte über ein 6-Wege-Ventil in die Probenschleife (Volumen = 0,5 ml) eingebracht werden. Die Öffnungszeit betrug 30 Sekunden und die Temperatur des Einlaßblocks 250 °C. Nach Schließung des Ventils wurden die Komponenten in Heliumträgergas (1,5 ml/min bei 200 °C) unter Anwendung eines Temperaturprogramms getrennt. Dazu wurde eine Starttemperatur des Ofens von 90 °C gewählt. Diese wurde 1 Minute konstant gehalten und anschließend kontinuierlich mit 10 °C pro Minute auf 260 °C erhöht (vgl. Abbildung 3–4). Die komplette Auftrennung der C_8-Oxidationsprodukte war bei einer Ofentemperatur (Säulentemperatur) von 180 °C abgeschlossen (vgl. Tabelle 3–2). Zur vollständigen Reinigung der Säule von höhersiedenden Fraktionen wurde die Ofentemperatur 5 bis 10 Minuten bei 260 °C konstant gehalten und dann wieder auf die Starttemperatur (90 °C) des nächsten Trennzyklus erniedrigt. Die Analysen konnten in einem Abstand von etwa 30 Minuten durchgeführt werden.

Zur Auftrennung der Moleküle diente eine Kapillarsäule CP SIL 5 MS der Firma Chrompack. Diese bestand zu 100 % aus Dimethylsiloxan mit 30 m Länge, 0,32 mm Durchmesser und 1 µm Filmdicke. Als unpolare Säule trennt sie die Substanzen hauptsächlich nach ihrem Siedepunkt.

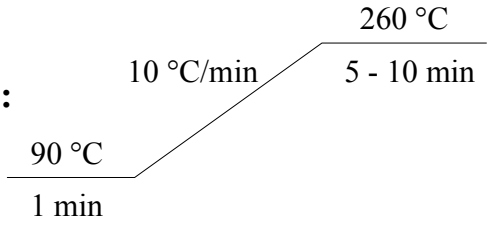
Bestimmung der o-Xylol Oxidationsprodukte:

Technik	: GC-Kapillar
Säule	: 30 m x 0,32 mm x 1 µm CP-SIL 5 CB MS
Trägergas	: He, 1,5 ml/min (200 °C)
Injektor	: Direkt, 6-Wege Ventil T = 250 °C
Probenschleife	: 500 µl
Detektor	: FID, T = 300 °C

Signal-Identifizierung:

(1) Maleinsäureanhydrid
(2) o-Xylol
(3) o-Toluylaldehyd
(4) o-Toluylsäure
(5) Phthalsäureanhydrid
(6) Phthalid

Temperaturprogramm (GC):



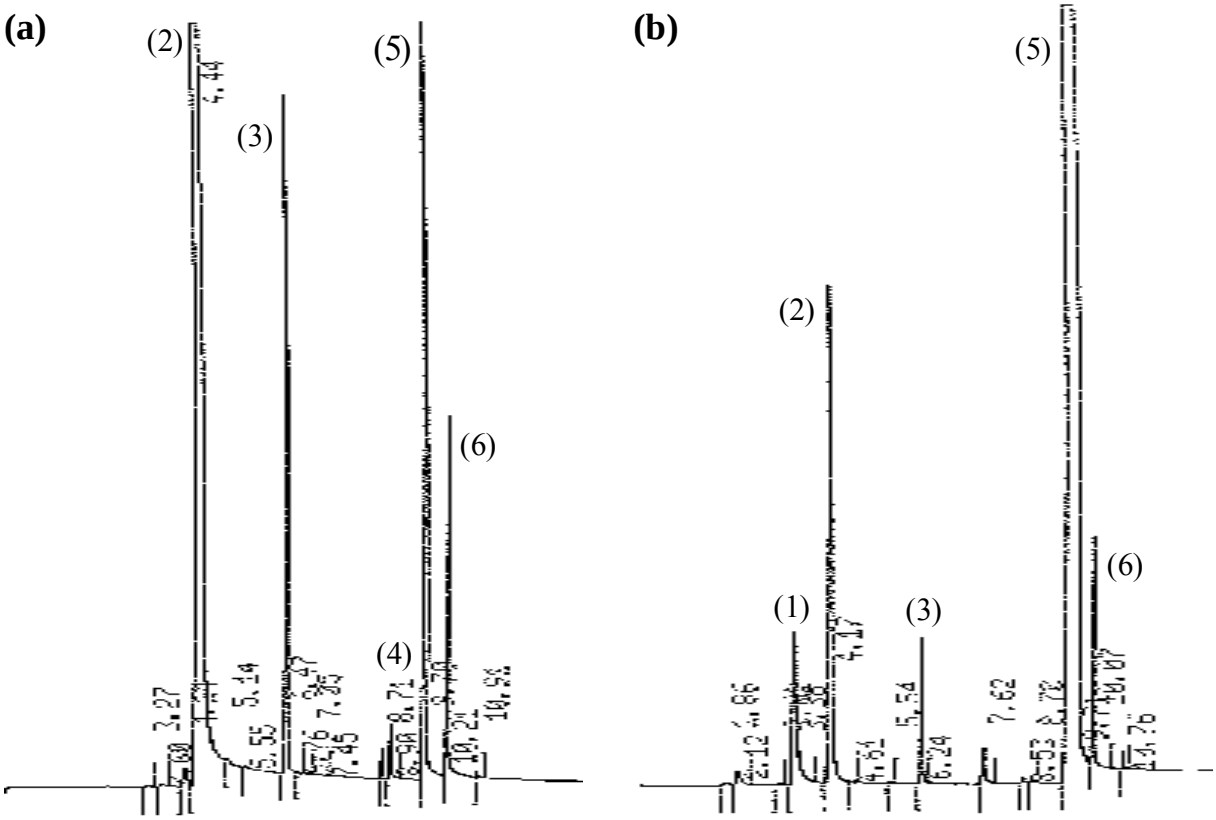


Abbildung 3–4: ***Charakteristische GC-Parameter und zwei Chromatogramme der o-Xylol-Oxidation an einem V_2O_5/TiO_2-Katalysator bei etwa 25 % (a) und 95 % (b) Umsatz***

Zwei typische Gaschromatogramme (bei etwa 25 % **(a)** und 95 % **(b)** Umsatz) der partiellen Oxidation von o-Xylol an einem Anatas-getragenen Vanadiumoxid-Katalysator sind in Abbildung 3–4 gezeigt. Zusätzlich sind weitere charakteristische GC-Parameter für die Trennung der Produkte der Oxidationsreaktion und die Zuordnung der wichtigsten Peaks angegeben.

Die Retentionszeiten ergeben sich direkt aus dem Chromatogramm. Sie sind in Tabelle 3–2 für die wichtigsten Moleküle zusammengestellt:

Tabelle 3–2: Retentionszeiten der Verbindungen aus der o-Xylol-Oxidation

Molekül	Retentionszeit / Säulentemperatur
Maleinsäureanhydrid	3,4 min / 114 °C
o-Xylol	4,3 min / 123 °C
o-Toluylaldehyd	6,3 min / 143 °C
o-Toluylsäure	8,7 min / 167 °C
Phthalsäureanhydrid	9,5 min / 175 °C
Phthalid	10,0 min / 180 °C

3.10.3.2 Nachweis der Oxidationsprodukte mittels FID

Die aufgrund ihrer Siedepunkte getrennten Komponenten wurden vor der Detektoreinheit mit Helium als „make-up Gas“ (45 ml/min) verdünnt, in den Flammenionisationsdetektor eluiert und quantitativ erfaßt. Die Temperatur am Detektorblock betrug 300 °C.

Die in der Säule getrennten Moleküle wurden mit Wasserstoff (30 ml/min) und Luft (400 ml/min) gemischt. Durch die Verbrennung von Verbindungen mit C—C- und C—H-Bindungen werden über Radikale Ionen wie CHO^+ und Elektronen gebildet. Der bei einer bestimmten Spannung zwischen Anode und Kathode fließende Strom wird als Signal detektiert [48,49].

Das Signal des FID ist massenstromabhängig. Es hängt nur davon ab, wieviel Moleküle pro Zeiteinheit in die Ionisationsflamme gelangen und sofort ionisiert werden. Die Signalfläche wird von größeren oder kleineren Gasströmen des Beschleunigungsgases (make-up Gas) Helium nicht beeinflußt, da nur die in der ionisierenden Zone pro Zeiteinheit erzeugten Ionen

detektiert werden. Je mehr Moleküle in einer Zeiteinheit in den FID gelangen, um so größere Signale werden erzeugt (Gleichung 6)[48]:

Gleichung 6

$$Y_i = \frac{1}{a_i} \cdot \frac{dQ_i}{dt}$$

Y_i: Signalfläche der Komponente i,

a_i: substanzspezifisches Umsetzungsverhältnis, das auch Eich-, Korrektur- oder Response-Faktor genannt wird,

Q_i: Gesamtmenge der Komponente i.

Die Signalfläche Y_i, die von dem Integrator im Chromatogramm angegeben wird, stimmt allerdings noch nicht mit dem wahren Wert Q_i überein. In obiger Formel ist der Multiplikationsfaktor a_i angegeben. Dieser wird in der Literatur als Response-Faktor beschrieben. Das vom FID ermittelte Signal ist nur in erster Näherung proportional zur Gewichtsmenge des Solutes bzw. zur Menge an C-Atomen.

Verbindungen mit polaren bzw. heteroatomhaltigen Gruppen beeinflussen den Eichfaktor. Da an Heteroatome gebundene C-Atome schlecht oder gar nicht ionisiert werden, tragen sie wenig oder nichts zum Signal bei. Aus diesem Grunde müssen für jedes Molekül FID-Korrekturfaktoren eingeführt werden.

3.10.3.3 Bestimmung der Eichfaktoren

Eichfaktoren sind mitunter in der Literatur publiziert[50,51]. Allerdings müssen sie speziell bei Flammenionisationsdetektoren für jede Anordnung neu bestimmt werden, um quantitative Aussagen treffen zu können.

Zur Bestimmung der substanzspezifischen Korrekturfaktoren wurden binäre Mischungen von den jeweils 3 Oxidationsprodukten und o-Xylol vorgelegt. Um Phthalsäureanhydrid und Phthalid in Lösung zu bringen, wurde wasserfreies Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Die auf das Gewicht der Reinsubstanzen bezogenen Mischungsverhältnisse betrugen 5:1, 1:1 und 1:5. Jede Mischung wurde dreimal in die Kapillarsäule des Gaschromatographen injiziert und aufgetrennt, und die beiden Verbindungen wurden anschließend quantitativ erfaßt[48]. Die Korrekturfaktoren wurden durch Mittelung der 9 Messungen errechnet (Tabelle 3–3). Als

Standard für die Berechnungen der Ausbeuten und Selektivitäten der Oxidationsprodukte wurde für o-Xylol der Faktor 1 gewählt:

Tabelle 3–3: ***Auf o-Xylol normierte Korrekturfaktoren a_i der C_8-Oxidationsprodukte:***

Verbindung	Korrekturfaktor a_i
o-Xylol	1
o-Toluylaldehyd	1,26
Phthalsäureanhydrid	1,81
Phthalid	1,39

Die experimentell ermittelten Korrekturfaktoren weisen eine gute Übereinstimmung mit den Werten auf, die vom Consortium für elektrochemische Industrie GmbH gemessen wurden. Für o-Toluylsäure wurde der gleiche Korrekturfaktor wie für o-Toluylaldehyd verwendet.

3.10.4 Quantitative Auswertung

Die quantitative Bestimmung der Werte für Reaktionsumsatz (X), Ausbeute (Y_i) und Selektivität (S_i) eines Katalysators erfolgte aus den integralen Peakflächen (F_i) und den Korrekturfaktoren a_i der Komponenten i nach Gleichung 7, 8 und 9. F_0 entspricht hierbei der Menge an o-Xylol vor Reaktion:

Gleichung 7

$$X = \left(1 - \frac{F_{o-Xylol}}{F_0}\right) \cdot 100\%$$

Gleichung 8

$$Y_i = \frac{F_i \cdot a_i}{F_o} \cdot 100\%$$

Gleichung 9

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \cdot 100\%$$

Eine Normierung des Umsatzes auf die Oberfläche des Katalysators entfiel, da die BET-Oberflächen der Proben nur unwesentlich voneinander abwichen (vgl. Kapitel 5.1, 6.1, 7.1 und 8.1).

4 Probenpräparation

Zur Herstellung von Katalysatoren zur Synthese von PSA kann für Vanadium als Aktivkomponente Vanadiumpentoxid oder eine vanadiumhaltige Vorstufe, die durch thermische Zersetzung V_2O_5 bildet, eingesetzt werden [11].

Die Präparation der Titandioxid-getragenen Systeme erfolgte auf unterschiedlichen Routen. Divanadiumpentoxid (V_2O_5) war die Vorstufe für die Herstellung der Katalysatoren nach dem Suspensionsverfahren und auf tribochemischem Wege. Aus Suspension bedeutet hier, daß die Vanadiumvorstufe während des Syntheseschrittes im wässerigen Medium als Suspension vorlag. Bei der Darstellung nach dem Imprägnationsverfahren wurde Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) in wässeriger Oxalsäure als Vanadyloxalat gelöst und das Trägeroxid damit imprägniert. Phosphorsäure diente als Vorstufe zur Einbringung von Phosphor als Additiv.

Eine Analyse von Patentreferenzen ergab, daß für die Herstellung von PSA-Katalysatoren Vanadium sowohl als wasserlösliche Komponente (hier Imprägnation) als auch direkt als V_2O_5 (hier Suspension und Mechanochemie) eingesetzt werden kann [52,53]. Aus diesem Grunde wurden die wie schon oben beschriebenen Vorgehensweisen für die Katalysatorherstellung beschritten.

4.1 Verwendete Gase und Chemikalien

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Gase (vgl. Tabelle 4–1) stammten von der Firma Messer Griesheim. Außer Stickstoffoxid wurden alle Gase durch ein Nachreinigungssystem von Chrompack geleitet. Als Filter standen ein Sauerstofffilter (zur Entfernung von Sauerstoff, Schwefel und Chlor), ein Feuchtigkeitsfilter (zur Entfernung von Wasser und Öl) und ein Aktivkohlefilter (zur Entfernung von organischen Verunreinigungen) zur Verfügung.

Tabelle 4–1: Verwendete Gase

Gasart	Reinheit
Sauerstoff	4.8
Synthetische Luft (KW-frei) (20,5 Vol. % O_2)	N_2: 5.0 und O_2: 5.0
Helium/Sauerstoff-Gemisch 80 Vol. % He, 20 Vol. % O_2	He: 4.6 und O_2: 4.5
Wasserstoff	5.0
Stickstoff	5.0
Helium	5.0
Kohlenmonoxid	4.7
Stickstoffmonoxid	2.5

Des weiteren wurden folgende Substanzen verwendet (Tabelle 4–2).

Tabelle 4–2: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller (Bemerkung)
Titandioxid (Anatas) (TiO_2)	Consortium für elektrochemische Industrie (55 m^2/g)
Vanadium(V)-oxid (V_2O_5)	Baker Chemicals (> 99 %)
Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3)	Fluka (> 99 %)
ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4)	Merck (85 %-ig)
Oxalsäure ($C_2H_2O_4 \cdot 2\ H_2O$)	Fluka (> 99,5 %)
o-Xylol (C_8H_{10})	Merck (> 99 %)
o-Toluylaldehyd (C_8H_8O)	Merck (> 98 %)
Siliciumcarbid (0,2 – 0,4 mm)	Wanfrieder Schmirgelwerk (> 99,6 %)
Quarzwolle	MLCC
Phthalid ($C_8H_6O_2$)	Merck (> 98 %)

Substanz	Hersteller (Bemerkung)
Phthalsäureanhydrid ($C_8H_4O_3$)	Merck (> 98 %)
Dioxan	Merck (> 99,5 %)
Wasser	Kerndl (doppelt destilliert)
Bariumsulfat ($BaSO_4$)	Merck (Weißstandard: UV-VIS)
Aluminiumoxid (α-Al_2O_3)	Fluka (Referenz: DTA/TG)

4.2 Grundlagen der Spreitung

Getragene Katalysatorsysteme können neben den herkömmlichen Arten auch durch Spreitung der Aktivkomponente auf dem Trägeroxid hergestellt werden. Ist der Schmelzpunkt der zu tragenden Oberflächenverbindung zu hoch, kann die Präparation nur mittels Imprägnation aus wässeriger Lösung oder thermischer Zersetzung stattfinden. Bei V_2O_5 oder MoO_3 ist der Schmelzpunkt niedrig (658 °C bzw. 795 °C). Durch Heizen der Oxidmischung kann die Dispersion der Aktivkomponente erhöht werden. Hochaktive Katalysatoren können durch thermische Behandlung der mechanischen Mischungen hergestellt werden und somit Anwendung in der Industrie finden.

In Abbildung 4–1 ist der Prozeß der Benetzung dargestellt. Dabei sind drei verschiedene Fälle der Benetzung des Trägeroxids durch die Aktivkomponente gezeigt (Nichtbenetzung, Benetzung und vollständige Spreitung) [54,55].

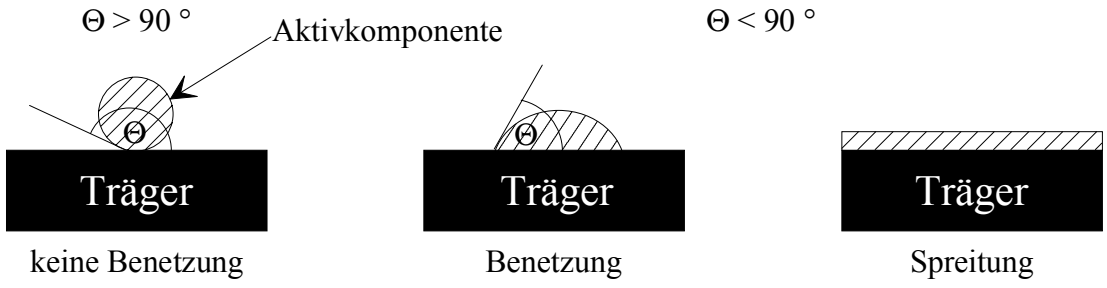


Abbildung 4–1: Darstellung der Spreitung

Ob eine Benetzung des Trägers oder eine Spreitung auf dem Träger stattfinden kann, wird durch die thermodynamische Behandlung der Festkörper/Festkörper-Wechselwirkung beschrieben. Analog dem Grenzflächenverhalten zwischen Flüssigkeit und Oberfläche eines

Festkörpers resultiert nach Gleichung 10 die Benetzung aus der Änderung der freien Oberflächenenergie ΔF des Systems.

Gleichung 10

$$\Delta F = \gamma_{ag}\Delta A_a - \gamma_{sg}\Delta A_s + \gamma_{as}\Delta A_{as}$$

- ΔF: Änderung der freien Oberflächenenergie
- γ_{ag}: spezifische Oberflächenenergie der Aktivkomponente
- γ_{sg}: spezifische Oberflächenenergie des Trägers
- γ_{as}: spezifische Grenzflächenenergie zwischen Träger und aktiver Komponente
- ΔA_a: Änderung der Oberfläche der Aktivkomponente
- ΔA_s: Änderung der Oberfläche des Trägers
- ΔA_{as}: Änderung der Grenzfläche zwischen Träger und aktiver Komponente

Mit der Annahme $\Delta A_a = \Delta A_s = \Delta A_{as}$ ergibt sich mit $\Delta F < 0$ ein thermodynamisch freiwillig ablaufender Oberflächenprozeß nach Gleichung 11. Werte spezifischer Oberflächenenergien sind bei Overbury *et al.* [56] angegeben. Die freien Grenzflächenenergien sind allerdings nicht bekannt [54].

Gleichung 11

$$\gamma_{ag} + \gamma_{as} < \gamma_{sg}$$

In der Literatur werden verschiedene Mechanismen für den Transport einer Komponente auf der Oberfläche eines Trägers diskutiert. Beim Gasphasentransport können sich flüchtige Spezies der Aktivkomponente auf der Oberfläche des Trägeroxids abscheiden, um eine hochdisperse Spezies zu bilden. Bei der freien Oberflächendiffusion erfolgt die Ablösung von Fragmenten aus dem Kristallverband. Die Partikel bewegen sich im Konzentrationsgradienten. Beim Mechanismus des „unrolling-carpet“ erfolgt die Benetzung des Trägers aufgrund der freien Beweglichkeit von Molekülspezies auf den eigenen Kristalliten der aktiven Spezies. Beim Kontakt mit dem Träger werden sie festgehalten.

Unabhängig davon, welcher Mechanismus auch für die Triebkraft der Erhöhung der Dispersion der Aktivkomponente verantwortlich ist, ist stets eine hinreichend große Mobilität der

Oberflächenspezies erforderlich. Als empirische Kennzahlen für Diffusionsvorgänge im Volumen oder an der Oberfläche dienen die Hüttig- ($T_{Hüt}$ = 1/3 des Schmelzpunktes T_{Smp} in Kelvin) und die Tammann-Temperatur (T_{Tam} = 1/2 T_{Smp} in Kelvin). Erstere gibt die Temperatur an, bei der die Teilchen im Oberflächenverband genügend thermische Energie besitzen, um mobil zu sein, und eine Sinterung auftreten kann. Bei der Tammann-Temperatur können Volumenteilchen an die Oberfläche diffundieren.

In Tabelle 4–3 sind einige charakteristische Daten für TiO_2 und V_2O_5 der oben genannten Parameter zusammengefaßt:

Tabelle 4–3: ***Freie Oberflächenenergie γ und Tammann-Temperatur T_{Tam} für TiO_2 und V_2O_5***

Oxid	freie Oberflächenenergie [56] γ 10^{-6} J/cm^2	Schmelztemperatur T_{Smp} [K]	Tammann-Temperatur T_{Tam} [K]
TiO_2	28-38	2173 (Rutil)	1086
V_2O_5	8-9	963	482

Für das System V_2O_5/TiO_2 stellte sich eine Abhängigkeit der Spreitung von V_2O_5 von der Art der polymorphen TiO_2-Modifikation heraus. Haber *et al.* [57] und Gasior *et al.* [58] zeigten die dominierende Spreitungstendenz von V_2O_5 auf der TiO_2 Tieftemperatur-Modifikation Anatas.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie [59,60] konnte der Effekt von Wasserdampf während der Kalzinierung gezeigt werden. Anhand der zeitlichen Entwicklung der charakteristischen Vanadylschwingung von V_2O_5 bei 997 cm^{-1} wurde bewiesen, daß für die Spreitung von V_2O_5 auf Anatas in Anwesenheit von Wasserdampf eine niedrigere Kalziniertemperatur nötig war als im trockenen Gasstrom. Die Reaktion von V_2O_5 mit Wasserdampf führt zur Bildung von flüchtigen Oxyhydroxid-Spezies wie $V_2O_3(OH)_4$ [61] oder $VO(OH)_3$ [62], was zu einer Abnahme der Bande bei 997 cm^{-1} für V_2O_5 und einer erhöhten Spreitung führen kann. XPS-Untersuchungen zeigten, daß eine mechanische Bearbeitung des Systems V_2O_5/TiO_2 unter Zugabe von Wasser zum Mahlgut zu erhöhter Dispersion führte [63]. Die kontinuierliche Erhöhung der Aktivität während der o-Xylol-Oxidation bei konstanter Ofentemperatur wurde durch die Benetzung und Spreitung von V_2O_5 auf Anatas erklärt [64], was bei V_2O_5/Rutil-Mischungen nicht beobachtet werden konnte [58].

4.3 Abschätzung des Platzbedarfs

Die Belegung des Trägeroxids mit einer Monolage der aktiven Komponente geht auf Russell und Stokes [65] zurück. Sie konnten anhand der Dehydrierungsaktivität im System MoO_3/Al_2O_3 zeigen, daß bei einer monomolekularen Bedeckung mit MoO_3 die katalytische Aktivität am größten war.

Um die prozentuale Belegung und Abdeckung des Trägeroxids mit der Aktivkomponente oder des Additivs zu berechnen, ist die Kenntnis des Platzbedarfs der jeweiligen Oberflächenspezies nötig. Da die Struktur und die Geometrie der Spezies allerdings nicht bekannt sind, werden in der Literatur für das System V_2O_5/TiO_2 unterschiedliche Vorgehensweisen zur Bestimmung der theoretischen Monolagenbedeckung des Trägeroxids diskutiert.

Bond und Tahir [66] beschreiben, daß die Menge einer VO_x-Monolage abhängig vom Präparationsverfahren und von der Art des Trägers ist. Für das System V_2O_5/TiO_2 gibt es eine Reihe von theoretischen und experimentellen Abschätzungen über den Platzbedarf einer VO_x-Spezies auf der Oberfläche von TiO_2, um daraus die notwendige Menge an V_2O_5 zu berechnen, die die Monoschichtkapazität bestimmt.

Mehrere Autoren [67,68,69] berechneten eine theoretische Monolagenbedeckung, indem sie aus den geometrische Daten eines V_2O_5-Moleküls eine Abschätzung des Platzbedarfs von $VO_{2,5}$-Einheiten anstellten. Diese rein theoretische Annahme einer zweidimensionalen Schicht von $VO_{2,5}$-Einheiten entspräche einem Verhältnis von 0,145 Gew. % V_2O_5 pro m^2 Trägeroberfläche.

Einen experimentellen Ansatzpunkt vollzogen Bond *et al.* [70] und van Hengstum *et al.* [71], indem sie Anatas mit $VOCl_3$, $VO(OBu)_3$ und $VO(acac)_2$ behandelten. Aus den Versuchen konnte eine Monolagenkapazität von 0,1 Gew. % V_2O_5 pro 1 m^2 TiO_2 bestimmt werden, was 70 % der theoretischen Monoschicht entspricht.

Wachs *et al.* [72] stellten das getragene System aus Imprägnation mit steigendem Gehalt an Vanadium her. Sie postulierten, daß sich nach Überschreiten der VO_x-Monolage kristallines V_2O_5 bildet, welches Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ergab eine Monoschichtkapazität von 0,12 Gew. % V_2O_5 pro m^2 Trägeroberfläche. Auf die Problematik dieser Bestimmung der Monoschichtkapazität weisen Nogier *et al.* [73] hin. Es konnte gezeigt werden, daß die Ausbildung einer vollständigen

monomolekularen Schicht von der Herstellungsmethode abhängt, und daß die Oberfläche von TiO_2 nicht vollständig mit V_2O_5 abgedeckt wird.

Die Bestimmung der Monoschichtkapazität bzw. des Platzbedarfs von adsorbiertem N_2 erfolgte über die Dichte des flüssigen Stickstoffs nach Emmett und Brunauer (vgl. Gleichung 12) [74]. Roozeboom *et al.* [75] schlugen vor, den Platzbedarf der dispergierten Oxidkomponente in analoger Weise zu ermitteln.

Gleichung 12

$$S = (4) \cdot (0{,}866) \cdot (M / 4\sqrt{2} A D_s)^{2/3}$$

- S: Platzbedarf der Komponente
- M: Molekulargewicht der Komponente
- A: Avogadrosche Zahl
- D_s: Dichte der Komponente

Der Platzbedarf eines V_2O_5-Moleküls (mit M = 181,88 g/mol und D_s = 3,357 g/cm^3) beträgt 21,9 Å^2, was einer Monoschichtkapazität von 0,14 Gew. % V_2O_5 pro m^2 Oberfläche oder bzgl. dem hier verwendeten Träger (55 m^2/g) von 7,5 Gew. % V_2O_5 entspricht.

Zur Berechnung des Platzbedarfs einer PO_4-Einheit wurde die Dichte von H_3PO_4 (D_s = 1,85 g/cm^3) und das Molekulargewicht von PO_4 (M = 95 g/mol) verwendet. Daraus resultiert ein Platzbedarf von 21 Å^2. Im Gegensatz dazu geben Busca *et al.* [76] einen aus geometrischen Überlegungen berechneten Flächenbedarf für eine PO_4-Einheit von 24 Å^2 an. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystemen wurde der Gehalt an Phosphor bzgl. P_2O_5 angegeben. Die maximale Beladung von 5 Gew. % P_2O_5 entspricht einem berechneten Äquivalent von 1,55 Monolagen (1,8 ML bei Busca *et al.* [76]). Für die kleinste Beladung an Phosphor mit 0,5 Gew. % P_2O_5 ergibt sich dementsprechend eine TiO_2 Abdeckung von ca. 0,15 ML.

Aus Vanadium und Phosphor können gemischte Oxide hergestellt werden. Wie in Kapitel 8 gezeigt wird, sind zwei VPO-Phasen detektierbar. Zum einen das $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$, woraus durch thermische Behandlung das α_I-$VOPO_4$ entstehen kann. Da für diese Verbindungen in der Literatur keine Dichten angegeben sind, erfolgt die Berechnung des Platzbedarfs bzw. die Bestimmung der theoretischen Monolage aus den Zellparametern für $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ [77].

Bezogen auf TiO_2 mit einer Oberfläche von 55 m^2/g resultiert die Monolagenzusammensetzung bei 4,2 Gew. % $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ [78] bzw. 3,4 Gew. % α_I-$VOPO_4$.

4.4 Probenherstellung

Die Synthese der getragenen Oxidsysteme erfolgte in der Weise, daß der Gehalt an Vanadiumoxid konstant gehalten wurde und eine berechnete Monolagenbedeckung (Kap. 4.3) resultierte. Um den Einfluß von Phosphor zum einen auf die physikochemischen Eigenschaften des Systems V_2O_5/TiO_2 und zum anderen den Effekt des Additivs auf die Oxidationsreaktionen von o-Xylol und o-Toluylaldehyd zu untersuchen, wurden verschiedene Beladungen an Phosphor gewählt. Folgende Atomzahlenverhältnisse (vgl. Tabelle 4–4) zwischen V und P resultierten (Ti/V = 15/1).

Tabelle 4–4: ***Atomzahlenverhältnis von Vanadium zu Phosphor in Abhängigkeit der P-Belegung***

Menge an P_2O_5 [Gew. %]	0,5	1	3	5
Atomzahlenverhältnis von V/P	10/0,9	10/1,8	10/3	10/9

Die getragenen Systeme wurden auf vier verschiedenen Wegen präpariert: durch physikalisches Mischen der Vorstufen, auf tribochemischem Wege, aus Suspension und durch Imprägnation.

Neben den konventionellen Verfahren zur Herstellung von getragenen Oxidkatalysatoren, stellt die tribochemische Aktivierung und anschließende thermische Behandlung einen alternativen Ansatz dar, Heterogenkatalysatoren zu synthetisieren. Durch die mechanochemische Beeinflussung der oxidischen Festkörper können neben der Änderung von Morphologie und Textur auch Fehlstellen, Defekte und freie Valenzen induziert werden. Im Falle des V_2O_5/TiO_2-Systems resultiert eine Ausbildung stabiler Oberflächen-Polyvanadatspezies [79]. Besonders die Anwesenheit schon geringer Mengen an Wasser während des Mahlvorgangs führt zu einer signifikanten Verbesserung der Spreitung [80]. Im Falle der o-Xylol-Oxidation konnten Zazhigalov *et al.* [81,82] zeigen, daß die Mahlung der

Ausgangskomponenten eine erhöhte Aktivität und eine erhöhte Selektivität bzgl. Phthalsäureanhydrid zur Folge hatte.

4.4.1 TiO_2

Die Herstellung des sulfatierten Titandioxids in der Anatasmodifikation erfolgte am Consortium für elektrochemische Industrie GmbH. Dazu wurden 150 g Titanylsulfat ($TiOSO_4$) in 375 ml Wasser vorgelegt und mit einer Mischung aus 225 g Urethan und 280 ml Wasser versetzt. Die Vorstufe des Trägeroxids wurde nahe der Siedetemperatur ausgefällt. Nach Entfernen des Wassers und Trocknung resultierte das farblose SO_4-TiO_2 der gewünschten Oberfläche [1] durch Tempern bei 600 °C für 8 Stunden.

4.4.2 P_2O_5/TiO_2 (PT)

Die Herstellung dieses Probensatzes erfolgte, indem 15 g TiO_2 in 70 ml destilliertem Wasser vorgelegt wurde. Durch Zugabe der entsprechenden Menge an Phosphorsäure (85 %-ig) wurden die Proben präpariert (0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5 bzgl. TiO_2). Die Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Wassers bei 95 °C wurde der Feststoff 20 h bei 110 °C getrocknet. Das resultierende Gemisch wurde anschließend in einem Mörser zerkleinert und mit Prüfsieben auf Korngrößen < 0,6 mm eingestellt. Nach erneuter Trocknung für 20 h bei 110 °C (0,5, 1 und 5PTImpa) erfolgte die Kalzinierung für 1 h bei 450 °C (0,5, 1 und 5PTImpe). Die Nomenklatur der farblosen Proben, wie in den Klammern angegeben, kann in Kapitel 4.5 nachgeschlagen werden.

4.4.3 V_2O_5/TiO_2 (VT)

4.4.3.1 Suspensionsroute

Zur Herstellung des Monolagenkatalysators wurden 15 g TiO_2 mit 1,14 g V_2O_5 (7,5 Gew. % V_2O_5 bzgl. TiO_2) in 70 ml destilliertem Wasser suspendiert. Die weitere Herstellung des Katalysators erfolgte analog Kapitel 4.4.2. Nach Trocknung (VTSusa) wurde der gelborangefarbene Feststoff bei 450 °C kalziniert (5 Stunden für VTSusb).

4.4.3.2 Tribochemische Herstellung

Die mechanische Behandlung der Einzelkomponenten erfolgte in einer Planeten-Monomühle Pulverisette 6 der Firma Fritsch bei einer Drehzahl von 500 U/min. Das Mahlgut wurde dabei in einem 250 ml Mahlbecher (Abmessung: 6,5 cm hoch und 7,5 cm breit) aus Achat von 6 Mahlkugeln (Durchmesser: 1,5 cm, Gewicht pro Kugel: 11 g) -ebenfalls aus Achat- zerschlagen und zerrieben. Der Mahlbehälter rotiert dabei in der Planetenmühle um seine eigene Achse und läuft gleichzeitig, entgegengesetzt auf einer Kreisbahn um eine Zentrumsachse mit einem Frequenzverhältnis von 3 zu 4. Daraus ergibt sich als Reibwirkung ein Ablaufen der Mahlkugeln an der Gefäßinnenwand und als Schlagwirkung das Aufprallen von Mahlkugeln auf die gegenüberliegende Wand des Mahlbechers. Dies führt zu kurzzeitigen Überhitzungen am Aufprallpunkt. Bei der Mahlung können Beschleunigungen von bis zu 30 g erreicht werden.

Zur Herstellung der VT-Monolagenkatalysatoren wurden 70 g TiO_2 und 5,31 g V_2O_5 als Einwaage gewählt. 10,5 ml destilliertes Wasser (= 15 Gew. % bzgl. TiO_2) diente als Mahlzusatz [44,63]. Das optisch trockene Mahlgut wurde 0,5, 1, 3, 5, 10 und 20 Stunden lang gemahlen. Dabei verfärbte sich das anfangs (0,5 h) gelborange-farbene Material grünlich. Zur Probenentnahme wurde der Mahlvorgang unterbrochen und das an der Gefäßwand anhaftende Probenmaterial mit einem Spatel abgelöst. Die entstandenen Verklumpungen wurden mit einem Pistill zerstoßen und das Mahlgut wieder vermischt. Jeweils 7 g des Mahlguts wurden entnommen.

Die Rotationsgeschwindigkeit der Planetenmühle betrug 500 Umdrehungen/min. Da der Energieeintrag bei der Mahlung sehr hoch war, resultierte eine Erwärmung des Mahlbechers. Da der Mahlvorgang nicht kontinuierlich betrieben werden konnte, dauerte eine Mahlung jeweils 30 Minuten, gefolgt von einer Abkühlphase von 45 Minuten. Anschließend wurde der Mahlbetrieb wieder gestartet. Auch die Probenentnahme erfolgte jeweils nach der Abkühlphase.

4.4.3.3 Imprägnationsverfahren

Die Präparation der imprägnierten VT-Probe erfolgte, indem 9,84 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) in einer Mischung aus 14,92 g Oxalsäure ($C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) und 0,45 dm^3 destilliertem Wasser gelöst wurden. Der Stoffmengenüberschuß zwischen der Säure und Vanadium betrug 1,42. 100 g TiO_2 wurden in der klaren gelborange-farbenen Lösung von

Vanadiumoxalat suspendiert. Die weiteren Präparationsschritte sind analog den beim Suspensionsverfahren durchgeführten. Nach Trocknung (VTImpa) wurde der grüne Feststoff für 1 h (VTImpe, zur anschließenden Beaufschlagung von Phosphor, vgl. Kap. 4.4.4.3) oder für 5 h/20 h (VTImpb/VTImpd) bei 450 °C getempert. Es resultierte eine gelborange Probe.

4.4.3.4 Physikalische Mischung

Für das System V_2O_5/TiO_2 wurde eine physikalische Mischung als Referenz hergestellt. Dazu wurden die Zusätze analog dem tribochemischen Verfahren (vgl. Kap. 4.4.3.2) gewählt, durch Schütteln vermischt und bei 110 °C getrocknet (VTPMa). Die Kalzinierung erfolgte für 5 h bei 450 °C (VTPMb).

4.4.4 $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ (PVT und VPT)

4.4.4.1 Suspensionsroute

Zur Herstellung der Proben mit 0,5, 1, 3 und 5 Gew. % P_2O_5 wurden 15 g TiO_2 mit 1,14 g V_2O_5 (7,5 Gew. % V_2O_5 bzgl. TiO_2) in jeweils 70 ml destilliertem Wasser suspendiert. Für die Zugabe von 5 Gew. % oder 0,75 g P_2O_5 wurden 0,64 ml einer 85 %-igen Phosphorsäure verwendet. Die Aufarbeitung der Katalysatoren erfolgte analog dem VT-Suspensionskatalysator. Nach Trocknung (z.B. 5PVTSusa) wurden die gelborange-farbenen Feststoffe für 5 h bei 450 °C kalziniert (5PVTSusb).

4.4.4.2 Tribochemische Herstellung

Die Präparation der Proben mit 0,5, 3 und 5 Gew. % P_2O_5 erfolgte wie in 4.4.3.2 beschrieben. Bei der Zugabe des Additivs wurde immer darauf geachtet, daß die Menge an Wasser 10,5 ml (bei 70 g TiO_2) betrug. Die mechanochemisch hergestellten Katalysatoren (z.B. 0,5PVTWM20ha) wurden 5 h bei 450 °C kalziniert (0,5PVTWM20hb). Während der Mahlung änderte sich die Farbe des Materials analog dem gemahlenen V_2O_5/TiO_2-System.

4.4.4.3 Imprägnationsverfahren

Hier wurde der Einfluß der Imprägnationsreihenfolge für V (ML) und P (0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5) untersucht.

Bei dem System PVTImp wurde zuerst die Probe VTImpe (Kap. 4.4.3.3) hergestellt und anschließend mit P beaufschlagt. Die Präparation erfolgte wie schon unter 4.4.2 beschrieben.

Die Belegung mit Phosphor im zweiten Syntheseschritt erfolgte auf der Basis von 3 g TiO_2. Nach Trocknung (z.B. 1PVTImpa) wurde der Feststoff 5 h bei 450 °C kalziniert (1PVTImpb).

Wurde TiO_2 mit P_2O_5 beaufschlagt (Kap. 4.4.2) und anschließend mit der Vanadiumvorstufe imprägniert (VPTImp), erfolgte zuerst die Herstellung des Systems 0,5, 1 und 5PTImpe. Der nachfolgende Präparationsschritt erfolgte auf der Basis von 3 g TiO_2 analog 4.4.3.3. Nach Trocknung (z.B. 0,5VPTImpa) wurden die Feststoffe 5 h bei 450 °C kalziniert (0,5VPTImpb).

4.4.4.4 Physikalische Mischung

Für das System $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ wurde eine physikalische Mischung als Referenz hergestellt. Dazu wurden die Zusätze analog dem tribochemischen Verfahren (vgl. Kap. 4.4.4.2) gewählt, durch Schütteln vermischt und bei 110 °C getrocknet (5PVTPMa). Die Kalzinierung erfolgte für 5 h bei 450 °C (5PVTPMb).

4.5 Probenbezeichnung

Die Bezeichnung der Proben erfolgt nach dem Schema in Tabelle 4–5:

Tabelle 4–5: Probennomenklatur

1	2	3	4	5
x %	VT, PT, PVT, VPT	PM, WM, Sus, Imp	0,5, 1, 3, 5, 10, 20	a, b, c, d, e
Gew. % P_2O_5	Zusammensetzung des Systems und Reihenfolge der Präparation	Herstellungs-verfahren	Mahldauer in Stunden	Kalzinier-bedingungen

zu 1) x % gibt die Belegung des Systems in Gew. % P_2O_5 bzgl. TiO_2 an. Die gewählten Beladungen sind 0,5, 1, 3 und 5 Gew. % P_2O_5.

zu 2) Hier werden die Zusammensetzung des Systems und die Probenreihenfolge angegeben. Bei allen V-haltigen Proben wurde immer die exakt gleiche Menge bzgl. V_2O_5 zugegeben. Es resultierte immer eine Monolagenbelegung von V_2O_5 auf TiO_2:

PT: P_2O_5/TiO_2

VT: V_2O_5/TiO_2

PVT: H_3PO_4 wird nach (Imprägnationsverfahren) oder gemeinsam (Suspensionsverfahren) mit V_2O_5 auf TiO_2 präpariert

VPT: H_3PO_4 wird vor V_2O_5 auf TiO_2 präpariert (nur Imprägnationsverfahren)

zu 3) Herstellungsverfahren (Vorstufen):

PM: Physikalische Mischung (H_3PO_4, V_2O_5 und TiO_2)

WM: Mahlung unter Zugabe von destilliertem Wasser (H_3PO_4, V_2O_5 und TiO_2)

Sus: Herstellung aus wässeriger Suspension (H_3PO_4, V_2O_5 und TiO_2)

Imp: Herstellung durch Imprägnation (H_3PO_4, NH_4VO_3/Oxalsäure und TiO_2)

zu 4) Mahldauer des Systems WM vor Kalzinierung

zu 5) Kalzinierbedingungen an Luft:

a: unkalziniert

b: 5 h bei 450 °C

c: 10 h bei 450 °C

d: 20 h bei 450 °C

e: 1 h bei 450 °C

Für die Probe mit der Bezeichnung 5PVTWM0,5hb wurden 5 Gew. % P_2O_5 (bzgl. TiO_2) mit einer berechneten Monolagen-Menge V_2O_5 (bzgl. TiO_2) und TiO_2 unter Zusatz von destilliertem Wasser (15 Gew. % bzgl. TiO_2) 30 Minuten gemahlen und anschließend 5 h bei 450 °C kalziniert.

Bei der Probe V5PTImpb wurde zuerst 5PTImpa (5 Gew. % P_2O_5 bzgl. TiO_2) durch Imprägnation hergestellt. Nach Kalzinierung (1 h bei 450 °C) resultierte die Probe 5PTImpe. Anschließend wurde diese Probe mit NH_4VO_3 (ML V_2O_5 bzgl. TiO_2) imprägniert, getrocknet (V5PTImpa) und 5 h bei 450 °C kalziniert (V5PTImpb).

5 Charakterisierung des Trägeroxids TiO_2 (Anatas)

Im Bereich der Katalyse wird Titandioxid verglichen mit Al_2O_3 oder SiO_2 in einer kleineren Zahl von Prozessen eingesetzt. Als Beispiele können die getragenen Vanadiumoxid Systeme und getragenes Cobalt zur Fischer-Tropsch Synthese von Wachs aus Synthesegas genannt werden [83]. Seine auffällige Eigenschaft im Vergleich zu dem weltweit stark verbreiteten Trägeroxid SiO_2 ist auf die in vielen Fällen resultierende Wechselwirkung mit den getragenen Aktivkomponenten zurückzuführen. Allerdings hat TiO_2 in der Regel geringere spezifische Oberflächen. Ferner zeigt es schlechtere Widerstandsfähigkeit bezüglich Sinterung. Die Anzahl an OH-Gruppen beträgt 12-14/nm^2 für Anatas und 9-11 OH-Gruppen für Rutil bei Raumtemperatur [11,84]. Diese Hydroxylgruppen bzw. Hydroxidionen können leicht gegen Sauerstoffionen von $H_2PO_4^-$ oder von HSO_4^- ausgetauscht werden, die sehr stark auf der Trägeroberfläche adsorbieren [85]. Die TiO_2-Oberfläche hat amphoteren Charakter [86]. Der isoelektrische Punkt, bei dem Ladungsneutralität herrscht, liegt für reinen Anatas bei einem pH-Wert von etwa 6,4 [87]. Der Vergleich mit anderen oxidischen Trägern führt zu folgender Reihenfolge: $SiO_2<ZrO_2<TiO_2<\gamma\text{-}Al_2O_3<MgO$ [88].

Titandioxid kommt unter Normaldruck in der Natur in drei polymorphen Modifikationen als Rutil, Anatas und Brookit vor. Von allen ist Rutil bei Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Form. Die Strukturen sind aus oktaedrischen TiO_6-Einheiten aufgebaut, die im Rutil über jeweils zwei gemeinsame Oktaederkanten zu linearen Strängen verknüpft sind und zusätzlich ihre Ecken mit benachbarten TiO_6-Oktaedern teilen. In diesem dreidimensionalen Netzwerk ist jedes Ti-Ion von 6 O- und jedes O-Ion von 3 Ti-Ionen umgeben. Bei der Brookit-Struktur hat jeder TiO_6-Oktaeder drei und bei der Anatas-Struktur vier Kanten mit anderen TiO_6-Oktaedern gemeinsam [89,90].

Da Verunreinigungen eine große Auswirkung auf die Oberflächeneigenschaften von Anatas haben, mußte ein hochreines Trägeroxid verwendet werden. Um den Einfluß von Additiven/Promotoren zu untersuchen, wurde das Titandioxid dazu selbst im Labor hergestellt, um Kontaminationen mit Fremdatomen zu minimieren. Durch Auswahl der Präparationsroute für die Herstellung des Trägeroxids (vgl. Kap. 4.4.1) resultiert ein

Titandioxid, dem Sulfat beigefügt ist. Sulfate des TiO_2 der Form $Ti(SO_4)_2$ und $TiOSO_4$ sind allerdings über 300 °C nicht stabil [91].

5.1 BET-Oberfläche

Das sulfatierte TiO_2 wurde während der Herstellung 8 Stunden lang bei 600 °C getempert. Es resultierte eine BET-Oberfläche von 55 m^2/g. Mit Hilfe von Gleichung 1 (Kap. 3.1) kann für das Trägeroxid eine mittlere Teilchengröße von 28 nm berechnet werden. Für die Berechnung der Teilchengröße wurde die Form der TiO_2-Kristallite näherungsweise als Würfel betrachtet.

5.2 DTA/TG/MS

Anatas ist eine metastabile Modifikation des TiO_2, die sich bei höheren Temperaturen in Rutil umwandelt. Durch den Zusatz von Sulfat kann Anatas stabilisiert werden [92,93]. Mit Hilfe der Thermoanalyse läßt sich die Stabilität des Trägers untersuchen, da während der Rutilisierung SO_4^{2-} zersetzt wird, und SO und SO_2 als Spaltprodukte detektiert werden können. In Abbildung 5–1 sind dazu die DTA- und die TG-Kurve und das Signal des Massenspektrometers der Masse 64 für SO_2 in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 1025 °C dargestellt.

Die TG-Kurve von TiO_2 zeigt, daß der Massenverlust aufgrund von Wasserabgabe in zwei Schritten abläuft (vgl. Abbildung 5–1). In dem Temperaturbereich bis etwa 175 °C verliert Titandioxid koordiniertes Hydratwasser. Oberhalb von 175 °C verläuft der Wasserverlust aufgrund Kondensation von Oberflächen OH-Gruppen nur langsam ab [78,94]. Dieser Prozeß ist bis etwa 600 °C zu beobachten. Das Massensignal für Schwefeldioxid (m=64) zeigt eine Abweichung von der Basislinie bei 695 °C und somit den Start der Zersetzung von Sulfat an. Das Maximum des Signals liegt bei ca. 800 °C. Dieser Wert stimmt mit dem Beginn der Rutilisierung des sulfatierten Titandioxids überein. Die Temperatur des extrapolierten Onsets (vgl. Kap. 3.4) wurde mit 805 °C bestimmt. Bei höheren Temperaturen zeigt das DTA-Signal die exotherme Umwandlung von Anatas in Rutil zwischen 805 °C und 1000 °C an. Bei 1000 °C kehrt auch das Signal für SO_2 wieder auf den Ausgangswert für die Basislinie zurück.

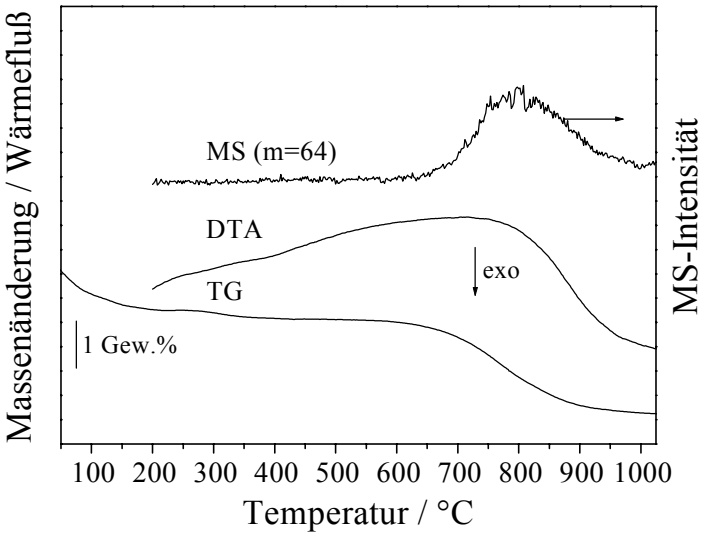


Abbildung 5–1: ***DTA- und TG-Kurve für SO_4-TiO_2 sowie das MS-Signal (m=64) für SO_2***

Der Massenverlust von Sulfat wurde direkt aus der TG-Kurve zwischen 600 °C und 1000 °C bestimmt und beträgt 1,9 Gew. %. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem mit Hilfe der ICP-Methode ermittelten Wert für SO_4^{2-} von 2,0 Gew. %.

Von dem eingesetzten Trägeroxid wurde nach der thermischen Behandlung ein Ramanspektrum aufgenommen (Abbildung 5–2), das die vollständige Rutilisierung des eingesetzten Anatas belegte.

5.3 Ramanspektroskopie

Abbildung 5–2 zeigt die Ramanspektren des Trägeroxids direkt nach der Herstellung (vgl. Kap. 4.4.1) sowie nach der thermischen Behandlung bei 1025 °C (vgl. Kap. 5.2).

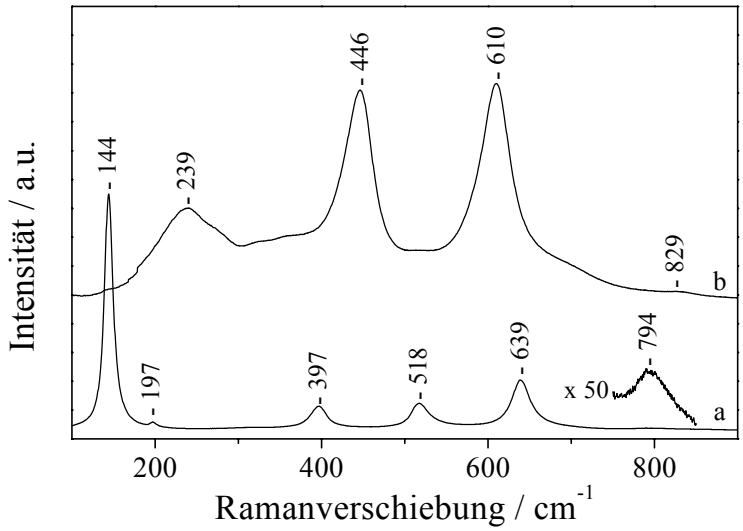


Abbildung 5–2: ***Ramanspektrum von a) Anatas und b) Rutil (nach Temperaturbehandlung von Probe a bei 1025 °C, vgl. Kapitel 5.2)***

Das Ramanspektrum des Trägeroxids (Spektrum a) zeigt, daß sich nur Signale beobachten lassen, die für Anatas charakteristisch sind [95,96]. Das Beugungsmuster der XRD-Messung bestätigte dieses Ergebnis. Nach der Temperaturbehandlung des Materials (vgl. Kap. 5.2) bei 1025 °C ist in Abbildung 5–2 (Spektrum b) die vollständige Rutilisierung zu erkennen. In Tabelle 5–1 sind die gemessenen Ramanverschiebungen und die Zuordnungen der Schwingungen angegeben [97,98].

Tabelle 5–1: ***Beobachtete Bandenlagen für Anatas und Rutil und deren Zuordnung zu Symmetrierassen***

Anatas		Rutil	
gemessene Ramanbande [cm^{-1}]	Symmetrierasse	gemessene Ramanbande [cm^{-1}]	Symmetrierasse
144	E_g	144	B_{1g}
197	E_g	239	-
397	B_{1g}	320-360	-
518	A_{1g}, B_{1g}	446	E_g
639	E_g	610	A_{1g}
794	2 x B_{1g}	829	B_{2g}

5.4 DR-UV-VIS

Die Bandlücke von Titandioxid beträgt etwa 3,0 bis 3,2 eV und liegt damit gerade außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs. Anatas ist somit ähnlich wie Rutil und Brookit ein farbloser Feststoff.

Das DR-UV-VIS Spektrum des Anatas (ohne Abbildung) weist eine Absorptionskante (Wendepunkt) bei 383 nm (3,24 eV) auf. Die aufgrund des großen Übergangsdipolmoments intensive Absorption resultiert aus dem Charge-Transfer (CT) Übergang O → Ti. Hierbei werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband des Metalloxids verschoben.

Mit einer Absorptionskante bei 410 nm (3,02 eV) hat Rutil eine kleinere Bandlücke als Anatas [99]. Das Trägeroxid P-25 von Degussa, das zu etwa 75 % aus Anatas und zu 25 % aus Rutil besteht, besitzt eine zwischen Anatas und Rutil gemessene Absorptionskante von 403 nm (3,08 eV).

5.5 FT-IR Spektroskopie mit CO als Sondenmolekül

Reines Titandioxid in der Anatasmodifikation hat sowohl Lewis-azide- (LAS) als auch Brønsted-azide Zentren (BAS).

Die Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche können in dem IR-Spektrum in einem Bereich von 3600-3800 cm^{-1} beobachtet werden.

Um die Lewis-aziden Zentren (LAS) zu charakterisieren, kann Kohlenmonoxid als Sondenmolekül verwendet werden. Die Adsorption der schwachen Base CO an ein LAS erfolgt über eine Koordination mit dem C-Atom. Dabei wird eine σ-Donorbindung aus dem schwach antibindenden 5σ*-Orbital mit dem Kation gebildet. Prinzipiell kann eine synergetische π-Rückbindung durch Elektronentransfer aus d-Orbitalen des Metallkations in das leere antibindende 2π*-Orbital des CO zustande kommen. Ti^{4+}-Kationen haben keine d-Elektronen, und somit resultiert auch keine Rückbindung. Aus der Hochfrequenzverschiebung der CO-Streckschwingung gegenüber 2143 cm^{-1} (CO in der Gasphase) kann auf die Stärke der LAS geschlossen werden. Je stärker die Bindung zwischen CO und Ti^{4+} ist, desto stärker wird die IR-Schwingungsfrequenz des adsorbierten CO-Moleküls verschoben.

Durch die Bildung von Ti^{4+}←CO Komplexen bei Tieftemperatur konnten hinsichtlich ihrer Elektrophilie drei unterschiedliche koordinativ ungesättigte (cus) Ti^{4+}-Ionen beobachtet werden. Diese LAS haben verschiedene Säurestärke. Das stärkste Zentrum wird in der Literatur [100] mit einer charakteristischen Schwingungsfrequenz $\nu_{CO} = 2205 \pm 5\ cm^{-1}$ als α-Zentrum bezeichnet. Diese Bande kommt durch die Wechselwirkung mit cus Ti^{4+}-Ionen zustande, die vierfach koordiniert sind. CO-Komplexe mit fünffach koordinierten Ti^{4+}-Ionen weisen Banden von $\nu_{CO} = 2185 \pm 5\ cm^{-1}$ und 2165 cm^{-1} auf. Erstere werden als β- und letztere als γ-Zentrum definiert [100].

Bei der Adsorption von CO an sauren Hydroxylgruppen kommt es zur Bildung von -OH←CO Komplexen. Dabei wird sowohl die OH- als auch die CO-Bande (2150 cm^{-1}-2175 cm^{-1}) verschoben.

5.5.1 Oxidierte Probe

Das Titandioxid wurde 30 Minuten bei 400 °C in Sauerstoff vorbehandelt und anschließend 15 Minuten bei 400 °C evakuiert, bis kein adsorbiertes Wasser mehr detektierbar war. Die thermische Zersetzung von Sulfat im Vakuum setzt erst bei Temperaturen > 500 °C ein [101] (695 °C bei Atmosphärendruck, vgl. Kap. 5.2).

Durch die schrittweise Zugabe von CO bei –188 °C kann in Abbildung 5–3 die Bildung von CO-Komplexen detektiert werden. Bei geringer CO-Menge (Spektrum b) ergibt sich eine Bande bei 2195 cm^{-1}. Bei weiterer CO-Dosage resultiert eine neue Bande bei 2190 cm^{-1} (Spektrum c), die sich bei größerer Belegung und Sättigung (θ_{max}) nach 2187 cm^{-1} verschiebt. Ab Spektrum d wächst zusätzlich eine intensive Bande bei 2181 cm^{-1}. Bei einem CO-Druck von 0,5 hPa (Spektrum e) bildet sich ein -OH←CO-Komplex mit $\nu_{CO} = 2172\ cm^{-1}$. Weitere CO-Zugabe führt zu keiner Neuformierung von CO-Komplexen, sondern lediglich zur Physisorption von CO (2145 cm^{-1}) auf der Trägeroberfläche.

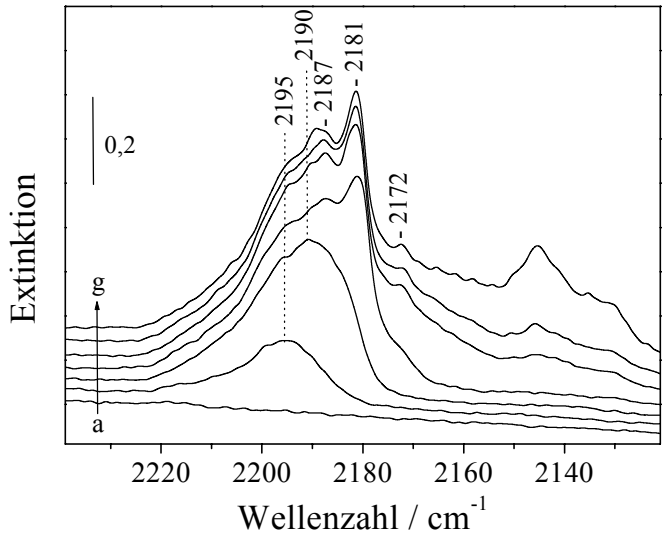


Abbildung 5–3: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an oxidiertem TiO_2 bei -188 °C, CO-Bereich***
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,5 hPa CO f) 1 hPa CO und g) 5 hPa CO

In den FTIR-Spektren der CO-Adsorption lassen sich drei Lewis-azide Zentren für TiO_2 detektieren. Die Bande bei 2181 cm^{-1} entspricht dem β-Typus für den reinen, sulfatfreien Anatas. Dabei liegt das cus Ti^{4+}-Kation in einer fünffachen Koordination vor. Nach Hadjiivanov und Klissurski [100] kommen diese Metallkationen auf den Flächen (101), (011), (100) und (010) vor. Durch den Einfluß von Sulfatgruppierungen in der Nachbarschaft zu einem β-Zentrum verschiebt sich die CO-Streckschwingung zu höheren Frequenzen. Für das Spektrum g ergibt sich bei CO-Sättigung eine Bande bei 2187 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2195 cm^{-1}. Diese erhöhte Lewis-Azidität eines cus Metallkations wird durch den starken induktiven Effekt der Sulfatgruppen hervorgerufen.

Reiner Anatas kann des weiteren cus Ti^{4+} Zentren aufweisen, die für den α- bzw. den γ-Typus charakteristisch sind. Die Konzentration dieser Zentren ist jedoch gewöhnlich gering [100]. Für das γ-Zentrum kann aus Abbildung 5–3 keine eindeutige Aussage getroffen werden, da es durch die Banden der CO-Komplexe mit Hydroxylgruppen (2172 cm^{-1}) zur Überlagerung kommen kann. Durch drastischere Vorbehandlungsbedingungen konnte das TiO_2 in einer weiteren Messung vollständig dehydroxyliert werden. Neben dem Verschwinden der Bande für die -OH←CO-Komplexe bei 2172 cm^{-1} konnten auch keine cus Ti^{4+} Zentren geringer Elektrophilie detektiert werden (ohne Abbildung).

Für das stark azide α-Zentrum mit einer charakteristischen Bande von 2205 ± 5 cm^{-1} ist für die Spektren b-g in Abbildung 5–3 eine Asymmetrie oberhalb 2200 cm^{-1} festzustellen. Im Vergleich zu den binären Systemen P_2O_5/TiO_2 oder V_2O_5/TiO_2 ist diese Beobachtung stärker ausgeprägt (vgl. Kap. 6.4.2 und 7.4.1). Im reinen Anatas ist das Verhältnis von α-Zentren zu β-Zentren von den Vorbehandlungsbedingungen abhängig [101,102]. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der hochfrequenten Bande bei etwa 2205 cm^{-1} gegenüber der niederfrequenteren bei etwa 2180 cm^{-1} zu. Spezies β resultiert aus der Entfernung von molekular adsorbiertem Wasser, was laut der DTA-TG Messung für den hier verwendeten Anatas bis zu einer Temperatur von ca. 175 °C abläuft. Bei höherer thermischer Energie erfolgt die Dehydroxylierung aufgrund von Kondensationsreaktionen von benachbarten Hydroxylgruppen (vgl. Kap. 5.2). Dabei soll die Spezies α generiert werden. Die Formierung dieser Spezies kann jedoch durch die Anwesenheit von Sulfateinheiten auf der TiO_2-Oberfläche unterdrückt werden [103,104], da OH-Gruppen leicht gegen HSO_4^- ausgetauscht werden können [105]. Die Verbreiterung der oben angesprochenen Bande bis etwa 2220 cm^{-1} deutet auf α-Zentren hin, die in geringer Konzentration vorliegen. Durch den induktiven Einfluß von Sulfat kann die Elektrophilie der ungestörten α-Spezies verstärkt werden.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an sauren Hydroxylgruppen wird sowohl die CO-Bande als auch die OH-Bande verschoben. Mit zunehmender Dosierung von CO bis 0,3 hPa (Spektrum d) sind zwei Maxima für den OH-Bereich in Abbildung 5–4 A zu erkennen. Ab Spektrum e sind die stärker sauren LAS gesättigt, und es kommt zur Bildung von -OH←CO Komplexen. In Abbildung 5–3 konnte hierfür eine neue Bande bei 2172 cm^{-1} detektiert werden. Die Banden für die zwei Hydroxylgruppen bei 3665 cm^{-1} und 3630 cm^{-1} gehen gleichzeitig verloren (Abbildung 5–4 A) und werden zu niedrigeren Frequenzen verschoben (~3465 cm^{-1}). Die OH-Bandenverschiebung $\Delta\nu_{OH}$ beträgt in etwa 180 cm^{-1} (aus Differenzspektrum ermittelt). Die Bestimmung erfolgte aus Mittelung der beiden Banden bei 3665 cm^{-1} und 3630 cm^{-1}. Die Verschiebung liegt damit höher als bei reinem Anatas ($\Delta\nu_{OH} < 145$ cm^{-1}) [106]. Auch die Bande bei 2172 cm^{-1} von an OH gebundenem CO befindet sich bei höheren Frequenzen als im sulfatfreien Anatas (< 2166 cm^{-1}) [106]. Dies zeigt, daß Sulfat auch die Säurestärke der BAS erhöhen kann.

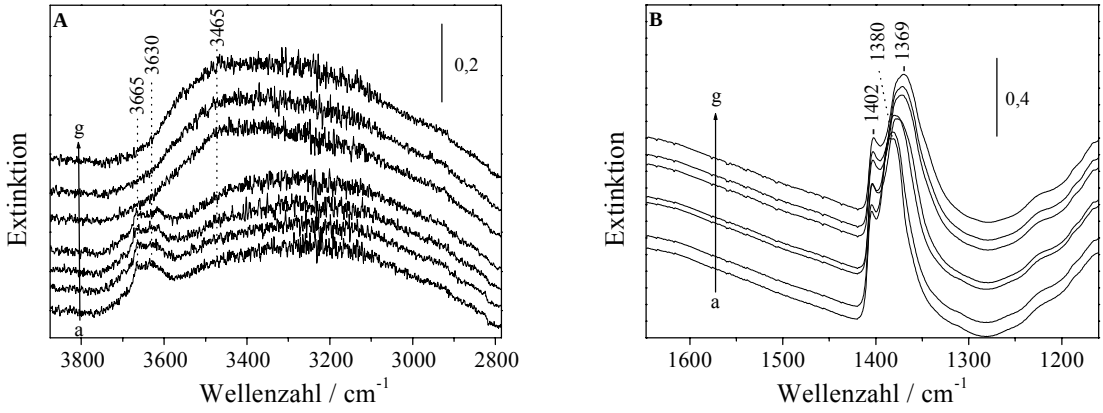


Abbildung 5–4: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an oxidiertem TiO_2 bei -188 °C, A) OH- und B) SO-Bereich a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,5 hPa CO f) 1 hPa CO und g) 5 hPa CO***

Eine reine Anatasprobe hat im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} keine Absorptionsbanden. Vor der Zugabe von CO zeigt der in dieser Arbeit verwendete Anatas zwei Maxima im S=O-Schwingungsbereich (Spektrum a, Abbildung 5–4 B). Die Bande bei 1380 cm^{-1} ist verbreitert und resultiert wahrscheinlich nicht aus einer einzigen Sulfatspezies. Durch den Einfluß von adsorbiertem CO wird das hochfrequente Signal (1402 cm^{-1}) nicht beeinflußt. Aufgrund von induktiven Effekten durch die Wechselwirkung mit sowohl an LAS als auch an BAS koordiniertem CO wird die S=O-Bande bei 1380 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen ($\Delta\nu_{SO}$ = 11 cm^{-1}) verschoben und zusätzlich verbreitert (b-g). Dieses Ergebnis konnte bereits beobachtet werden [107]. Eine Zuordnung der S=O-Banden zu einer bestimmten Struktur ist für sulfatiertes TiO_2 noch nicht gelungen. Im S-O-Schwingungsbereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} treten aufgrund von Bandenüberlagerung keine starken, gut aufgelösten Banden auf, so daß nach Waqif *et al.* [108] eine sulfatähnliche Volumenphase ausgeschlossen werden kann. Saur *et al.* [109] erhielten im dehydratisierten Zustand eine S=O-Schwingung mit 1380 cm^{-1}, die sie mit Hilfe von $H_2{}^{18}O$ Isotopenaustauschexperimenten einer dreifach verbrückten Sulfatspezies $(Ti—O)_3S=O$ zuordneten. Die Lage der S=O-Schwingung läßt sich nach Jin *et al.* [110] mit der Bindungsordnung korrelieren. Sie beträgt für die Banden bei 1402 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} aus Spektrum a 1,88 bzw. 1,85.

5.5.2 Reduzierte Probe

Da die Oxidationsreaktionen von o-Xylol und o-Toluylaldehyd (vgl. Kap. 10) ständige Reduktions- und Reoxidationsschritte beinhalten, wurde der Einfluß einer reduzierenden H_2-Atmosphäre für die Systeme TiO_2, P_2O_5/TiO_2, V_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ untersucht (siehe auch Kap. 6.4.3, 7.4 und 8.4).

Das Titandioxid wurde 30 Minuten bei 400 °C in Wasserstoff vorbehandelt und 15 Minuten bei 200 °C evakuiert, um das adsorbierte Wasser zu entfernen.

XPS-Untersuchungen des H_2-reduzierten Trägeroxids konnten die Abnahme des Schwefelsignals zeigen [38]. Aus den TPR-Daten (Kap. 5.6) konnte ein Beginn der Reaktion mit Wasserstoff ab etwa 450 °C nachgewiesen werden. Bei den hier durchgeführten Reduktionsbedingungen sollten die Ti^{4+}-Zentren an der Oberfläche noch nicht reduziert werden (Kap. 5.6), Oberflächensulfate könnten jedoch schon mit Wasserstoff reagiert haben [111]. Aus der Veränderung der Sulfatspezies sollten demnach die unterschiedlichen Eigenschaften für die oxidierte bzw. für die reduzierte Probe resultieren.

Abbildung 5–5 zeigt die IR-Spektren der CO-Adsorption an dem H_2-vorbehandelten Trägeroxid bei –188 °C. Im Vergleich zur oxidierten Probe (Kap. 5.5.1) befindet sich die bei geringster CO-Zugabe (Spektrum b) zuerst auftretende Bande bei 2180 cm^{-1}, was dem ungestörten cus β-Ti^{4+} Zentrum zugeordnet werden konnte. Bei weiterer Zugabe von CO resultieren Banden bei 2175 cm^{-1}, 2171 cm^{-1}, 2165 cm^{-1} und 2160 cm^{-1}. Die Bande bei 2180 cm^{-1} ist zwar zu höheren Frequenzen hin verbreitert, zeigt jedoch keine Banden bei 2195 cm^{-1} bzw. 2187 cm^{-1}. Die bei der oxidierten Probe charakteristischen β-LAS, die durch die Nähe zu den Sulfatgruppen in ihrer Säurestärke zunahmen, sind in ihrer Intensität stark zurückgegangen. Die Reduktion mit Wasserstoff muß eine Veränderung der Sulfatspezies bewirkt haben.

Im Vergleich zum oxidierten Trägeroxid ist vor der Zugabe von CO nur noch eine S=O-Bande erkennbar (Spektrum a, Abbildung 5–6 B). Die Sulfatspezies mit der hochfrequenten S=O-Schwingung (1402 cm^{-1}) wurde durch die Reduktion bei 400 °C zerstört. Die detektierbare Sulfatspezies hat im S=O-Bereich eine Bande bei 1370 cm^{-1}, was einer Bindungsordnung von 1,83 entspricht. Die Intensität ist allerdings im Vergleich zur oxidierten Probe durch die Reaktion mit Wasserstoff eindeutig zurückgegangen (vgl. Abbildung 5–4 B).

Aufgrund induktiver Wechselwirkungen mit dem adsorbierten Kohlenmonoxid verschiebt sich die Bande $\Delta\nu_{SO}$ um 16 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen (a-h).

Ti^{3+}-Ionen haben ein d-Elektron. Sie wären somit in der Lage eine Rückbindung mit dem antibindenden $2\pi^*$-Orbital des CO auszubilden. Die Frage, ob mit CO stabile Ti^{3+}-CO Carbonyle gebildet werden, ist jedoch noch nicht geklärt [100,112]. Eine von Busca *et al.* [113] als charakteristisch hierfür angegebene Bande bei 2115 cm^{-1} konnte nicht detektiert werden.

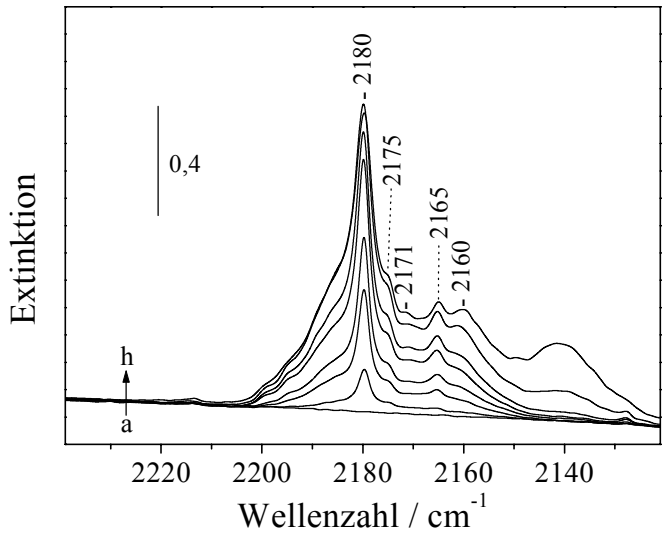


Abbildung 5–5: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an reduziertem TiO_2 bei -188 °C, CO-Bereich***
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,4 hPa CO f) 0,5 hPa CO g) 1 hPa CO und h) 5 hPa CO

Im OH-Schwingungsbereich sind nach der Reduktion 3 Banden bei 3732 cm^{-1}, 3668 cm^{-1} und 3645 cm^{-1} detektierbar (Abbildung 5–6 A). Die OH-Spezies bei 3668 cm^{-1} hat im Vergleich zum oxidierten Trägeroxid (3665 cm^{-1}) ihre Bandenlage beibehalten. Die Spezies bei 3630 cm^{-1} wurde um 15 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Die Hydroxylgruppe mit einer zugehörigen Bande bei 3732 cm^{-1} wurde neu gebildet.

Aus der stufenweisen Erhöhung des CO-Drucks lassen sich die Hydroxylgruppen aus Abbildung 5–6 A Brønsted-aziden Zentren in Abbildung 5–5 zuordnen. Das am schwächsten azide Zentrum bei 3732 cm^{-1} verliert seine Intensität erst nach vollständiger Adsorption von CO an die beiden azideren OH-Gruppierungen (g und h). Es zeigt einen -OH←CO Komplex mit einer charakteristischen CO-Schwingungsfrequenz von 2160 cm^{-1}. Eine Korrelation der

azideren Hydroxylgruppen bei 3668 cm^{-1} und 3645 cm^{-1} ist ebenfalls möglich. Als BAS könnten sie den Banden bei 2165 cm^{-1} bzw. 2171 cm^{-1} zugeordnet werden. Die OH-Gruppierungen für die oxidierte bzw. für die H_2-reduzierte Probe zeigen Banden bei 3630 cm^{-1} (oxidiert) und 3645 cm^{-1} (reduziert). Die Differenz von 15 cm^{-1} basiert wahrscheinlich auf der partiellen Zerstörung von Sulfat durch die Reaktion mit Wasserstoff. Im Vergleich zu der OH-Bande bei etwa 3665 cm^{-1} (oxidierte und reduzierte Probe) befinden sich die Einheiten vermutlich in naher Umgebung zu Sulfat. Die OH-Bandenverschiebung $\Delta\nu_{OH}$ aus Abbildung 5–6 A (durch Mittelung der OH-Banden bei 3668 cm^{-1} und 3645 cm^{-1} bestimmt) ist mit ca. 170 cm^{-1} etwas niedriger als für die oxidierte Probe (180 cm^{-1}). Eine Zuordnung der Schulter bei 2175 cm^{-1} in Abbildung 5–5 kann nicht eindeutig getroffen werden. Es könnte sich um ein zusätzliches LAS, aber auch um ein durch Sulfat verstärktes BAS handeln.

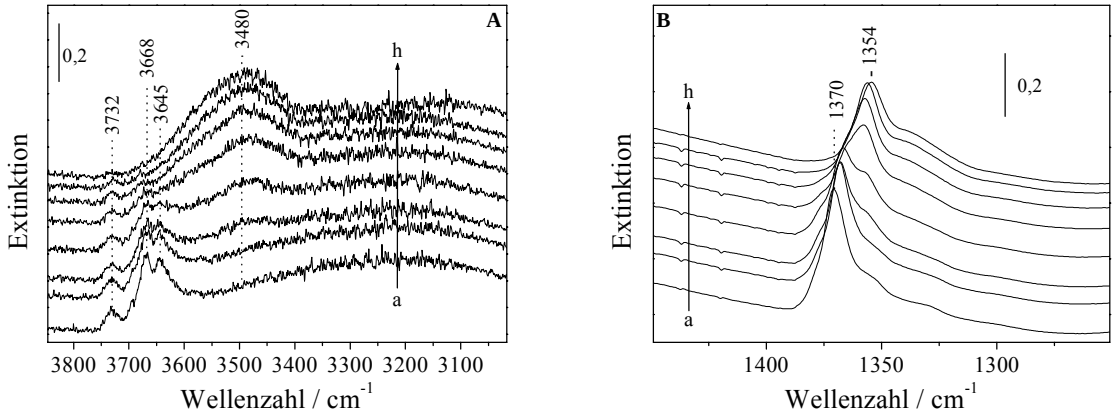


Abbildung 5–6: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an reduziertem TiO_2 bei -188 °C, A) OH- und B) SO-Bereich a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,4 hPa CO f) 0,5 hPa CO g) 1 hPa CO und h) 5 hPa CO***

Auf Anatas finden sich je nach Art der Präparationsmethode und der Fremdatome unterschiedliche Hydroxylstreckschwingungen, so daß sich eine allgemeine Aussage über die OH-Gruppen erschwert [113]. Im wesentlichen sollten sich auf der Anatasoberfläche zwei Arten von OH-Gruppen befinden, die Absorptionsbanden bei 3715 cm^{-1} bzw. 3675 cm^{-1} zuzuordnen sind. Typ I soll im Vergleich zu Typ II eine höherfrequente Schwingung aufweisen (Abbildung 5–7) [114].

Typ I Typ II

Abbildung 5–7: Hydroxylgruppen auf der Anatasoberfläche

Durch die Behandlung des sulfatierten Anatas mit Wasserstoff bei 400 °C wird ein Teil der Sulfatstruktur zerstört, und es entsteht eine Bande bei 3732 cm^{-1}, die beim oxidierten Material nicht nachweisbar war. Während der Herstellung des Trägeroxids können SO_4^{2-}-Ionen Oberflächensauerstoffe oder OH-Gruppen des Typs I substituieren [104], die durch die partielle Zerstörung von Sulfat wieder neu gebildet werden. Daraus würde ebenfalls ein verminderter induktiver Einfluß resultieren, wodurch sich das Verschieben der Bande für die OH-Schwingung von 3630 cm^{-1} nach 3645 cm^{-1} in Abbildung 5–6 B erklären ließe. Die Bande bei etwa 3665 cm^{-1} wird nicht beeinflußt, so daß es sich hierbei um eine OH-Streckschwingung einer ungestörten und zweifach koordinierten Oberflächen-Hydroxylgruppe handeln kann [86,115].

Viele Autoren sind der Meinung, und auch die hier diskutierten Ergebnisse der IR Spektroskopie mit CO lassen den Schluß zu, daß die α-Ti^{4+} Zentren durch die Sulfationen blockiert sind. Hadjiivanov und Davydov [104] konnten zeigen, daß nach der Evakuierung von TiO_2 bei höheren Temperaturen eine Bande bei 2215 cm^{-1} nachgewiesen werden konnte. In Korrelation mit den erhaltenen Ergebnissen ist zu sagen, daß das Auftreten der α-Zentren wohl eine Funktion der Sulfatkonzentration ist. Bei der oxidierten Probe konnte eine Hydroxylschwingung des Typs I nicht verifiziert werden. Erst nach der partiellen Zerstörung der Oberflächen-Sulfatspezies wurde eine neue OH-Bande (Typ I) bei 3732 cm^{-1} gebildet. Da bei sulfatiertem Anatas die Temperatur für die Dehydroxylierung im Vergleich zu reinem Anatas höher liegt, fand eine Dehydroxylierung der OH-Gruppierungen bei den hier gewählten Temperaturen wohl nur teilweise statt, und die α-Zentren führten nur zu einer Verbreiterung in dem CO-Schwingungsbereich von Abbildung 5–3. Für die reduzierte Anatasprobe hingegen ist zwischen 2210 und 2220 cm^{-1} eine schwache Absorption zu erkennen (vgl. Abbildung 5–5).

5.6 TPR

Die Reduktion von reinem Titandioxid beginnt erst ab 500 °C, und bei 700 °C sind erst 3,8 % der Titanzentren an der Oberfläche reduziert [116]. Der Großteil des Wasserstoffverbrauchs ist daher auf die Reaktion mit der Sulfatgruppierung zurückzuführen [111]. Die TPR-Auftragung des sulfatierten Titandioxids ist zusammen mit den binären PT-Proben in Kapitel 6.5 dargestellt. Die Reduktion beginnt bei ca. 450 °C, und die maximale Rate des Wasserstoffverbrauchs befindet sich bei 620 °C.

5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das im Labor hergestellte Trägeroxid ist arm an Kontaminationen und daher geeignet, die von Additivzusätzen resultierenden Effekte zu erforschen.

Das Titandioxid wurde bei der Herstellung 8 Stunden bei 600 °C getempert. Die Sulfatspezies ist unter diesen Bedingungen stabil. Der Gehalt an SO_4^{2-} im TiO_2 beträgt 2 Gew. %. Aus XRD- und Raman-Untersuchungen resultierte, daß Anatas die einzig detektierbare polymorphe Modifikation ist. In reiner Sauerstoffatmosphäre wird Sulfat ab einer Temperatur von etwa 695 °C zerstört. Die exotherme Umwandlung von metastabilem Anatas zu dem thermodynamisch stabileren Rutil beginnt ab 805 °C.

In hydratisierter Umgebung werden die kationischen Oberflächenzentren von undissoziiertem H_2O und OH-Gruppen bedeckt. Das adsorbierte Wasser wird bis zu einer Temperatur von etwa 175 °C vollständig entfernt. Für benachbarte Hydroxylgruppierungen konnte ab einer Temperatur von etwa 175 °C Kondensation beobachtet werden.

Der Zusatz von Sulfat hat einen starken Effekt auf die charakteristischen Säurezentren von reinem Anatas. Die Oberflächen-Sulfatspezies werden über die OH-Gruppen des reinen TiO_2 gebunden. Sulfat erzeugt einen stark elektronenziehenden Effekt auf die lokale Umgebung des Feststoffs. Fünffach koordinierte β-Ti^{4+}-Ionen, die sich in der Nähe von Sulfatgruppen befinden, erfahren eine Erhöhung ihrer Säurestärke. Das LAS mit der stärksten Elektrophilie (cus α-Ti^{4+}-Ionen) kann nur in geringer Konzentration nachgewiesen werden. Diese vierfach koordinierten Zentren entstehen durch die Dehydroxylierung von OH-Gruppen. Sie werden jedoch durch den Zusatz von Sulfat während der Präparation partiell substituiert und die

Bildung der α-Zentren somit weitgehend unterbunden. Neben den LAS wird auch die Säurestärke von Ti-OH durch benachbartes Sulfat verstärkt.

Aus TPR-Untersuchungen mit Wasserstoff folgt, daß bis zu einer Temperatur von 700 °C nur sehr wenig Ti^{4+} reduziert wird. Der Beginn der Reaktion von Sulfat mit Wasserstoff ist ab ca. 450 °C zu detektieren. Die maximale Rate des Wasserstoffverbrauchs ist bei etwa 620 °C erreicht.

6 Charakterisierung des binären Systems P_2O_5/TiO_2

Phosphor ist zum einen sehr häufig in kommerziellem Titandioxid vorhanden und kann daher ungewollt als Verunreinigung in das Katalysatorsystem eingebracht werden. Zum anderen wird Phosphor dem V_2O_5/TiO_2-System gezielt als Additiv zugesetzt. Daher wird die Diskussion bzgl. der Anwesenheit von Phosphor in dem Katalysatorsystem V_2O_5/TiO_2 zur Herstellung von PSA kontrovers geführt. Attribute wie Verunreinigung, TiO_2-Stabilisator, Promotor oder Katalysatorgift finden Anwendung.

Wie in Kapitel 5 beschrieben können die Hydroxylgruppen bzw. Hydroxidionen des Trägeroxids TiO_2 neben HSO_4^- auch leicht gegen $H_2PO_4^-$ ausgetauscht [105] und stabile anionische Spezies an der Oberfläche gebildet werden [85,117]. Analog zum sulfatierten TiO_2 sollte eine Änderung der Oberflächenchemie von Anatas durch die Phosphatierung resultieren.

Titanphosphate haben wie die isostrukturellen Phosphate oder Arsenate von Zirkonium, Germanium bzw. Zinn eine schichtförmige Struktur. Dadurch erregten die weißen Feststoffe als Ionenaustauschmaterialien das Interesse mehrerer Autoren [118]. Während der Kalzinierung kann auch eine zunehmende Brønsted-Azidität auftreten und es resultieren vielversprechende Aktivitäten in heterogen, säurekatalysierten Reaktionen. Als Beispiel sei hier die Isomerisierung von But-1-en [119] oder die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen [120] genannt. Die Verwendung von ionenausgetauschten Proben ist für die oxidative Dehydrierung oder für selektive Oxidationen ebenfalls beschrieben [118].

6.1 BET-Oberflächen

Aus Kapitel 4.3 resultierte ein Platzbedarf für eine PO_4-Einheit von 21 $Å^2$, was für die maximale Beladung von Phosphor mit 5 Gew. % P_2O_5 einem berechneten Äquivalent von 1,55 Monolagen entspricht. TiO_2 mit 1 Gew. % P_2O_5 hat eine Belegung von etwa 0,3 Monolagen.

Um den Einfluß von Phosphor auf die Oberfläche des Trägers zu untersuchen, wurden zwei Proben herangezogen. In Tabelle 6–1 sind die Werte für die P-freie Probe und die nach Zusatz von 1 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 nach anschließender einstündiger Kalzinierung bei 450 °C angegeben:

Tabelle 6–1: BET-Oberflächen von unpromotiertem und von phosphorhaltigem TiO_2

Probe	BET-Oberfläche [m^2/g]
TiO_2	55
1PTImpe	53
5PTImpe	50

Mit steigender Belegung von TiO_2 mit Phosphor nimmt die BET-Oberfläche des unpromotierten Trägeroxids leicht ab. Da sich jedoch die tatsächlich eingewogene Menge an TiO_2 durch den Zusatz des Additivs verringert, würde sich unter Berücksichtigung dieses Umstandes für 5PTImpe eine BET-Oberfläche von 52,5 m^2/g ergeben. Die minimale Abnahme der Oberfläche kann auf eine partielle Blockierung der Poren auf der Oberfläche des Trägers durch die Phosphateinheiten zurückgeführt werden [121]. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein. Die Genauigkeit für die BET-Messungen beträgt zudem nur etwa 10 %. Daher liegen die Erniedrigungen der Oberflächen für die P-belegten Proben innerhalb der Grenzen des Meßfehlers.

Mit Hilfe des ICP-Verfahrens (Kap. 3.3) wurde die Menge an Phosphat bestimmt. Zum einen konnte die während der Herstellung in das Titandioxid eingebrachte P-Menge überprüft werden. Zum anderen konnte die Beeinflussung durch die nachfolgende Temperaturbehandlung verfolgt werden. Nach der Präparation von TiO_2 resultierte eine Konzentration von 0,08 Gew. % P_2O_5. Die Kalzinierung bei 450 °C hatte keinen Einfluß auf den Phosphorgehalt (0,5-5 Gew. % P_2O_5) der getragenen Phosphat-Proben.

6.2 Ramanspektroskopie

Da bei den Proben mit kleiner Phosphormenge im Bereich zwischen 970 und 1100 cm^{-1} lediglich sehr schwache, nicht aufgelöste Ramanbanden detektiert werden konnten, wurde der

Einfluß von Phosphor des binären Systems mit 5 Gew. % P_2O_5 gründlicher untersucht. Dazu wurde die Probe 5PTImpa bei verschiedenen Temperaturen für 30 Minuten kalziniert, um eine Korrelation mit dem DTA/TG/MS Experiment in Kapitel 6.3 zu ermöglichen. Die Detektion der Ramanverschiebungen erfolgte -falls nicht anders angegeben- unter hydratisierten Bedingungen.

Kalzinierung von 5PTImpa zwischen 200 °C und 900 °C (Abbildung 6–1 A) zeigt Anatas (A) als einzige TiO_2-Modifikation. Die Spektren a-f zeigen die charakteristischen Anatasbanden bei 144, 197, 397, 518, 639 und 794 cm^{-1}. Eine weitere Erhöhung der Kalziniertemperatur führt zur Ausbildung von Rutil (R) als dominierende TiO_2-Phase (Abbildung 6–1 B). Während bei einer Kalziniertemperatur von 1000 °C (Spektrum g) noch Spuren von Anatas (ersichtlich an der Bande bei 518 cm^{-1}) erkennbar sind, führt eine weitere Erhöhung der Kalziniertemperatur auf 1135 °C zur vollständigen Rutilisierung von Anatas (Spektrum h). Die für die Rutil-Phase typischen Schwingungen bei 144, 239, 320-360, 446, 610 und 829 cm^{-1} sind detektierbar.

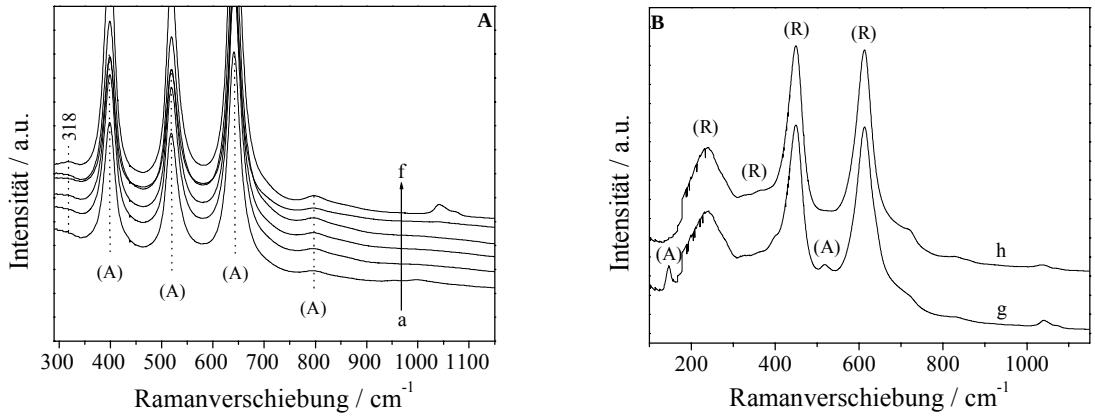


Abbildung 6–1: ***Ramanspektren (50 mW); Einfluß der Kalziniertemperatur auf 5PTImpa,***
A) T = 200 °C-900 °C und B) T = 1000 °C und 1135 °C
a) 200 °C b) 500 °C c) 600 °C d) 700 °C e) 800 °C f) 900 °C g) 1000 °C und h) 1135 °C

Da die Trägeroxide Anatas und Rutil bis 700 cm^{-1} intensive Schwingungen und zusätzlich bei etwa 800 cm^{-1} eine schwache Oberschwingung aufweisen, limitiert sich die Untersuchung von getragenen Oberflächenkomponenten meistens auf den Bereich > 700 bzw. 800 cm^{-1}. Die Spektren der thermisch vorbehandelten 5PTImpa Probe sind in Abbildung 6–2 A und B erneut dargestellt.

Die Spektren für 5PTImpa (ohne Abbildung) und für die bei 200 °C kalzinierte 5PTImpa Probe (Spektrum a) sind identisch. Spektrum a zeigt neben Anatas (A) zusätzliche Banden bei 955, 997 und 1092 cm^{-1}. Die Imprägnierung von TiO_2 mit Phosphorsäure kann zur Bildung von verschiedenen Typen von Titanphosphaten führen [92,122]. Nach Titov *et al.* [123] besitzt kristallines γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ (γ-TiP) folgende Ramanbanden in dem Bereich > 800 cm^{-1} (vgl. Tabelle 6–2): 942 (s), 990 (vs), 1010 (s) und 1088-1120 cm^{-1} (m) (Abkürzungen für die Bandenintensitäten, siehe Tabelle 6–2). Die Lage der Banden für das Spektrum a (T=200 °C) ist mit denen im γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ vergleichbar. Auch die Verhältnisse der Bandenintensitäten stimmen mit denen von Titov *et al.* [123] überein. Eine Bande bei etwa 1010 cm^{-1} (für γ-TiP) kann allerdings nicht beobachtet werden. Sie würde jedoch von der sehr intensiven Mode bei 997 cm^{-1} überlagert werden. Deshalb könnte gefolgert werden, daß sich während der Präparation eine Ti-P-O Mischphase gebildet hat. Sie könnte für Titan und Phosphor ähnliche Anordnungen wie im kristallinen γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ aufweisen.

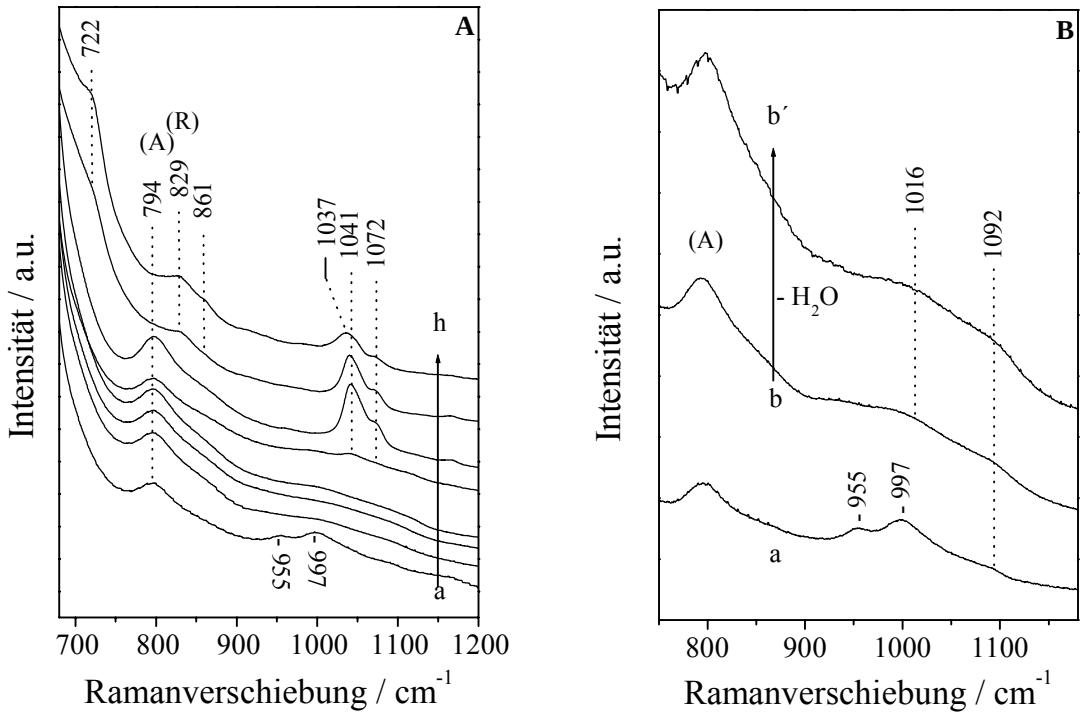


Abbildung 6–2: ***Ramanspektren; Einfluß der Kalziniertemperatur auf 5PTImpa,***
A) T = 200 °C-1135 °C (50mW) und
a) 200 °C b) 500 °C c) 600 °C d) 700 °C e) 800 °C f) 900 °C g) 1000 °C und h) 1135 °C
B) T = 200 °C und 500 °C (25 mW)
a) 200 °C b) 500 °C b´) 500 °C, dehydratisiert

Das Spektrum b resultiert nach Kalzinierung bei 500 °C. Es ist mit dem Spektrum der 5PTImpe Probe identisch (ohne Abbildung). Die bei niedrigeren Temperaturen detektierbaren Banden verlieren an Intensität, und es entsteht ein breites Bandenprofil (Spektren b). Durch Dehydratisierung bei 450 °C können keine zusätzlichen Informationen über die Geometrie der adsorbierten Phosphat-Spezies gewonnen werden, wie aus Spektrum b´ in Abbildung 6–2 B ersichtlich ist. Die Ramanverschiebungen der Spektren b und b´ liegen in einem Bereich zwischen 950 und 1100 cm^{-1} mit zwei breiten Maxima bei etwa 1016 und 1092 cm^{-1}. Eine zusätzliche allerdings sehr schwache Bande ist bei 1262 cm^{-1} zu erkennen (nicht im Ausschnitt von Abbildung 6–2 A und B). Höhere Vorbehandlungstemperaturen bis 700 °C ergeben keine detektierbare Änderung im Ramanspektrum (c und d). Alyea *et al.* [121] erhielten ebenfalls für P-dotiertes TiO_2 (bei 500 °C kalziniert) ein breites Ramansignal im Bereich von 1050 cm^{-1}. IR-Untersuchungen an phosphatiertem TiO_2 ergaben Banden im Bereich von 1010-1030 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1120 cm^{-1}. Diese Banden wurden den P═O-Streckschwingungen von Oberflächenphosphat zugeordnet [124].

Tabelle 6–2: ***Ramandaten für γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ und für α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (u.a. nach Kalzinierung bei 450 °C)***

Kristalline Phase	Ramanverschiebung [cm^{-1}]
γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ [123]	320(w), 385(w), 425(s), 645(w), 942(s), 990(vs), 1010(s), 1035(sh), 1045(sh), 1088(m), 1100(m) und 1120(m)
α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ [125]	329(s), 428(m), 588(w), 1016(vs), 1024(vs), 1034(sh), 1048(sh) und 1204(w)
α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ bei 450 °C kalziniert [126]	193(s), 250(w), 320(s), 412(s), 528(w), 569(m), 1024(vs), 1042(m), 1144(w) und 1261(w)

vs, sehr stark; s, stark; m, mittlere Intensität; w, schwach; sh, Schulter; br, breit.

Wie in Kapitel 6.3 folgen wird, kann unter den gewählten Parametern eine Bildung von Titanbis(hydrogenphosphat) erwartet werden. Schichtförmige Hydrate vom Typ $Ti(HPO_4)_2$ geben bis zu einer Temperatur von 450 °C bzw. 500 °C koordiniertes Wasser ab. Im Anschluß daran kondensieren die OH-Einheiten der Phosphatgruppen des wasserfreien

Titanhydrogenphosphats, und es entsteht laminares Titanpyrophosphat L-TiP_2O_7. Da dieser Prozeß allerdings bei 500 °C noch nicht abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 6–4), müßte ein Gemisch beider Phasen resultieren. In Tabelle 6–2 sind die wichtigsten Streck- und Deformationsschwingungen der HPO_4^{2-}Gruppen von α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-TiP) nach Slade *et al.* [125] aufgeführt. Del Val *et al.* [126] zeigen ein Ramanspektrum, das nach der Kalzinierung von α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ bei 450 °C resultiert. Dabei liegt ein Gemisch aus Ti-hydrogenphosphat und -pyrophosphat vor [126]. Die Schwingungsmoden, die hierbei nicht von den intensiven Anatasbanden überlagert werden, liegen bei 320, 1024, 1042, 1144 und 1261 cm^{-1} (vgl. Tabelle 6–2).

Wie aus den Spektren b und b´ von Abbildung 6–2 B hervorgeht ist keine definierte Bande zu erkennen, sondern lediglich breite, sich überlagernde P—O-Moden. Wahrscheinlich liegt auf der Oberfläche des Trägeroxids eine anionische Phosphat-Spezies vor, die schlecht kristallin ist. In Abbildung 6–1 A ist eine zusätzliche Bande bei 318 cm^{-1} detektierbar. Das γ-TiP zeigt in diesem Bereich nur eine schwache Bande, das α-TiP eine sehr starke und die Pyrophosphate keine Bande (vgl. Tabelle 6–2 und Tabelle 6–3). Kalzinierung von 5PTImpa führt zu Schwingungen, die durchaus im Bereich der intensivsten Banden für α-TiP lokalisiert sind. Eine genaue Zuordnung ist mit Hilfe der Ramanspektroskopie jedoch nicht möglich. Es kann vermutet werden, daß in 5PTImpa Phosphor und Titan eine ähnliche Umgebung wie im kristallinen γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ und α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ aufweisen. Die gebildeten TiP-Mischoxide bestehen demnach aus einem Verband von vermutlich molekularen Spezies.

Bei 800 °C (Spektrum e) ist deutlich erkennbar, daß eine neue Oberflächenphase entsteht. Kalzinierung bei 900 °C führt zur Bildung größerer Mengen dieser Verbindung (Spektrum f). Aufgrund der charakteristischen Banden bei 1041 und 1072 cm^{-1} kann diese als Titanpyrophosphat identifiziert werden. Bamberger und Begun [127] synthetisierten diese Titanphosphat-Phase als Reinkomponente und erhielten neben einer schwachen Bande bei 251 cm^{-1}, die allerdings von Anatas oder Rutil überlagert wird, zwei intensive Banden bei 1039 und 1072 cm^{-1} (vgl. Tabelle 6–3). Die gleichen Autoren stellten bei 1000 °C nach

$$TiO_2 \quad + \quad TiP_2O_7 \quad \longrightarrow \quad (TiO)_2P_2O_7$$

Titanylpyrophosphat $(TiO)_2P_2O_7$ her. Das Ramanspektrum des Produktes dieser Reaktion hat neben Banden bei 821, 856 und 1024 cm^{-1} eine sehr intensive Bande bei 719 cm^{-1} [127] (vgl. Tabelle 6–3). Der bei 1000 °C getemperte Feststoff 5PTImp (Spektrum g) weist Banden des Titanpyrophosphats (1041 und 1072 cm^{-1}) sowie zwei weitere Banden des Titanylpyro-

phosphats auf, die sich bei 722 und 861 cm^{-1} befinden. Wie aus Tabelle 6–3 ersichtlich, hätte $(TiO)_2P_2O_7$ zusätzliche Banden bei 821 und 1024 cm^{-1}. Diese werden jedoch von Rutil (829 cm^{-1}) bzw. TiP_2O_7 (1041 cm^{-1}) überlagert. Die Festkörperreaktion zwischen TiO_2 und TiP_2O_7 läuft bei höheren Temperatur weiter ab. Die Banden für Titanylpyrophosphat intensivieren sich durch Kalzinierung bei 1135 °C und die für Titanpyrophosphat nehmen an Intensität ab (Spektrum h).

Tabelle 6–3: Ramandaten nach Bamberger und Begun [127]

Kristalline Phase	Ramanverschiebung [cm^{-1}]
Kubisches Titanpyrophosphat α-TiP_2O_7	251(w) ,1039(vs) und 1072(s)
Titanylpyrophosphat $(TiO)_2P_2O_7$	719(vs), 821(m), 856(m) und 1024(m)

Bei der Analyse des weniger stabilen schichtförmigen Titanpyrophosphats und der stabileren kubischen Phase konnte die charakteristische symmetrische Streckschwingung ν_s(POP) nicht detektiert werden. Im isomorphen Zirkoniumpyrophosphat konnte ebenfalls die symmetrische Streckschwingung im Ramanspektrum nicht beobachtet werden [128]. Für das Titanylpyrophosphat hingegen zeigte sich eine Bande bei 722 cm^{-1} in den Spektren g und h. Dieses Ergebnis läßt auf eine unterschiedliche Symmetrie für das Diphosphat im $(TiO)_2P_2O_7$ schließen (vgl. Kap. 6.4.1).

Kubisches Titanpyrophosphat α-TiP_2O_7 zersetzt sich bei Temperaturen > 1100 °C in $(TiO)_2P_2O_7$ und dieses wiederum in TiO_2 (Rutil) [127].

6.3 DTA/TG/MS

Die aus der Ramanspektroskopie gewonnene Erkenntnis kann mit der thermoanalytischen DTA/TG-Methode korreliert werden. Dazu wurde die thermische Stabilität der synthetisierten Materialien durch den temperaturbedingten Massenverlust für TiO_2, 0,5PTImpa, 1PTImpa und 5PTImpa untersucht (Abbildung 6–3). Für letztere Probe wurden mit Hilfe eines DTA/TG/MS-Experiments die Vorgänge auf der Feststoffoberfläche genauer erforscht (Abbildung 6–4).

Abbildung 6–3 zeigt den Massenverlust für TiO_2 (Kurve a) und für die unkalzinierten PT-Proben (Kurven b, c und d) bis zu einer Temperatur von etwa 1100 °C. Die Probe mit dem kleinsten Zusatz an Phosphat (b) zeigt im Verlauf keine wesentlich unterschiedlichen Merkmale zu dem unpromotierten Träger auf (a). Der Massenverlust bis 200 °C ist auf koordiniertes Wasser zurückzuführen. Bis etwa 600 °C ist die weitere Abnahme aufgrund von Kondensationsreaktionen zwischen benachbarten Hydroxylgruppen sehr gering. Aus der Zersetzung von Sulfat auf der Oberfläche und im Volumen resultiert eine Massendifferenz von etwa 2,0 Gew. % wie mit Hilfe der ICP-Methode bestimmt (vgl. Kap. 5.2).

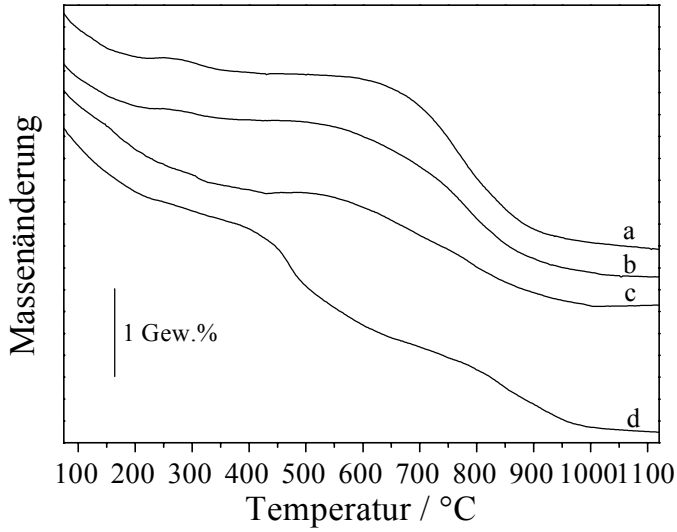


Abbildung 6–3: ***TG-Kurven für das Trägeroxid und die unkalzinierten, binären P_2O_5/TiO_2-Systeme mit 0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5 a) TiO_2 b) 0,5PTImpa c) 1PTImpa d) 5PTImpa***

Probe 1PTImpa (c), die das Trägeroxid bei idealer Dispersion zu ca. 30 % mit Phosphatgruppierungen abdecken würde, weist einen geringfügig anderen Verlauf als a und b auf. Der zunehmende Massenverlust aufgrund von Desorption von Wasser stoppt nicht bei 200 °C, sondern ist bis 400 °C zu beobachten. Die Stagnierungsphase ist schwächer ausgeprägt. Der weitere Massenabfall ist im Vergleich zu TiO_2 (a) nicht so abrupt, sondern kontinuierlich. Ähnlich verhält es sich bei dem Feststoff mit der größten Beaufschlagung von Phosphor 5PTImpa (d). Der wesentliche Unterschied der Kurve d ist im Bereich der Kalziniertemperatur (450 °C) für die Probe 5PTImpe zu finden. Ab 442 °C zeigt die TG-Kurve (d) eine zweite Stufe für den Massenverlust. Das thermoanalytische Verhalten der 5PTImpa Probe wird in Abbildung 6–4 genauer untersucht.

Da aus den MS-Signalen für SO bzw. SO_2 keine thermische Zersetzung der Proben bei Temperaturen unterhalb 600 °C auftrat, wurde der Sulfatverlust zwischen 600 und 1100 °C bestimmt. Das Resultat zeigt, daß mit Phosphor als Zusatz Sulfat nicht vollständig desorbiert wird, sondern ein großer Anteil wahrscheinlich im Volumen des Feststoffs zurückbleibt (vgl. Tabelle 6–4). Anzumerken ist für die Probe 5PTImpa, daß selbst bei Temperaturen über 600 °C Wasser desorbiert wurde, und der Massenverlust von 1,2 Gew. % nicht ausschließlich auf den Verlust an Sulfat zurückzuführen ist. Tabelle 6–4 beweist, daß Phosphat als Additiv zur Stabilisierung der Sulfatgruppen führt.

Tabelle 6–4: ***Massenverlust aufgrund von thermischer Zersetzung von Sulfat für das Trägeroxid und die binären PT-Systeme***

Probe	Gewichtsverlust, 600-1100 °C [Gew. %]
TiO_2	1,9
0,5PTImpa	1,8
1PTImpa	1,1
5PTImpa	1,2

Wie aus Abbildung 6–3 hervorgeht, hatte der Zusatz von 5 Gew. % P_2O_5 zu dem Trägeroxid einen großen Effekt auf die Desorption von Wasser und Sulfat. Aus diesem Grunde wird diese Probe genauer untersucht.

Abbildung 6–4 zeigt erneut die TG-Kurve für 5PTImpa. Die Probe zeigt bis 400 °C einen Massenverlust, der mit Hilfe des Massensignals (m=18) Wasser zugeordnet werden kann. Der Wert von 1,5 Gew. % liegt im Bereich für das Trägeroxid mit 1,2 Gew. %. Zwischen 440 °C und 480 °C ergibt sich eine zweite Stufe im TG-Verlauf. Der aus der 1. Ableitung bestimmte Wendepunkt liegt bei 468 °C. Dieser erneute Gewichtsverlust ist auf Desorption von Wasser zurückzuführen, da das MS-Signal 2 Maxima bei 405 und 475 °C für Wasser zeigt (Abbildung 6–4). Die Abspaltung von Wasser für kristallines Titanhydrogenphosphat in diesem Temperaturbereich führt zu einem endothermen Signal [126]. Das MS-Maximum der Wasserabgabe bei 475 °C für 5PTImpa stimmt mit dem Wert für den oben angegebenen TG-Wendepunkt bei 468 °C überein. Zwischen 400 und 600 °C konnte eine Gewichtserniedrigung von 1,1 Gew. % beobachtet werden (als Vergleich: TiO_2, 0,1 Gew. %).

Ab ca. 730 °C beginnt die thermische Zersetzung von Sulfat (TiO_2, 695 °C), und das Massensignal für Wasser steigt ebenfalls an und weist ein breites Signal bei etwa 800 °C auf. Die DTA-Kurve zeigt analog hierzu einen exothermen Prozeß, der allerdings noch nicht die beginnende Rutilisierung widerspiegelt. Diese startet bei 874 °C, was wie bei dem sulfatierten Anatas auch mit dem Maximum der SO_2-Desorptionsrate übereinstimmt. 0,5PTImpa und 1PTImpa (nicht abgebildet) zeigen wie 5PTImpa (Abbildung 6–4) exotherme Signale zwischen 1000 °C und 1025 °C. Für das Titandioxid konnte kein exothermes Signal gefunden werden (vgl. Abbildung 5–1).

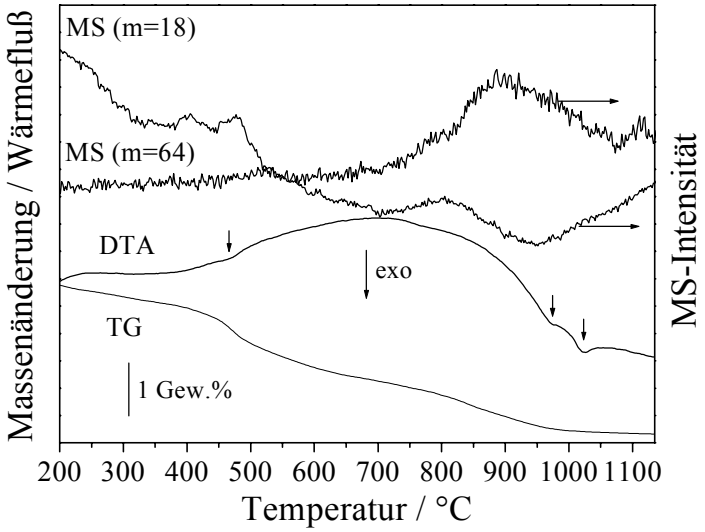


Abbildung 6–4: ***DTA- und TG-Kurven für 5PTImpa sowie die MS-Signale (m=18) für Wasser und (m=64) für SO_2***

Titan und Phosphor können stark miteinander wechselwirken. Die Synthese von Phosphaten mit tetravalenten Metallen wie Ti führt zu unlöslichen sauren Salzen mit der allgemeinen Summenformel $Ti(HPO_4)_2 \cdot n\,H_2O$; n kann Werte zwischen 1 und 2 aufweisen [129]. Das Titanbis(hydrogenphosphat) besitzt eine Schichtstruktur, die eine hervorragende Matrix für Intercalationsreaktionen darstellt [130]. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt dabei je nach Art der Phase und Hydratationsgrad zwischen 7,6 und 11,6 Å [131]. Die Struktur für monoklines α-Titanphosphat mit n=1 besteht aus TiO_6-Oktaedern, die mit HPO_4-Tetraedern verbunden sind. Die HPO_4-Tetraeder befinden sich jeweils oberhalb bzw. unterhalb der einzelnen Ebenen. Drei der vier Sauerstoffatome der Phosphatgruppe sind an der Bindung zu den Titanatomen beteiligt, und die verbleibende saure POH-Einheit steht senkrecht zur Ebene und bildet vermutlich über Kristallwasser die Bindungen zu den benachbarten Schichten.

Pulverförmiger Anatas reagiert durch Refluxieren mit 10 molarer Phosphorsäure [91]. Dabei kann an der Oberfläche ein Ti-P-Mischoxid gebildet werden. Reines $Ti(HPO_4)_2$ resultiert durch Reaktion mit hydratisiertem TiO_2 oder $TiOCl_2$ bzw. $TiCl_4$ als Vorstufe. Welche Phase entsteht, ist eine Funktion der Präparationsparameter. Gewöhnlich entsteht die α-kristalline Form, das nur eine funktionelle Gruppe, HPO_4, hat [132]. Seltener und nur unter speziellen Bedingungen soll sich die γ- bzw. β-Form (das Anhydrid der γ-Phase) mit zwei funktionellen Gruppen, jeweils zur Hälfte PO_4 und H_2PO_4 [132], bilden können [118]. Die Existenz von zwei nicht äquivalenten Formen von HPO_4 im γ-TiP wird jedoch ebenfalls diskutiert [123]. Unter den gewählten Bedingungen ist die Bildung von $Ti(HPO_4)_2$-ähnlicher Oberflächenspezies zu erwarten. Die thermischen Ereignisse des DTA/TG/MS Experiments von 5PTImpa zeigen Ähnlichkeiten zu denen von kristallinem α-$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ [126] bzw. γ-$Ti(HPO_4)_2 \cdot 2\ H_2O$ [133].

Die Feststoffprobe 5PTImpa hat eine Menge an Phosphat auf der Oberfläche, die 1,55 Monolagen entspricht. Das heißt, daß ein Großteil des TiO_2 mit dem Phosphat in Kontakt tritt. Durch Erhitzen des unkalzinierten Feststoffs desorbiert zuerst Hydrat-Wasser, welches physisorbiert auf der Feststoffoberfläche gebunden ist oder sich zwischen den Schichten des Titanphosphats befindet, über ein breites Temperaturintervall. Daraus ergibt sich die wasserfreie Form des $Ti(HPO_4)_2$. Der Prozeß der Bildung des Anhydrids läuft laut Literatur bis zu einer Temperatur von 200 °C [126] bis 300 °C [91] ab.

Der abrupte Massenverlust ab 442 °C aufgrund von Desorption von Wasser ist auf die Kondensation von Hydroxylgruppen benachbarter Hydrogenphosphateinheiten zurückzuführen [91,130]. Dabei werden neue P—O—P-Bindungen geknüpft [134]. Da in Abbildung 6–4 ein erstes Maximum für die Desorption von Wasser schon bei 405 °C zu detektieren war, könnte diese Kondensationsreaktion für 5PTImpa schon bei tieferen Temperaturen erfolgen. Aufgrund des kontinuierlichen Massenverlusts ab 200 °C könnte die Zersetzungsreaktion zwischen den funktionellen Hydrogenphosphat-Gruppen von schichtförmigen Titanphosphaten teilweise schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen [132]. Dabei wird aus dem wasserfreien Titanbis(hydrogenphosphat) amorphes schichtförmiges L-Titanpyrophosphat gebildet. Das metastabile TiP_2O_7 kann noch Kristallwasser zwischen den Lagen aufweisen [135]. Bei Zufuhr von thermischer Energie und auch bei der folgenden Bildung der thermodynamisch stabileren Form des kubischen Titanpyrophosphats kann Wasser freigesetzt werden. Aus den Ramanergebnissen konnte die Bildung von kubischem Titanpyrophosphat ab einer Temperatur von 800 °C gesichert werden (Kap. 6.2). Der ab 500 °C erfolgende Massenverlust könnte auf eine nicht vollständige Kondensation zwischen den

Hydrogenphosphateinheiten zurückzuführen sein. Bis zu einer Temperatur von 700 °C wäre eine Koexistenz zwischen wasserfreiem α- bzw. γ-TiP und metastabilem Diphosphat denkbar.

Der exotherme Prozeß der Bildung des thermodynamisch stabilen TiP_2O_7 ist der Rutilisierung von Anatas vorgelagert. Wie aus den Ramanergebnissen ersichtlich konnte die Bildung von kubischem Titanpyrophosphat ab einer Temperatur von 800 °C nachgewiesen werden. Die Reaktion von Titanpyrophosphat mit TiO_2 zeigte bei 1000 °C ein neues Titan-Phosphor-Mischoxid. Eine exotherme Wärmetönung für die Bildung von Titanylpyrophosphat $(TiO)_2P_2O_7$ ist bei allen phosphorhaltigen TiO_2-Proben bei ca. 1000 °C detektierbar (für 5PTImpa: 978 und 1024 °C).

Ein weiterer Effekt von Phosphor wurde schon oben diskutiert. Für die TiO_2-Proben mit 1 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 konnte bis zu einer Temperatur von 1100 °C eine geringere Menge an thermisch zerstörtem Sulfat aus der TG-Kurve bestimmt werden als für TiO_2 bzw. 0,5PTImpa (Tabelle 6–4). Der Einfluß von Phosphat als Additiv führt zur Stabilisierung von Sulfat im Volumen des Trägeroxids. Phosphor bildet mit Titan Mischoxide an der Oberfläche des Trägeroxids. Die Mobilität der Oberflächenionen wird eingeschränkt. Die Anatas zu Rutil-umwandlung wird gestört und zu höheren Temperaturen verschoben.

In Tabelle 6–5 sind die Temperaturen für den Beginn der Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil für das Trägeroxid als Funktion des Phosphorgehalts aufgeführt. Bereits geringe Mengen an Phosphat, die ein Drittel einer berechneten Monolage entsprechen (vgl. Kap. 4.3), führen zu einer Temperaturdifferenz von 20 °C. Größere Zugaben an Phosphor (5 Gew. % P_2O_5) zeigen eine erhöhte Stabilisierung für Anatas (ΔT=70 °C). Der inhibierende Effekt von Phosphat auf die Anatas zu Rutil-[136,137] bzw. der γ-Al_2O_3-Umwandlung[138,139] wurde schon berichtet.

Tabelle 6–5: ***Extrapolierte Onset Temperaturen für die Rutilisierung des Trägeroxids Anatas und der Phosphor-haltigen Systeme***

Probe	DTA, extrapolierter Onset [°C]
TiO_2	806
0,5PTImpa	810
1PTImpa	825
5PTImpa	876

Aus den Raman- und DTA/TG/MS-Ergebnissen lassen sich folgende Prozesse für die Probe 5PTImpa beschreiben:

- Desorption von adsorbiertem Wasser und Verlust von Wasser zwischen den Schichten des Titanphosphats (bis etwa 200-300 °C). Bildung von wasserfreiem TiP aus amorphem $TiP \cdot n\ H_2O$.
- Kondensation von Hydrogenphosphat-Einheiten von TiP (ab ca. 300 °C) und Bildung von amorphem schichtförmigen Titanpyrophosphat L-TiP_2O_7.
- Dehydroxylierung von TiP und Abgabe von im schichtförmigen Titanpyrophosphat eingelagertem Wasser (bis etwa 800 °C).
- Bildung von kubischem Titanpyrophosphat α-TiP_2O_7 (ab 800 °C).
- Rutilisierung des Trägers (ab 900 °C) und Bildung von Titanylpyrophosphat $(TiO)_2P_2O_7$ aus einer Festkörperreaktion zwischen TiP_2O_7 und TiO_2 (ab ca. 1000 °C).

6.4 FT-IR Spektroskopie

6.4.1 Ex situ

Um die bisherigen Ergebnisse zu verifizieren, wurde die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierte Probe 5PTImpa mit der FT-IR Spektroskopie untersucht. Dazu wurden von den Feststoffen KBr-Preßlinge hergestellt und die Experimente an Luft durchgeführt. Der Fokus liegt auf dem für die P—O-Schwingungen charakteristischen Bereich zwischen 1300 und 900 cm^{-1}.

In Abbildung 6–5 zeigen die bis zu Temperaturen von 800 °C kalzinierten TiO_2-Proben mit 5 Gew. % P_2O_5 eine breite Bande mit einem Maximum bei 1020 cm^{-1} (Spektrum a) bzw. bei 1028 cm^{-1} (Spektren b-c), die mehrere Schultern bei höheren Schwingungsfrequenzen aufweist. Phosphat bildet oberflächengebundene anionische Spezies auf TiO_2 [117]. Die Wechselwirkung zwischen TiO_2 und Phosphatspezies führt zu einer großen Änderung im Bereich der P—O-Vibrationsbanden für die adsorbierte Spezies im Vergleich zu Phosphaten, die in Lösung detektiert werden können [140]. Connor und McQuillan [141] untersuchten die Adsorption von Phosphationen auf Titandioxid in wässeriger Lösung bei verschiedenen

pH-Werten mit der IR Spektroskopie. Die große Änderung der Form der Signale führten sie auf die Modifizierung bei der Adsorption zurück, und die verbreiterten Banden wiesen auf sich überlagernde P—O-Schwingungsmoden hin. Mit abnehmendem pH-Wert ergab sich eine Zunahme der Menge an adsorbierter Spezies und für pH-Werte zwischen 3 und 7 hatte das IR Spektrum analog Abbildung 6–5 eine breite Bandenstruktur mit einem Maximum bei 1022 cm^{-1}. Eine zusätzliche Bande bei 1230 cm^{-1} konnte einer P—O—H-Deformationsmode zugeordnet werden (vgl. hierzu auch Abbildung 6–6 A).

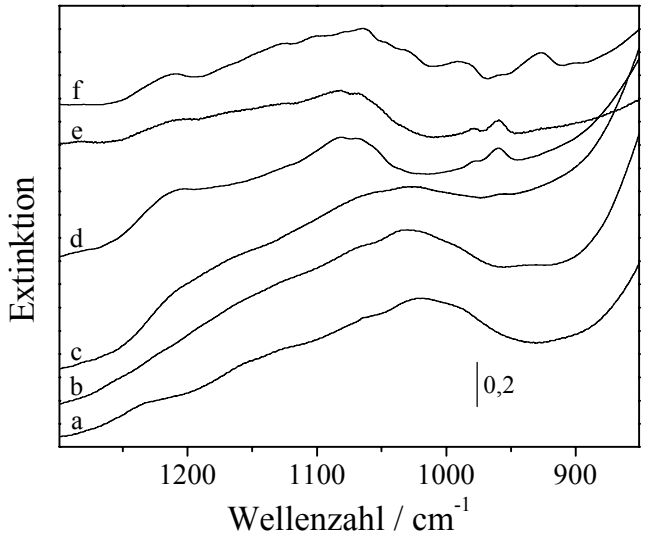


Abbildung 6–5: ***Ex situ FTIR-Spektren der bei folgenden Temperaturen kalzinierten Probe 5PTImpa:***
a) 200 °C b) 500 °C c) 800 °C d) 900 °C e) 1000 °C und f) 1135 °C

Ab einer Temperatur von 500 °C (Spektrum b) läßt sich eine schwache und breite Bande bei etwa 935 cm^{-1} erkennen. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung von P—O—P-Bindungen sein. Schichtförmiges Titanpyrophosphat müßte eine ν_{as}(POP)-Schwingung aufweisen. Bei 800 °C wird das kubische Titanpyrophosphat gebildet (Spektrum c), und ab 900 °C (Spektrum d) kommt es zu einer starken Änderung im Bereich für die symmetrischen ν_s und antisymmetrischen ν_{as}-Streckschwingungen. Es resultieren Banden für kubisches TiP_2O_7 bei 958, 1081 und 1205 cm^{-1}. Im Ramanspektrum für diese Probe resultierten Banden bei 1041 und 1072 cm^{-1} (vgl. Abbildung 6–2 A). Aus den mit der Raman- und der IR Spektroskopie detektierbaren P—O-Moden für das Diphosphat läßt sich der Schluß ziehen, daß die beobachtbaren Schwingungen komplementär sind. Die O_3P—O—PO_3 Pyrophosphat-gruppierung hat wahrscheinlich ein Symmetriezentrum mit einem Bindungswinkel für das

verbrückende Sauerstoffatom von 180 °. Für das kubische ZrP_2O_7 konnte ein analoges Ergebnis gefunden werden [128,142]. Wie in Kapitel 6.2 dargestellt, entsteht ab ca. 1000 °C das Titanylpyrophosphat. Aufgrund der Vielzahl der Banden in den Spektren e-f hat das $(TiO)_2P_2O_7$ im Vergleich zum kubischen TiP_2O_7 vermutlich niedrigere Symmetrie.

Die Bande bei 1240 cm^{-1} ist bis zu einer Kalziniertemperatur von 500 °C in Abbildung 6–5 zu detektieren. Diese kann einer in plane Deformationsschwingung δ (POH) zugeordnet werden, wie sie in kristallinen Titanhydrogenphosphaten vorliegt [130].

Kristalline wasserhaltige $Ti(HPO_4)_2$ zeigen im IR Spektrum breite und sehr intensive Banden für $\nu_s(PO_3)$ und $\nu_{as}(PO_3)$ mit einem Maximum bei etwa 1020 cm^{-1} [125]. Während der Bildung von schichtförmigem TiP_2O_7 verschiebt sich das Maximum zu höheren Frequenzen (1088 cm^{-1} [122] und 1050 cm^{-1} [143]) mit einer komplexen, schlecht aufgelösten Bandenstruktur für die Reinsubstanz. Bei den unter hydratisierten Bedingungen durchgeführten Messungen verschob sich das Maximum lediglich von 1020 cm^{-1} nach 1028 cm^{-1} während der Kalzinierung bei 500 °C, und eine signifikante Änderung konnte erst aufgrund der Bildung von kubischem Titanpyrophosphat beobachtet werden. Bis zu dessen Formierung liegt auf der Oberfläche von TiO_2 wahrscheinlich ein Gemisch aus Titanhydrogenphosphat und schichtförmigen Titanpyrophosphat vor.

6.4.2 CO-Adsorption an den oxidierten Proben

Für die CO-Adsorption bei –188 °C wurde das Phosphat-modifizierte Titandioxid mit 0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5 2 Stunden lang bei 400 °C in Sauerstoff vorbehandelt und anschließend 30 Minuten bei 200 °C evakuiert.

In Abbildung 6–6 A ist zum einen der OH- und zum anderen der SO- bzw. PO-Schwingungsbereich für die dehydratisierten Proben dargestellt. Das Trägeroxid weist im OH-Bereich eine breite Banden mit Absorptionen bei 3665 cm^{-1} und 3630 cm^{-1} auf (vgl. Kap. 5.5.1). Durch die Zugabe von Phosphat als Additiv geht die niederfrequente Bande verloren, und es entsteht eine neue Bande bei 3663 cm^{-1}, die mit steigender Phosphorbelegung (Spektrum c) an Intensität gewinnt. Wie von Boehm [105] bzgl. der Adsorption von Phosphat berichtet kann ein Ionenaustausch zwischen gelösten (Lös) $H_2PO_4^-$ - und adsorbierten (ads) OH-Gruppen nach folgender Reaktion stattfinden:

$$H_2PO_4^-\,(\text{Lös}) + OH^-(\text{ads}) \rightleftharpoons H_2PO_4^-\,(\text{ads}) + OH^-\,(\text{Lös})$$

Die meisten Hydroxylgruppen bzw. Hydroxidionen des Trägers werden nach obiger Gleichung gegen Sauerstoffionen in $H_2PO_4^-$ ausgetauscht [136]. Daraus resultiert die Substitution der OH-Gruppen des Typs II bei 3630 cm^{-1} und 3665 cm^{-1}. Die Anwesenheit letzterer würde allerdings durch die P—OH-Schwingung bei 3663 cm^{-1} überlagert werden. Der Zusatz von P_2O_5 führt jedoch zu einer Neubildung von Brønsted-aziden Zentren [144]. Reines α-Titanphosphat zeigt für die PO—H-Gruppe eine Streckschwingung bei 3653 cm^{-1} [91], reines γ-Titanphosphat bei 3660 cm^{-1} [123].

Die Sulfatstruktur des unpromotierten TiO_2 wird durch die Zugabe von Phosphat beeinflußt. Bereits bei 0,5 Gew. % P_2O_5 ist die Bande bei 1400 cm^{-1} verschwunden, und die bei 1380 cm^{-1} ist geringfügig modifiziert. Das Maximum bei 1380 cm^{-1} weist eine Verbreiterung zu kleineren Energien auf. Größere Additivmengen führen zu einer Intensitätsabnahme im S=O-Bereich, und das Maximum wird über 1375 cm^{-1} (1PTImpe) nach 1368 cm^{-1} (5PTImpe) verschoben (Abbildung 6–6 A).

Die binären Systeme mit den kleineren Oberflächenkonzentration an Phosphor zeigen Schwingungen im P—O-Bereich. Der Feststoff 0,5PTImpe hat ein breites Signal zwischen etwa 1000 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} mit einem Maximum bei ca. 1108 cm^{-1}. In diesem Frequenzband befinden sich die P—O-Streckschwingungen des Phosphatanions [124]. Die P—OH in plane Deformationsschwingung (1240 cm^{-1}) für 5PTImpe konnte bereits dem Ti-P-Mischoxid zugeordnet werden [130,140].

In Abbildung 6–6 B ist die CO-Adsorption (Spektren b-g) an oxidiertem 0,5PTImpe dargestellt. Diese Probe besitzt eine bei idealer Dispersion berechnete Oberflächenbedeckung von 15 % (Kap. 4.3). Im Vergleich zu unpromotiertem TiO_2 ist eine interessante Veränderung zu beobachten. Bei 0,1 hPa CO (Spektrum b) bildet sich ein CO-Komplex an einem LAS, der bei 0,2 hPa gesättigt ist (Spektrum c). Die CO-Mode bei 2195 cm^{-1} konnte einem β-Zentrum zugeordnet werden, das aus cus Ti^{4+}-Kationen besteht, die in dichter Nachbarschaft zu Sulfat lokalisiert sind (vgl. Kap. 5.5). Die Ti^{4+}←CO Komplexe des Titandioxids, die nicht (2180 cm^{-1}) oder nur in geringerem Maße (< 2190 cm^{-1}) durch induktive Effekte von Sulfatgruppierungen beeinflußt wurden, können nicht oder nur mit geringer Intensität beobachtet werden. Die Zugabe von Phosphat bereits in geringen Konzentrationen kann die Lewis-aziden Ti^{4+}-Zentren blockieren, die nicht unmittelbar Sulfatgruppen benachbart sind.

Die Spektren c-g deuten auf die Bildung von -OH←CO Komplexen hin. Wie aus der Abbildung 6–6 A hervorging wurden durch die Modifikation mit Phosphat neue BAS gebildet. Diese wechselwirken mit den CO-Molekülen, und es folgt eine CO-Verschiebung zu 2169 cm^{-1}. Die Banden der Hydroxylgruppen verlieren in Übereinstimmung zu Abbildung 6–6 B-D an Intensität (ohne Abbildung). Für das Trägeroxid charakteristische Hydroxylgruppen konnten nicht detektiert werden.

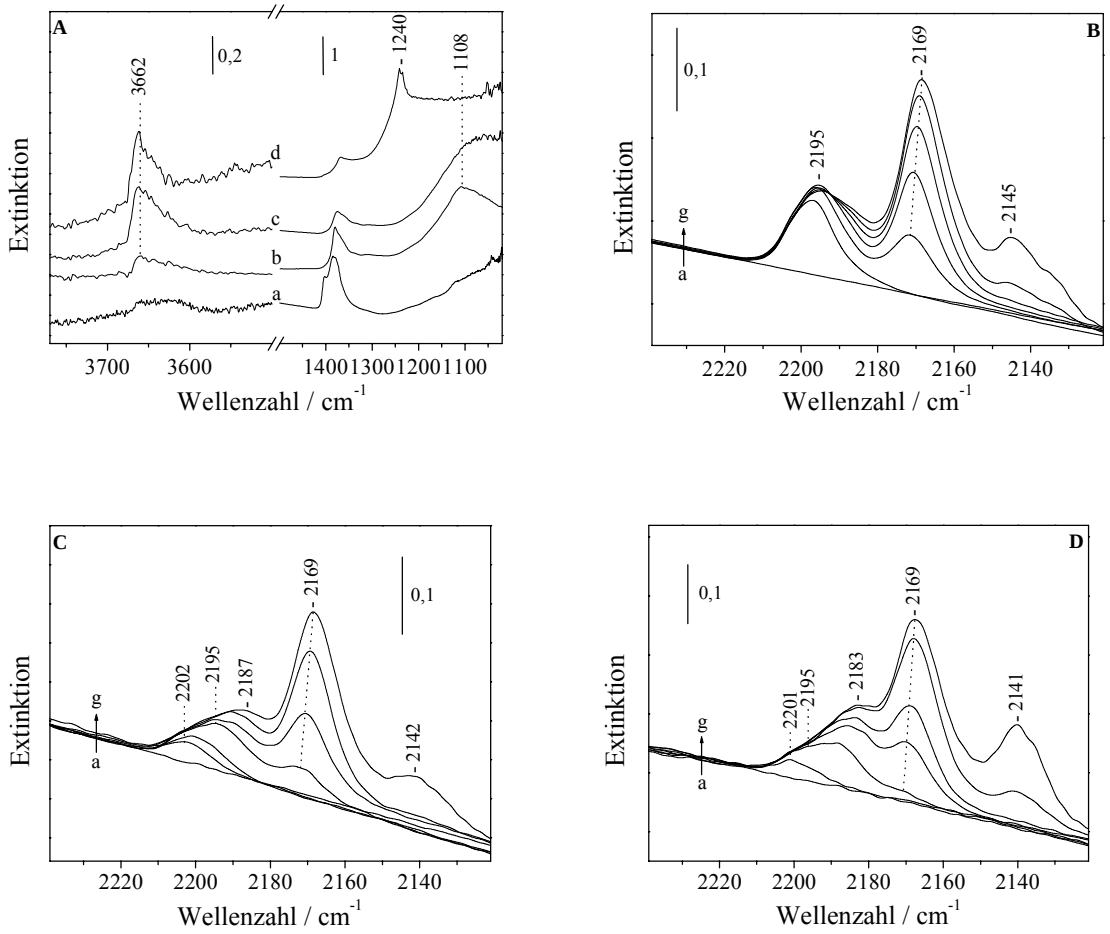


Abbildung 6–6: ***FTIR-Spektren von oxidierten Proben,***
A) OH-, SO- und PO-Schwingungsbereich für das dehydratisierte P-freie und das P-dotierte Trägeroxid
a) TiO_2 b) 0,5PTImpe c) 1PTImpe und d) 5PTImpe
B) CO-Adsorption 0,5PTImpe bei -188 °C,
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,5 hPa CO f) 1 hPa CO und g) 2 hPa CO
C) CO-Adsorption 1PTImpe bei -188 °C und
a) evakuiert b)c) nach CO-Dosage und Evakuierung d) 0,1 hPa CO e) 0,2 hPa CO f) 0,5 hPa CO und g) 1 hPa CO
D) CO-Adsorption 5PTImpe bei -188 °C
a) evakuiert b) nach CO-Dosage und Evakuierung c) 0,1 hPa CO d) 0,2 hPa CO e) 0,3 hPa CO f) 0,5 hPa CO und g) 1 hPa CO

Ein zusätzlicher Unterschied zwischen dem Trägeroxid und allen phosphatierten Systemen ist das Verhältnis zwischen LAS und BAS. War bei dem phosphorfreien Anatas das Verhältnis stark auf der Seite der LAS, kann die Umkehr dieses Verhältnis zugunsten der BAS mit der Bildung neuer P-OH-Gruppen und der partiellen Blockierung von LAS durch Zugabe von Phosphor als Additiv erklärt werden. Die Bande bei 2145 cm^{-1} ist auf physisorbiertes Kohlenmonoxid zurückzuführen.

Die phosphorhaltigen TiO_2-Proben weisen im OH-Bereich eine Schwingung mit einem Maximum bei 3663 cm^{-1} auf. Für alle drei Proben ergeben sich CO-Komplexe an BAS mit einer Bande bei 2169 cm^{-1}. Eine Erhöhung der Phosphorkonzentration auf dem TiO_2 könnte den Schluß nahelegen, daß die restlichen LAS blockiert werden würden. Eine hohe Konzentration von Phosphat auf der Trägeroberfläche ergab bei Hadjiivanov *et al.*[124] eine vollständige Blockierung aller LAS.

Aus der thermogravimetrischen Analyse resultierte, daß die TG-Kurven von 0,5PTImpa und TiO_2 ähnliches Verhalten an den Tag legten und 5PTImpa sehr stark hiervon abwich (Abbildung 6–3). Die Probe 1PTImpa zeigte jedoch gerade in dem Temperaturintervall zwischen 200 °C und 400 °C einen zusätzlichen Massenverlust, der nicht alleine durch eine stärkere Adsorption von undissoziiertem Wasser erklärt werden kann. Analog zu 5PTImpa wird wahrscheinlich eine Agglomeration durch Kondensation von Phosphatgruppen stattfinden.

Die CO-Adsorption an 1PTImpe (Abbildung 6–6 C) zeigt alle Banden für LAS, die durch den induktiven Einfluß von Sulfatgruppen eine Zunahme der Säurestärke erfahren (b-g). Lediglich das ungestörte β–Zentrum des cus Ti^{4+}-Kations wird von Phosphat blockiert. Mit zunehmendem CO-Druck ergeben sich analog zu TiO_2 Ti^{4+}←CO Komplexe bei 2195 cm^{-1} (Spektrum d), 2195 cm^{-1} / 2190 cm^{-1} (e) und 2195 cm^{-1} / 2187 cm^{-1} (g). Evakuierung zerstört die meisten CO-Komplexe, und nur die mit stark aziden LAS (2202 cm^{-1}, Spektren b und c) sind bei -188 °C einem Druck von 10^{-5} hPa stabil.

Bei der Probe mit 5 Gew. % P_2O_5 ergibt sich aus den Ergebnissen der CO-Adsorption, daß alle LAS des β-Typus wieder auftreten (Abbildung 6–6 D). Durch stufenweise Dosierung von CO zwischen 0,1 und 1 hPa (Spektren c-g) sind Ti^{4+}←CO Komplexe zwischen 2195 cm^{-1} und 2183 cm^{-1} detektierbar. Analog der 1PTImpe Probe sind nur stark azide LAS im Vakuum stabil (2201 cm^{-1}, Spektrum b).

Aus der CO-Adsorption ergibt sich für die LAS der TiO_2-getragenen Phosphate ein Trend, der laut Literatur nicht zu erwarten war. Bei geringem Zusatz an Additiv, wie die Probe 0,5PTImpe mit einer etwa 15 %-igen Monolagenbedeckung zeigte, erfolgte die Blockierung der cus Ti^{4+}-Zentren (keine Banden bei 2187 und 2180 cm^{-1}), die sich nicht in direkter Nachbarschaft zu Sulfatgruppierungen befanden. Aus den höherbeladenen Feststoffen 1PTImpe (30 %-ige Monolage) und 5PTImpe (1,55 ML) konnte der Schluß gezogen werden, daß die durch Kalzinierung bei 450 °C eingebrachte thermische Energie zu einer Kondensation der Phosphatgruppen führte. Die bei kleiner P-Menge (0,5 Gew. % P_2O_5) blockierten LAS werden wieder freigelegt (Bande bei 2187 cm^{-1} mit Schultern bei 2195 und 2202 cm^{-1} für 1PTImpe, Bande bei 2183 cm^{-1} mit Schultern bei 2195 und 2201 cm^{-1} für 5PTImpe; jeweils Spektrum g).

Phosphor als elektronegatives Element sollte analog den Sulfatgruppierungen in der Lage sein, die positive Ladung von benachbarten Lewis-aziden Zentren zu verstärken. Nach Zhu *et al.* [145] jedoch scheinen weitreichende induktive Effekte durch den Zusatz von Phosphat nicht von Bedeutung zu sein. Spielbauer *et al.* [146] konnten jedoch an dem binären System P_2O_5/ZrO_2 zeigen, daß die Stärke der Lewis-aziden Metallkationen des Trägeroxids durch Phosphat erhöht werden. Bei niedrigen CO-Belegungen konnten stark azide Zentren mit einer zugehörigen CO Vibration > 2200 cm^{-1} nachgewiesen werden (Abbildung 6–6 B-D).

Aufgrund von induktiven Effekten durch die Wechselwirkung mit koordiniertem CO wird die S=O-Bande der binären P_2O_5/TiO_2-Systeme um etwa $\Delta\nu_{SO} = 11$ cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben und zusätzlich verbreitert. Die OH-Bandenverschiebung $\Delta\nu_{OH}$ durch die gebildeten -OH←CO Komplexe beträgt ca. 150 bis 160 cm^{-1}.

6.4.3 CO-Adsorption an den reduzierten Proben

Die binären Systeme wurden anschließend 2 Stunden bei 400 °C mit Wasserstoff vorbehandelt und 30 Minuten bei 200 °C evakuiert.

Die Proben 0,5PTImpe und 1PTImpe zeigen im OH-Schwingungsbereich eine dominante Bande bei 3670 cm^{-1}. Des weiteren erstreckt sich zur höherenergetischen Seite bis etwa 3735 cm^{-1} eine schwach definierte Bande. Durch die Reduktion werden vor allem die Sulfatspezies beeinträchtigt wie sich aus den TPR-Ergebnissen zeigen läßt (vgl. Kap. 6.5). Das Sulfat des TiO_2 wurde durch die thermische Behandlung mit Wasserstoff stark beeinträchtigt, und es ergab sich ein Maximum im S=O-Bereich bei 1370 cm^{-1}. Die Intensität

in diesem Gebiet für die phosphorhaltigen Proben ist sehr stark zurückgegangen, und die Sulfatstruktur scheint fast vollständig zerstört zu sein. Die Phosphatgruppen jedoch sind stabil und scheinen nicht modifiziert zu werden wie aus den P—O-Schwingungen zwischen 1000 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} erkennbar ist (alles ohne Abbildung).

Diese Beobachtungen können mit der CO-Adsorption an 0,5PTImpe verifiziert werden (Abbildung 6–7 A). Die Elektrophilie der nicht blockierten cus Ti^{4+}-Metallkationen wurde durch die Zerstörung der Sulfatstruktur modifiziert. Die entsprechende Bande für die oxidierte Probe bei 2195 cm^{-1} wurde zu 2180 cm^{-1} verschoben. Es sind LAS des β-Typs entstanden, deren Säurestärke nicht durch den Einfluß von Sulfatgruppen induktiv verstärkt wird. Die Reduktion führte auch zu einer Änderung für die BAS (Spektrum f). Es ergeben sich zwei Banden für -OH←CO Komplexe bei 2165 cm^{-1} und 2157 cm^{-1}. Bei ersterem könnte es sich um P—OH-Einheiten handeln, deren Frequenz im Vergleich zu der oxidierten Probe um 4 cm^{-1} zu kleineren Werten verschoben ist. Da das Maximum im OH-Bereich jedoch ebenfalls für den reduzierten Feststoff von 3663 cm^{-1} nach 3670 cm^{-1} verrückt wurde, ist eine Abschwächung der Azidität durch die Zerstörung von Sulfat erklärbar. Darüber hinaus würde die Reaktion mit Wasserstoff zu einer Neubildung von Ti—OH-Gruppen führen, was anhand der Bande bei 2157 cm^{-1} gefolgert werden könnte.

Wie aus Abbildung 6–7 A´ (Graph in Abbildung 6–7 A) ersichtlich ist bei dem reduzierten Feststoff 0,5PTImpe eine zusätzliche Bande sehr geringer Intensität bei 2214 cm^{-1} (nach unmittelbarer Sättigung) detektierbar. Dabei könnte es sich um α-Ti^{4+} Zentren handeln, deren Säurestärke durch nicht zerstörtes Sulfat oder Phosphat induktiv verstärkt wird. In Kapitel 5.5 wurde beschrieben, daß diese α-Ti^{4+} Zentren durch Sulfationen blockiert werden können. Durch die partielle Zerstörung der Sulfatgruppen resultierte für das phosphorfreie System eine Hydroxylgruppe mit einer Bande bei 3732 cm^{-1} (Typ I). Bei Dehydroxylierung sollte aus dieser OH-Gruppe das α-LAS gebildet werden. In Kapitel 5.5 wurde weiterhin gefolgert, daß die Temperatur während der Evakuierung zu niedrig für eine vollständige Dehydroxylierung von OH-Gruppen (Typ I) des sulfatierten Anatas war. Die Probe 0,5PTImpe wurde im Vergleich zu TiO_2 15 Minuten länger evakuiert. Außerdem konnte in dem S=O-Schwingungsbereich eine wesentlich geringere Intensität festgestellt werden, was auf eine stärkere Zerstörung von Sulfateinheiten hinweisen würde. Die für die Dehydroxylierung notwendigen Temperaturen werden für reinen Anatas niedriger erwartet, und die beobachteten α-Zentren (im CO-Bereich bei 2214 cm^{-1}) geringer Konzentration könnten infolgedessen generiert werden.

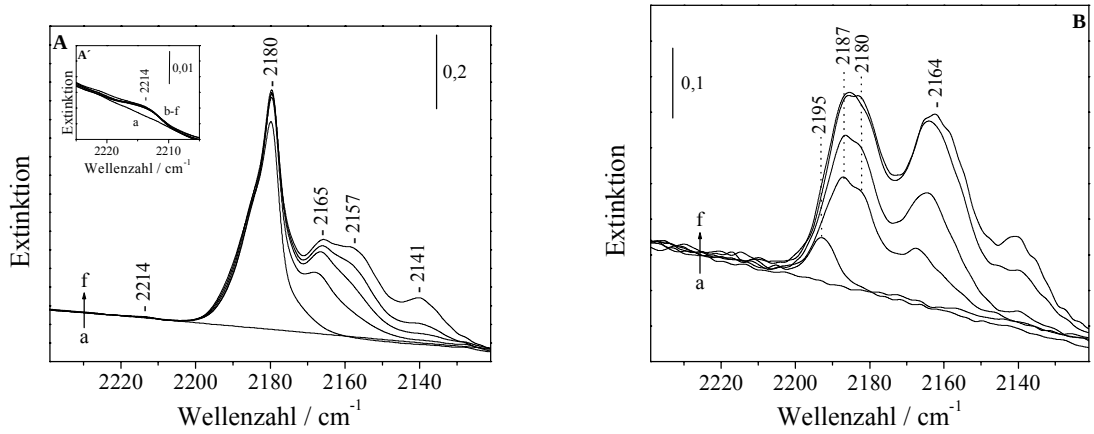


Abbildung 6–7: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an reduzierten P-beaufschlagten TiO_2-Proben bei –188 °C,***
A) 0,5PTImpe und
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,3 hPa CO und
e) 0,5 hPa CO f) 1 hPa CO
B) 1PTImpe
a) evakuiert b) nach CO-Dosierung und 20 Minuten Vakuum
c) 0,1 hPa CO d) 0,3 hPa CO e) 0,5 hPa CO und f) 1 hPa CO

Für die H_2-reduzierte Probe 1PTImpe mit 1 Gew. % P_2O_5 resultieren mit zunehmendem CO-Druck 2 Banden für LAS bei 2187 und 2180 cm^{-1} (Abbildung 6–7 B). Die LAS können durch die verbliebenen Sulfatgruppen induktiv verstärkt werden, wodurch die höherfrequente Bande bei 2187 cm^{-1} entsteht (Spektren c und d). Die Bande bei 2180 cm^{-1} ist charakteristisch für das ungestörte Lewis-azide β-Zentrum. Analog zur Probe mit 0,5 Gew. % P_2O_5 ergibt sich ein BAS bei 2164 cm^{-1}, das zu kleinerer Energie eine Schulter bei ca. 2155 cm^{-1} aufweist. Weitere CO-Zugabe (Spektren d-f) führt zu keiner zusätzlichen Information für 1PTImpe. Im Vergleich zu 0,5PTImpe liegt das relative LAS/BAS-Intensitätsverhältnis von 1PTImpe weiter auf der Seite der Brønsted-aziden Zentren. Der Zusatz von Phosphor kann sowohl zur Blockierung der Lewis-aziden Ti^{4+}-Zentren als auch zur Bildung von POH-Gruppen führen, wodurch die Unterschiede resultieren. Nach Evakuierung (Spektrum b) sind die schwachen CO-Komplexe zerstört, und nur ein LAS geringer Intensität bei 2195 cm^{-1} ist in Vakuum stabil (Abbildung 6–7 B). Der stabilisierende Effekt von Phosphat konnte für die Probe 1PTImpa zum einen bereits aus der Thermoanalytik in Kapitel 6.3 gefolgert werden. Zum anderen kann Phosphat auch elektroneninduzierende Effekte aufweisen.

6.5 TPR

Aus XPS-Messungen an Titandioxid folgten für Schwefel im Gegensatz zu Phosphor keine Anreicherungseffekte an der Oberfläche von TiO_2, sondern eine gleichmäßige Verteilung im Volumen [147]. Durch *in situ* Untersuchungen mit Formiergas (2 h, 500 °C) konnte bestätigt werden, daß Phosphat gegenüber der Behandlung stabil war. Es resultierte jedoch eine Zerstörung der Sulfatspezies, und das Schwefelsignal konnte mittels der XPS nicht mehr detektiert werden [38]. Wie in Kapitel 5.6 beschrieben ist in dem Temperaturbereich bis ca. 800 °C nur eine geringfügige Reduktion von Titanzentren an der Oberfläche zu erwarten.

In Abbildung 6–8 sind die TPR-Profile für das Phosphat-freie Titandioxid und für die phosphatierten Systeme dargestellt. Die Anstiege für den H_2-Verbrauch sind ausschließlich auf die Reaktion mit Schwefelgruppierungen zurückzuführen. Das erste Abweichen der Kurven von der Basislinie und somit der Beginn der mit der TPR detektierbaren Reduktion liegt für alle Proben zwischen 450 und 500 °C. Im weiteren Verlauf weisen die Feststoffe ein oder zwei Maxima auf. Das Maximum dieser thermoanalytischen Experimente definiert die maximale Rate des Wasserstoffverbrauchs.

Das sulfatierte Titandioxid zeigt ein breites Signal mit einem Maximum, das etwa bei 626 °C liegt (a). Die Proben mit den kleineren P-Beaufschlagungen weisen schon auf eine Modifizierung des Trägeroxids hin. Sowohl 0,5PTImpe als auch 1PTImpe (b und c) zeigen ein erstes Maximum bzw. eine Schulter bei 604 °C bzw. 598 °C. Ein zweites, intensiveres und im Vergleich zu TiO_2 (a) schmales Signal ist in beiden Fällen bei ca. 675 °C zu beobachten. Die 2 Maxima für 5PTImpe (d) werden bei einer Temperatur von 550 °C bzw. 637 °C detektiert. Die TPR-Profile a-d wurden integriert. Es resultierte jedoch kein Unterschied hinsichtlich des H_2-Verbrauchs. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß die Phosphorbeladung keinen Einfluß auf die Menge reduzierbarer Spezies in dem angegebenen Temperaturintervall zu haben scheint.

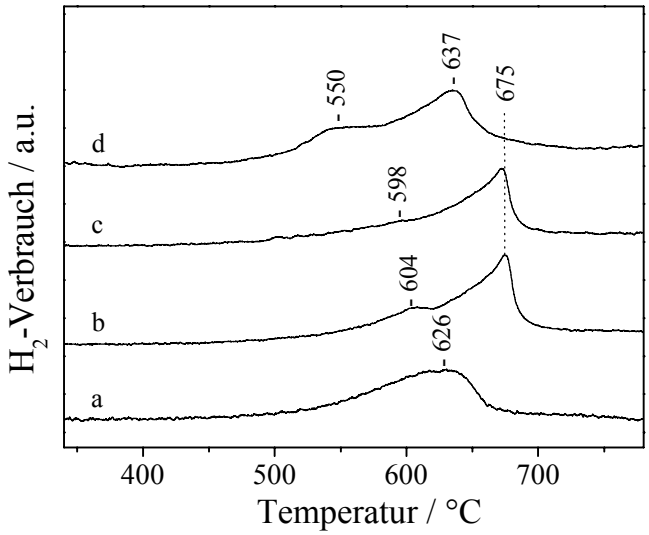


Abbildung 6–8: ***TPR-Profile für das Trägeroxid und die kalzinierten, binären P_2O_5/TiO_2-Systeme mit 0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5***
a) TiO_2 b) 0,5PTImpe c) 1PTImpe d) 5PTImpe

Es konnte für die Proben mit niedrigem Gehalt an Phosphor (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) gezeigt werden, daß schon kleine Mengen an Phosphor einen stabilisierenden Effekt auf die Sulfatgruppen ausüben (vgl. Kap. 6.3). Der Verlauf der TPR-Profile ähnelt bis zu einer Temperatur von etwa 600-610 °C dem des Trägers. Das intensive Maximum bei 675 °C weist darauf hin, daß durch die gute Verteilung der Phosphatgruppen auf der Oxidoberfläche die Zerstörung von Sulfat inhibiert wird. Ein gänzlich unterschiedliches Bild zeigt die höchstbeladene Probe (5 Gew. % P_2O_5). Das unterschiedliche Reduktionsverhalten ist auf die Bildung neuer Oberflächenstrukturen zurückzuführen. Aus den in Kapitel 6.2 bis 6.4 gezeigten Versuchen konnte die Bildung von gemischten Ti-P-Oxiden für die 5PTImpe Probe gesichert werden.

6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Phosphor als Additiv wechselwirkt mit dem Trägeroxid. Es konnten über Sauerstoff verbrückte Titan-Phosphor-Einheiten detektiert werden. Die Oberflächenchemie für Anatas wird demnach beeinflußt.

Aus der Zugabe von Phosphat zu Titandioxid resultiert eine Neubildung von Brønsted-aziden Zentren. Bei einer 15 %-igen Abdeckung der Trägeroberfläche (0,5 Gew. % P_2O_5) werden die Lewis-aziden Zentren blockiert, die von benachbarten Sulfatgruppen nicht oder nur schwach beeinflußt werden. Bei Belegung von 0,3 bzw. 1,5 Monolagen mit Additiv (1 bzw. 5 Gew. % P_2O_5) aggregieren benachbarte Phosphat-Einheiten während der Kalzinierung bei 450 °C, und die vormals blockierten Lewis-aziden Zentren werden wieder freigelegt. Phosphat weist wie Sulfat induktive Effekte auf. Die Säurestärke der Oberflächenzentren wird durch das Phosphat allerdings nicht so stark beeinflußt.

Phosphor in kleinen Konzentrationen liegt auf dem Trägeroxid als ionisch gebundene monomere Spezies vor. Bei großen Konzentrationen (5 Gew. % P_2O_5) bildet sich während der Präparation bei ca. 100 °C ein schichtförmiges amorphes Titanbis(hydrogenphosphat). Die Kalzinierung bei 450 °C führt zu einer Bildung von P—O—P-Bindungen. Bei diesem Dehydroxylierungs-/Kondensationsprozeß entsteht amorphes laminares Titanpyrophosphat. Da diese Reaktion jedoch erst bei höheren Temperaturen beendet wird, resultiert auf der Oberfläche ein Gemisch aus Titanhydrogenphosphat und Titanpyrophosphat.

Bei höheren Temperaturen werden kubisches Titanpyrophosphat (ab 800 °C) und Titanylpyrophosphat (ab 1000 °C) gebildet. Der Zusatz von Phosphor stabilisierte das Sulfat im Volumen des Trägers und inhibierte die Rutilisierung der metastabilen Anatas-modifikation.

Eine signifikante Auswirkung auf die BET-Oberfläche des TiO_2 konnte durch die Zugabe von Phosphat nicht nachgewiesen werden.

7 Charakterisierung des binären Systems V_2O_5/TiO_2

Auf Vanadiumoxid basierende Feststoffe werden als Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen [148], Schwefeldioxid [149] und Kohlenmonoxid [150], für die Ammoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen [151] und für die selektive katalytische Reduktion (SCR) [152,153] von NO mit Ammoniak verwendet. Um die Aktivität, Selektivität und Lebensdauer zu erhöhen, können diesen Katalysatoren Promotoren und/oder Trägeroxide zugesetzt werden. Die Wechselwirkung von Vanadiumoxid mit der Trägerkomponente kann zu einer Änderung der katalytischen Eigenschaften führen.

V_2O_5 als Aktivkomponente für Oxidationsreaktionen kann auf Trägeroxiden dispergiert werden. Das Ziel hierbei ist die Stabilisierung von hohen Dispersionen und damit die Maximierung der für die Eduktmoleküle verfügbaren Anzahl an aktiven Zentren. TiO_2-getragenes Vanadiumoxid hat im Vergleich zum ungetragenen V_2O_5 unterschiedliche Eigenschaften, wie die Aktivitäts- und Selektivitätsdaten für die o-Xylol-Oxidation zeigen [154]. Diese Veränderung konnte nicht auf die unterschiedlichen Oberflächen für die Katalysatoren reduziert werden.

Zur selektiven Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol oder aus Naphthalin ist Anatas (abgesehen von anderen Trägeroxiden oder ungetragenem V_2O_5) der polymorphen TiO_2-Modifikation Rutil überlegen [155]. Die besondere Eigenschaft dieses V_2O_5/TiO_2-Systems resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Anatas und der aktiven Phase. Dies wird insbesondere auf die kristallographische Ähnlichkeit der (001)- und (010)-Orientierung für Anatas mit der (010)-Ebene für Vanadiumpentoxid und der sich daraus ergebenden Struktur für die Oberflächenvanadiumspezies zurückgeführt [156]. Deshalb zeigen Rutil-getragene Vanadiumoxide niedrigere Dispersion und eine geringere Wechselwirkung zwischen der Aktivkomponente und dem Träger [157].

Aus mehreren Arbeiten ist bekannt, daß die Katalysatoren, die zum einen amorphe, gut dispergierte Vanadiumoxidspezies und zum anderen kein kristallines V_2O_5 aufweisen, besonders hohe Aktivitäten und Selektivitäten zeigen. Darüber hinaus konnte Bond [158]

nachweisen, daß durch die Beladung des TiO_2-Trägers mit einer berechneten monomolekularen Menge für V_2O_5 maximale Aktivität folgte. Dabei liegt die aktive Vanadiumoxid-Phase als wahrscheinlich dünne Schicht amorpher VO_x-Spezies vor, die das Titandioxid bedeckt.

Aus diesem Grunde wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren das Konzept der Monolage beschritten [159]. Alle promotierten (vgl. Kap. 8) und nicht promotierten vanadiumhaltigen Proben hatten eine berechnete und mit der ICP-Methode (vgl. Kap. 3.3) überprüfte Monolage an V_2O_5 (vgl. Kap. 4.3). Um den Einfluß unterschiedlicher Herstellungsrouten auf die Struktur der Oberflächenspezies zu untersuchen, wurde die Synthese auf drei verschiedenen Wegen beschritten (vgl. Kap. 4.4):

- aus Suspension (V_2O_5 als Vorstufe),
- durch Imprägnierung (wasserlösliche V-Vorstufe, Gemisch aus NH_4VO_3/Oxalsäure, die durch Kalzinierung V_2O_5 ergibt) und
- durch Mahlung (mechanochemische Aktivierung und anschließende thermische Spreitung, V_2O_5 als Vorstufe).

7.1 BET-Oberflächen

Die für die katalytischen Untersuchungen relevanten VT-Katalysatoren wurden mit Hilfe der BET-Methode untersucht. Die genaue Auflistung der Oberflächen findet sich in Kapitel 8.1 (Tabelle 8–1).

Die experimentell bestimmten Werte für die kalzinierten V_2O_5/TiO_2-Proben zeigen, daß die Art der Präparationsroute keinen Einfluß auf die Oberfläche hat. Ihre Größe wird von der des eingesetzten Trägeroxids (55 m^2/g) vorgegeben. Die in Tabelle 8–1 gelisteten Daten befinden sich alle bei etwa 55 m^2/g und somit innerhalb des Fehlerbereichs (± 10 %) für die BET-Methode.

7.2 Ramanspektroskopie

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie wurde das V_2O_5/TiO_2-System bereits intensiv untersucht. Sie erlaubt die Aufklärung der Natur der molekularen Oberflächenspezies von getragenem Vanadiumoxid.

In Abbildung 7–1 ist das Ramanspektrum des unkalzinierten und kalzinierten Suspensionskatalysators (Spektren a und b) und des durch Imprägnierung hergestellten Katalysators (Spektrum c) dargestellt.

Neben den Banden für das Titandioxid Anatas (A) (vgl. Kap. 5.3) lassen sich die charakteristischen Linien für kristallines Vanadiumpentoxid nachweisen. Reines V_2O_5 zeigt im Ramanspektrum charakteristische Banden bei 105, 146, 199, 285, 306, 406, 483, 530, 703 und 996 cm^{-1} [160]. Durch Überlagerung mit den intensiven Anatasbanden sind allerdings nur die Banden bei 199, 285, 307, 485, 703 und 997 cm^{-1} detektierbar (vgl. Abbildung 7–1).

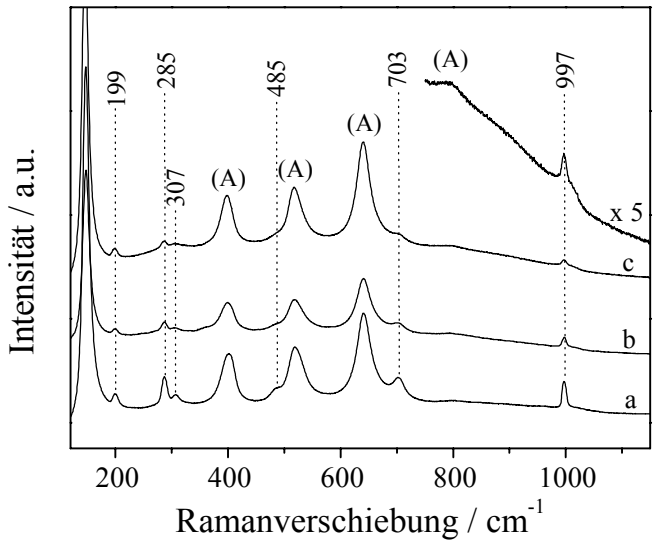


Abbildung 7–1: ***Ramanspektren der aus Suspension und Imprägnierung hergestellten V_2O_5/TiO_2-Systeme (an Luft, hydratisiert), a) VTSusa b) VTSusb und c) VTImpb (u.a. 5x vergrößerter Ausschnitt)***

Die Struktur von orangefarbenem V_2O_5 besteht aus quadratisch-pyramidalen VO_5-Gruppen mit einer axialen V=O-Bindung (1,54 Å) und vier V—O-Bindungen der Basis (1,77-2,02 Å),

die über Ecken und Kanten zu Schichten vereinigt sind. Die Schichten sind über lange, axiale V—O-Bindungen (2,81 Å) miteinander schwach verbunden. Jedes Vanadiumatom ist somit verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, und die daraus resultierende Koordinationssphäre für Vanadium wird auch als 5+1 bezeichnet.

In Abbildung 7–2 A und B werden die Ramanspektren für die V_2O_5/TiO_2-Systeme nach 30-minütiger bzw. 20-stündiger Mahleinwirkung aufgeführt. Die Spektren a sind die Proben vor der Kalzinierung, und die Spektren b und c unterscheiden sich hinsichtlich der Dauer der Kalzinierung (5 bzw. 20 h).

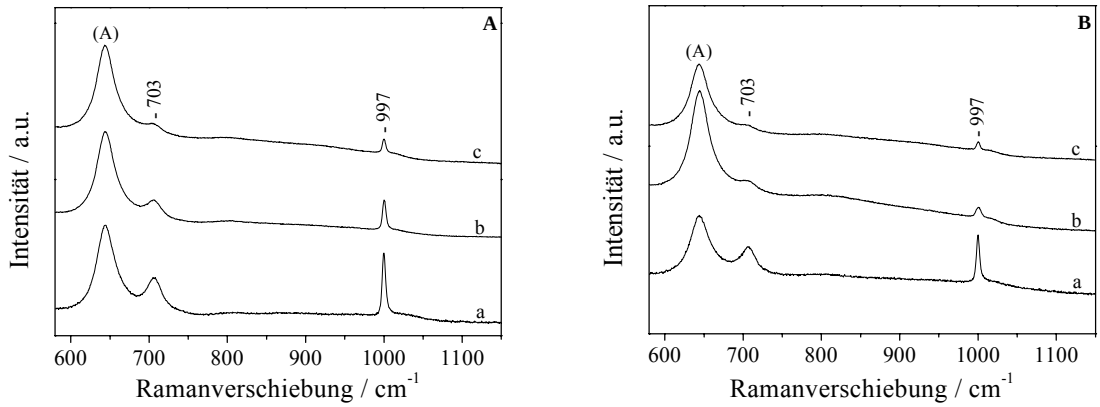


Abbildung 7–2: ***Ramanspektren der gemahlenen V_2O_5/TiO_2-Systeme (an Luft, hydratisiert),***
A) VTWM0,5h und B) VTWM20h
a) unkalziniert b) 5 h, 450 °C und c) 20 h, 450 °C

Alle Spektren in Abbildung 7–1 und Abbildung 7–2 zeigen die für V_2O_5 charakteristischen Banden. Aus dem Beugungsmuster der XRD-Messungen für die Proben VTSusb, VTWM0,5ha und VTWM20ha konnte die kristalline Struktur für Divanadiumpentoxid überprüft und nachgewiesen werden (ohne Abbildung).

In Abhängigkeit von der Präparationsroute und von den Kalzinierbedingungen ergaben sich aus den Abbildungen 7–1 und 7–2 unterschiedliche Signalintensitäten für das Vanadiumpentoxid. Da ein Vergleich der Intensitäten von Messungen verschiedener Proben trotz identischer Meßparameter aufgrund von Färbung bzw. Körnung des Materials und der Spektrometerjustierung als problematisch anzusehen ist, wurden die Bandenintensitäten zwischen dem Trägeroxid und der getragenen Komponente desselben Feststoffs betrachtet und verglichen. Dabei diente das Titandioxid als innerer Standard, auf den normiert wurde.

Anatas weist eine Bande bei 639 cm^{-1} auf, die von kristallinem Vanadiumpentoxid nur geringfügig beeinflußt wird. Die Bestimmung der integralen Flächen erfolgte bezüglich der 639 cm^{-1}-Bande von Anatas und der 997 cm^{-1}-Bande für die charakteristische Vanadyl-Streckschwingung von V_2O_5. Die Intensitätsverhältnisse dieser beiden integralen Flächen lassen einen Rückschluß auf die Menge an kristallinem Vanadiumoxid und somit auf die Spreitung der getragenen Spezies zu (Tabelle 7–1). Je größer der Wert, desto größer ist die Dispersion der Oberflächen-Vanadiumoxidspezies auf dem Trägeroxid.

Tabelle 7–1: ***Verhältnis der integralen Flächen der Banden von Anatas (639 cm^{-1}) zu V_2O_5 (997 cm^{-1}) als Funktion der Präparationsroute und der Kalzinierung für das V_2O_5/TiO_2-System (von an Luft gemessenen Proben ermittelt)***

Suspension/Imprägnierung		Mechanochemie	
Katalysator	Verhältnis 639 cm^{-1} / 997 cm^{-1}	Katalysator	Verhältnis 639 cm^{-1} / 997 cm^{-1}
VTSusa	11,5	VTWM0,5ha	7,5
VTSusb	18,0	VTWM0,5hb	13,8
VTSusd	32,3	VTWM0,5hd	28,8
VTImpe	25,4	VTWM20ha	7,0
VTImpb	40,0	VTWM20hb	34,9
VTImpd	55,5	VTWM20hd	33,4

Während der Mahlung zwischen 30 Minuten und 5 Stunden nimmt der Zahlenwert für das Verhältnis zwischen Anatas und V_2O_5 zuerst von 7,5 (VTWM0,5ha) auf 5,1 ab (VTWM5ha ist nicht in der Tabelle 7–1 aufgeführt). Eine weitere Mahlung (20 Stunden) führt zum Anstieg auf 7,0 (VTWM20ha). Wie schon von Spengler [44] nachgewiesen führt die Mahlung innerhalb der ersten fünf Stunden zur Zerkleinerung und zur Dispergierung der V_2O_5-Kristallite. Weitere tribochemische Beanspruchung resultierte in einer Reduzierung des V_2O_5, was auch hier aufgrund der experimentell feststellbaren Verfärbung des Materials nach grünlich nachgewiesen werden konnte. Letzteres erklärt die Zunahme des 639/997-Verhältnisses. Eine Kalzinierung dieser Proben führt in jedem Fall zu einer Spreitung von V_2O_5 und zu einer Erhöhung der Dispersion [38]. Dabei ist der Effekt bei der länger gemahlenen Probe (20 h) stärker ausgeprägt. Eine lange Mahldauer scheint die VT-Probe zu aktivieren und die thermische Spreitung zu beeinflussen. Eine Kalzinierung für 20 Stunden zeigt nur noch für die kurz gemahlene VT-Probe eine Abnahme der Banden für Vanadiumpentoxid.

Bei dem aus Suspension hergestellten Feststoff VTSusa ist weniger V_2O_5 auf der Oberfläche von Anatas detektierbar als bei den mechanochemisch hergestellten Katalysatoren (11,5). Auch hier folgt aus der thermischen Behandlung eine Abnahme der integralen Flächen für das kristalline Vanadiumoxid im Vergleich zu TiO_2. Nach der Kalzinierung resultieren Bandenverhältnisse, die zwischen denen der 0,5 bzw. 20 Stunden gemahlenen VT-Feststoffe liegen.

Durch Imprägnierung wird eine wasserlösliche Vanadiumspezies auf der Trägeroberfläche aufgebracht, die während der thermischen Behandlung zerstört wird und V_2O_5 bildet. Mit der Thermoanalytik konnte die Veränderung der Vanadiumspezies auf der Trägeroberfläche der unkalzinierten VTImpa Feststoffprobe überprüft werden (ohne Abbildung). Bis 450 °C ist der Massenverlust aufgrund Zersetzung weitgehend abgeschlossen, und im Massenspektrometer resultieren mehrere Maxima für desorbiertes Wasser (m=18) bzw. Kohlendioxid (m=44), die während der Zerstörung der Oxalat-Ionen auf der Oberfläche gebildet werden. Analog hierzu sind aus der DTA-Analyse exotherme Wärmetönungen detektierbar. Ein endothermes Signal bei 670 °C weist auf den Schmelzpunkt von gebildetem V_2O_5 hin [161].

Nach einstündiger Kalzinierung (VTImpe) ergibt sich schon ein gut dispergiertes V_2O_5/TiO_2-System. Eine längere Kalzinierdauer von 5 Stunden (VTImpb) bzw. 20 Stunden (VTImpd) führt zu einer zunehmenden Spreitung von V_2O_5 auf TiO_2. Das imprägnierte Katalysatorsystem weist im Vergleich zu den beiden oben beschriebenen Probensystemen geringere Mengen an V_2O_5 auf. Gemäß den Ramandaten führt diese Herstellungsmethode zu den höchsten Dispersionen. Die thermische Behandlung führt zur Spreitung von Vanadiumpentoxid auf Anatas unter Bildung von amorphen VO_x-Oberflächenspezies (siehe unten). Interessant hierzu ist anzumerken, daß bei den Proben mit geringen detektierbaren Mengen an V_2O_5, die V-Spezies bei 1035 cm^{-1} in den Ramanspektren der wasserfreien Katalysatoren dominierte (Verhältnis der integralen Flächen der Banden 1035 cm^{-1}/997 cm^{-1}, vgl. Abbildung 7–3).

Der Prozeß der Spreitung von V_2O_5 auf der Trägeroberfläche ist auf die Wechselwirkung zwischen den Komponenten des binären VT-Systems und ihrem Bestreben, die freie Oberflächenenergie zu minimieren, zurückzuführen. Der Effekt von Wasserdampf während der Kalzinierung wurde bereits beschrieben (vgl. Kap. 4.2). Anhand der zeitlichen Entwicklung der charakteristischen Vanadylschwingung von V_2O_5 bei 997 cm^{-1} konnte gefolgert werden, daß der Gehalt an Wasserdampf in der Atmosphäre die Migration von V_2O_5 auf der Anatasoberfläche beeinflußte [59,79]. Im trockenen Gasstrom war für die Spreitung eine höhere Kalziniertemperatur notwendig. Die Reaktion von V_2O_5 mit Wasserdampf kann zur

Bildung von flüchtigen Oxyhydroxid-Spezies wie $V_2O_3(OH)_4$ oder $VO(OH)_3$ führen. Diese Moleküle können mit der Oberfläche des Trägeroxids reagieren und eine VO_x-Spezies bilden, wodurch die Abnahme der Bande bei 997 cm^{-1} für V_2O_5 zu erklären ist [59].

Während der Oxidationsreaktion von o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd werden große Wassermengen produziert. Raman-spektroskopische Untersuchungen an gebrauchten Katalysatoren bestätigten die vollständige Zerstörung der V_2O_5-Kristallite während der Oxidation von o-Xylol an Katalysatoren, die eine geschätzte Monoschichtbelegung von Vanadiumspezies aufwiesen [162]. Die Temperaturen während der reaktionsinduzierten Spreitung lagen niedriger als die für die Kalzinierung verwendeten 450 °C [64]. Dies konnte auch anhand der Methanol-Oxidation verifiziert werden [163]. Während der Abnahme an kristallinem V_2O_5 und der gleichzeitigen Bildung der amorphen VO_x-Spezies zeigten die Katalysatoren eine Formierungsphase. Die Aktivität bzgl. der o-Xylol-Oxidation nahm hierbei zu (vgl. Kap. 10.3).

Aus den oben gezeigten Abbildungen können zusätzliche Information entnommen werden. Zum einen ist für Ramanverschiebungen im Bereich von 800 und 1000 cm^{-1} erhöhte Untergrundintensität detektierbar, und zum anderen zeigt sich bei der Bande für die V=O-Schwingung (997 cm^{-1}) eine Verbreiterung zu höheren Frequenzen (vgl. u.a. Abbildung 7–1, VTImpb, Spektrum c, fünffach vergrößerter Ausschnitt).

Da die V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren wie oben beschrieben in einem Bereich Intensitäten zeigen (> 800 cm^{-1}), die von dem Trägeroxid nicht gestört werden, und da sich in wasserfreier Umgebung zusätzliche Informationen bezüglich der Vanadiumspezies ergeben, wurden die VT-Proben dehydratisiert. Die Vorbehandlung hierfür war 30 Minuten bei 400 °C unter einem Strom von trockenem Sauerstoff und einer nachfolgenden Abkühlung des Materials auf 100 °C unter sonst gleichen Bedingungen. Bei dieser Probenvorbehandlung desorbiert das auf der Oberfläche adsorbierte Wasser, wobei die Oberflächenvanadiumspezies ihre Oxidationszahl +5 beibehalten [164].

Die Abbildung 7–3 zeigt die basislinienkorrigierten Ramanspektren für die dehydratisierten Katalysatoren VTImpb, VTSusb, VTWM0,5hb und VTWM20hb (Spektren a-d).

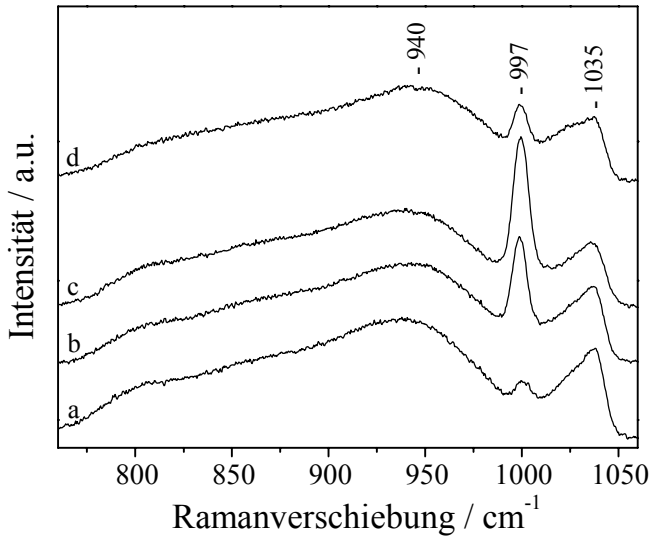


Abbildung 7–3: ***Ramanspektren von dehydratisierten V_2O_5/TiO_2-Proben (basislinienkorrigiert), a) VTImpb b) VTSusb c) VTWM0,5hb und d) VTWM20hb***

Die an Luft gemessenen Proben zeigen zwischen 800 cm^{-1} und etwa 1000 cm^{-1} erhöhte Ramanintensitäten. Diese können auf Schwingungen im Polyvanadat zurückgeführt werden [165]. Eine Zuordnung dieser Spezies ist jedoch nach Vuurman *et al.* [166] für die hydratisierte Trägeroberfläche sehr kompliziert, da im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} sowohl tetraedrische und oktaedrische als auch polymere und monomere Vanadiumoxidspezies zu finden sind. Die molekularen Strukturen hängen im wesentlichen von der Oberflächenbelegung, vom Hydratationsgrad und von der Art des eingesetzten oxidischen Trägers ab.

Durch die Desorption von Wasser entsteht ein neues Signal mit einem Maximum bei 1035 cm^{-1}, das zu niedriger Frequenz verbreitert ist. Im Bereich kleinerer Energie läßt sich zwischen 800 und 1000 cm^{-1} ein äußerst breites auf mehreren Banden basierendes Ramansignal mit einem Maximum bei ca. 940 cm^{-1} erkennen. Zu berücksichtigen ist noch der zusätzliche Beitrag des ersten Obertons für Anatas bei 794 cm^{-1}. Eine Subtraktion des auf das TiO_2-Substrat entfallenden Anteils ändert jedoch die Spektren in Abbildung 7–3 nur unwesentlich (vgl. auch Abbildung 8–2, Spektrum a). Die Vanadylbande für V_2O_5 wird durch die wasserfreie Umgebung nicht beeinflußt. Die Koordinationssphäre des kristallinen Vanadiumoxid ist unabhängig von der Menge adsorbierten Wassers.

Die Ramanbande bei 997 cm^{-1} für V_2O_5 für die an Luft untersuchten Katalysatoren war zu größeren Frequenzen verbreitert (vgl. Abbildung 7–1). Dies könnte ein Hinweis auf eine amorphe VO_x-Spezies sein. Decavanadate zeigen in diesem Bereich charakteristische Schwingungen. $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18\ H_2O$ hat eine intensive Bande bei ca. 1000 cm^{-1} [88], was ein Indiz für ähnliche molekulare Strukturen sein kann. Darüber hinaus konnten je nach Art des Gegenkations im kristallinen Decavanadat unterschiedliche Bindungslängen für die kurzen endständigen VO-Gruppen und somit Abweichungen in Bandenlage im Ramanspektrum für diese sehr intensive Mode nachgewiesen werden [167]. Durch Anlagerung von Wassermolekülen an solche decavanadatverwandten Strukturen resultiert eine Verbreiterung und Abschwächung der Ramanintensität. Diese wenig intensiven Banden bei 980-990 cm^{-1} [168] bzw. 990-1000 cm^{-1} [88] für die durch Wasser abgesättigten Vanadiumspezies werden von kristallinem V_2O_5 überlagert [169]. Während der Desorption von Wasser kann sich die Koordinationssphäre für das zentrale Vanadiumatom verändern, und es resultiert eine Zunahme der VO-Bindungsstärke. Eine tetraedrische Monooxospezies mit einer intensiven Bande bei etwa 1035 cm^{-1} wird hierbei generiert [170,171]. Die in wasserfreier Atmosphäre gebildeten V-Spezies sind über Sauerstoffatome an die Titanzentren gebunden. Durch die Luftfeuchtigkeit werden mehrere Schichten an Wassermolekülen (> 20 Monolagen [148]) auf der Trägeroberfläche adsorbiert und die über Sauerstoff verbrückten Einheiten hydrolysiert. In wässerigen Vanadatlösungen bilden sich abhängig vom pH-Wert unterschiedliche Vanadataggregate. Die Ansäuerung des im basischen Mediums vorliegenden Orthovanadatanions (VO_4^{3-}) führt zu einer komplizierten hydrolytischen bzw. Polymerisierungs-Reaktion bei der Pyrovanadat- ($V_2O_7^{4-}$), Metavanadat- (VO_3^-) und Decavanadat-Ionen ($V_{10}O_{28}^{6-}$) als höchstkondensierte Spezies gebildet werden.

Die molekularen Strukturen der synthetisierten Katalysatoren hängen neben der V-Belegung auch von den Eigenschaften des Trägeroxids ab. Der isoelektrische Punkt von Anatas liegt zwischen pH 6,0 und 6,4 [88]. Der isoelektrische Punkt ist allerdings auch eine Funktion der Vanadiumbeladung [172]. Bei einer 25 %- bzw. 100%-igen Monolagenbelegung von TiO_2 mit V_2O_5 konnten Werte von 4,0 bzw. 3,4 bestimmt werden. Gemäß des Phasendiagramms für Vanadiumoxid in wässeriger Lösung würde aus der Chemie für V^{5+}-Oxide eine Tendenz zur Bildung von 6-fach koordinierten polymeren Spezies im sauren Medium folgen.

Aus Ramanexperimenten an hydratisierten V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren konnte die Abwesenheit von Ortho- bzw. Pyrovanadaten, die nur in wässeriger basischer Lösung vorliegen, bestätigt

werden. Für auf TiO_2-getragenes Vanadiumoxid konnten Meta- und Decavanadate nachgewiesen werden [88], wobei letztere bei höherem Vanadiumgehalt dominierten.

In wässeriger Lösung ergeben sich für Metavanadat $[(VO_3)_n]^{n-}$ mit 4-fach koordiniertem Vanadium Ramanbanden bei 945 cm^{-1} (V=O), 840 cm^{-1} (V—O—V) und bei den 6-fach koordinierten Decameren (u.a. protonierte Spezies) für $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ bzw. $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ Linien bei 1005, 980 (V=O), 850 cm^{-1} (V—O—V) bzw. 990, 960 (V=O), 840 cm^{-1} (V—O—V) [165]. Die von Gil-Llambias *et al.* [172] bestimmten und oben angegebenen isoelektrischen Punkte für TiO_2-getragenes V_2O_5 sind eine Funktion der Vanadiumbelegung. Nach Griffith und Lesniak [173] haben gelöste Vanadate folgende Ramanbanden > 800 cm^{-1} gemäß diesen Daten: 994, 970, 960(w), 920(w), 800 cm^{-1} (pH=4,0) und 1001, 970, 925(w), 800 cm^{-1} (pH=3,3). Zusammenfassend ist zu sagen, daß aus den Ramandaten für gelöste bzw. mikrokristalline Decavanadate folgt, daß die höchstfrequente Bande der VO-Gruppe die größte Intensität zeigt und in einem Bereich von 990 und 1005 cm^{-1} liegt [173].

Durch die Dehydratisierung während des Erhitzens des VT-Katalysators wird die molekulare Struktur nicht mehr vom isoelektrischen Punkt bestimmt, weil der Einfluß der wässerigen Umgebung eliminiert ist. Aufgrund ^{51}V-NMR Messungen von hydratisierten Katalysatoren konnten sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Strukturen, beide in gestörter Symmetrie, nachgewiesen werden. Weiterhin wurde dargelegt, daß sich mit steigender Bedeckung zunehmend Polymerisierung und Bildung von sechsfach koordinierten Vanadiumoxidspezies detektieren ließ. Nach Entfernung der Hydratschicht konnten zwei unterschiedliche Oberflächenspezies dokumentiert werden. Eine wies eine stark gestörte tetraedrische Symmetrie auf und die zweite lediglich eine moderat gestörte [174].

Die Zuordnung der Struktur im wasserfreien Medium wird durch die Vergleichbarkeit von Lage und Breite des Signals der Halogenidoxide VOX_3 (tetraedrischer Bau, X = F, Cl, Br) gestützt [175,176]. Die stark verzerrte tetraedrisch koordinierte Spezies besitzt eine kurze apikale Vanadylbindung und drei direkt an Titan über Sauerstoff verbrückte Bindungen. Das reversibel [177] gebildete Monooxo-Monomer hat folglich eine O_3—V=O-Struktur und somit eine C_{3v}-Symmetrie. Das Vorhandensein von nur einer terminalen V=O-Bindung konnte mit $^{18}O_2$-Isotopenaustauschexperimenten verifiziert werden [178]. Die Wechselwirkung mit Wasser führt zu einer charakteristischen Verschiebung und Verbreiterung der Bande auf 990 und 1000 cm^{-1}. Aus der Adsorption erfolgte eine Erhöhung der Koordinationssphäre und eine Abschwächung der Vanadylbindung [165]. Dies kann wie oben beschrieben und gemäß der Chemie für Vanadate im wässerigen Medium bei verschiedenen pH-Werten durch die

Bildung von Decavanadaten erklärt werden. Im Vergleich zu obigem Strukturvorschlag mit C_{3v}-Symmetrie ziehen Went *et al.* [179] eine C_{4v}-Symmetrie der isolierten Vanadylspezies mit vier V—O—Ti-Bindungen in Betracht (O_4—V=O). Sie erhielten ebenfalls eine bei ~1035 cm^{-1} liegende und zu kleineren Frequenzen verbreiterte Bande. Aus dem Ramansignal fitteten sie zwei Banden. Die Linie für die höherenergetische Vibration wurde einer isolierten Vanadylspezies zugeordnet, die, falls sie weitere isolierte Spezies in engerer Nachbarschaft aufwies, zu kleineren Energien verschoben wurde.

Das bei 940 cm^{-1} auftretende Signal wird von mehreren Autoren beschrieben [165,179,180] und kann den Schwingungen in Polyvanadaten zugeordnet werden [181]. Genaue Zuordnungen der Lage von Schwingungen zu bestimmten polymeren Vanadiumoxidspezies sind kompliziert. Im Bereich von 800 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} können, wie schon für einige Poly- und Oligovanadate beschrieben, mehrere Vibrationen auftreten. Went *et al.* [179] fitteten in diesem Bereich die Ramanspektren für das binäre V_2O_5/TiO_2-System mit Vanadiumoxid in verschiedenen Konzentrationen und erhielten drei Banden, die sie gemäß Tabelle 7–2 einer nichtkristallinen polymeren Vanadatspezies zuordneten.

Tabelle 7–2: Schwingungen von Polyvanadatspezies > 800 cm^{-1} für das V_2O_5/TiO_2-System mit variierendem V-Gehalt

810 cm^{-1}-850 cm^{-1}	915 cm^{-1}-955 cm^{-1}	960 cm^{-1}
ν(V—O—V)	ν(V=O)	ν(V=O)
Streckschwingung der Polyvanadatspezies	symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung terminaler VO_2	Vanadylgruppen innerhalb des Polyvanadats

Es ließ sich aus den Untersuchungen und gemäß Tabelle 7–2 der Schluß ziehen, daß mit zunehmendem Vanadiumgehalt mehr polymere Strukturen gebildet werden, und die terminalen Dioxo-Vanadylgruppierungen gegen V—O—V-Einheiten substituiert werden. Die Schwingungssfrequenz der V=O-Gruppe innerhalb der Vanadateinheit wird vom Vanadiumgehalt nicht beeinflußt, die der terminalen erhöht sich allerdings mit steigendem Vernetzungsgrad und wird analog zu den Polyvanadatanionen in wässeriger Lösung von ~900 cm^{-1} nach ~1000 cm^{-1} verschoben. Die 2-dimensionalen Oberflächenvanadate wechselwirken nur geringfügig mit adsorbiertem Wasser [165,178,182], so daß die Vibrationen der terminalen Dioxo-Vanadylgruppen [166] dadurch kaum beeinträchtigt werden. Durch die Zunahme der Koordinationszahl (KZ) für Vanadium von 4 auf 6 erfolgt jedoch eine Verschiebung zu größeren Energien [179].

Aus der Ramanspektroskopie an den VT-Katalysatoren resultierten mehrere Oberflächenspezies für TiO_2-getragenes V_2O_5, die durch die Präsenz von Wassermolekülen beeinflußt werden können (vgl. Abbildung 7–1 bis 7-3). Neben kristallinem Vanadiumpentoxid (997 cm^{-1}) konnten amorphe Vanadiumspezies beobachtet werden. Zum einen resultierte unter trockenen Bedingungen eine isolierte monomere VO_4-Spezies (1035 cm^{-1}) (Abbildung 7–3), deren Koordinationssphäre durch Absättigung mit Wasser erhöht wird und einen solvatisierten Vanadiumoxid-Cluster (z.B.: Decavanadat) auf der Oberfläche bildet (990-1005 cm^{-1}). Zum anderen ist eine von der Hydratschicht geringfügig beeinflußbare polymere und 2-dimensionale $(VO_x)_n$-Oberflächenspezies, wahrscheinlich tetraedrischer und oktaedrischer Natur, mit hoher Dispersion detektierbar. Die Sulfateinheiten an der Trägeroberfläche beeinflussen die Bildung der Vanadiumspezies nicht. Nach Choo *et al.* [183] wird lediglich die für die Belegung mit Vanadiumoxid verfügbare Oberfläche reduziert.

Die Raman-spektroskopischen Betrachtungen zeigten, daß unabhängig von der eingeschlagenen Präparationsroute (Suspension, Imprägnation oder Mechanochemie) die gleichen Vanadiumoxidspezies auf der Oberfläche des TiO_2 vorliegen. Während der Kalzinierung bilden sich die thermodyamisch favorisierten Oberflächenspezies [184].

7.3 DR-UV-VIS

Die DR-UV-VIS Spektroskopie kann als Meßmethode eingesetzt werden, um die Koordinationssphäre von verschiedenen Vanadium(V)-oxiden zu bestimmen.

Vanadium in der Oxidationsstufe +5 hat die Elektronenkonfiguration 3 d^0. Folglich sind nur intensive Charge-Transfer (CT) Übergänge von O^{2-} zu V^{5+} zu beobachten. Da die Lage dieser O→V Übergänge von der Umgebung der Vanadiumatome abhängt, lassen sich Aussagen über die Koordinationssphäre für die dispergierte Oberflächenoxid-Phase machen.

V_2O_5 hat wie beschrieben eine 5+1 Koordination. Der Wendepunkt für die Absorptionskante liegt bei 550 nm. Durch eine Abnahme der Koordinationszahl (KZ) folgt eine Blauverschiebung für den CT-Übergang. Hanke *et al.* [185] führten diesen Beweis an, indem sie die CT-Banden verschiedener Oxidverbindungen für Vanadium in der Oxidationsstufe +5 untersuchten und mit Zunahme der Koordinationssphäre für Vanadium eine Verschiebung in den niederenergetischen Bereich beobachten konnten. Vanadylphosphate (vgl. Kap. 8.3) mit

einer Koordinationszahl von 5 weisen einen Wert von etwa 480 nm (Wendepunkt) und Ammoniummetavanadat (V mit der KZ 4) von etwa 405 nm auf (gemessen, ohne Abbildung).

Die UV-VIS diffusen Reflexionsspektren der kalzinierten VT-Katalysatoren weisen Beiträge aufgrund unterschiedlicher Oberflächenvanadatspezies auf (vgl. Abbildung 7–4). Diese werden teilweise vom elektronischen Übergang des Anatas bei 383 nm überlagert.

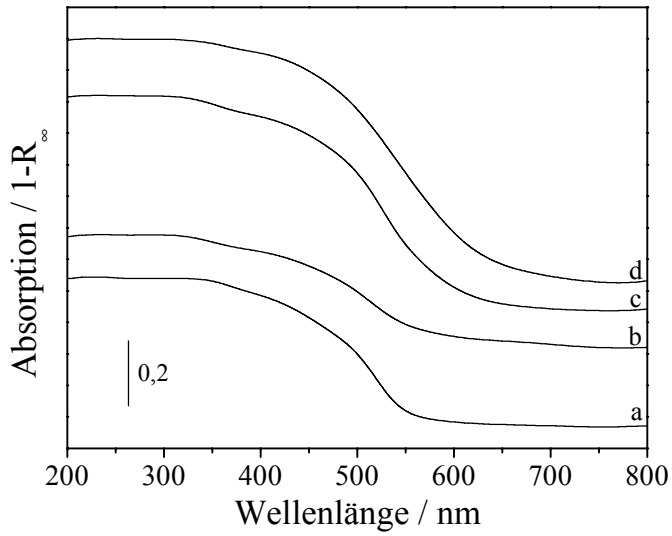


Abbildung 7–4: ***DR-UV-VIS Spektren von kalzinierten VT-Katalysatoren, a) VTWM0,5hb b) VTWM20hb c) VTSusb und d) VTImpb***

Für die tribochemisch behandelten Proben konnte eine Abnahme für die Lage der Absorptionskante (Wendepunkte über die 1. Ableitung bestimmt) beobachtet werden. Für die Katalysatoren VTWM0,5ha bzw. VTWM20ha ergaben sich Werte für 531 nm bzw. 523 nm (ohne Abbildung). Diese Verschiebung der Kantenlage kann, induziert durch die Zerkleinerung der V_2O_5-Kristallite während des Mahlprozesses, mit dem Quanten-größeneffekt erklärt werden [186]. Außerdem wird die Absorption im Vergleich zum kristallinen V_2O_5 diffuser, was sich auch bei den kalzinierten V_2O_5/TiO_2-Systemen für die unterschiedlichen Präparationsrouten in Abbildung 7–4 fortführt und erkennen läßt. Durch die thermische Behandlung erfolgt eine zusätzliche Verschiebung in den kürzerwelligen Bereich. Für VTWM0,5hb und VTWM20hb (Spektren a und b) resultieren Absorptionskanten bei 519 und 513 nm. Zusätzliche Unterschiede aus dem Kurvenverlauf ergeben für die hoch-gemahlene Probe in dem Bereich zwischen 350 und 550 nm wie oben angesprochen einen kontinuierlichen Verlauf für die Absorption, die auch im Bereich zwischen 600 und 800 nm

erhöht ist. Diese Beiträge können auch bei den aus Suspension (c) und durch Imprägnierung (d) hergestellten Katalysatoren beobachtet werden. Die zusätzliche Stufe bei etwa 360 nm (Wendepunkt) ist auf die Absorption des UV-Lichts durch das Trägeroxid zurückzuführen.

Ein Nachweis von tetraedrisch koordinierten Oberflächenspezies mit Absorptionen zwischen 270 bzw. 345 nm ist für Trägermaterialien wie SiO_2 [185] oder Al_2O_3 [182] möglich, TiO_2 absorbiert jedoch in diesem Bereich das ultraviolette Licht und zeigt Überlagerung. Eine Aussage und Zuordnung dieser Oberflächenverbindungen ist daher mit der DR-UV-VIS Spektroskopie nicht möglich. Die Anwesenheit von tetraedrisch koordinierten V-Oxidspezies für V_2O_5/TiO_2 konnte allerdings mit Hilfe der ^{51}V-NMR erbracht werden [187].

CT-Banden bei ca. 400 nm deuten auf die Existenz von fünffach koordinierten Vanadiumatomen hin [188] und konnten auch schon für tribochemisch induzierte V_2O_5/TiO_2-Proben verifiziert werden [44]. Dabei kann es sich um eine zweidimensionale Vanadiumoxidspezies handeln, die analog zu Vanadiumpentoxid aufgebaut ist. Vanadiumpentoxid hat eine schichtartige Struktur, die auch als quadratisch pyramidale Einheiten mit einem zentralen Vanadiumatom und fünf Sauerstoffliganden beschrieben werden kann, die über lange V—O-Bindungen (2,81 Å) zu den benachbarten Lagen verknüpft sind. Eine Erhöhung des V—O-Bindungsabstands würde zu einer Erniedrigung der Koordinationssphäre für Vanadium führen und hätte dementsprechend eine Verschiebung der Absorption in den kürzerwelligen Frequenzbereich zur Folge. Die kontinuierliche Entwicklung der Absorption der VT-Proben im Vergleich zu einer physikalischen Mischung von V_2O_5 und TiO_2 läßt einen Anteil an Vanadiumspezies erkennen, die eine Abnahme der Koordination im Vergleich zu V_2O_5 aufweist.

Ein weiterer Unterschied zu dem CT-Übergang für kristallines Vanadiumpentoxid stellen zusätzliche Absorptionen im längerwelligen Bereich dar. Dieser Effekt ist bei der imprägnierten Probe VTImpb (d) am stärksten ausgeprägt. Beginnend ab etwa 750 nm zeigt der Verlauf des DR-UV-VIS Spektrums eine flache stetige Entwicklung. Oktaedrische VO^{2+}-Ionen mit Vanadium in der Oxidationsstufe +4 konnten durch ESR-Messungen am System V_2O_5/TiO_2 nachgewiesen werden [189]. V^{4+}-Ionen haben die Elektronenkonfiguration 3 d^1 und zeigen d-d Übergänge, die generell schwächer als CT-Übergänge sind [190]. Sie weisen verschiedene Übergänge zwischen 750 und 600 nm auf [79,96,190]. Aus ESR-Untersuchungen leiteten Bosch [189] und Centi *et al.* [191] ab, daß Vanadium in der Oxidationsstufe +4 auf der Oberfläche von Anatas stabilisiert werden kann und selbst bei Temperaturen von 500 °C nicht zu V^{5+} reoxidiert wird.

Der Absorption für V_2O_5 mit einer Koordinationssphäre von 5+1 und einer Kante bei etwa 550 nm (Wendepunkt) ist ein zusätzlicher CT-Übergang vorgelagert. Zwar haben wie beschrieben die Vanadiumatome in V_2O_5 oktaedrische Umgebung, dieser Polyeder besitzt allerdings nicht ideale, sondern eine verzerrte Symmetrie. Durch eine Verkürzung der längsten V—O-Bindung im V_2O_5 oder durch Bildung einer Struktur mit einer perfekteren oktaedrischen Geometrie (KZ=6) würde eine Rotverschiebung resultieren. Hausinger *et al.* [79,96] postulierten die Bildung von oktaedrischen Polyvanadaten (Decavanadate) auf TiO_2, was eine Erklärung für den im Vergleich zu V_2O_5 zu größeren Wellenlängen verschobenen zusätzlichen CT-Übergang sein kann. Oktaedrische VO_x-Spezies mit V^{5+}-Ionen konnten auch aus der Ramanspektroskopie abgeleitet werden (vgl. Kap. 7.2).

Die Effekte, die auf oktaedrische VO^{2+}-Ionen (V^{4+}) und auf 6-fach koordinierte Polyvanadate zurückzuführen sind, sind für die kurz gemahlene VT-Probe (a) sehr schwach ausgeprägt, können jedoch durch längere Mahldauer induziert werden (b). Intensiv sind die angesprochenen Übergänge bei den aus Suspension und durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren detektierbar (c und d in Abbildung 7–4).

Im Vergleich zu reinem V_2O_5 oder einer physikalischen Mischung aus V_2O_5/TiO_2 können mit der UV-VIS Spektroskopie zusätzliche Oberflächen VO_x-Spezies detektiert werden. Diese können nach der Probenpräparation durch den thermischen Einfluß entstehen. Die Tendenz zur Spreitung, das heißt die Migration von V_2O_5 auf Anatas, konnte auch schon aus Ramanspektroskopischen Untersuchungen abgeleitet werden.

7.4 FT-IR Spektroskopie

In diesem Kapitel werden Katalysatoren untersucht, die alle eine nach geometrischen Daten bestimmte Monolage von Vanadiumoxid aufweisen. Die auf dem Titandioxid geträgerte aktive Phase wird die Chemie der Oberfläche verändern. Diese Modifizierung kann mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie von adsorbierten Sondenmolekülen nachgeprüft werden. Aus diesem Grunde erfolgten die Experimente mit Kohlenmonoxid und/oder Stickstoffmonoxid als Adsorbat zur Untersuchung der getragenen Vanadiumoxid-Katalysatoren.

7.4.1 CO-Adsorption

Wie schon in den Kapiteln 5.5 und 6.4 beschrieben ist CO ein gutes Sondenmolekül, um Art und Stärke von sauren Zentren selektiv zu bestimmen. In der Literatur herrscht Einigkeit darüber, daß V^{5+}-Ionen aufgrund ihrer koordinativen Sättigung und des hohen kovalenten Charakters der V—O-Bindung selbst bei tiefen Temperaturen (-188 °C) keine stabilen Komplexe mit CO bilden. Komplexe mit reduzierten Vanadium-Ionen (d^1 und d^2) hingegen sind stabil, und die Carbonyle der Art V^{4+}←CO bzw. V^{3+}←CO sollen in dem Bereich von 2212-2180 cm^{-1} bzw. 2190-2178 cm^{-1} absorbieren [192,193,194,195,196,197].

Die kalzinierte und aus Suspension hergestellte Probe VTSusb wurde folgendermaßen für die CO-Adsorption bei -188 °C vorbehandelt, damit die Oberfläche frei von adsorbiertem Wasser und organischen Verunreinigungen vorlag: 30 Minuten bei 400 °C in strömender Sauerstoffatmosphäre und anschließende Evakuierung für 30 Minuten bei 200 °C.

Durch Adsorption von CO unterschiedlicher Menge resultieren aus Abbildung 7–5 A drei Maxima bei 2198, 2170 und 2142 cm^{-1} (Spektren b-d), wobei die letztere Bande auf physisorbiertes Kohlenmonoxid zurückzuführen ist.

Im Anschluß an dieses Adsorptionsexperiment wurde der Feststoff VTSusb reduziert. Die Bedingungen hierbei waren 30 Minuten bei 400 °C unter Wasserstoffffluß und nachfolgender Evakuierung für 30 Minuten bei 200 °C.

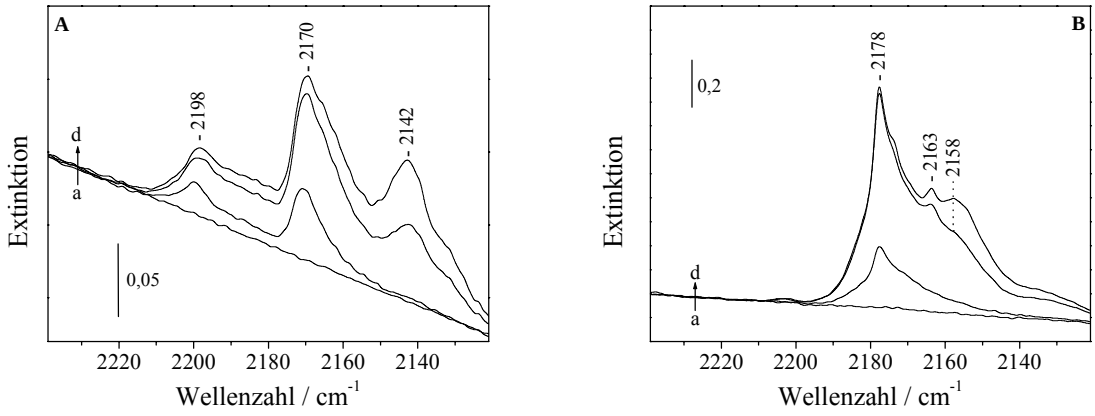


Abbildung 7–5: FTIR-Spektren der CO-Adsorption an VTSusb bei –188 °C, A) oxidierte Probe und B) reduzierte Probe a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO und d) 0,5 hPa CO

Nach Zugabe von 0,1 hPa CO bei -188 °C ergibt sich für den reduzierten Katalysator eine Bande mit einem Maximum bei 2178 cm^{-1} (Spektrum b). Bei weiterer Zudosierung entstehen neue Carbonylkomplexe, die bei 2163 und 2158 cm^{-1} (Abbildung 7–5 B, Spektren c-d) absorbieren.

Abbildung 7–5 A und B zeigen die CO-Adsorption an einer oxidierten/reduzierten VT-Probe (VTSusb). Analoge Untersuchungen an Katalysatoren, die durch Imprägnierung (vgl. Abbildung 7–7 A) bzw. die nach der Mechanochemie präpariert wurden, weisen keinen Unterschied sowohl hinsichtlich der Bandenlage für adsorbiertes CO als auch bezüglich des Verhältnisses zwischen Lewis- und Brønsted-aziden Zentren auf. Die in dieser Arbeit gewählten Präparationsrouten scheinen demzufolge keinen Einfluß auf die Chemie der Oberfläche zu nehmen.

Wie noch aus Kapitel 7.4.2 hervorgehen wird kann mit Hilfe der NO-Adsorption das Vorliegen von reduzierten Vanadium-Kationen an der Oberfläche für oxidiertes VTSusb nicht bestätigt werden, so daß deren Konzentration sehr gering und unterhalb des Detektionslimits sein wird. Aus diesem Grunde kann aus der Untersuchung der CO-Adsorption für die oxidierte Probe gefolgert werden, daß die beobachtbaren LAS im wesentlichen auf die Ti^{4+}-Kationen des Trägeroxids zurückzuführen sind. V^{5+} bildet bei flüssiger Stickstoff-temperatur keine stabilen Komplexe mit Kohlenmonoxid.

Außer dem in Abbildung 7–5 A gezeigten CO-Bereich sind weitere Informationen erhältlich (alles ohne Abbildung). Das oxidierte V_2O_5/TiO_2-System zeigt ein breites Signal mit einem Maximum bei etwa 2041 cm^{-1}. Diese Bande liegt im Bereich für den ersten Oberton der V=O-Streckschwingung [190,198,199]. Mit Hilfe der XP-Spektroskopie konnte keine Schwefelspezies an der Oberfläche detektiert werden [38]. Das IR-Spektrum zeigt jedoch ein zu größeren Frequenzen verbreitertes Signal für Sulfat mit einem Maximum bei 1367 cm^{-1} (im Vergleich zu TiO_2 starker Rückgang der Absorptionsintensität). Im OH-Schwingungsbereich resultiert eine breite und nicht aufgelöste Bande (maximale Absorption zwischen 3660 und 3635 cm^{-1}), die durch Anlagerung von Sondenmolekülen um etwa 190 cm^{-1} verschoben wird. Im Unterschied zum OH-Bereich des verwendeten Anatas fehlt der Ausläufer zu niedrigeren Frequenzen, was durch die partielle Zerstörung von Sulfat während der Kalzinierung bei Anwesenheit von Vanadium begründet sein kann (vgl. Kap. 5.5). Ungetragenes V_2O_5 zeigt nach Busca *et al.* [195] bei 3645 cm^{-1} eine Bande für die ν(OH)-Streckschwingung von Oberflächen VOH-Gruppen.

Die Komplexe zwischen den Lewis-aziden Zentren und CO führen zu einem Absorptionsmaximum bei 2198 cm^{-1} (Abbildung 7–5 A). Der Verlauf dieser Bande weist jedoch eine Verbreiterung zur höher energetischen Seite auf, und zu kleineren Frequenzen kehrt sie nicht wieder zur Basislinie zurück (u.a. Spektrum b). Die Bande bei 2170 cm^{-1} ist auf -OH←CO Komplexe von Brønsted-aziden Zentren zurückzuführen. Im Vergleich zu den Spektren des unpromotierten Trägers in Abbildung 5–3 ist die Intensität für die LAS geringer, und das Verhältnis LAS/BAS hat sich zugunsten der Brønsted-Zentren umgekehrt. Die Evakuierung des TiO_2 fand zwar bei 400 °C an Stelle von 200 °C statt, ein Vergleich ist allerdings möglich, da das Trägeroxid nur solange vorbehandelt wurde, bis kein Wasser mehr nachgewiesen werden konnte.

Während der Herstellung findet die Wechselwirkung der Vanadiumvorstufe über die OH-Gruppen des Anatas statt. Im wässerigen Medium bzw. bei Raumtemperatur an Luft sind die LAS durch Wasser oder Hydroxylgruppen abgesättigt und werden nach Kalzinierung von Vanadiumoxid als Aktivkomponente bedeckt, was zur Erniedrigung der detektierbaren cus Ti^{4+}-Kationen führt. Besonders die freien Zentren, die von den Sulfatgruppierungen induktiv verstärkt werden, sind stärker vorhanden. Die ungestörten β-Zentren werden in erster Linie durch die V-Oxidphase blockiert. Im Vergleich zum Titandioxid ist die Verschiebung durch das Sulfat für CO um 3 cm^{-1} größer (2198 cm^{-1}). Diese geringfügig höhere Frequenz kann nach Kantcheva *et al.* [200] durch den Einfluß von Vanadiumoxid auf den elektronischen Zustand des Trägeroxids zurückgeführt werden. Dieselben Autoren konnten eine vollständige Blockierung von α-Zentren beobachten. Für das nicht geträgerte TiO_2 konnten diese stark aziden Kationen nachgewiesen werden, da die Spektren b-g von Abbildung 5–3 eine Verbreiterung bis 2220 cm^{-1} aufweisen. Für die getragenen Vanadiumoxid-Katalysatoren hingegen ist diese Beobachtung nicht so stark ausgeprägt, was für eine Abdeckung sprechen könnte. Allgemein haben die Spektren b-d von Abbildung 7–5 A jedoch in diesem Frequenzbereich geringere Intensität. Darüber hinaus würde jedoch auch eine teilweise Zerstörung der Sulfatspezies während der Kalzinierung zu einer Reduzierung der stark aziden Zentren führen.

Wie oben schon beschrieben fehlen im OH-Bereich die Hydroxylgruppen, die im TiO_2 durch benachbarte Sulfatgruppen induktiv verstärkt wurden. Dies ist wahrscheinlich auf die durch Vanadiumoxid induzierte partielle Abnahme zurückzuführen. Während der Synthese kommt es zu einer Adsorption von den Hydroxylgruppen der Aktivkomponente auf den OH-Gruppen des Trägeroxids, die eine Änderung im OH-Bereich erklären können. Die Streckmode von

V—OH-Oberflächen-Hydroxylgruppen befinden sich bei etwa 3660 cm^{-1} [199,200], was eine sichere Zuordnung erschwert, weil das eingesetzte Titandioxid selbst in diesem Bereich absorbiert. Da sich die Frequenzverschiebung bei Bildung von CO-Komplexen von ca. 190 cm^{-1} im Bereich der von TiO_2 (180 cm^{-1}) befindet, der Gehalt an Sulfat jedoch stark reduziert wurde, müßte eine Vielzahl von V—OH-Gruppen mittlerer Säurestärke gebildet worden sein. Eine zweifelsfreie Zuordnung der BAS mit einem CO-Komplex bei 2170 cm^{-1} zu Ti—OH oder V—OH ist anhand der Daten allerdings nicht möglich.

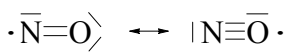
Die Spektren für die CO-Adsorption an H_2-reduziertem VTSusb sind in Abbildung 7–5 B aufgeführt. Anteile von chemisorbiertem Kohlenmonoxid mit cus Ti^{4+}- und V^{red}-Lewis-Zentren führen zu einer Bande bei 2178 cm^{-1}. Durch die Reduktion wurden die Sulfatgruppen nachweisbar zerstört, weshalb keine induktiven Effekte mehr zu erwarten sind. Daraus ergab sich eine Abschwächung der Säurestärke für die β-Zentren mit Ti^{4+}←CO Komplexen, die bei 2180 cm^{-1} absorbieren (vgl. Kap. 5.5). Die Zuordnung der reduzierten Vanadium-Ionen erfolgt durch die CO/NO Coadsorption in Kapitel 7.4.3.

Darüber hinaus können Brønsted-Zentren durch H-verbrückte CO-Moleküle detektiert werden. Aus den Spektren c und d folgt eine Bande bei 2158 cm^{-1}, die jedoch nicht eindeutig zu VOH- bzw. TiOH-Gruppen zugewiesen werden kann (bzgl. 2163 cm^{-1} siehe Kapitel 7.4.3). Im OH-Bereich konnte vor CO-Zugabe durch die Vorbehandlung mit H_2 eine Verschlechterung der Auflösung und daraus resultierend eine verbreiterte Bande mit einem Maximum bei ~3680 cm^{-1} detektiert werden. Die Verschiebung der OH-Schwingung könnte neben der Zerstörung der Sulfatstruktur durch die Reduzierung der Vanadiumspezies mit der Abnahme der Oxidationsstufe für die Vanadium-Ionen erklärt werden.

Zusätzlich sind in Abbildung 7–5 B stark azide α-Ti^{4+}-Zentren zu beobachten. Die Intensität der Bande bei 2205 cm^{-1} ist allerdings sehr gering. Wie schon beschrieben wurde, könnten diese cus Plätze von dem zugegebenen Vanadiumoxid abgedeckt werden.

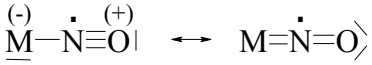
7.4.2 NO-Adsorption

Kohlenmonoxid als schwach basisches Sondenmolekül ist zur Differenzierung von Ti^{4+}- und V^{red} Lewis-aziden Zentren nur bedingt geeignet, da sich die CO-Schwingungsfrequenzen beider Zentren überlagern. Stickstoffmonoxid ist eine stark endotherme Verbindung, die allerdings bei Raumtemperatur metastabil ist. NO hat eine ungerade Anzahl an Elektronen („odd-Molekül“) und ist somit sehr reaktiv. Aus den mesomeren Grenzstrukturen



ergibt sich eine Bindungsordnung von 2,5. Als Sondenmolekül kann es gezielt zur Untersuchung von reduzierten Vanadiumspezies eingesetzt werden. Die Schwingungsfrequenz in der Gasphase beträgt 1876 cm^{-1} [201]. Als Radikal tendiert NO dazu Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen. Dabei entstehende Nitrosyl-Kationen bzw. Nitroxyl-Anionen zeigen höher-/niedrigerfrequente Schwingungen.

Das NO-Molekül hat ein Elektronenpaar in einem schwach antibindenden 5σ*-Orbital und ein ungepaartes Elektron in einem nicht bindenden Orbital. Aus diesem Grunde hat es die Tendenz, Elektronen abzugeben und als schwache Lewis Base zu fungieren. Analog zu Kohlenmonoxid führt ein partieller Ladungstransfer von dem 5σ*-Orbital zu einem Lewis-aziden Zentrum über das N-Atom zu einer Erhöhung der NO-Bindungsordnung [202]. Für die π-Rückbindungen hingegen ergibt sich ein entgegengesetzter Effekt. Die Nitrosyle verschiedener NO-Adsorbate führen daher formal zu $NO^{\delta+}$ bzw. $NO^{\delta-}$ [203]. Anhand der Elektronenstruktur der Metall-NO-Bindung



kann die Bindungsordnung für die N-O-Bindung zwischen 2 und 3 liegen. Die σ-Donor- und π-Akzeptor-Wechselwirkungen führen zu einer Veränderung der Absorptionsfrequenzen für adsorbiertes NO. Die Bandenlagen im IR-Spektrum können zwischen 1700 und 2000 cm^{-1} liegen. Mit NO als reaktives Molekül können weitere N_xO_y-Spezies auf der Oberfläche gebildet werden, die eine Zuordnung erschweren können [204].

Zur Untersuchung wurde der Katalysator VTImpb verwendet. Die Probe wurde 30 Minuten bei 400 °C unter strömendem Sauerstoff vorbehandelt und nachfolgend evakuiert. Die Adsorption von NO erfolgte bei Raumtemperatur. Die oxidierte Probe zeigte keine reduzierten Vanadium-Ionen auf der Oberfläche des Feststoffs (ohne Abbildung). Falls solche Zentren vorliegen, ist die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Des weiteren kann die Bildung von NO-Komplexen mit Ti^{4+}-Zentren vernachlässigt werden. An der Oberfläche von oxidiertem VTImpb liegen die Vanadiumzentren in der Oxidationsstufe +5 vor.

Um reduzierte V-Metallkationen zu detektieren, wurde die VT-Probe analog zu den vorhergehenden Bedingungen unter Wasserstoffffluß vorbehandelt.

Spektrum a von Abbildung 7–6 A zeigt die Basislinie für den reduzierten Katalysator vor der NO-Dosierung im IR-Bereich zwischen 1550 und 1950 cm^{-1}. Direkt nach Zugabe von 1 hPa NO (b) bzw. nach 5-minütiger Verweildauer (c) resultiert eine Bandenstruktur mit vier Maxima. Neben den Banden bei 1899, 1827, 1692 cm^{-1} ist die intensivste Bande bei 1766 und 1749 cm^{-1} verbreitert (b und c). NO-Adsorptionsmessungen an P-dotiertem V_2O_5/TiO_2 führen zu einer verbreiterten Bande mit einer niederfrequenten Schulter (vgl. Abbildung 8–9 B).

Im Anschluß wurde der Einfluß von Sauerstoff auf die NO-Adsorbate untersucht. Spektrum a von Abbildung 7–6 B ist hierbei die Ausgangsbedingung (13 hPa NO) für die O_2-Dosierung (b-d). Nach 30-minütiger Verweildauer der Reaktionsgase in der Zelle konnten neue Banden bei 1630, 1579, 1517, 1279 und 1230 cm^{-1} detektiert werden. Von den nach NO-Dosierung resultierenden Signale verbleiben lediglich die zwei anfangs stärksten Banden mit schwacher Intensität.

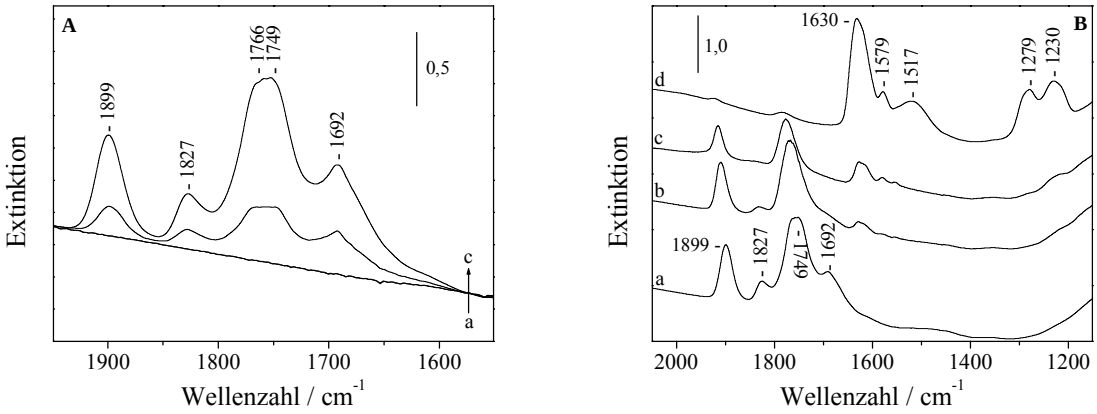


Abbildung 7–6: ***FTIR-Spektren der NO-Adsorption an reduziertem VTImpb bei +25 °C, A) NO-Adsorption und a) evakuiert b) direkt nach 1 hPa NO und c) nach 5 Minuten B) Einfluß von Sauerstoff a) 13 hPa NO b) 1 hPa O_2 c) direkt nach 10 hPa O_2 und d) nach 30 Minuten***

Analog zu Kohlenmonoxid bilden Vanadium-Ionen in der höchsten Oxidationsstufe +5 keine stabilen Komplexe mit NO [205,206,207]. Wahrscheinlich können nur solche NO-Komplexe gebildet werden, bei denen die Kationen d-Elektronen aufweisen und sich die erhöhte Stabilität durch den Beitrag von π-Rückbindungen erklären läßt [203]. An anderen Trägeroxiden (Al_2O_3, ZrO_2 oder SiO_2) konnten mehrere Autoren ähnliche Bandenlagen

beobachten [207,208,209], die Zuordnung der durch NO-Adsorption gefundenen Spezies ist jedoch nicht einheitlich. Die neuesten Untersuchungen stammen von Hadjiivanov *et al.* [205].

Die gebildeten Spezies nach Zugabe von 1 hPa NO (b, Abbildung 7–6 A) sind wahrscheinlich vom Typ $V^{n+}(NO)_2$ (mit n = 3 und 4). Die Dinitrosylspezies weisen sowohl eine symmetrische als auch eine antisymmetrische Streckschwingung auf. Die ν_s(NO)- bzw. ν_{as}(NO)-Moden für das $V^{4+}(NO)_2$-Dinitrosyl absorbieren bei 1899 cm^{-1} bzw. 1749-1766 cm^{-1}. Die $V^{3+}(NO)_2$-Spezies führen dementsprechend zu Banden bei 1827 cm^{-1} und 1692 cm^{-1}. Nach einer 5-minütigen Standzeit (c) nehmen die Intensitäten der Banden der V^{4+}-Dinitrosyl-komplexe stärker zu. Das Intensitätsverhältnis liegt stärker auf der Seite von V^{4+}. Die $V^{3+}(NO)_2$-Komplexe scheinen schneller gesättigt zu werden. Eine mögliche Oxidation von reduzierten Vanadium-Zentren durch das reaktive Sondenmolekül sollte in Betracht gezogen werden [209]. Für die $V^{4+}(NO)_2$-Spezies konnte eine Bande zwischen 1749 und 1766 cm^{-1} detektiert werden (b und c). Wahrscheinlich sind zwei unterschiedliche Spezies hierfür verantwortlich. Hadjiivanov *et al.* [205] konnten zeigen, daß der niederenergetische Anteil der Bande von der Vorbehandlungstemperatur stärker beeinflußt wird. Erst bei höheren Reduktionstemperaturen konnte er beobachtet werden.

Im Anschluß an die NO-Adsorptionsexperimente wurde die Stabilität der NO-Spezies von reduziertem VTImpb gegenüber Sauerstoff überprüft. Der Ausgangspunkt hierfür war das Spektrum a von Abbildung 7–6 B (nach Dosierung von 13 hPa NO). Zugabe von 1 hPa O_2 (b) resultierte in einer raschen Abnahme der Banden bei 1827 und 1699 cm^{-1} für die $V^{3+}(NO)_2$-Spezies. Die Banden für die V^{4+}-Dinitrosyle bei 1899 und 1749 cm^{-1} verlieren im Vergleich dazu nur langsam an Intensität. Sie werden zu höheren Energien verschoben. Selbst nach einer 30-minütigen Verweildauer von 10 hPa O_2 (d) können noch wenige $V^{4+}(NO)_2$-Komplexe nachgewiesen werden.

Durch Zugabe von Sauerstoff konnten Absorptionsbanden unterhalb 1700 cm^{-1} (1630, 1579, 1517, 1279 und 1230 cm^{-1}) beobachtet und somit neue N_xO_y-Oberflächenspezies detektiert werden. Diese können den Schwingungen für Nitro- bzw. Nitrato-Komplexen (NO_2^- und NO_3^-) zugeordnet werden [204,205].

Aus den Adsorptions-Experimenten mit NO bei Raumtemperatur konnten die reduzierten Vanadium-Kationen durch Bildung von V^{red}-Dinitrosylen unterschieden werden. V^{5+} bildet bei Raumtemperatur keine stabilen Komplexe mit NO, und nicht promotiertes TiO_2 zeigt nach unmittelbarer Zugabe von Stickstoffmonoxid keine nennenswerte Formierung von

Ti^{4+}-Nitrosylen. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit Literaturergebnissen [206,210]. Erst mit zunehmender Verweildauer von NO können sich Banden für N_xO_y-Adspezies entwickeln. Ti-Nitrosyle überlagern die Banden der Dinitrosyl-Komplexe mit den reduzierten V^{3+}- bzw. V^{4+}-Ionen nicht. Sie weisen nur sehr geringe Intensität und Banden bei höheren Energien auf [205,211,212]. Die NO-Adsorption an dem reduzierten V_2O_5/TiO_2-System ließ eine Differenzierung von V^{3+}- und V^{4+}-Kationen zu (Abbildung 7–6 A). Die Schwingungen für ν_s(NO) bzw. ν_{as}(NO) der Dinitrosyle für die $V^{4+}(NO)_2$-Komplexe bei 1899 cm^{-1} bzw. 1749-1766 cm^{-1} sind im Vergleich zum $V^{3+}(NO)_2$-Typ (1827 und 1699 cm^{-1}) bei größeren Frequenzen detektierbar. V^{3+}-Ionen haben geringere Ladung und höhere d-Elektronendichte, was zu einer verstärkten Rückbindung in das NO-Molekül und einer Abnahme der N-O-Bindungsordnung führt. Die $V^{3+}(NO)_2$-Komplexe sind gegenüber Sauerstoff nicht so stabil wie die Adsorbate der V^{4+}-Ionen.

7.4.3 CO/NO-Coadsorption

Im Anschluß an die unter Kapitel 7.4.2 durchgeführten Experimente wurde die gleiche Probe (VTImpb) nochmals 30 Minuten bei 400 °C mit Wasserstoff reduziert und 30 Minuten bei 400 °C evakuiert.

Zuerst wurde CO bei Tieftemperatur auf dem reduzierten VT-Katalysator adsorbiert. Das Spektrum a von Abbildung 7–7 A hat eine Bande weniger als das reduzierte VTSusb (vgl. hierzu Abbildung 7–5 B). Die Evakuierungsbedingungen waren hier drastischer, was zu einer vollständigen Dehydroxylierung und der Abwesenheit der Bande für den -OH←CO Komplex bei 2158 cm^{-1} führte (a). Die Reduktion ergab des weiteren die vollständige Zerstörung der Sulfatstruktur. Die β-Ti^{4+}-Zentren erfahren dadurch keine Zunahme der Säurestärke und die CO-Schwingungssfrequenz befindet sich bei 2179 cm^{-1}. Physisorbiertes Kohlenmonoxid absorbiert bei 2141 cm^{-1} (a bis c)

Im Anschluß daran wurde das CO/NO Coadsorptionsexperiment durch Zugabe von Stickstoffmonoxid durchgeführt. Die Spektren b und c zeigen die Abnahme der Intensität im CO-Bereich (vgl. Abbildung 7–7 A) und die Bildung von Adspezies im NO-Schwingungsbereich (Abbildung 7–7 B).

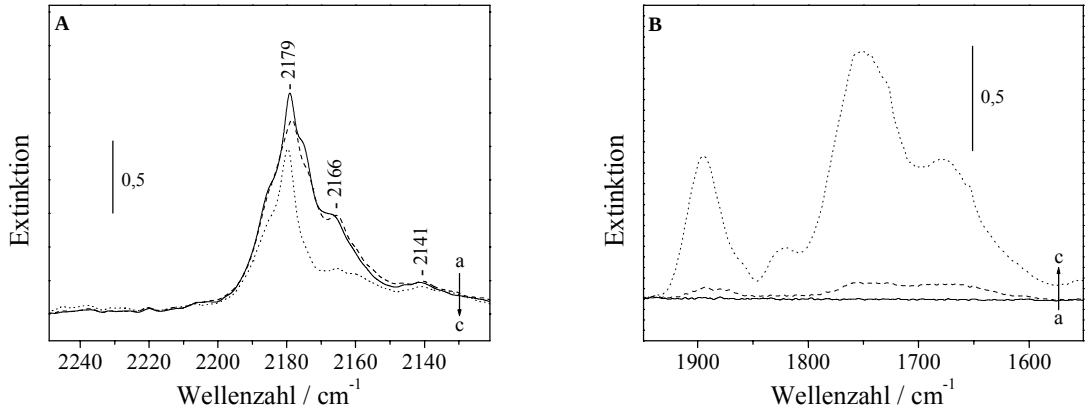


Abbildung 7–7: ***FTIR-Spektren (basislinienkorrigiert) der CO/NO-Coadsorption an reduziertem VTImpb bei -188 °C,***
A) CO- und B) NO-Bereich
a) 0,1 hPa CO Gleichgewichtsdruck (durchgezogene Linie)
b) direkt nach 0,1 hPa NO (gestrichelte Linie) und
c) nach 1 Minute Erwärmung bei Raumtemperatur und anschließend Abkühlung auf –188 °C (gepunktete Linie)

Stickstoffmonoxid hat einen Siede- bzw. Festpunkt von –151,77 °C bzw. -163,65 °C. Das Gleichgewicht für die Dimerisierung zu N_2O_2 liegt bei Raumtemperatur ganz auf der Seite des NO. Im flüssigen und im festen Zustand hingegen ist das Stickoxid weitgehend zu Distickstoffdioxid dimerisiert[213]. Hadjiivanov *et al.*[205] fanden bei tiefen Temperaturen verschiedene N_xO_y-Spezies, die sie unterschiedlichen N_2O_2 Isomeren zuordneten[214]. Die weniger stabile trans-Form (ν_{as}(NO) 1764 cm^{-1}) konnte nicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Das cis-ONNO (ν_s(NO) 1870-1863 cm^{-1} und ν_{as}(NO) 1785-1760 cm^{-1}) und die antisymmetrische NONO Komponente (ν(-O=N) 1778 cm^{-1} und ν(O=N-) 1690 cm^{-1}) konnten jedoch detektiert werden. Auch die Bildung von Tri- oder Tetrameren sollte bei -188 °C in Betracht gezogen werden. Eine gründlichere Untersuchung der Spektren in Abbildung 7–7 B soll hier allerdings nicht erfolgen, da sie für die Bestimmung der V^{red}←CO Komplexe nicht relevant sind. Lediglich die Bildung von N_xO_y-Spezies auf der Oberfläche von reduziertem VTImpb soll mit der Zerstörung von V^{red}←CO Komplexen und der dadurch resultierenden Abnahme der Intensitäten im CO-Schwingungsbereich korreliert werden.

Durch Zugabe von Stickstoffmonoxid werden die Carbonylkomplexe, wahrscheinlich überwiegend mit den V^{red}-Ionen, eliminiert. Nach Zugabe von 0,1 hPa NO (Spektren b in Abbildung 7–7 A und B) werden die stabileren N_xO_y-Komplexe mit den reduzierten V-Metallzentren gebildet. Für die Spektren c wurde die Probe aus der Tieftemperaturzone in

einen Bereich geholt, in dem in etwa Raumtemperatur herrschte. Unter diesen Bedingungen bilden die Ti^{4+}-Kationen wie schon bewiesen keine stabilen Komplexe mit NO. Die V^{red}-Zentren werden durch NO blockiert. Bei nachfolgender Abkühlung zu tiefen Temperaturen sind diese der Adsorption durch CO entzogen (Abbildung 7–7 A und B). Dies konnte aus den Änderungen der Intensitäten für den CO- bzw. NO-Schwingungsbereich bestätigt werden. Nur das Nitrosonium-Ion NO^+ als Adspezies könnte im gezeigten Ausschnitt absorbieren (zwischen 2210 und 2150 cm^{-1}) und zu einer möglichen Überlagerung mit den CO-Moden führen. Eine Oxidation von NO ist allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht zu erwarten [212].

In Abbildung 7–8 sind die Differenzspektren (a minus b und a minus c) hierzu wiedergegeben. Die Beschriftung ist analog zu Abbildung 7–7. Es können vier verschiedene Banden im CO-Schwingungsbereich detektiert werden, die durch die Blockierung der reduzierten Vanadium-Ionen durch N_xO_y-Spezies zustande kommen: 2184, 2179, 2175 und 2166 cm^{-1} (a minus b). Diese sind den zerstörten CO-Komplexen der V^{4+}- und der V^{3+}-Ionen zuzuordnen.

Wie schon unter 7.4.1 beschrieben sollen die V^{4+}←CO- bzw. V^{3+}←CO Komplexe zu Banden bei 2212-2180 cm^{-1} bzw. 2190-2178 cm^{-1} führen. Diese Zuordnungen basieren allerdings nur auf Daten, die mit Hilfe der CO-Adsorption auf V_2O_5/Trägeroxid Systemen gewonnen wurden. Eine zweifelsfreie Aussage ist gerade aufgrund der Überlagerung der Carbonylbanden für V_2O_5/TiO_2 problematisch. Die Tendenz zeigt, daß V^{3+} im Vergleich zu V^{4+} niedrigere CO-Frequenzverschiebungen ergibt. Anzumerken ist, daß bei ungetragenem V_2O_5 eine auf chemisorbiertes CO zurückzuführende Bande bei 2154 cm^{-1} resultierte, die im Vergleich zu dem oben angegebenen Schwingungsbereich von 2212-2178 cm^{-1} stark zu kleineren Frequenzen verschoben war. Eine Zuordnung dieses Signals wurde von Busca *et al.* [195] nicht gemacht. Reduzierte Vanadium-Ionen sind aber auch in reinem V_2O_5 detektierbar, wodurch die relativ niedrige Frequenz durch eine mögliche π-Rückbindung erklärbar wäre.

Aus obigen Überlegungen lassen sich die höchst- und die niedrigstfrequente Bande bei 2184 und 2166 cm^{-1} V^{4+}- und V^{3+}-Kationen zuordnen (a minus c). Aus der NO-Adsorption konnten mindestens zwei verschiedene V^{4+}-Zentren detektiert werden. Die Bildung von zwei Lewis-aziden Zentren unterschiedlicher Säurestärke könnte daraus abgeleitet werden. Eine der Banden bei 2179 cm^{-1} oder 2175 cm^{-1} könnte somit einem weiteren V^{4+}←CO-Komplex zugewiesen werden (a minus b). Eine Zuordnung wäre möglich, falls chemisorbiertes CO der

cus Ti^{4+}-Zentren doch in geringem Maße durch NO verdrängt wird, und hieraus die Intensitätsabnahme bei 2179 cm^{-1} von Abbildung 7–7 A zustande kommt (b und c). Die Zuordnung der Banden würde dementsprechend folgendermaßen lauten: 2184 und 2175 cm^{-1} für V^{4+}←CO- und 2166 cm^{-1} für V^{3+}←CO-Komplexe.

Zusätzlich anzumerken ist, daß nach der fast vollständigen Blockierung der V^{red}-Zentren durch NO die Bande bei 2166 cm^{-1} im IR-Spektrum c von Abbildung 7–7 A fast auf die Basislinie (a) zurückfällt. Eine große Anzahl ungesättigter Ti-Zentren des γ-Typs ist somit auszuschließen.

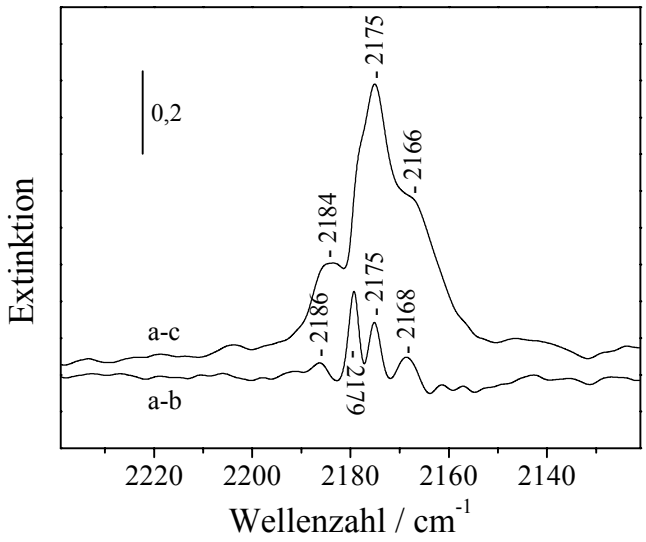


Abbildung 7–8: ***Differenz-Spektren für die der CO/NO-Coadsorption an reduziertem VTImpb bei -188 °C,***
Beschriftung (Spektren a, b und c) analog Abbildung 7–7

7.5 TPR

Die Temperatur-programmierte Reduktion mit Wasserstoff kann erfolgreich als „Fingerprint-Methode“ zur Charakterisierung reduzierbarer Materialien wie Vanadiumoxide eingesetzt werden. Die Reduzierbarkeit der Katalysatoren gibt Aufschlüsse hinsichtlich der Wechselwirkung für den Kontakt zwischen Trägeroxid und Aktivkomponente.

Vor der Untersuchung der TiO_2-getragenen Vanadiumoxid-Katalysatoren wurde das kristalline Vanadiumpentoxid, das als Vorstufe für die aus Suspension bzw. für die nach der

Mechanochemie hergestellten Katalysatoren diente, unter reduzierenden Bedingungen überprüft.

Der Verlauf des TPR-Profils für V_2O_5 in Abbildung 7–9 zeigt ab etwa 500 °C ein Abweichen der Kurve von der Basislinie und den Beginn der H_2-Reduktion an (T_{onset}). Bis etwa 820 °C (Temperaturlimit des Ofens) sind zwei Maxima zu beobachten (T_{max}). Die für die maximale Rate der Reduktion charakteristischen Werte befinden sich bei 664 und 701 °C.

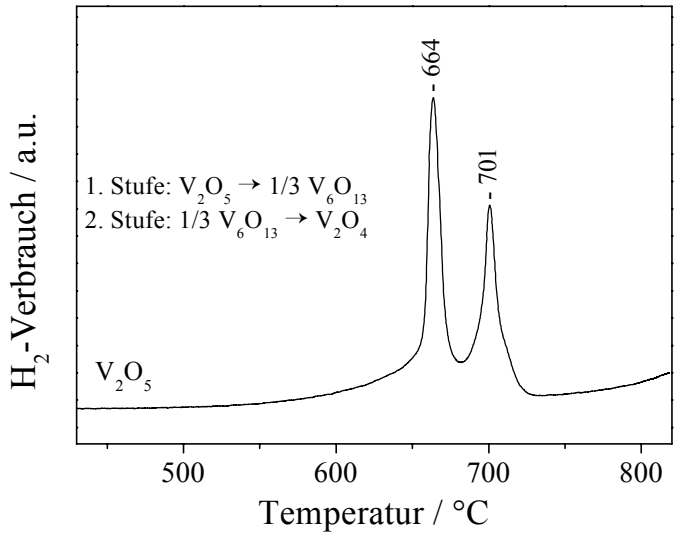


Abbildung 7–9: TPR-Profil für kristallines V_2O_5

Wie in Kapitel 3.9 beschrieben sind der Kurvenverlauf der Wasserstoffreduktion und die experimentell bestimmten Temperaturwerte stark von den Parametern der Reaktionsführung abhängig. Daher kann ein Vergleich von TPR-Spektren verschiedener Autoren nur unter Vorbehalt gezogen werden. Während Roozeboom *et al.* [168] für V_2O_5 nur ein Maximum erhielten, konnten Bosch *et al.* [215] drei bis vier Maxima detektieren, von denen allerdings lediglich die ersten beiden aufgelöst waren. Die Reduktion der Volumenphase läuft über mehrere Stufen ab. Folgende Schritte (die Oxide wurden durch Röntgenbeugung detektiert) werden hierfür angegeben [215]:

$$V_2O_5 \rightarrow 1/3\ V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$$

Die beiden in Abbildung 7–9 beobachtbaren Maxima korrespondieren mit der Reaktion zu V_2O_4. Durch Bestimmen der gesamten integralen Fläche des Profils kann die verbrauchte Menge an Wasserstoff ermittelt werden. Es resultiert ein Verhältnis von verbrauchten

H-Atomen/Vanadium-Ion nahe eins, was einer Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} entspricht. Das Verhältnis der beiden zugehörigen Flächen für die Maxima bei 664 °C bzw. 701 °C ist 2:1. Es stimmt mit den in der Literatur angegebenen Reduktionsstufen (vgl. Abbildung 7–9) überein, da eine Erniedrigung der Oxidationszahl um 2/3 zu $V^{4,33+}$ führt und V_6O_{13} als mögliches Intermediat entspricht. Der Beginn der Bildung von V^{3+} kann ab etwa 770 °C beobachtet werden. Das Temperaturlimit des Ofens erlaubt jedoch nicht die Untersuchung dieses Reduktionsprozesses. Die Reduktion von V_2O_5 mit Wasserstoff bis etwa 750 °C führt unter den gewählten Parametern zur quantitativen Umsetzung von V^{5+} zu V^{4+} (Abbildung 7–9).

Die TPR-Profile für die kalzinierten VT-Katalysatoren sind in Abbildung 7–10 dargestellt. Im Vergleich zu Vanadiumpentoxid als Einzelsubstanz ergibt sich eine signifikante Änderung des Kurvenverlaufs. Der Beginn einer meßbaren Reduktion liegt bei ca. 300 °C und somit um 200 °C unterhalb des Wertes für V_2O_5. Zusätzlich resultiert nur noch ein einziges Maximum. Für die getragenen Vanadiumoxid-Katalysatoren liegen diese Maxima zwischen 508 und 518 °C und somit im Rahmen der Meßgenauigkeit der TPR-Methode (vgl. Tabelle 7–3). Die Differenz zu dem ersten Maximum für V_2O_5 ist etwa 150 °C. Des weiteren zeigt die Form der Reduktionssignale für das System V_2O_5/TiO_2 keinen symmetrischen Verlauf, sondern ein zu niedrigeren Temperaturen verbreitertes Signal.

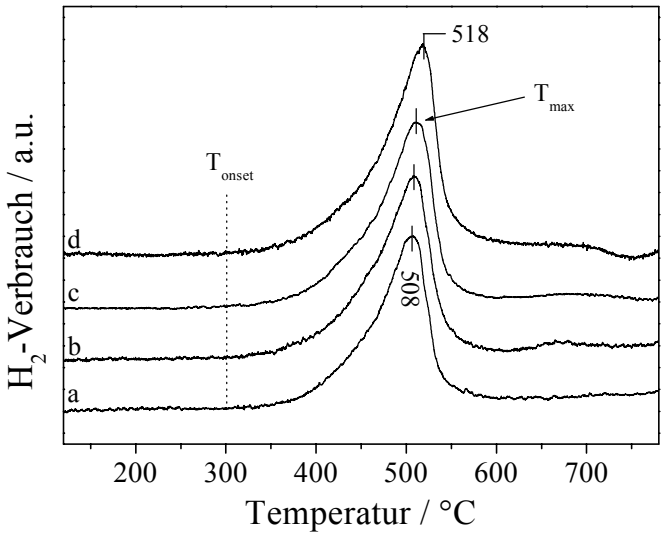


Abbildung 7–10: ***TPR-Profile von kalzinierten VT-Katalysatoren, a) VTWM0,5hb b) VTWM20hb c) VTImpb und d) VTSusb***

Wie schon oben beschrieben, ist ein Vergleich mit T_{max}-Daten von anderen Arbeitsgruppen als kritisch zu betrachten (Kap. 3.9). Qualitative Gegenüberstellungen sind jedoch durchaus möglich, um daraus Hinweise für die Identifizierung der VO_x-Spezies zu gewinnen. Es konnte gezeigt werden, daß die Reduzierbarkeit von Vanadiumoxid von der Art des benutzten Trägeroxids abhing [168,216,217]. Für TiO_2 führte die Wahl der Modifikation bzw. der Präparationsroute nur zu geringfügigen Effekten [70]. Für VO_x/TiO_2-Katalysatoren kleiner Belegungen (< ML) resultierten hohe Reduktionsraten zwischen 330 und 380 °C, die wahrscheinlich auf eine einstufige Reduktion von V^{5+} zu V^{3+} von VO_x-Monolagenspezies zurückgeführt werden kann [158]. Bei Beladungen im Bereich der Monolage konnten Maxima zwischen 430 und 480 °C aufgrund von kristallinem V_2O_5 beobachtet werden [168]. Diese Zahlenangaben für T_{max} sollten nicht ohne Vorbehalt mit den hier experimentell erhaltenen Werten verglichen werden, da auch andere Autoren höhere Temperaturen nachweisen konnten [70,218]. Der Trend allerdings zeigt, daß die Monolagenspezies (VO_x) am einfachsten und getragenes V_2O_5 wiederum leichter als ungetragenes V_2O_5 [70,96,154,158,219] zu reduzieren ist. Aus den TPR-Kurven folgten weiterhin nicht aufgelöste Signale, wenn die Beladung an V_2O_5 kleiner als 4 Monolagen war, und es folgte ein Verlust von einem Sauerstoffatom pro Vanadium-Ion für eine Monolage von VO_x auf TiO_2 [70,84,179].

Aus obigen Ergebnissen und den bisherigen in Kapitel 7 dargestellten Untersuchungen kann die Zuordnung der TPR-Kurven von Abbildung 7–10 erfolgen. T_{max} hängt nicht von der Art der Herstellungsmethode und der Dauer der Mahlung ab, da alle Zahlenwerte (siehe Tabelle 7–3) innerhalb von 10 °C liegen (a-d). Signifikante Dispersionsunterschiede für die V-Oxidphase der verschiedenen VT-Feststoffproben sind daraus nicht zu erwarten. Die maximale Reduktionsrate wird allerdings im Vergleich zu ungetragenem Vanadiumpentoxid wesentlich beeinflußt und um ca. 150 °C zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies kann neben der Dispergierung der aktiven Masse auch auf die Wechselwirkung zwischen dem Titandioxid und Vanadiumoxid und der Bildung von V—O—Ti-Einheiten zurückgeführt werden. Die in den Kurven a-d (Abbildung 7–10) vorliegenden Maxima von 508 und 518 °C können durch das Vorhandensein von kristallinem V_2O_5 erklärt werden. Der Beginn der Reduktion und der Verlauf der Profile im Niedrigtemperaturbereich weisen auf weitere V-Spezies hin, die auf der Oberfläche von Anatas dispergiert sind und hier als VO_x-Spezies zusammengefaßt werden sollen.

Zusätzliche Schlüsse können aus dem H_2-Verbrauch in Tabelle 7–3 gezogen werden. Die angegebenen Zahlen geben das Verhältnis von reagiertem Wasserstoff, dargestellt als Anzahl

verbrauchter H-Atome pro Vanadiumzentrum an. Ein Wert von eins entspricht einer quantitativen Umsetzung von Vanadium um eine Oxidationsstufe. Laut Literaturdaten erfolgt unter den gewählten Bedingungen ein Oxidationswechsel um zwei Einheiten von V^{5+} auf V^{3+}, was einem Wert von 2,0 entsprechen sollte. Die über die integralen Flächen berechneten Werte für den Verbrauch an Wasserstoff liegen allerdings darüber (2,2-2,5). Die TPR mit Wasserstoff ist eine Volumenmethode, so daß der Extrabeitrag auf die Reaktion von Sulfatgruppierungen zurückgeführt werden kann. Ein signifikanter Beitrag von Ti^{4+}-Zentren konnte gemäß Kapitel 5.6 ausgeschlossen werden, da nur sehr wenig Ti^{3+} unter den gewählten Bedingungen gebildet wird [179]. Die Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} bzw. V^{3+} findet damit bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als beim kristallinen V_2O_5 statt.

Tabelle 7–3: ***Aus den TPR-Profilen von Abbildung 7–10 erhaltenen Meßwerte für die VT-Katalysatoren: H_2-Verbrauch pro Vanadiumzentrum und Temperatur der maximalen Reduktionsrate (T_{max})***

Probe	H_2-Verbrauch H-Atome/Vanadium-Ion	T_{max} [°C]
VTSusb	2,5	518
VTImpb	2,2	511
VTWM0,5hb	2,2	508
VTWM20hb	2,3	510

Die Charakteristika für V_2O_5/TiO_2 basieren auf der promotierenden Wechselwirkung zwischen V_2O_5 und TiO_2. Dies ist wichtig für die spätere Betrachtung des ternären Systems $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ mit unterschiedlichen Beaufschlagungen an Phosphat (u.a. Kap. 8.5). Die TiO_2-getragenen Vanadiumoxide VO_x bzw. V_2O_5 erfahren eine leichtere Reduktion im Vergleich zu Vanadiumpentoxid als Einzelsubstanz. Die VO_x-Spezies werden dabei bei niedrigeren Temperaturen als das getragene V_2O_5 reduziert.

7.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Art der Präparationsroute für das Monolagen- V_2O_5/TiO_2-System beeinflußt nicht die molekulare Struktur der aktiven V-Oxidphase. Die BET-Oberflächen erfahren keine Veränderung und werden von dem des Titandioxids vorgegeben. Die polymorphe Anatas-

modifikation ist nach Kalzinierung bei 450 °C stabil. Eine Rutilisierung kann ausgeschlossen werden.

Durch die thermische Behandlung konnte aus den Ramanmessungen durch Spreitung eine Abnahme der V_2O_5-Kristallite und die Bildung amorpher VO_x-Cluster beobachtet werden, die auf TiO_2 stabilisiert werden. Der Grad der Dispersion ist hierbei für die imprägnierte Probe am größten. Neben kristallinem V_2O_5 konnte eine monomere VO_4-Spezies, die durch Anlagerung von Wassermolekülen eine decavanadatähnliche Struktur aufweist, detektiert werden. Das tetraedrisch koordinierte Monoxo-Monomer ist über V—O—Ti-Einheiten mit dem Trägeroxid verbunden. Darüber hinaus ist eine von einer Hydratschicht geringfügig beeinflußbare 2-dimensionale $(VO_x)_n$-Oberflächenspezies mit polymerer Struktur nachweisbar. Die Strukturen der V-Oxidphase werden hierbei im wesentlichen von der Art des Trägeroxids und vom Maß der Belegung dominiert. Die Synthesemethode hatte hierauf keinen Einfluß, da die Spreitung der Aktivkomponente auf der Oberfläche des Anatas aus ihrer hohen Mobilität erfolgt, und hieraus die Minimierung der freien Energie des getragenen Oxidsystems resultiert.

Mit Hilfe der DR-UV-VIS Spektroskopie konnten neben V_2O_5 weitere Vanadiumoxide auf der Oberfläche nachgewiesen werden, die im Vergleich zu der 5+1 Koordination von V_2O_5 variieren. Es werden Strukturen auf TiO_2 gebildet, die zum einen fünffach koordiniertem Vanadium (quadratisch pyramidale Koordination) und zum anderen einer perfekteren oktaedrischen Umgebung (Polyvanadate) entsprechen.

Die Wechselwirkung von TiO_2 und V_2O_5 bewirkte eine im Vergleich zu ungetragenem V_2O_5 erhebliche Beeinflussung der Reduzierbarkeit. Im Temperaturbereich bis etwa 800 °C erfolgte die quantitative Umsetzung zu V^{3+}. Der Effekt von Anatas auf das getragene Vanadiumoxid wird neben der Erleichterung für die TPR mit Wasserstoff auch die katalytischen Eigenschaften hinsichtlich der Gasphasenoxidation von o-Xylol oder o-Toluylaldehyd erheblich modifizieren.

Aus der FTIR-Spektroskopie mit CO und NO als Sondenmolekülen konnte ebenfalls kein Unterschied der Art der gewählten Herstellungsroute auf die Struktur der Katalysatoroberfläche beobachtet werden. Auf der oxidierten VT-Probe konnten keine reduzierten Vanadium-Ionen nachgewiesen werden. Das Vanadiumoxid als Aktivkomponente fördert die partielle Zerstörung von Sulfat während der Kalzinierung. Die Zugabe von Vanadiumoxid resultiert des weiteren in einer teilweisen Blockierung von cus Ti^{4+}-Zentren und in einer Bildung von VOH-Gruppen mittlerer Säurestärke.

Nach Reduktion mit Wasserstoff bei 400 °C ist die Sulfatstruktur vollkommen zerstört und reduzierte Vanadium-Ionen sind detektier- und unterscheidbar. Aus der CO/NO-Coadsorption konnte auf die Präsenz von V^{3+}- und von zwei V^{4+}-Kationen unterschiedlicher Säurestärke geschlossen werden.

8 Charakterisierung des ternären Systems $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$

V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren haben sich als äußerst leistungsfähiges System zur Phthalsäureanhydridsynthese erwiesen. Die Zugabe von Additiven (Promotoren) kann die Eigenschaften des Katalysators bezüglich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen entscheidend beeinflussen.

Unter den wichtigsten Promotoren befindet sich das Oxid des Phosphors. Durch den Zusatz von Phosphor ergeben sich Wechselwirkungen mit der getragenen Vanadiumoxid-Oberflächenphase. Der Effekt hierbei ist eine Funktion der Konzentration und der Reihenfolge der Beaufschlagung. Die Auswirkung der Phosphoroxidzugabe auf das V_2O_5/TiO_2-System wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert, und eine detaillierte Aufklärung ist in der Literatur nicht gegeben. Folgende Eigenschaften werden dem P_2O_5-Additiv zugeschrieben:

- Die katalytischen Eigenschaften werden beeinflußt. Phosphor als Additiv führt zur Ausbildung von V—O—P-Gruppierungen. Bei erhöhten P-Beladungen können sich (mikro)kristalline Vanadiumphosphat-Mischverbindungen bilden [92,145,220].
- Die Azidität des V_2O_5/TiO_2-Systems wird erhöht [221], wodurch sich das Adsorptions-/Desorptionsverhalten der umzusetzenden Moleküle ändert. Eine gezielte Abstimmung der Katalysatorschichten im Rohrbündelreaktor muß je nach Laufstrecke der Reaktionsgasmischung, d.h. je nach Reaktantenzusammensetzung erfolgen.
- Die Wirkungsweise des Katalysators für die Oxidationsreaktion hängt neben der Konzentration der aktiven Vanadiumspezies von der Art des zu oxidierenden Kohlenwasserstoffs ab [71]. Nur mit Hilfe einer bestimmten Menge an Phosphor wird es möglich sein, den aktiven Katalysator zu bilden und positive Effekte hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität zu erhalten [220].
- Die Anzahl der V=O-Gruppierungen wird erhöht [222,223]. Da die Vanadyleinheiten als die für die Katalyse verantwortlichen Zentren angesehen werden, sollte eine Zunahme der katalytischen Aktivität folgen.

- Die Bildung von CO_x soll durch die Modifikation gehemmt werden. Das Additiv kann die nicht bedeckten Stellen des TiO_2-Trägers selektiv blockieren [100]. Bei erhöhten Temperaturen sind diese exponierten Zentren Ursprung für die unselektive Totaloxidation des eingesetzten Reaktanten.

- Der positive Effekt auf die mechanische Belastbarkeit des V_2O_5/TiO_2-Systems konnte bereits nachgewiesen werden [224,225]. Phosphorsäure kann vorteilhaft als Reagens zugesetzt werden, um aus dem Katalysator stabile Formkörper herzustellen [92].

- Phosphor, welcher als Verunreinigung in das Trägeroxid eingebracht wird, zeigt Tendenz zur Anreicherung an der Oberfläche von TiO_2. Die Bildung eines idealen Monolagenkatalysators wird dadurch verhindert [147].

- Die Oxidationsstufe von Vanadium wird beeinflußt. Anhand von Struktur- und Aktivitätsuntersuchungen an getragenen V_2O_5-P_2O_5-Katalysatoren wurde vermutet, daß der Valenzzustand der aktiven Vanadiumspezies durch die Gegenwart von Phosphor erniedrigt und stabilisiert werden kann [145,226,227]. Eine Änderung der durchschnittlichen Ladung für Vanadium unter Reaktionsbedingungen führt zu einer Änderung der Aktivität und Produktselektivität, da der Redoxmechanismus auf dem Wechsel zwischen V^{red}- und V^{5+}-Ionen basiert.

In diesem Abschnitt wird der Einfluß von Phosphor auf das binäre V_2O_5/TiO_2-System genauer untersucht. Dazu wurden wie beschrieben Proben hergestellt, die jeweils eine Monolage V_2O_5 bzgl. des Trägers aufwiesen (vgl. Kap. 4.4). Das sehr reine TiO_2 in der Anatasmodifikation wurde im Labor selbst hergestellt, da kommerzielle Produkte stark verunreinigt sein können. Die Dotierung durch Phosphoroxid erfolgte in unterschiedlichen Konzentrationen (0,5, 1, 3 und 5 Gew. % P_2O_5 bzgl. TiO_2), wobei auch die Reihenfolge der V- bzw. P-Beaufschlagung variiert wurde (Synthese durch Imprägnierung). Für die Katalysatoren mit der größten Menge an Phosphat (5 Gew. % P_2O_5) resultierte ein Atomzahlenverhältnis zwischen Vanadium und Phosphor von 10 zu 9.

Neben der physikochemischen Charakterisierung in Kapitel 8 wurden auch *in situ* spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und die katalytischen Eigenschaften der P-freien und P-haltigen Systeme für die o-Xylol- und o-Toluylaldehyd-Oxidation untersucht. Diese Experimente sind in den Kapiteln 9 bzw. 10 zusammengefaßt.

8.1 BET-Oberflächen

Alle für die o-Xylol- bzw. o-Toluylaldehyd-Oxidation verwendeten vanadiumhaltigen Katalysatoren und ihre BET-Oberflächen sind in Tabelle 8–1 aufgeführt.

Tabelle 8–1: ***BET-Oberflächen von vanadiumhaltigen Katalysatoren zur o-Xylol- bzw. o-Toluylaldehyd-Oxidation***

Suspension		Imprägnierung/Tribochemie	
Katalysator	BET-Oberflächen [m^2/g]	Katalysator	BET-Oberflächen [m^2/g]
VTSusb	55	VTImpb	55
0,5PVTSusb	54	1PVTImpb	52
1PVTSusb	53	1VPTImpb	54
3PVTSusb	53	VTWM0,5hb	53
5PVTSusb	50	VTWM20hb	53
		5PVTWM0,5hb	48
		5PVTWM20hb	50

Die Katalysatoren der binären VT- bzw. der ternären PVT-Systeme zeigen im Rahmen des Fehlerbereichs für die BET-Methode keine Änderung für die Größe der Oberflächen [145,223] (vgl. Kap. 6.1).

Auch während der o-Xylol-Oxidation über mehrere Tage konnten Wachs *et al.* [162] keine Änderung der Oberflächen beobachten. Aus diesem Grunde konnte für die Untersuchung der Aktivität bzgl. der Oxidationsreaktionen an den Katalysatoren mit variierenden P-Gehalten (vgl. Kapitel 10.2.1, 10.3.1 und 10.4.1) eine Auftragung zwischen Eduktumsatz und Katalysatorbetttemperatur gewählt werden. Eine Normierung auf die spezifische Oberfläche, die bei unterschiedlichen Zahlenwerten notwendig wäre, entfiel dadurch.

8.2 Ramanspektroskopie

Mit der Ramanspektroskopie können Aussagen über die molekularen Strukturen der VO_x-Spezies getroffen werden. Die frisch hergestellten $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Proben wurden unter Umgebungsbedingungen (an Luft) und in Abwesenheit der Hydratschicht untersucht.

Die unkalzinierten Suspensionskatalysatoren (0,5-5PVTSusa) wurden während der Herstellung bei etwa 110 °C getrocknet. Bei den Feststoffproben 3PVTSusa und 5PVTSusa mit höheren Phosphormengen (3 und 5 Gew. % P_2O_5) sind neben den für Anatas und Vanadiumpentoxid charakteristischen Ramanbanden drei zusätzliche Signale detektierbar. Diese sind jedoch verbreitert und weisen schwache Intensität auf. Die Maxima befinden sich bei etwa 930, 954 und 1038 cm^{-1} (ohne Abbildung).

Nach Kalzinierung der (P)VT-Suspensionskatalysatoren resultieren die in Abbildung 8–1 angegebenen Spektren. Das Spektrum a zeigt das P-freie Material (vgl. Abbildung 7–1) und die Spektren b-e die P-haltigen Proben mit steigendem Additivzusatz (0,5-5 Gew. % P_2O_5). Bei geringer P-Dotierung (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) ergeben sich für die an Luft gemessenen Katalysatoren neben den Schwingungen für Anatas (A) und V_2O_5 keine zusätzlichen Banden (b und c). Ab 3 Gew. % P_2O_5 lassen sich neue Schwingungen beobachten (Spektrum d). Die für neu gebildetes VPO-Mischoxid charakteristischen Banden werden durch Erhöhung der Additivmenge intensiviert. Die Ramanbanden für 5PVTSusb (e) zeigen Maxima bei 580, 928 und 1040 cm^{-1}. Die Bande bei 580 cm^{-1} befindet sich zwischen zwei starken Moden des Anatas (518 und 639 cm^{-1}) und ist dadurch erst bei hinreichend hoher Konzentration für die neugebildete Verbindung auszumachen.

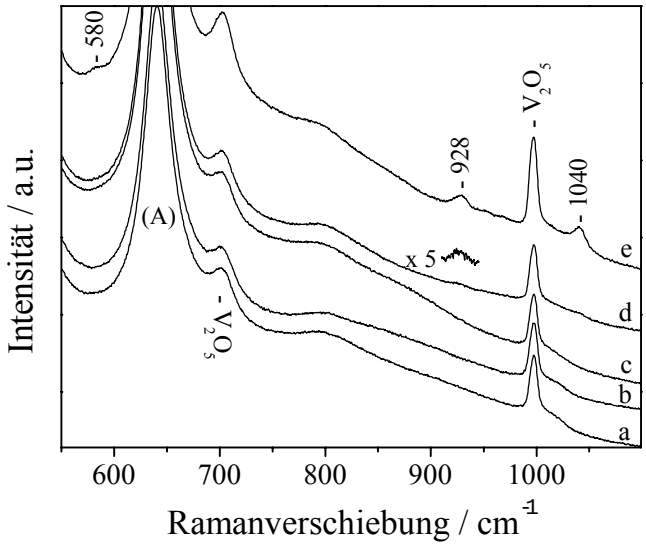


Abbildung 8–1: ***Ramanspektren der kalzinierten VT-Suspensionskatalysatoren mit variierendem Phosphorgehalt, 0-5 Gew. % P_2O_5/V_2O_5/TiO_2 (an Luft, hydratisiert),***
a) VTSusb b) 0,5PVTSusb c) 1PVTSusb d) 3PVTSusb und e) 5PVTSusb

Die nach Vorbehandlung bei 400 °C für 30 Minuten in trockenem Sauerstoffstrom und folgender Abkühlung auf 100 °C erhaltenen Spektren sind in Abbildung 8–2 wiedergegeben. Die Beschriftung der Spektren a-e erfolgt analog zu den an Luft gemessenen. Es wurden Basislinienkorrekturen durchgeführt und der Beitrag für den Oberton bei 796 cm^{-1} von Anatas subtrahiert. In dem Schwingungsbereich zwischen 750 und 1100 cm^{-1} ergeben sich demnach keine Beiträge durch das Trägeroxid.

Die Diskussion der molekularen Strukturen für die Oberflächen-VO_x-Spezies des P-freien V_2O_5/TiO_2-Systems ist in Kapitel 7.2 gegeben. Sie sind unabhängig von der Syntheseroute, da sich durch Kalzinierung die thermodynamisch bevorzugten Phasen bilden, werden aber durch V-Beladung und Art des Trägeroxids beeinflußt. Die Tendenz zur Minimierung der freien Oberflächenenergie des binären Systems wird durch die hohe Mobilität für VO_x begünstigt. In Spektrum a (VTSusb) ist die intensive Vanadylmode für kristallines Vanadiumpentoxid (V_2O_5) bei 997 cm^{-1} detektierbar. Sie wird durch Dehydratisierung der Oberfläche nicht beeinflußt. Zu kleineren Energien hin resultiert ein breites Signal mit einem Maximum bei etwa 940 cm^{-1}. Dabei handelt es sich um eine polymere Struktur für Vanadiumoxid. Die Beiträge im nieder- bzw. höherenergetischen Bereich sind auf V—O—V- bzw. auf terminale

V=O-Einheiten zurückzuführen. Oberhalb der V_2O_5-Vanadylschwingung resultiert ein zu kleineren Energien hin verbreitertes Signal mit einem Maximum bei 1035 cm^{-1}. Im Vergleich zur V=O-Bindung im V_2O_5 ist die Bindungsordnung dieser VO_x-Spezies erhöht. Analog zu den Oxytrihalogeniden $VOHal_3$ wird diese Struktur als tetraedrische Monooxo $O=VO_3$-Spezies beschrieben, wobei drei Sauerstoffatome direkt an die Titanatome des Anatas gebunden sind. An Luft wird diese Gruppierung reversibel hydrolysiert.

Durch Zugabe von geringen Mengen an Phosphat (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) lassen sich zwei Veränderungen erkennen (b und c, Abbildung 8–2). Die Bande bei 1035 cm^{-1} für die kurze apikale V=O-Bindung verschiebt sich zu höheren Energien (1037 cm^{-1}). Die verbreiterte auf V—O—V- und V=O-Einheiten basierende Bande zwischen 800 und 990 cm^{-1} verliert an Intensität. Das Maximum von ca. 940 cm^{-1} (VTSusb) verschiebt sich nach ca. 930 cm^{-1} (1PVTSusb).

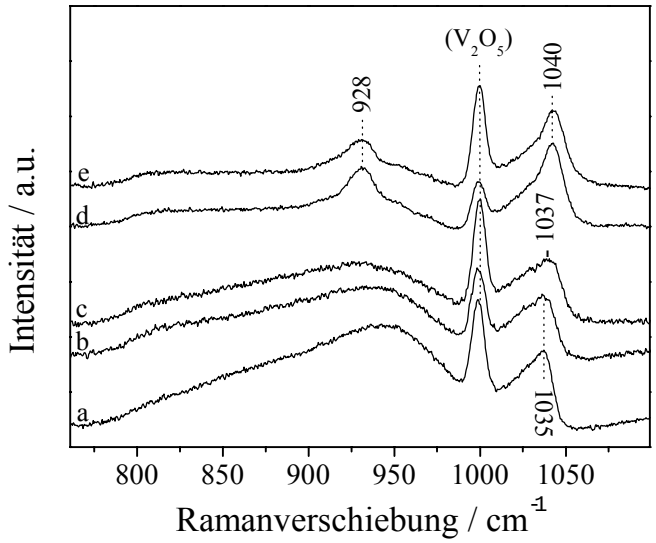


Abbildung 8–2: ***Ramanspektren der dehydratisierten VT-Suspensionskatalysatoren mit variierendem Phosphorgehalt, 0-5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ (nach Basislinienkorrektur und nach Abziehen des Obertons für Anatas bei 796 cm^{-1}),***
a) VTSusb b) 0,5PVTSusb c) 1PVTSusb d) 3PVTSusb und e) 5PVTSusb

Diese schon bei geringen Additivmengen (V/P für 0,5PVTSusb etwa 10/1) zu beobachtenden Effekte intensivieren sich durch Zugabe von 3 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 (d und e, Abbildung 8–2). Die V—O—V-Bindungen und die terminalen V=O-Einheiten im polymeren Vanadat nehmen

weiterhin stark an Intensität ab (800-990 cm^{-1}). In diesem Energiebereich ist ein Maximum bei 928 cm^{-1} detektierbar. Bei Frequenzen oberhalb von 1000 cm^{-1} geht die Symmetrie der Bande bei 1035-1040 cm^{-1} (a-e) verloren. Die Bande bei 1040 cm^{-1} weist eine ausgeprägte Asymmetrie zu niedrigeren Energien hin auf (d und e). Ferner ist eine Bande bei 580 cm^{-1} zu beobachten, die jedoch außerhalb des gewählten Ausschnitts liegt.

Bevor die in Abbildung 8–1 und Abbildung 8–2 durch Modifizierung mit Phosphor gefundenen Veränderungen des V_2O_5/TiO_2-Systems diskutiert werden, sollen anhand der gemahlenen $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Systeme die Übereinstimmungen und Unterschiede zum Suspensionsverfahren aufgezeigt werden. Beide Synthesewege haben die Herstellung der Proben in einem „Eintopfverfahren“ gemeinsam. Im Gegensatz zur Imprägnierung wurden die Aktivkomponenten nicht in unterschiedlicher Reihenfolge zugesetzt, sondern in einem einzigen Schritt. Das aus Mahlung des Gemischs von drei oxidischen Komponenten (Anatas, Monolage V_2O_5, H_3PO_4 mit 5 Gew. % P_2O_5 und 15 Gew. % Wasser) resultierende Material ist in Abbildung 8–3 A und B dargestellt. Die Spektren der unkalzinierten (a), kalzinierten (b) und kalzinierten/dehydratisierten (c) 5PVTWM-Proben resultieren nach 30-minütiger (Abbildung 8–3 A) bzw. 20-stündiger Mahlung (Abbildung 8–3 B).

Nach 30-minütiger Mahlung sind für 5PVTWM0,5ha neben der Vanadylschwingung des kristallinen Vanadiumpentoxids (V_2O_5) bei 997 cm^{-1} zwei breite Ramanbanden mit Maxima bei 950 und 1035 cm^{-1} zu erkennen (a, Abbildung 8–3 A). Durch Kalzinierung der Probe ist neben 950 cm^{-1} eine neue Bande bei 928 cm^{-1} entstanden und das Maximum bei 1035 cm^{-1} verschiebt sich um 5 Wellenzahlen von 1035 cm^{-1} nach 1040 cm^{-1} (b). Wie schon für die Suspensionskatalysatoren zu beobachten war, konnte eine Schwingung bei 580 cm^{-1} nachgewiesen werden, die durch Dehydratisierung (c) an Intensität zunimmt. Darüber hinaus nimmt in wasserfreier Umgebung die integrale Fläche der Bande bei 1040 cm^{-1} zu. Das Maximum bei 928 cm^{-1} zeigt 2 Schultern bei 947 cm^{-1} und 966 cm^{-1}. Auch zu niedrigeren Frequenzen ist eine Verbreiterung der 928 cm^{-1}-Bande erkennbar.

Nach einstündiger Mahlung sind noch Banden für das VPO-Mischoxid zu detektieren (nicht abgebildet). Durch weitergehende tribochemische Beeinflussung werden diese Oxidkomponenten amorph und sind mit der Ramanspektroskopie nicht mehr nachzuweisen. Im Gegensatz zu V_2O_5/TiO_2 werden die Banden für Vanadiumpentoxid im ternären System stärker beeinträchtigt, und nach 20-stündiger Mahlung sind die für kristallines V_2O_5 charakteristischen Banden stark zurückgegangen (vgl. Abbildung 8–3 B). Die Bande bei 997 cm^{-1} ist sehr schwach und verbreitert (a, 5PVTWM20ha). Nach Kalzinierung ist sie nicht

mehr zu detektieren (b, 5PVTWM20hb). Die Dehydratisierung der Feststoffprobe führt zu einer breiten unsymmetrische Bande mit einem Maximum bei 1038 cm^{-1} (c).

Im Vergleich zu dem binären V_2O_5/TiO_2-System zeigt die mechanochemische Behandlung an $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ mit kleinen Phosphorkonzentrationen (0,5 Gew. % P_2O_5) keinen signifikanten Unterschied bezüglich des „Abbaus“ von V_2O_5. Auch können keine VPO-spezifischen Banden detektiert werden. Bei 3 Gew. % P_2O_5 ist wie schon bei den Suspensionskatalysatoren die Analogie zu 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ gegeben (alles ohne Abbildung). Bei kurzen Mahldauern sind Mischoxide detektierbar, die durch die weiterfolgende Präparation amorphe Strukturen annehmen. Darüber hinaus zeigt sich wie schon bei der höchsten Additivdotierung, daß die Kristallstruktur des Vanadiumpentoxids durch Zusatz von Phosphoroxid verloren geht. Die Abnahme der Ramanbande bei 997 cm^{-1} während der Mahlung ist nicht vollständig, nach Kalzinierung von 3PVTWM20ha jedoch ist die Struktur von Vanadiumpentoxid wie auch bei 5PVTWM20hb zerstört.

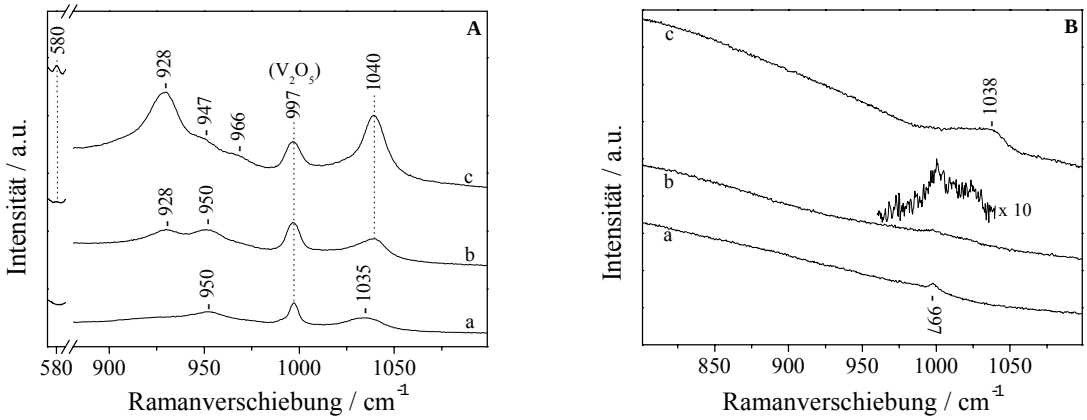


Abbildung 8–3: ***Ramanspektren des mechanochemisch behandelten Systems 5PVTWM,***
A) 30 Minuten gemahlen und
a) 5PVTWM0,5ha (unkalziniert) b) 5PVTWM0,5hb (kalziniert) und c) 5PVTWM0,5hb (kalziniert und dehydratisiert)
B) 20 Stunden gemahlen
a) 5PVTWM20ha (unkalziniert) b) 5PVTWM20hb (kalziniert) und c) 5PVTWM20hb (kalziniert und dehydratisiert)

Durch die Wechselwirkung zwischen V und P werden auf der Oberfläche von TiO_2 gemischte VPO-Oxide gebildet. Diese können analog zu kristallinen VPO-Phasen zugeordnet werden.

Benabdelouahab *et al.* [228,229] untersuchten verschiedene $VOPO_4$-Phasen (α_I-, α_{II} [230,231], β- [232], δ- und γ-$VOPO_4$ [233,234]) und konnten zeigen, daß bis auf β-$VOPO_4$ alle $VOPO_4$ Verbindungen

reversibel zu $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ hydratisiert werden können. Abhängig von den gewählten Parametern können aus dem Dihydrat die oben genannten Phasen synthetisiert werden.

Das $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ als Vorstufe für die kristallinen V^{5+}-P-O-Phasen hat schichtförmige, tetragonale Struktur[235]. Es wird durch Refluxieren von V_2O_5 in 85 %-iger Phosphorsäure für 16 Stunden hergestellt. Das Atomzahlenverhältnis zur Bildung der kristallinen VPO-Phase wird hierbei auf P/V = 7 eingestellt[236,237,238]. Die Phase wird aus gestörten VO_6-Oktaedern und PO_4-Tetraedern aufgebaut. Analog zu Vanadiumpentoxid werden die Oktaeder des Dihydrats durch eine kurze (V=O)- und eine lange Vanadium-Sauerstoff-Bindung aufgebaut. Die verbleibenden vier äquatorialen Sauerstoffatome besitzen im Vergleich zu den beiden anderen V—O-Bindungen mittlere Bindungsabstände zum Vanadium.

Das α_I-$VOPO_4$ kann durch thermische Behandlung von $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei Temperaturen < 700 °C an trockener Luft hergestellt werden. Während der Dehydratisierung bei höheren Temperaturen entsteht das α_{II}-$VOPO_4$ (720 °C, 20 Stunden) bzw. β-$VOPO_4$ (Kalzinierung von α_{II}-$VOPO_4$ für 5 Stunden bei 800 °C)[239]. Die Oktaeder der α-$VOPO_4$-Phasen formen Ketten, die alternierend entlang der kurzen und der langen V—O-Bindungen aufgebaut werden. Senkrecht zu der Hauptrichtung der gebildeten Ketten sind die VO_6-Oktaeder mit den PO_4-Tetraedern verknüpft. Die Ketten entstehen erst während der Dehydratisierung, indem die V—OH_2-Einheiten durch die langen V—O-Bindungen ersetzt werden. Aus diesem Grunde liegen im Falle des $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ keine Kettenstrukturen zwischen den Oktaedern vor.

Für α-$VOPO_4$ und für das Dihydrat erfolgt eine Verknüpfung der Sauerstoffatome der Tetraeder zu Oktaedern von jeweils verschiedenen Ketten. Daraus ergeben sich identische V—$O_{äquatorial}$—P-Einheiten. Der Unterschied zwischen den α-Phasen besteht in der Anordnung der Vanadium- und Phosphoratome relativ zur äquatorialen Ebene. Beim α_I-$VOPO_4$ und auch dem Dihydrat befinden sie sich auf der gleichen Seite; für das α_{II}-$VOPO_4$ erfolgt durch Inversion eine Position auf der entgegengesetzten Seiten. Alle drei Phasen besitzen eine Schichtstruktur. Die α-Phasen können sehr leicht zu dem Dihydrat als Endprodukt reversibel hydratisieren. Je nach Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt resultiert die Dehydratisierung zu α_I-$VOPO_4$ bzw. α_{II}-$VOPO_4$[239].

Das $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ besitzt zwei Äquivalente an Wassermolekülen. Wie beschrieben sind die Lagen aus PO_4-Tetraedern aufgebaut, die über die gemeinsamen äquatorialen O-Atome der verzerrten VO_6-Oktaedern gebunden sind. Das Vanadium hat zwei axiale Sauerstoffatome,

einen Vanadyl-Sauerstoff und ein zweites Sauerstoffatom, das zu einem Wassermolekül der Zwischenschichten gehört. Das schwächer gebundene zweite Wassermolekül ist über schwache H-Brücken zwischen den Schichten angeordnet [240,241]. Der Abstand zwischen den $(VOPO_4)_\infty$ Schichten beträgt hierbei 7,4 Å. Durch Dehydratisierung entstehen die wasserfreien Phasen, wobei sich der Schichtabstand für das α_I-$VOPO_4$ auf 4,18 Å reduziert [77,240,242]. Neben der Möglichkeit der Intercalation von H_2O wurden auch Moleküle wie NH_3 [229], D_2O [242] sowie organische Gastmoleküle [243,244,245] erfolgreich in die Schichtstruktur des α_I-$VOPO_4$-Wirtsgitters eingelagert.

Alle Ramanspektren der V^{5+}PO-Phasen besitzen im wesentlichen Banden in zwei unterschiedlichen Bereichen. Unterhalb von 700 cm^{-1} können sie auf Biegemoden, gekoppelte Schwingungen und kollektive Vibrationen des Kristallgitters zurückgeführt werden. Das Problem der Detektion von auf Anatas-getragenem VPO besteht in der Überlagerung dieser Banden durch die intensiven Anatasbanden. Zwischen 800 und 1250 cm^{-1} befinden sich die Streckmoden für P—O- und V—O-Bindungen, auf die in der folgenden Diskussion das Hauptaugenmerk gerichtet werden soll.

In Tabelle 8–2 sind die wichtigsten Ramanbanden für $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ und α_I-$VOPO_4$ aufgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Moden ist in der Literatur nicht geklärt. Ein Erklärungsansatz kann auf der Annahme von voneinander unabhängigen Schwingungen der V—O- bzw. PO_4-Gruppierungen basieren. Aufgrund der Struktur der $VOPO_4$-Phasen und den sich ergebenden Kombinationen zwischen den Tetraedern und den stark verzerrten Oktaedern wäre dieses Herangehen als kritisch anzusehen. Lediglich die kurze V=O-Bindung wird mit den sie umgebenden Einheiten nur schwach koppeln, so daß es sich hier um eine eher isolierte Schwingung handelt. Aus diesem Grunde könnte die Wellenzahl dieser Mode mit der Bindungslänge der Vanadylschwingung korreliert werden, wie von Hardcastle und Wachs [246] in der Näherung eines zweiatomigen Oszillators vorgeschlagen wird.

V_2O_5 hat eine Vanadylbindung mit einer Bindungslänge von 1,58 Å, wodurch eine Ramanverschiebung mit einer zugehörigen Mode $\nu_{V=O}$ bei 997 cm^{-1} resultiert. Sowohl α_I-$VOPO_4$ als auch α_{II}-$VOPO_4$ besitzen den gleichen Bindungsabstand von 1,58 Å, jedoch zeigt nur die α_{II}-Phase eine Bande bei 993 cm^{-1} [229]. Das α_I-$VOPO_4$ weist keine Schwingung zwischen 980 und 1000 cm^{-1} auf (vgl. Tabelle 8–2). $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ hingegen hat mit 1,567 Å eine kürzere V=O-Bindung, und die zugehörige Ramanbande befindet sich bei 989 cm^{-1}.

Tabelle 8–2: Ramandaten (nur die wesentlichen Banden sind berücksichtigt) für $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$, α_I-$VOPO_4$ und β-$VOPO_4$ nach Benabdelouahab [229]

Kristalline Phase	Ramanverschiebung [cm^{-1}]
$VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$	279(m), 542(m), 954(vs), 989(m) und 1038(m)
α_I-$VOPO_4$	541(s), 579(s), 905(w, sh), 928(vs), 944(m), 965(m) und 1038(s)
β-$VOPO_4$	78(s), 435(s), 892(s), 986(vs), 997(m, sh) und 1075(vs)

In Lösung zeigt das Phosphatanion eine für die symmetrische Streckschwingung charakteristische Bande ν_s (PO_4^{3-}) bei 934 cm^{-1}. Durch Hydratisierung von $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ konnte diese Bande beobachtet werden. Unter der Annahme, daß die vier P—O-Bindungen annähernd identisch sind, läßt sich folgende Bande der symmetrischen PO_4^{3-}-Streckschwingung zuordnen: 928 cm^{-1} (für α_I-$VOPO_4$), 945 cm^{-1} (α_{II}) und 954 cm^{-1} ($VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$).

Zusätzlich können für alle kristallinen VPO-Phasen Banden beobachtet werden, die im Frequenzbereich oberhalb 1000 cm^{-1} sind. Wie für $VOPO_4$ gezeigt liegen alle V=O-Schwingungen bei < 1000 cm^{-1}. Die Banden bei > 1000 cm^{-1} sind auf gekoppelte P—O- und V—$O_{äquatorial}$-Moden zurückzuführen. Die Frequenzen sind vom V—O—P-Bindungswinkel abhängig [229]. Sie nehmen mit steigendem Winkel zu: 1040 cm^{-1} für 133,7 ° (α_I-$VOPO_4$ und $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$), 1075 cm^{-1} für 142,5 ° (β-$VOPO_4$) und 1090 cm^{-1} für 151 ° (α_{II}-$VOPO_4$).

Aus den obigen Ergebnissen folgt, daß die Dehydratisierung von $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ reversibel ist. Die Struktur der $VOPO_4$ Schichten bleibt unverändert. Die Abgabe von Wasser erfolgt in zwei Schritten bis 80 °C [228]. Wassermoleküle können in das Wirtsgitter der Vanadylphosphate intercalieren. Je nach Lagerbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) ergibt sich demnach eine Koexistenz zwischen $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ und Anhydrid.

Wie für das Suspensionssystem beschrieben bilden sich auf der Oberfläche von Anatas gemischte VPO-Oxide. Vor Kalzinierung sind Strukturen erkennbar, die dem Vanadylphosphat-Dihydrat entsprechen. Durch Kalzinierung erfolgt die Dehydratisierung und die

Bildung von α_I-$VOPO_4$. Drei Ramanbanden bei 580, 928 und 1040 cm^{-1} in Abbildung 8–1 (Spektrum e) sind hierfür Indiz. Der Nachweis von Mischoxiden und damit von V—O—P-Einheiten ist erst ab 3 Gew. % P_2O_5 erkennbar (Spektrum d), was einem P/V-Atomzahlenverhältnis von etwa 1/2 entspricht. Von kalziniertem 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ wurde eine XRD-Aufnahme angefertigt, jedoch konnte in dem Beugungsmuster kein Hinweis auf die Anwesenheit einer kristallinen VPO-Phase gefunden werden. Aus diesem Grunde kann geschlossen werden, daß die gebildeten Strukturen keine hinreichend große Fernordnung aufweisen, allerdings ähnliche Atomanordnungen haben. Für die Umgebung von Phosphor und Vanadium kann demnach eine analoge Umgebung (Bindungslängen und Bindungswinkel) wie in den aufgeführten kristallinen Komponenten postuliert werden.

Gemäß der obigen Diskussion für die kristallinen VPO-Phasen, erfolgt bei der gewählten Kalziniertemperatur von 450 °C aus $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ das α_I-$VOPO_4$. Die unter Umgebungsbedingungen detektierbaren Strukturen hängen abgesehen von den Lagerbedingungen vor allem von dem zeitlichen Abstand zu der vorhergehenden thermischen Behandlung ab. Durch Messungen der dehydratisierten Proben resultiert eine eindeutigere Identifizierung von VPO, wie Abbildung 8–2 zeigt.

Für den P-freien Katalysator VTSusb wurden, wie in Kapitel 7.2 gezeigt, polymere Vanadate (V—O—V-Brücken und terminale V=O-Gruppen, Maximum bei ~940 cm^{-1}), V_2O_5 (997 cm^{-1}) und isolierte Monooxo-Spezies (1035 cm^{-1}) nachgewiesen. Durch die Zugabe von geringen Mengen an Phosphat resultieren zwei Effekte. Zum einen nimmt die Intensität der den polymeren Vanadium-Sauerstoff zugeordneten Banden ab, und das Maximum verschiebt sich zum anderen kontinuierlich mit steigendem Phosphorgehalt für 1PVTSusb um 10 cm^{-1} auf 930 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen. Es ist bekannt, daß sich das Maximum mit zunehmendem V-Gehalt zu höheren Energien verschiebt (vgl. Kapitel 7.2). Da anscheinend ein bestimmter Anteil der Vanadiumzentren mit dem zugegebenen PO_y wechselwirkt, und V—O—P-Bindungen zugunsten von V—O—V- bzw. V=O-Gruppen gebildet werden, nimmt deren Konzentration ab, und das Maximum verschiebt sich, analog für V_2O_5/TiO_2 mit kleinerer V_2O_5-Beladung, zu niedrigeren Werten. Zum anderen verschiebt sich das Signal bei 1035 cm^{-1} auf 1037 cm^{-1} für 1PVTSusb. Dies könnte auf eine zunehmende Isolierung von benachbarten O=V—O_3 zurückzuführen sein. Die Bande für VTSusb ist nicht symmetrisch, sondern zu kleineren Frequenzen hin verbreitert. Mit O=V—O_3-Einheiten, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden, wurde die Verbreiterung erklärt [179].

Bei größeren Mengen Phosphoroxid (3 und 5 Gew. % P_2O_5) nimmt die Intensität für die polymeren Oberflächenvanadate weiter ab, und α_I-$VOPO_4$ kann eindeutig nachgewiesen werden. Neben den Banden bei 580 (symmetrische Biegeschwingung für PO_4), 928 und 1040 cm^{-1}, die schon bei den hydratisierten Katalysatoren eindeutig beobachtet wurden, sind jetzt auch die weniger intensiven Banden wie im kristallinen α_I-$VOPO_4$ (965, 944 und 905 cm^{-1} [229]) als Schultern für 3PVTSusb bzw. 5PVTSusb (Spektren d und e, Abbildung 8–2) detektierbar. Vor allem für 5PVTWM0,5hb (Spektrum c, Abbildung 8–3) können die Banden charakteristisch nachgewiesen werden.

Analog zu den Suspensionskatalysatoren führt die Zugabe von 3 und 5 Gew. % P_2O_5 bei den auf tribochemischem Wege präparierten Feststoffen zu den gleichen VPO-Mischoxiden. Das 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-System (V/P = 10/9) wurde näher untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 8–3 A und B dargestellt (0,5h und 20h).

Nach 30 Minuten Mahlung sind zwei breite Banden bei 950 und 1035 cm^{-1} ersichtlich (Spektrum a, Abbildung 8–3 A), die $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ zugeordnet werden können. Durch Kalzinierung wird daraus α_I-$VOPO_4$ gebildet. Da allerdings das Probenmaterial vor dem Ramanexperiment an Luft gewisse Zeit gelagert wurde, zeigt Spektrum b einen bestimmten Zeitpunkt während der Rehydratisierung. Bei 928 und 950 cm^{-1} kann ein Doppelpeak detektiert werden, und das Maximum oberhalb 1000 cm^{-1} verschiebt sich zu 1040 cm^{-1}. Nach Kalzinierung erfolgt Intercalation von Wassermolekülen in das α_I-$VOPO_4$ Wirtsgitter, und durch Rehydratisierung entsteht erneut das Dihydrat. Die Abgabe von im Wirtsgitter intercalierten Wassermolekülen kann durch thermische Vorbehandlung bei 400 °C bewirkt werden. Das Spektrum c zeigt fünf eindeutig identifizierbare Banden. Diese können α_I-$VOPO_4$ zugeordnet werden: 580, 928, 947, 966 und 1040 cm^{-1}. Um den Effekt der Rehydratisierung und der Laserleistung genauer zu untersuchen, wurde der Katalysator 5PVTWM0,5hb nach 8 Monaten erneut Raman-spektroskopisch vermessen und mit dem Spektrum b verglichen (ohne Abbildung). Bei gleicher Laserleistung (25 mW) hat sich das Intensitätsverhältnis der Banden bei 928 und 950 cm^{-1} zugunsten von $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ hin (950 cm^{-1}) verschoben. Zwischen 5 und 100 mW konnte für 5PVTWM0,5hb gezeigt werden, daß mit steigender Laserleistung die Dehydratisierung von $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ zu α_I-$VOPO_4$ stattfindet. Ein partieller Verlust von Wasser durch die Laser-induzierte Beanspruchung der Probe konnte auch schon von Trchova *et al.* [242] beobachtet werden.

Mit zunehmender Mahldauer sind im wesentlichen zwei Haupteffekte nachzuweisen. Nach einer Stunde sind die Bandenintensitäten der VPO-Phasen für die (un)kalzinierte Probe

5PVTWM1h(a)b zurückgegangen. Nach mechanochemischer Beeinflussung für 2 Stunden sind sie nicht mehr detektierbar (analog 3PVTWM2h). Daneben reduziert sich die integrale Fläche des Signals bei 997 cm^{-1} für kristallines V_2O_5. Nach 20 Stunden (Abbildung 8–3 B) können im Prinzip nur die charakteristischen Anatasmoden nachgewiesen werden. Die der Vanadylschwingung von V_2O_5 zugehörige Ramanbande ist verbreitert und schwach. Durch die Mahlung in Anwesenheit von Phosphat wird die kristalline Struktur des Vanadiumpentoxids zerstört (a, 5PVTWM20ha). Kalzinierung für 5 Stunden bei 450 °C führt zu einer weiteren Verbreiterung der Bande (b). Im Vergleich zu P-freiem VTWM20hb läßt sich für 3PVTWM20hb und 5PVTWM20hb der Abbau und die vollständige Zerstörung von kristallinem V_2O_5 nachweisen. Auf der Oberfläche von TiO_2 ist keine getragene Komponente eindeutig zu beobachten, so daß neben VO_x amorphe VPO-Phasen vorliegen dürften. Unter wasserfreien Bedingungen entsteht eine Schwingung mit einer Frequenz bei 1038 cm^{-1} (c, Abbildung 8–3 B). Diese verbreiterte Bande kann wahrscheinlich auf die schon beschriebene tetraedrische Monooxo-Spezies zurückgeführt werden.

Vor der Durchführung eines katalytischen Tests erfolgt die Aktivierung bei einer Temperatur von über 300 °C (vgl. Kap. 10). Da $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ unterhalb 100 °C vollständig dehydratisiert, liegen die VPO-Mischoxide auf der Oberfläche von Anatas als α_I-$VOPO_4$ vor (ab 3 Gew. % P_2O_5). Die Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren sind in den Kapiteln 10.3 bzw. 10.4 beschrieben.

Aus den bisherigen Raman-spektroskopischen Experimenten konnten je nach gewählten Parametern mikrokristalline $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$- bzw. α_I-$VOPO_4$- oder amorphe VPO-Phasen nachgewiesen werden. Die Synthese der Suspensions- bzw. der mechanochemisch aktivierten Katalysatoren erfolgte in einem Herstellungsschritt für die Aktivkomponenten mit V_2O_5 bzw. H_3PO_4 als Vorstufen. Für die durch Imprägnierung präparierten Proben wurde zum einen eine wasserlösliche V-Vorstufe gewählt und zum anderen die Reihenfolge der Beaufschlagung variiert, um die entstehenden Einflüsse auf die molekularen Oberflächenstrukturen zu studieren.

Da bei den Proben mit 5 Gew. % P_2O_5 die größten Änderungen beobachtet wurden, soll die Fokussierung im wesentlichen auf diesen Proben liegen. Die kalzinierte Probe 5VPTImpb entstand durch Imprägnierung einer Vanadium-Menge entsprechend einer theoretischen Monolage auf 5PTImpe (Spektrum a, Abbildung 8–4). Bei 5PVTImpb erfolgte die Imprägnierung von Phosphat 5 Gew. % P_2O_5 entsprechend auf VTImpe (b).

Das Ramanspektrum von 5PVTImpb zeigt mehrere Banden. Außer Anatas und V_2O_5 sind im wesentlichen drei Hauptsignale zu identifizieren: 580, 928 und 1040 cm^{-1}. Für die TiO_2-Probe, die zuerst mit Phosphoroxid und anschließend mit Vanadiumoxid beaufschlagt wurde, ergibt sich ein unterschiedliches Bild. Die für VPO-Phasen charakteristischen Banden können nicht nachgewiesen werden. Nur breite Signale mit geringer Intensität sind zu beobachten. Ihre Maxima liegen bei etwa 870 cm^{-1} und zwischen 990 und 1030 cm^{-1}. Die Vanadylschwingung für V_2O_5 bei 997 cm^{-1} ist ebenfalls nachweisbar.

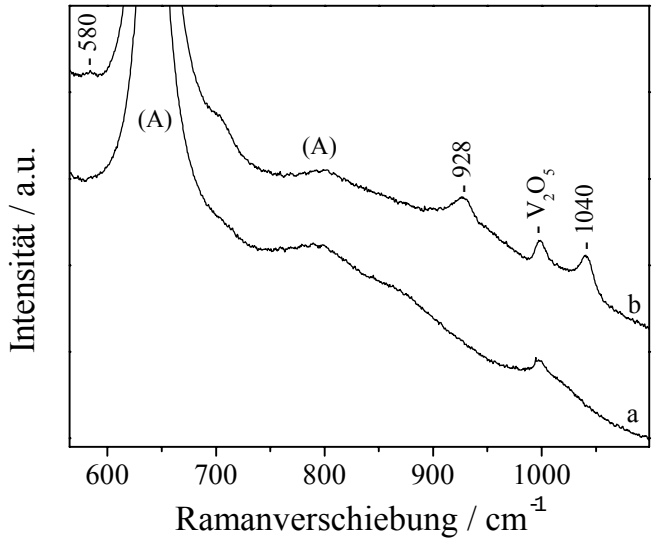


Abbildung 8–4: ***Ramanspektren von kalzinierten Imprägnierungskatalysatoren (hydratisiert) mit 5 Gew. % P_2O_5 auf V_2O_5/TiO_2 als Funktion der Reihenfolge der Beaufschlagung von TiO_2 mit VO_x bzw. PO_y, a) 5VPTImpb (1. P_2O_5, 2. V_2O_5) und b) 5PVTImpb (1. V_2O_5, 2. P_2O_5)***

Aus den DTA/TG-Untersuchungen an 5VPTImpa und 5PVTImpa konnte im Gegensatz zu P-freiem VTImpa kein endothermes Signal für das Schmelzen von V_2O_5 auf der Anatasoberfläche detektiert werden (nicht abgebildet). In Tabelle 7–1 wurden die Verhältnisse der integralen Flächen der Anatasbande bei 639 cm^{-1} und der Vanadylbande von V_2O_5 bei 997 cm^{-1} für das V_2O_5/TiO_2-System verglichen, um Rückschlüsse auf die Dispersion der Probe ziehen zu können. VTImpe, die Vorstufe für 5PVTImpb, hat ein Verhältnis von 25,4 (vgl. Tabelle 7–1). 5PVTImpb hat einen Wert von 70. Für die Synthese in umgekehrter Dotierungssequenz (5VPTImpb) ergibt sich mit 73,4 ein ähnlicher Wert zu 5PVTImpb. Die Verhältnisse der integralen Flächen von 5PVTImpb und 5VPTImpb sind größer als im P-freien Material, untereinander scheinen jedoch keine Unterschiede zu resultieren. Höhere

Quotienten wurden mit einer höheren Dispersion erklärt, wobei im ternären System eine Verbindungsbildung zwischen Vanadium und Phosphor das erhöhte Intensitätsverhältnis begründet.

Bei der 5PVTImpb Probe mit nachfolgender P-Dotierung konnten ähnliche Strukturen wie bei den „Eintopfsynthesen“ durch Suspension und Mahlung bestimmt werden. Bei diesem Herstellungsverfahren wurde V_2O_5 als Vorstufe verwendet. Beim Feststoff 5PVTImpb wurde Anatas mit einer wasserlöslichen Vanadiumoxidvorstufe imprägniert, die nach Kalzinierung V_2O_5 bildet. Das Vanadiumpentoxid konnte in der Zwischenstufe VTImpe (vgl. Kap. 7.2) für die 5PVTImpb-Synthese nachgewiesen werden. Die Bildung von α_I-$VOPO_4$ kann immer dann erwartet werden, wenn V_2O_5 als Reaktionspartner für das Phosphat zur Verfügung steht (für $V/P < 2$).

Dieses Bild ändert sich bei Beaufschlagung mit Vanadiumoxid im zweiten Schritt. Das System 5PTImp wurde bereits in Kapitel 6.2 untersucht. Für 5PTImpe, die Vorstufe für 5VPTImpb, ergeben sich intensive Wechselwirkungen zwischen Phosphor und Titan, wodurch gemischte TiP-Oxide resultieren. Aus diesem Grund wird durch Zugabe von Vanadium kein α_I-$VOPO_4$ gebildet. Es entstehen sehr breite Banden bei ~870 cm^{-1} und zwischen 990 und 1030 cm^{-1}. Eine Untersuchung aller erhältlichen Ramandaten für kristalline VPO-Phasen zeigt, daß nur das β-$VOPO_4$ Banden ähnlicher Lage aufweist (intensivste Banden $> 700\ cm^{-1}$ bei 892, 986, 997 und 1075 cm^{-1}) (vgl. Tabelle 8–2)[229]. Eine Identifizierung und Zuordnung der gebildeten Strukturen ist nicht möglich. Die Bildung von β-$VOPO_4$ erfolgt erst bei höheren Temperaturen. Im Vergleich zu 5PVTImpb sind die Ramanbanden der getragenen Spezies für 5VPTImpb stark verbreitert. Die verbreiterten Banden für 5VPTImpb deuten auf einen eher amorphen Charakter für die gebildeten VPO-Mischoxide hin.

Die oben genannten Zahlenwerte der Quotienten aus Anatas- und V_2O_5-Bande für 5PVTImpb und 5VPTImpb (~70) scheinen von der Reihenfolge der Additivbeaufschlagung unbeeinflußt zu sein, so daß annähernd gleicher Anteil spektroskopisch erfaßtes V_2O_5 suggeriert wird (vgl. Abbildung 8–4). Unter Berücksichtigung des zusätzlichen Beitrags im Bereich der Vanadyl-schwingung bei 997 cm^{-1}, der auf gemischtes VPO basiert, resultiert eine Bestimmung der integralen V_2O_5-Fläche für 5VPTImpb (a), die zusätzlich VPO-Fremdanteile beinhaltet. Folglich wird sich der effektive Vanadiumpentoxidgehalt verringern. Das Vanadiumoxid reagiert mit dem bereits vorhandenen PO_y, und die V_2O_5-Menge reduziert sich. Anhand der Ramanspektren a und b in Abbildung 8–5 für das $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-System mit 1 Gew. % P_2O_5 kann dies eindeutig belegt werden (1PVTImpb und 1VPTImpb).

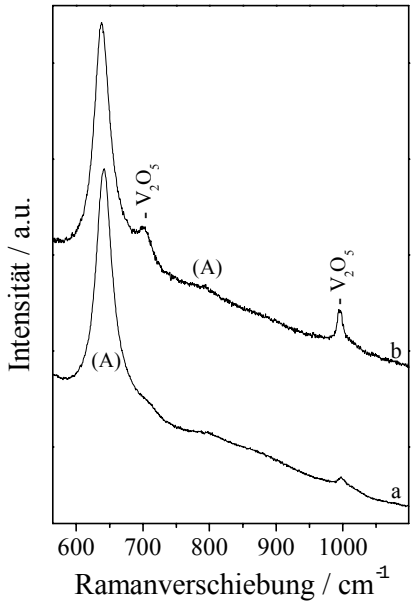


Abbildung 8–5: Ramanspektren
a) 1VPTImpb (1. P_2O_5, 2. V_2O_5)
b) 1PVTImpb (1. V_2O_5, 2. P_2O_5)

Auch van Hengstum *et al.*[71] untersuchten zwei Serien von VO_x/TiO_2-Katalysatoren mit unterschiedlicher P-und K-Verunreinigung für das Trägeroxid (TiO_2 von der Firma Tioxide: wie erhalten und extrahiert). Für das P-ärmere System konnten im Ramanspektrum die Banden für kristallines V_2O_5 beobachtet werden (etwa Monolagenbelegung). Bei Zusatz einer gleichen Menge an Vanadiumoxid resultierte für das P-angereicherte TiO_2 keine Formierung von Vanadiumpentoxid, sondern eine amorphe nicht detektierbare Struktur. Der Einfluß oben genannter Kontaminationen auf die Struktur der getragenen Vanadiumoxidphase wurde ebenfalls von Bond und Brückman[69] bestätigt. Die zur Bildung von Vanadiumpentoxid notwendige Menge überstieg deutlich den berechneten Wert für eine Monolage.

Ciambelli *et al.*[78] und Savary *et al.*[247] stellten ein getragenes System mit TiO_2 und $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ als Vorstufe her und erhielten gut dispergierte V- und P-Spezies auf der Trägeroxidoberfläche. Untersuchungen an getragenen VPO-Katalysatoren offenbarten die Abhängigkeit der Bildung, entweder von gut dispergierten molekularen VPO- oder von

kristallinen VPO-Spezies, von der Art des oxidischen Trägers [248,249,250,251,252]. Overbeek *et al.* [253,254] fanden eine geringe Wechselwirkung der Aktivkomponente mit SiO_2, was zu ungetragenem kristallinem VPO führte. Mit Al_2O_3 konnte aufgrund der starken Affinität zu Phosphat kein Volumen VPO-Material beobachtet werden, sondern eine hochdisperse getragene VPO-Phase. Mit TiO_2 resultierte analog zu Aluminiumoxid durch die starke Wechselwirkung der Komponenten eine gut dispergierte VPO-Phase [254], die das TiO_2 abdeckte. Weiterhin konnte wie bereits teilweise erwähnt die Bildung von verschiedenen $VOPO_4$ [92,145,220,255,256] Phasen (α_I-, α_{II}- und/oder β-) bzw. deren Vorstufe $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ von mehreren Autoren durch die Modifikation von V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren mit P_2O_5 nachgewiesen werden.

Für P-dotiertes Anatas mit 5 Gew. % P_2O_5 konnten stark an die Oberfläche gebundene Phosphatanionen nachgewiesen werden (vgl. Kap. 6). Nach der sekundären Beaufschlagung von Vanadiumoxid lassen sich die PO_y-Spezies für 5VPTImpb nicht mehr nachweisen. Vanadium kann sowohl mit der freien Trägeroberfläche als auch mit der geträgerten Phosphatschicht wechselwirken, wodurch abhängig von der Abdeckung durch die P-Oxidphase V—O—Ti- und V—O—P-Gruppierungen gebildet werden können.

Wie schon von anderen Autoren beobachtet, kann die Formierung von Vanadiumpentoxid bzw. die Bildung eines idealen Monolagenkatalysators durch die Anwesenheit von Oberflächenphosphat verhindert werden [145]. Untersuchungen von Deo und Wachs [220] am V-P-Ti-O System bewiesen die Abhängigkeit der molekularen Strukturen von der Reihenfolge der V- bzw. P-Zugabe (vgl. Abbildung 8–4).

Zhu *et al.* [145] konnten durch Röntgenbeugung die Bildung von kristallinem Vanadylphosphat erst bei Atomverhältnissen von $P/V > 1{,}25$ nachweisen. Bei Deo und Wachs [220] war ein P/V Verhältnis von 5 notwendig, um α_I-$VOPO_4$ Raman-spektroskopisch nachweisen zu können. Zur eindeutigen Identifizierung von mikrokristallinem α_I-$VOPO_4$ auf der TiO_2-Oberfläche genügte hier für das P-zu-V-Atomzahlenverhältnis mit 0,5 ein deutlicher Phosphorunterschuß, wie aus den obigen Abbildungen hervorgeht.

Phosphor als Additiv koordiniert direkt an die Kontaktfläche der Vanadiumoxid-Spezies. Es kommt zur Reaktion mit der V-Oxidphase. Die chemische Affinität von Phosphat zu Vanadiumoxid beeinflußt die lokale Struktur der Aktivkomponente und führt zur Bildung von gemischten Komponenten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich durch Zusatz von PO_y zu dem V_2O_5/TiO_2-System V—O—P-Einheiten bilden. Durch geringe Mengen an P_2O_5

(0,5 und 1 Gew. %) bilden sich amorphe VPO-Mischoxide. Höhere Beaufschlagungen an Additiv (3 und 5 Gew. % P_2O_5) können zur Bildung von dreidimensionalen VPO-Phasen wie $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O$ bzw. dessen Anhydrid α_I-$VOPO_4$ führen. Diese Verbindungen sind allerdings nicht kristallin, zeigen jedoch Ähnlichkeit zu den beschriebenen kristallinen VPO-Phasen, woraus eine verwandte Umgebung zu den V^{5+}-P-O Strukturen gefolgert werden kann. Durch Wahl des Synthesewegs (u.a. Mahldauer) und Reihenfolge der Beaufschlagung kann die Struktur der Oberflächenspezies der $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-getragenen Systeme gesteuert werden. Die gebildeten VPO-Mischoxide liegen gut dispergiert auf der Oberfläche des TiO_2-Substrats vor.

Weiterhin kann aus den bis jetzt vorliegenden Raman-spektroskopischen Daten für die Systeme P_2O_5/TiO_2, V_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ geschlossen werden, daß Phosphor als Additiv über Sauerstoffbrücken sowohl an die TiO_2-Oberfläche gebunden ist als auch stark mit der Vanadiumoxidphase wechselwirkt [239]. Insbesondere die Variation der Dotierungssequenz während des Imprägnationsschrittes konnte den Einfluß des Additivs PO_y auf die molekularen Oberflächenstrukturen demonstrieren. Das Phosphoroxid kann sowohl an die nicht abgedeckte TiO_2-Oberfläche als auch an die getragene V-Oxidphase koordinieren. In den Systemen P_2O_5/TiO_2 (vgl. Kap. 6.2) und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ entstehen aus den intensiven Wechselwirkungen Strukturen, die durch Dehydratisierung nicht modifiziert werden, was durch die Untersuchungen bestätigt werden konnte.

8.3 DR-UV-VIS

Mit Hilfe der DR-UV-VIS Spektroskopie soll versucht werden, Zusammenhänge zu den in Kapitel 8.2 gefundenen Ergebnisse aus der Ramanspektroskopie herzustellen. Da die Effekte bei den Proben mit niedrigem Phosphorgehalt gering sind, soll hier nur auf die V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren mit einer Beladung von 5 Gew. % P_2O_5 eingegangen werden.

Wie schon gezeigt hat Anatas einen über die 1. Ableitung der Absorptionskante bestimmten Wendepunkt bei 383 nm (vgl. Kap. 5.4). Eine Rutilisierung konnte durch XRD-Aufnahmen an dem gemahlenen Material nicht detektiert werden. Das eingesetzte kristalline Vanadiumpentoxid hat eine Absorptionskante bei 550 nm, die ihren Ursprung in dem intensiven CT-Übergang hat (vgl. Kap. 7.3). Das Vanadiumatom im V_2O_5 ist verzerrt oktaedrisch umgeben und weist infolgedessen eine 5+1 Koordination auf. Durch eine Abnahme der Koordinationszahl (KZ) folgt eine Blauverschiebung für den CT-Übergang.

Die Vanadiumatome in den kristallinen Vanadylphosphaten sind analog zu V_2O_5 gestört oktaedrisch umgeben. Da der Abstand der längsten V—O-Bindung der Vanadylphosphate, z.B. für α-$VOPO_4$ mit 2,853 Å [257], im Vergleich zu V_2O_5 mit 2,78 Å [258] größer ist, resultiert eine Blauverschiebung. Hanke *et al.* [185] zeigten, daß α-$VOPO_4$ eine CT-Absorption bei 480 nm (Wendepunkt) besitzt. Experimentelle Untersuchungen an vier verschiedenen kristallinen $VOPO_4$-Phasen ergaben folgende Werte für die Absorptionskante (nicht abgebildet): 496 nm (α_{II}-$VOPO_4$), 497 nm (β-$VOPO_4$), 479 nm (γ-$VOPO_4$) und 480 nm (ω-$VOPO_4$). Auf die ersten beiden VPO-Verbindungen wurde schon in Kapitel 8.2 näher eingegangen. Die Bildung von β-$VOPO_4$ kann aus $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ erfolgen. Sie ist irreversibel, was bestätigt werden konnte (β-$VOPO_4$ als einzige Phase). Für das α_{II}-$VOPO_4$ konnte ebenfalls nach Lagerung über 12 Monate hinaus die Stabilität der kristallinen Phase schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden (alles ohne Abbildung).

In Abbildung 8–6 A und B sind die ersten Ableitungen der DR-Spektren der 30 Minuten (Abb. A) bzw. 20 Stunden (Abb. B) gemahlenen und kalzinierten VT-Proben mit (5 Gew. % P_2O_5) und ohne Phosphorbeaufschlagung dargestellt. Die Unterschiede sollen den Einfluß von Phosphor aufzeigen.

Neben dem charakteristischen CT-Übergang bei 519 nm (a) bzw. 525 nm (b) für Vanadiumpentoxid wird in Abbildung 8–6 A für 5PVTWM0,5hb (b) eine ausgeprägtere Schulter bei etwa 470 nm gefunden. Eine Blauverschiebung kann mit einem Rückgang der V-Koordinationszahl erklärt werden. Dieser Effekt deutet die Bildung von dreidimensionalen VPO-Mischoxiden an. In den Ramanexperimenten konnte die Koexistenz von $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ und α_I-$VOPO_4$ beobachtet werden (Spektrum b, Abbildung 8–3 A). Die P-freie Probe (a) zeigt zwar ebenfalls eine Schulter in diesem Energiebereich, jedoch ist sie nicht sehr ausgeprägt, so daß die Bildung von VPO und der daraus resultierende zusätzliche Beitrag durch die DR-UV-VIS Spektroskopie eindeutig belegt ist (Abbildung 8–6 A).

Analog dazu können auch für die aus Suspension (5PVTSusb) und durch Naßimprägnierung (5PVTImpb und 5VPTImpb) synthetisierten Katalysatoren Schultern bei 470 nm in der ersten Ableitung nachgewiesen werden, was für die Bildung von VPO spricht (ohne Abbildung).

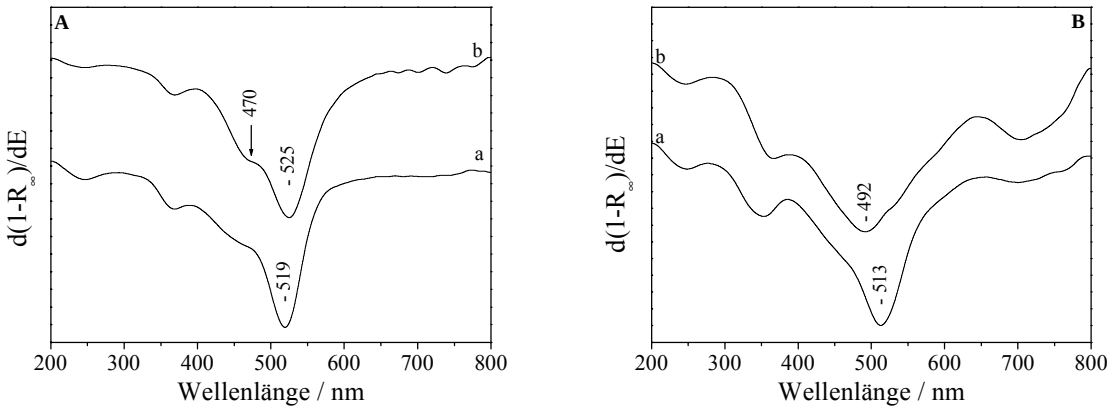


Abbildung 8–6: ***Erste Ableitungen der DR-UV-VIS Spektren, Einfluß von 5 Gew. % P_2O_5 auf das V_2O_5/TiO_2-System (gemahlen),***
A) 30 Minuten tribochemisch aktiviert, 5 h bei 450 °C kalziniert und a) VTWM0,5hb b) 5PVTWM0,5hb
B) 20 Stunden tribochemisch aktiviert, 5 h bei 450 °C kalziniert a) VTWM20hb b) 5PVTWM20hb

Durch Mahlung bis 20 Stunden entstehen in beiden Fällen Veränderungen. Für das P-freie VTWM20hb konnte die Abnahme von kristallinem V_2O_5 nachgewiesen werden (Kap. 7.2). In Gegenwart von Phosphor waren bereits nach 2 Stunden Mahlung keine mikrokristallinen VPO-Phasen (α_I-$VOPO_4$ und $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$) zu beobachten, und eine tribochemische Beanspruchung bis 20 Stunden resultierte in einer Zerstörung der Vanadiumpentoxidstruktur. Für 5PVTWM20hb kann die Gegenwart von VO_x-, von amorphen VPO- und von direkt an das Titandioxid gebundenen Phosphat-Spezies vorausgesagt werden.

Aus (a) und (b) können die oben beschriebenen Beobachtungen für VTWM20hb und 5PVTWM20hb bestätigt werden (Abbildung 8–6 B). Das Minimum der 1. Ableitung für VTWM20hb befindet sich bei 513 nm, was auf V_2O_5 hindeutet (a). Durch die Gegenwart von Phosphor ergab sich für 5PVTWM20hb der vollständige Abbau von V_2O_5. Die Absorptionskante des UV-VIS Spektrums zeigt eine Blauverschiebung um etwa 20 nm zu 492 nm (b), was die mit der Ramanmethode gefundenen Ergebnisse unterstützt. Darüber hinaus kann in den lang gemahlenen Proben die Bildung von V^{4+} detektiert werden. Die zugehörigen Minima der ersten Ableitungen liegen bei etwa 700 nm (a und b).

8.4 FT-IR Spektroskopie

In diesem Kapitel werden Untersuchungen mit Hilfe von CO bzw. NO als Sondenmoleküle an $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren besprochen, die mit den schon getroffenen Ausführungen in den vorhergehenden Abschnitten 5.5, 6.4 und 7.4 korreliert werden sollen. Da es sich allerdings im Vergleich zu V_2O_5/TiO_2 bzw. P_2O_5/TiO_2 um ein Mehrkomponentensystem handelt, erschweren sich die aus den beobachteten Effekten zu treffenden Aussagen.

In Abbildung 8–7 ist das Tieftemperaturexperiment mit CO als Sondenmolekül für 1PVTSusb dargestellt. Untersucht wurde neben der oxidierten Probe auch die H_2-reduzierte, da Oxidationsreaktionen fortlaufende Reduktions-/Reoxidationszyklen der Aktivkomponente beinhalten. Die Probe wurde hierzu eine Stunde bei 400 °C im Sauerstoff- bzw. Wasserstoffstrom vorbehandelt und anschließend 30 Minuten evakuiert.

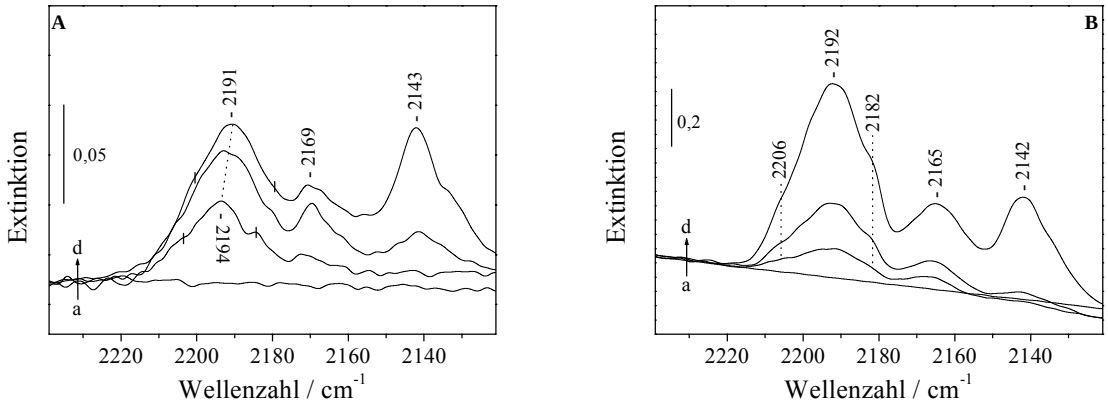


Abbildung 8–7: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an 1PVTSusb oxidiert/reduziert bei -188 °C,***
A) oxidierte Probe und
B) reduzierte Probe
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO und d) 1 hPa CO

Für die oxidierte Probe resultiert bei 0,1 hPa CO eine Bande mit einem Maximum bei etwa 2194 cm^{-1} (Spektrum b, Abbildung 8–7 A). Ein zusätzliches Maximum bei 2184 cm^{-1} und eine Schulter bei 2203 cm^{-1} deuten auf weitere Lewis-azide Zentren hin. Steigender CO-Druck führt dazu, daß sich das Maximum der Bande von 2194 cm^{-1} (b) nach 2191 cm^{-1} verschiebt (d). Bei CO-Sättigung (d) ergeben sich Schultern bei vermutlich 2201 cm^{-1} und

2180 cm^{-1}. Neben physisorbiertem CO (2143 cm^{-1}) können noch CO-Komplexe mit Brønsted-aziden Hydroxylgruppen (2169 cm^{-1}) nachgewiesen werden. Nach Reduktion ergeben sich aus Abbildung 8–7 B folgende Banden aus Spektrum d: 2206 (sh), 2192 (Max.), 2182 (sh) (alle LAS), 2165 (BAS) und 2142 cm^{-1} ($CO_{physisorbiert}$).

Um den Einfluß von Phosphor auf das V_2O_5/TiO_2-System zu verfolgen, wurde auch der Katalysator mit einer Beladung von 5 Gew. % P_2O_5 untersucht. Abbildung 8–8 A bzw. B zeigen die CO-Adsorption für den oxidierten/reduzierten 5PVTSusb Katalysator.

Vergleichbar mit 1PVTSusb ist für oxidiertes 5PVTSusb bei 0,1 hPa CO eine verbreiterte Bande zu beobachten (Abbildung 8–8 A). Das Maximum bei 2197 cm^{-1} (b) verschiebt sich bei CO-Sättigung nach 2188 cm^{-1} (e) (alles LAS). Bei 2175 cm^{-1} (BAS) und 2142 cm^{-1} (physisorbiertes CO) befinden sich zwei zusätzliche Maxima. Des weiteren läßt sich für das zu höheren Energien verbreiterte Signal eine Schulter bei ca. 2205 cm^{-1} detektieren (b-e).

Nach der Vorbehandlung im Wasserstoffffluß ergeben sich aus den gebildeten CO-Komplexen signifikante Änderungen für die reduzierte 5PVTSusb Probe (Abbildung 8–8 B). Nach Zugabe von 0,1 hPa CO (Spektrum b) resultiert eine Bande bei 2206 cm^{-1}. Weitere Dosage ergibt eine Bande bei 2202 cm^{-1} mit zwei Schultern bei 2195 und 2187 cm^{-1} (e). Des weiteren ergeben sich -OH←CO-Komplexe mit ν_{CO} = 2168 cm^{-1} und physisorbiertes CO (2142 cm^{-1}).

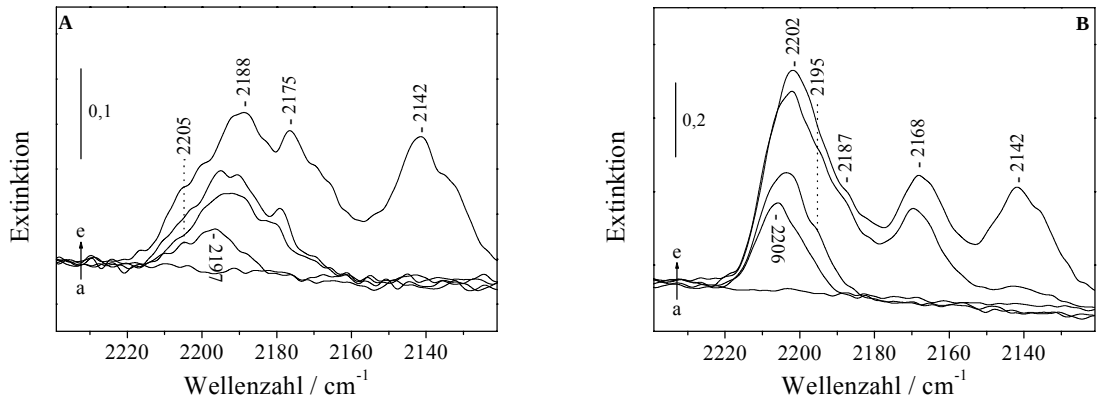


Abbildung 8–8: ***FTIR-Spektren der CO-Adsorption an 5PVTSusb oxidiert/reduziert bei -188 °C,***
A) oxidierte Probe und
B) reduzierte Probe
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,5 hPa CO und e) 1 hPa CO

Wie aus den bisherigen Ergebnissen und aus der XP-Spektroskopie [38] hervorgeht, liegen im oxidierten $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-System die Vanadiumkationen mehrheitlich in der Oxidationsstufe +5 vor. Die auf der Oberfläche adsorbierten CO-Komplexe sind demzufolge entweder vom Typus Ti^{4+}←CO von cus Titankationen (LAS) oder auf Brønsted-azide -OH←CO-Einheiten zurückzuführen.

Die Lage der CO-Schwingung von BAS ist für 5PVTSusb 2175 cm^{-1} (e, Abbildung 8–8 A) und für 1PVTSusb 2169 cm^{-1} (d, Abbildung 8–7 A). Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses soll hier nicht näher auf den OH-Schwingungsbereich eingegangen werden. Die oben angegebenen Daten stimmen mit den Ergebnissen des OH-Bereichs überein. Eine Zuordnung zu Ti-, V- oder P-OH kann hier nicht erfolgen. Im binären P_2O_5/TiO_2-System konnte die Bildung von POH-Einheiten beobachtet werden. Aus diesem Grunde kann angenommen werden, daß die für die Bande bei 2175 cm^{-1} verantwortlichen Zentren wahrscheinlich mehrheitlich auf POH zurückzuführen sind.

Wie bereits beschrieben, konnten verschiedene koordinativ ungesättigte Ti^{4+}-Zentren beobachtet werden, die wiederum durch die Anwesenheit von Sulfatgruppen in ihrer Azidität verstärkt wurden (vgl. Kap. 5.5). Es ergibt sich im Bereich für die Lewis-aziden Zentren jeweils eine Bande, die verbreitert ist. Neben dem Hauptmaximum befinden sich mehrere Schultern. Das Maximum liegt bei 2188 cm^{-1} (5PVTSusb) bzw. 2191 cm^{-1} (1PVTSusb). Wie aus den bisherigen Experimenten folgte (vgl. Kap. 5.5, 6.4 und 7.4), ist dies einem β-Ti^{4+}-Zentrum zuzuordnen, dessen Elektrophilie durch Sulfat erhöht wurde. Der CO-Komplex mit dem ungestörten Metallkation befindet sich bei etwa 2180 cm^{-1} und mit Sulfat in unmittelbarer Nachbarschaft bei etwa 2195 cm^{-1}. Bei Dosage von 0,1 hPa CO können diese Spezies, wie in den Spektren b ersichtlich ist, detektiert werden. Weitere Schultern liegen bei 2201 cm^{-1} (1PVTSusb) und 2205 cm^{-1} (5PVTSusb). Eine zweifelsfreie Deutung ist allerdings nicht möglich, da zum einen cus α-Plätze in diesem Bereich absorbieren können. Die Säurestärke dieser stark aziden Ti^{4+}-Kationen kann durch Sulfat verstärkt werden. Zum anderen kann Phosphat ebenso wie Sulfat zu induktiven Effekten führen. Die Wahrscheinlichkeit der letzteren Variante könnte durch die höherenergetische Lage der Schulter für 5PVTSusb und durch die Tatsache gestützt werden, daß die Anzahl der Zentren des α-Typus gering sein sollte.

Durch die Vorbehandlung in strömender Wasserstoffatmosphäre bei 400 °C resultiert die Reduktion von V^{5+}- zu V^{3+}- bzw. V^{4+}-Ionen. Dadurch muß auch die Formierung von CO-Komplexen mit diesen LAS in Betracht gezogen werden. Aus der CO/NO-Coadsorption

an VTImpb wurden Banden bei 2184, 2175 (beide V^{4+}) und 2166 cm^{-1} (V^{3+}) detektiert, die als CO-Schwingungen in den V^{4+}←CO bzw. V^{3+}←CO Komplexen gedeutet wurden (vgl. 7.4.3). In der Literatur [192,193,194,195,196,197] erfolgt die Zuordnung für V^{4+} durch Banden im Bereich von 2212-2180 cm^{-1} bzw. für V^{3+} durch Banden im Bereich von 2190-2178 cm^{-1}. Mit Hilfe der CO-Adsorption kann zwischen den koordinativ ungesättigten Metallzentren von Ti^{4+} bzw. V^{4+}/V^{3+} nicht zweifelsfrei unterschieden werden.

Durch die thermische Behandlung mit H_2 bei 400 °C wird die Sulfatstruktur partiell zerstört. Die Banden für 1PVTSusb und 5PVTSusb bei 1402 (sh), 1378, 1368 cm^{-1} nehmen an Intensität ab, und die Signale verschieben sich nach 1335 cm^{-1} bzw. 1361 und 1327 cm^{-1}. Zunehmender Phosphorgehalt konnte auch hier die stabilisierende Wirkung auf Sulfat bestätigen (ohne Abbildung).

Die partielle Zerstörung von Sulfat erklärt die Abnahme der Azidität der OH-Gruppen. Die zugehörigen Banden befinden sich bei 2165 cm^{-1} für 1PVTSusb (Abbildung 8–7 B) und bei 2168 cm^{-1} für 5PVTSusb (Abbildung 8–8 B).

Bei geringer Phosphormenge (1 Gew. % P_2O_5) wird eine Bande bei 2192 cm^{-1} mit Schultern bei 2206 bzw. 2182 cm^{-1} beobachtet. Hohe P-Zugabe (5 Gew. % P_2O_5) führt zu einer Bande bei 2202 cm^{-1} (2206 cm^{-1} bei 0,1 hPa CO) mit Schultern bei 2195 bzw. 2187 cm^{-1}.

Im Vergleich zu V_2O_5/TiO_2 ergeben sich Komplexe, die im Energiebereich > 2180 cm^{-1} absorbieren. Im binären VT-System war durch den Abbau von Sulfat der Nachweis von induktiv verstärkten LAS nicht möglich. Durch Phosphat (1 Gew. % P_2O_5) konnte Sulfat während der Reduktion partiell stabilisiert werden. Die Schulter bei 2182 cm^{-1} kann auf ein ungestörtes β-Ti^{4+}-Zentrum zurückgeführt werden. Darüber hinaus liegt bei 2192 cm^{-1} das Maximum und bei 2206 cm^{-1} eine weitere Schulter. Diese können auf verstärkte Lewis-azide Ti-Zentren und V^{red}-Ionen (vgl. Kap. 7.4.3) zurückgeführt werden.

Durch Zugabe von 5 Gew. % P_2O_5 zu einem VT-Suspensionskatalysator werden die Sulfatmoleküle durch die auf der Oberfläche des Trägeroxids gebildeten Strukturen stabilisiert. Wie aus dem FT-IR Spektrum von bei 400 °C reduziertem 5PVTSusb zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} hervorgeht ist lediglich ein kleiner Teil der Sulfatgruppen zerstört. Die Lage der Bandenmaxima befindet sich bei 2206 cm^{-1} (b, 0,1 hPa CO) bzw. bei 2202 cm^{-1} nach CO-Sättigung (e). Durch Sulfat induktiv verstärkte β-Ti^{4+} Zentren können nachgewiesen werden (d-e, Abbildung 8–8 B). Ferner könnten durch Sulfat bzw. Phosphat modifizierte V^{red}-Kationen zu Absorptionen in diesem Bereich führen. Die Verschiebung der CO-

Frequenzen in der Probe mit geringerem P-Gehalt (1PVTSusb) ist gegenüber 5PVTSusb geringer, was nicht ausschließlich durch Sulfat, sondern auch durch die erhöhte Phosphorkonzentration erklärbar ist.

Der Effekt von Phosphor auf die Stabilität von Sulfat und auf die Säurestärke der aziden Zentren konnte mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie gezeigt werden. In der Literatur wurde ebenfalls der Einfluß von Phosphor auf die Azidität des V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystems erforscht.

Ai [221] konnte die Erhöhung der Azidität durch die Zugabe von Phosphor anhand der Temperatur-programmierten Desorption mit NH_3 und der Menge an Pyridin, die nötig ist, um die Aktivität der Isomerisierungsreaktion von But-1-en bei 160 °C zu unterdrücken, nachweisen. Eine Zunahme der aziden Eigenschaften wurde auch von van Hengstum *et al.* [71] aufgrund von Ergebnissen zur Oxidation von Toluol bzw. o-Xylol vermutet.

Zhu *et al.* [145] konnten an einem Monolagen V_2O_5/TiO_2-Katalysator mit unterschiedlichen Phosphormengen ebenfalls eine Erhöhung der Lewis-Azidität durch Dotierung nachweisen. Langreichweitige induktive Effekte sollen gemäß den Autoren allerdings nicht von großer Bedeutung sein.

Um den Einfluß geringer Mengen von Phosphor als Additiv zu untersuchen wurde die Probe 0,5VPTImpb 30 Minuten bei 400 °C reduziert. Die Spektren in Abbildung 8–9 A und B zeigen die CO-Adsorption bei –188 °C bzw. die NO-Adsorption bei Raumtemperatur. Im Vergleich hierzu befinden sich die analogen Experimente am binären V_2O_5/TiO_2-System in Abbildung 7–5 B bzw. Abbildung 7–6 A. Obige Probe wurde untersucht, da schon geringe Mengen an Phosphat, wie für 0,5PTImpe (die Vorstufe für 0,5VPTImpb) gezeigt (vgl. Abbildung 6–6 B), zu einer signifikanten Blockierung der β-LAS führten, die nicht durch das Sulfat beeinflußt wurden. Üblicherweise werden laut Patentschriften dem Katalysatorfeststoffsystem für die PSA-Produktion Phosphor in geringen Mengen als Additiv zugesetzt.

Abbildung 8–9 A zeigt die CO-Adsorption an dem reduzierten Katalysator zwischen 0,1 und 1 hPa. Die Stärke der aziden Zentren und das Verhältnis zwischen LAS und BAS orientiert sich an dem von Abbildung 7–5 B für P-freies V_2O_5/TiO_2. Lediglich das Maximum (Spektren b und c) bzw. die Schulter (Spektren d und e) bei 2185 cm^{-1} suggeriert eine Erhöhung der Azidität der Lewis-aziden Zentren, was durch die Gegenwart von Phosphor bzw. durch das durch Phosphat stabilisierte Sulfat hervorgerufen werden kann.

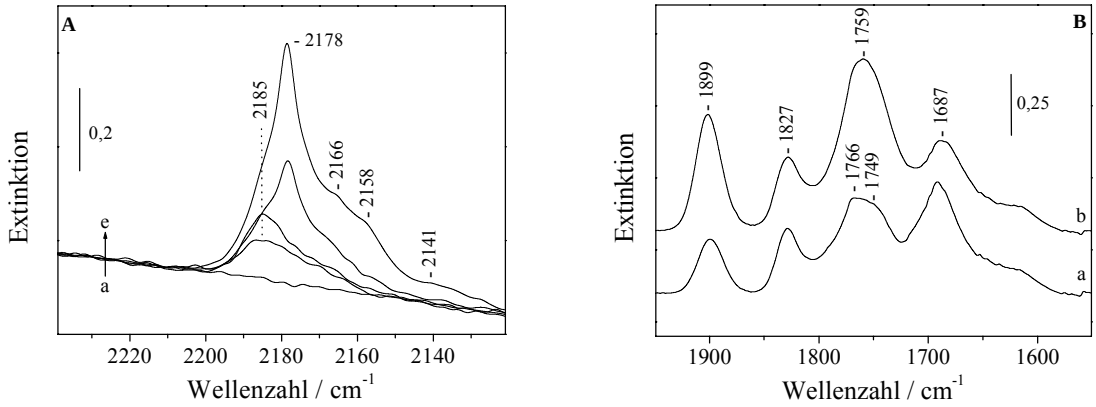


Abbildung 8–9: ***FTIR-Spektren der CO- und NO-Adsorption an reduziertem 0,5VPTImpb (Imprägnierung von 0,5PTImpe mit einer Monolage V_2O_5) bei –188 °C bzw. +25 °C,***
A) CO-Adsorption und
a) evakuiert b) 0,1 hPa CO c) 0,2 hPa CO d) 0,5 hPa CO und e) 1 hPa CO
B) NO-Adsorption
a) direkt nach 1 hPa NO und b) 12 hPa NO

Der Einfluß von 0,5 Gew. % P_2O_5 ist, wie die NO-Adsorption für den reduzierten 0,5VPTImpb Katalysator zeigt, gering. Die Lage der Banden in Abbildung 8–9 B stimmt mit der von Abbildung 7–6 A überein. Lediglich die Bande für die antisymmetrische ν_{as}(NO)-Mode des $V^{4+}(NO)_2$-Dinitrosyls weist auf einen Unterschied bezüglich der Intensitäten für 1766 und 1749 cm^{-1} hin (a). Der Grund wurde durch die Bildung von zwei unterschiedlichen V^{4+}-Spezies auf der Anatasoberfläche erklärt. Wie in Kapitel 8.5 noch gezeigt wird, hat bereits die Dotierung geringer P-Mengen einen charakteristischen Einfluß auf die Reduzierbarkeit eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators.

8.5 TPR

Das Ziel der TPR-Versuche ist die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen P-Mengen auf die Redoxeigenschaft eines VO_x/TiO_2-Katalysators. In Abbildung 8–10 sind die TPR-Profile der Suspensionskatalysatoren in Abhängigkeit von der Phosphorbeladung dargestellt. Der Beginn einer meßbaren Reduktion (T_{onset}) befindet sich für VTSusb bei ca. 300 °C (Kapitel 7.5). Durch P-Promotierung verschiebt sich dieser Wert. Der Effekt ist bei den Feststoffen mit geringerem P-Gehalt nicht sehr deutlich erkennbar, bei höheren Beauf-

schlagungen (3 bzw. 5PVTSusb) jedoch liegt der Beginn der Wasserstoffreduktion bei ca. 30-50 °C höheren Werten.

Wesentlich ausgeprägter ist der Einfluß des Additivs auf die Rate des maximalen H_2-Verbrauchs (Abbildung 8–10). Mit steigender Beladung von Phosphor resultieren zwei Unterschiede. Zum einen zeigt sich eine Verschiebung für T_{max}. Bereits für die Probe mit der geringsten Additivdotierung (b) ändert sich der Wert für VTSusb (a) von 518 °C auf 538 °C um 20 °C. Die im Bereich von 700-750 °C ersichtliche Abweichung der Kurve b ist vermutlich auf die Instabilität der Basislinie zurückzuführen. Bei steigender Phosphormenge ergeben sich folgende T_{max}-Werte: 544 °C für 1PVTSusb (c), 577 °C für 3PVTSusb (d) und 608 °C für 5PVTSusb (e) (vgl. Tabelle 8–3). Zum anderen ändert sich die Form der TPR-Signale. Das P-freie V_2O_5/TiO_2-Material zeigt ein unsymmetrisches zu niedrigeren Temperaturen verbreitertes Profil. Dieses erfährt kontinuierlich mit steigender P-Beladung eine weitere Verbreiterung und somit eine ausgeprägtere Asymmetrie.

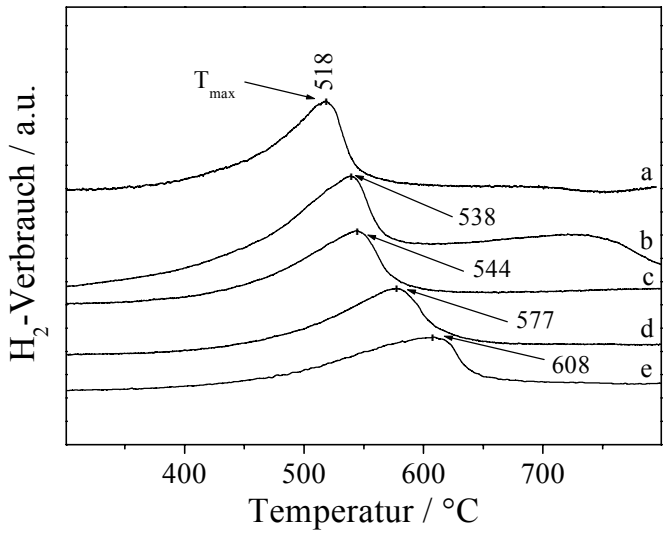


Abbildung 8–10: ***TPR-Profile von kalzinierten VT-Katalysatoren (aus Suspension hergestellt) mit variierendem Phosphorgehalt, a) VTSusb b) 0,5PVTSusb c) 1PVTSusb d) 3PVTSusb und e) 5PVTSusb***

Die Reduktion im binären System ist auf die synergetische Wechselwirkung zwischen VO_x und TiO_2 zurückzuführen (vgl. Kap. 7.5). Durch die Zugabe von Phosphat ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten für die gegenseitige Beeinflussung, da das Additiv PO_y wie gezeigt sowohl an TiO_2 als auch an VO_x koordinieren kann. Die aus den gemessenen T_{max} Werten

erhältliche Information über das Maximum der Reduktionsrate sollte eine Korrelation mit der Aktivität von Oxidationsreaktionen zulassen [66], wie in den Kapiteln 10.2.1 bzw. 10.3.1 noch am Beispiel für o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd dargestellt wird.

Bereits geringe Phosphorzusätze beeinflussen die T_{max}-Werte von V_2O_5/TiO_2. Für 0,5PVTSusb mit einem Atomzahlenverhältnis V/P von ca. 10/1 ergibt sich eine Verzögerung von 20 °C. Bei einem Verhältnis von etwa 1/1 für 5PVTSusb ist die Verschiebung von T_{max} sogar 90 °C. Die kontinuierliche Verschiebung (a-e) der maximalen Reduktionsrate zu höheren Werten wird in der Betrachtung der selektiven Oxidationsreaktionen erneut aufgegriffen werden (Kapitel 10.3.1 bzw. 10.4.1).

Andere Autoren haben ebenfalls das System $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ mit Hilfe der TPR untersucht. Van Hengstum *et al.* [71] fanden, daß die Gegenwart von P_2O_5 die Reduzierbarkeit von V_2O_5/TiO_2 nur geringfügig beeinflußte. Analog zu den hier gefundenen Ergebnissen konnten Soria *et al.* [92] diesen Trend der Katalysatorreduzierbarkeit bestätigen. Steigende Beladung führte auch zu einer Verschiebung von T_{onset} zu höheren Temperaturen [254].

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit von Phosphor zu einer Wechselwirkung mit dem Anatas-getragenen Vanadiumoxid führt. Dabei könnten V—O—Ti- bzw. V—O—V-Einheiten abgebaut werden. Neben anionisch gebundenen Phosphat-Spezies können neue V—O—P-Bindungen geknüpft werden (siehe Kap. 8.2). Die gegenseitige elektronische Beeinflussung von Phosphor und Vanadium ergibt eine verringerte Empfindlichkeit auf die Reaktion mit Wasserstoff. Die V—O—P-Gruppierungen sind weniger leicht reduzierbar. TiO_2-getragene V^{5+}PO-Phasen (mikrokristallines α_I-$VOPO_4$) sind stabiler gegenüber Reduktion als getragenes VO_x.

Ein zusätzliches TPR-Experiment (ohne Abbildung) an einer kristallinen VPO-Phase (α_{II}-$VOPO_4$) zeigt abgesehen von Maxima bei 684, 747 und 828 °C ein erstes Maximum bei 584 °C (vgl. Tabelle 8–4). Ciambelli *et al.* [78] untersuchten kristallines $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$, die Vorstufe für α_I-$VOPO_4$, und erhielten für T_{max} einen Wert von 650 °C. Für TiO_2-getragenes VPO konnten sie Wechselwirkungen zwischen der Aktivkomponente und dem Trägeroxid beobachten. Die leichtere Reduzierbarkeit führten sie auf die Dispergierung der VPO-Oberflächenspezies zurück (509-533 °C, T_{max} für Monolagenbelegung am niedrigsten). Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren hatten alle eine Belegung, die eine theoretische Monoschicht überschritt (vgl. Kap. 4.3).

Das auf der Oberfläche vorliegende Phosphor ist gemäß XPS-Messungen[38] gut auf der Trägeroberfläche des V_2O_5/TiO_2-Systems dispergiert. Die Änderung der Oberflächenspezies durch P führt zu einer Modifizierung der katalytisch aktiven Zentren. Die Effekte sind in Kapitel 10 aufgeführt.

In Tabelle 8–3 ist auch der Wasserstoffverbrauch für die P-dotierten Suspensionskatalysatoren zusammengestellt. Das Verhältnis von verbrauchten H-Atomen zu vorhandenen Vanadium-Ion, das aus den integralen Flächen der TPR-Profile berechnet wurde, ergibt einen Zahlenwert, der direkt mit der Änderung der V-Oxidationsstufe korreliert werden kann. Wie in Kapitel 7.5 diskutiert, ist aus Literaturangaben für das binäre System eine Reduktion von V^{5+} zu V^{3+} zu erwarten, was einem Zahlenwert von 2,0 entspräche. Da die Reduktion von TiO_2 vernachlässigt werden kann[254,259], und auch eine Reaktion des Phosphoroxids mit Wasserstoff nicht nachgewiesen werden konnte, wie die XP-Spektroskopie an H_2-vorbehandeltem 5PVTSusb zeigte[38], sind andere Gründe für 2,0 übersteigende Werte verantwortlich. Für das binäre P_2O_5/TiO_2-System (vgl. Kap. 6.5) war ein stabilisierender Effekt von Phosphor auf die Sulfatgruppen zu beobachten. Entsprechend diesen Ergebnissen kann auch im ternären System durch die Präsenz von Phosphat eine Verringerung des Wasserstoffverbrauchs detektiert werden (siehe auch FT-IR Spektroskopie, Kap. 8.4). Phosphatiertes TiO_2 hemmt die Reduktion von Sulfatspezies im Volumen von sulfatiertem TiO_2 (Tabelle 8–3).

Tabelle 8–3: ***Aus den TPR-Profilen erhaltene Meßwerte für die P-promotierten VT-Katalysatoren: Verbrauch an Wasserstoff pro Vanadiumzentrum und Temperatur der maximalen Reduktionsrate (T_{max})***

Probe	H_2-Verbrauch H-Atome/Vanadium-Ion	T_{max} [°C]
VTSusb	2,5	518
0,5PVTSusb	2,4	538
1PVTSusb	2,1	544
3PVTSusb	2,1	577
5PVTSusb	2,1	608

Bis jetzt wurden lediglich die $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren behandelt, die über das Suspensionsverfahren synthetisiert wurden. In Tabelle 8–4 sind die charakteristischen T_{max}-Werte von kalzinierten Proben unterschiedlicher Syntheserouten dargestellt. Alle

TPR-Profile (außer α_{II}-$VOPO_4$) zeigten nur ein charakteristisches Maximum, wodurch das Vorhandensein schwer reduzierbarer und schlecht dispergierter Spezies ausgeschlossen werden konnte. Das α_{II}-$VOPO_4$ diente als Referenz eines kristallinen VPO-Mischoxids für die oben angeführte Diskussion.

Tabelle 8–4: ***T_{max}-Werte für kalzinierte (P)VT-Katalysatoren und für das Mischoxid α_{II}-$VOPO_4$ als Referenz***

Imprägnierung		VPO-Referenz/Tribochemie	
Probe	T_{max} [°C]	Probe	T_{max} [°C]
VTImpb	511	α_{II}-$VOPO_4$	584
0,5VPTImpb	535	VTWM0,5hb	508
0,5PVTImpb	525	0,5PVTWM0,5hb	537
1VPTImpb	543	5PVTWM0,5hb	607
1PVTImpb	537	VTWM20hb	510
5VPTImpb	597	0,5PVTWM20hb	519
5PVTImpb	600	5PVTWM20hb	563

Aus Tabelle 8–4 folgt für die durch Imprägnierung hergestellten Katalysatoren, daß die Reihenfolge der Beaufschlagung mit VO_x bzw. PO_y keinen Einfluß auf T_{max} hatte. Die Zunahme der kennzeichnenden Temperaturen für 0,5, 1 und 5 Gew. % P_2O_5 nehmen mit der Menge an Additiv zu und sind vergleichbar denen der Suspensionskatalysatoren.

Für die tribomechanisch hergestellten, phosphorfreien V_2O_5/TiO_2-Proben zeigte die Mahldauer als variierbarer Parameter keinen Einfluß auf T_{max} (~510 °C). Durch Anwesenheit von 0,5 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 ändert sich allerdings die Lage des Reduktionsmaximums für die gemahlenen Katalysatoren (Tabelle 8–4). Lange Mahldauern erleichtern die Reduzierbarkeit. Dies gilt insbesondere für 5PVTWMxhb (x = 30 Minuten bzw. 20 Stunden). Die kurz gemahlene Probe 5PVTWM0,5hb (607 °C) zeigt analog zu der Suspensionsprobe (608 °C) V_2O_5 und mikrokristallines VPO auf der Trägeroberfläche (siehe 8.2). Die T_{max}-Werte beider Katalysatoren entsprechen einander. Durch 20-stündige Mahlung ist das Vanadiumpentoxid vollständig abgebaut, und die gebildeten VPO-Verbindungen liegen als amorphe Cluster vermutlich hoch dispergiert auf der TiO_2-Oberfläche vor (siehe 8.2), wodurch die modifizierte

Reduzierbarkeit erklärbar wird. Die Temperatur der maximalen Reaktionsrate ist für das lang gemahlene 5PVTWM20hb mit 563 °C um 44 °C niedriger als für das kurz gemahlene.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie aus den bisherigen physikochemischen Untersuchungen an den Katalysatorsystemen P_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ersichtlich, resultiert durch die Zugabe von Phosphor als Additiv die Möglichkeit, die Strukturen auf der Oberfläche des Trägeroxids zu verändern. Durch die starke Wechselwirkung mit beiden Elementen bildet Phosphor sowohl mit den Titan- als auch mit den Vanadiumzentren über Sauerstoffatome verbrückte Einheiten.

Phosphor ist ein Additiv, das im Gegensatz zu Zusätzen wie Wolfram, Niob oder Silicium, ähnlich zu Kalium direkt mit der Oberflächen-Vanadiumoxidphase eines V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystems wechselwirken kann. Hieraus entstehen neue Koordinationen und daraus resultierend signifikante Änderungen der molekularen Strukturen.

Wie aus der Ramanspektroskopie hervorgeht, konnten auf der Anatasoberfläche dreidimensionale Mischoxide von Vanadium und Phosphor nachgewiesen werden. Ab einem P/V-Atomzahlenverhältnis von 0,5 konnten mikrokristalline VPO-Phasen detektiert werden, die in Anlehnung an die kristallinen Strukturen zugeordnet werden konnten. Durch die Zugabe von mindestens 3 Gew. % P_2O_5 entstand $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$, das durch reversible Dehydratisierung in das α_I-$VOPO_4$ übergeht. Die gebildeten Oberflächenphasen sind röntgenamorph, die Vanadylphosphate weisen jedoch hinsichtlich ihrer Bindungszustände übereinstimmende Charakteristika zu den oben genannten kristallinen Phasen auf. Der Nachweis der Bildung neuer Strukturen und die daraus erfaßbare Änderung der Koordinationssphäre für Vanadium bei der Bildung von VPO-Mischoxiden konnte mit Hilfe der DR-UV-VIS Spektroskopie verifiziert werden.

Kleinere Beladungen an Phosphor (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) führen ebenfalls zur Formierung von V—O—P-Bindungen. Die hierdurch entstehenden molekularen Strukturen sind im Vergleich zu den oben genannten Phasen nicht mikrokristallin, sondern amorph.

Durch XPS-Messungen [38] konnten für die VPO-getragenen Komponenten gute Oberflächenverteilungen gezeigt werden. Auf der Anatasoberfläche können verschiedene Spezies nebeneinander koexistieren: polymere Vanadate, isolierte Monooxo $O{=}VO_3$-Einheiten, kristallines V_2O_5, VPO-Mischoxide und möglicherweise anionisch gebundenes PO_y.

Phosphor wird als Promotor diskutiert, der freie Ti^{4+} Lewis-Zentren, die die Quelle für Totaloxidation zu CO_x sein können, abdeckt und sozusagen „vergiftet“. Die Ergebnisse der FT-IR Spektroskopie mit Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid zeigen für die oxidierten Proben die Gegenwart von einer nicht abgedeckten Titandioxidoberfläche. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß das Additiv Phosphor die Säurestärke der Lewis-aziden Zentren von Ti^{4+} bzw. V^{red} erhöhen kann. Die stabilisierende Wirkung auf das während des Syntheseprozesses von TiO_2 eingebrachte Sulfat unter oxidativer/reduktiver Atmosphäre konnte in Abhängigkeit von der Beladung an Phosphoroxid gezeigt werden.

Aus den TPR-Experimenten kann eine Struktur-Reaktivitätskorrelation aufgestellt werden. Für das binäre V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystem folgten für die Oberflächen-Vanadiumoxide V—O—V- bzw. V—O—Ti-Einheiten, die hinsichtlich ihrer Sauerstoffbindungsenergie Unterschiede zu den V—O—P-Gruppen aufwiesen. Mit zunehmendem P-Gehalt verschieben sich die für die TPR-Kurven charakteristischen Werte für T_{onset} bzw. T_{max} kontinuierlich zu höheren Temperaturen. Bei größeren Beladungen von Phosphor mit 3 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 entstehen mikrokristalline Vanadylphosphate, die gut dispergiert sind. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktivität dieser Strukturen gegenüber Wasserstoff im Vergleich zu getragenem Vanadiumoxid niedriger ist. Aus den TPR-Resultaten kann des weiteren abgeleitet werden , daß die Redoxeigenschaften eines $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysators durch die Menge an Phosphatzusatz ganz gezielt variiert und eingestellt werden können. Eine Korrelation der Reaktivität bzw. der Aktivität der Oxidationsreaktionen von o-Xylol bzw. o-Toluylaldehyd im Mikrofestbettreaktor mit den hier gefundenen Aussagen erfolgt in den Kapiteln 10.3.1 und 10.4.1.

9 In situ Charakterisierung

Bis auf die Methode der Temperatur-programmierten Reduktion mit Wasserstoff beschränkten sich die physikochemischen Charakterisierungen der Oberfläche bzw. des Volumens der synthetisierten Katalysatoren auf Bedingungen, in denen die Proben nach ihrer Herstellung der Atmosphäre (an Luft) oder wasserfreien Bedingungen (Dehydratisierung) ausgesetzt waren. Es ist im großen und ganzen akzeptiert, daß während Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen wie o-Xylol oder o-Toluylaldehyd die molekulare Struktur und der Reduktionsgrad auf der Oberfläche und oftmals auch im Volumen Änderungen verglichen mit den frisch synthetisierten Katalysatoren erfahren können [260,261,262]. Das heterogen katalytisch aktive System sollte somit als ein Gemisch verschiedener Phasen betrachtet werden, nämlich im diskutierten Fall die die Reaktanten enthaltende Gasphase und den Feststoffkatalysator. Die *in situ* Spektroskopie kann erfolgreich eingesetzt werden, wenn die Untersuchung von Strukturen und katalytischen Eigenschaften eines Feststoffsystems angestrebt wird [263].

In den letzten Jahren bekam die *in situ* spektroskopische Untersuchung am arbeitenden Katalysator eine große Gewichtung, wie die Vielzahl der Publikationen zu diesem Thema erkennen läßt. Insbesondere die Änderung von $VOHPO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ als Vorstufe eines VPO-Katalysators wurde *in situ* während der n-Butan-Oxidation zu Maleinsäureanhydrid intensiv mit der Ramanspektroskopie [261,264,265,266] oder der Röntgenbeugung [267] analysiert. Das V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystem war ebenfalls Gegenstand der Aufmerksamkeit. Anhand mehrerer *in situ* Studien wurde die Wechselwirkung zwischen dem Reaktanten und der Oxidoberfläche untersucht [268,269,270]. Darüber hinaus konnten auch wichtige Informationen *ex situ* erhalten werden, indem zum Beispiel die Reduktion von Vanadium in einem V_2O_5/TiO_2-Katalysator nach der o-Xylol-Oxidation mit Hilfe der ESR-Technik verfolgt wurde [191,271,272].

In den folgenden Abschnitten sind Experimente an verschiedenen Proben dargestellt, die zum Ziel hatten, speziell den Einfluß des Additivs Phosphor auf den Monolagen VT-Katalysator zu erfassen. Dazu wurde mit Hilfe der Ramanspektroskopie die Bildung organischer Spezies (Deposite) während der o-Xylol-Oxidation als Funktion der Temperatur untersucht (Kapitel 9.1). Diese Ablagerungen wurden anschließend im Sauerstoffffluß abgebrannt und

thermoanalytisch verfolgt (Kapitel 9.2). Mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie wurden die adsorbierten Intermediate der o-Xylol-Oxidation untersucht (Kapitel 9.3). Durch Simulation von Redoxzyklen mit O_2 und Formiergas wurden die Einflüsse von Phosphor *in situ* mit der XP-Spektroskopie verfolgt (Kapitel 9.4).

9.1 In situ Ramanspektroskopie / o-Xylol-Oxidation

Die *in situ* Ramanspektroskopie kann eine wirksame Methode für die Untersuchung selektiv katalytischer Oxidationen sein. Die Vorteile bzw. Nachteile im Vergleich zur FT-IR Methode wurden von Knözinger [273] diskutiert.

Die Untersuchung der o-Xylol-Oxidation erfolgte an V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren mit unterschiedlichem Phosphorgehalt. Die Bedingungen während der Reaktionsführung bzw. die Geometrie des Reaktors wurden bereits in Kapitel 3.5 dargestellt (vgl. Abbildung 3–1). Die wichtigsten Parameter sollen hier jedoch nochmals zusammengefaßt werden. Die Anregung der Feststoffproben während der Oxidation erfolgte bei einer Laserleistung von 25 mW. Das Katalysatorbett bzw. die Katalysatorschicht konnte nicht rotiert werden. Die durch die hierbei bedingte Aufheizung des oxidischen Festkörpers im Laserspot konnte durch die Verwendung eines He/O_2-Gemischs als Trägergas (80 Vol. % He) minimiert werden. Nach anschließender Reoxidation der Probe resultierte keine erkennbare Veränderung der Probe induziert durch den Laserspot.

Für die Ramanaufnahmen der *in situ* o-Xylol-Oxidation wurden die Parameter im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation im Mikrofestbettreaktor geringfügig variiert. Als Katalysatoren wurden Pulverproben eingesetzt, die nicht mit Karborundum (SiC) verdünnt waren. Die Beladung des Reaktionsgases He/O_2 betrug 0,5 mol % o-Xylol ($T_{Sättiger}$ = 20 °C).

Vor jeder Messung wurde der Katalysator in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 450 °C für etwa 15 Minuten oxidiert, um vorhandene Kontaminationen von der Oberfläche zu entfernen [274]. Anschließend wurde die gewünschte Reaktionsstarttemperatur (300, 330, 360 und 400 °C) eingestellt, und das Reaktantengemisch strömte mit 90 ml/min durch den Reaktor. Der Beginn der Messungen erfolgte 15 Minuten nach Reaktionsstart.

In Abbildung 9–1 A, B und C sind die aus der *in situ* Ramanspektroskopie erhaltenen Spektren a-d für VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb bei den Reaktionstemperaturen von 300-400 °C dargestellt. Vor Zugabe des Reaktanten hatte die Katalysatorprobe eine

gelborange Färbung, und die für kristallines V_2O_5 und Anatas charakteristischen Banden waren detektierbar (u.a. α_I-$VOPO_4$ für 5PVTSusb). Durch den Kontakt mit o-Xylol erfolgte eine Verfärbung nach grau zusammen mit dem völligen Verschwinden der Ramanbanden des Katalysators. Unter den Reaktionsbedingungen konnte demnach keine Analyse der molekularen Strukturen der Vanadiumoxid- bzw. VPO-Spezies erfolgen. Der Grund dafür liegt an der partiellen Reduktion von V^{5+} zu V^{red}. Des weiteren bilden sich auf der Katalysatoroberfläche organische Deposite. Diese beiden Beobachtungen erklären den hohen Absorptionskoeffizienten der Probe, was zu einem Verschwinden der oben beschriebenen Ramanbanden führt.

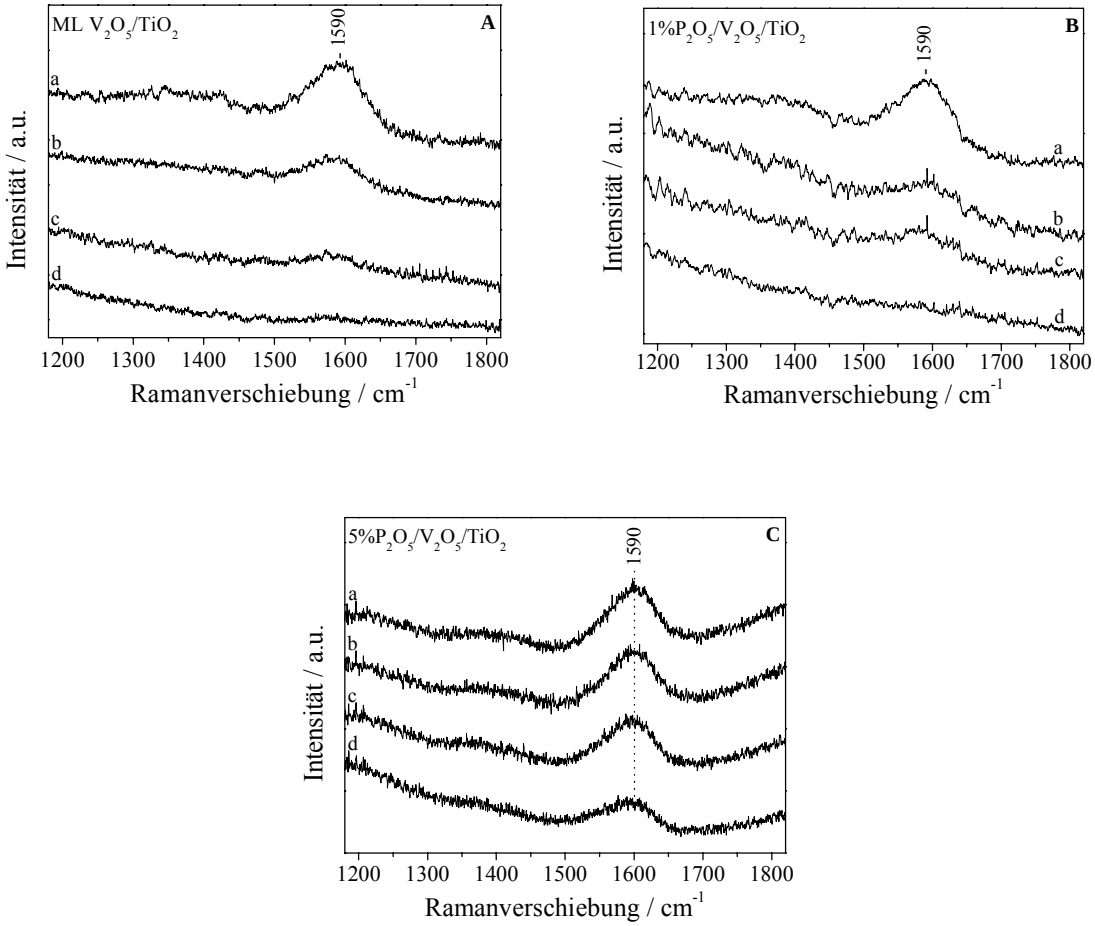


Abbildung 9–1: ***In situ Ramanspektren an 0, 1 und 5 Gew. % PVTSusb für die o-Xylol-Oxidation nach 5 Minuten Einlaufphase; Gasstrom bestehend aus 0,5 mol % o-Xylol/He/O_2 (80 Vol. % He, 20 Vol. % O_2),***
A) VTSusb
B) 1PVTSusb und
C) 5PVTSusb
a) 300 °C b) 330 °C c) 360 °C und d) 400 °C

Die Spektren a von Abbildung 9–1 A-C (300 °C) haben eine Bande mit einem Maximum bei etwa 1590 cm^{-1} und zusätzlich eine schwache, stark verbreiterte Bande zwischen etwa 1250 und 1450 cm^{-1}. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 330-400 °C ergeben sich Intensitätsänderungen für die Hauptbande bei 1590 cm^{-1}. Die Proben VTSusb (Abbildung 9–1 A) und 1PVTSusb (Abbildung 9–1 B) zeigen analoges Verhalten. Bei 400 °C kann die Bande bei 1590 cm^{-1} nicht mehr detektiert werden (d). Von 360 °C über 330 °C nach 300 °C (Spektren c, b und a) nimmt die integrale Fläche der entsprechenden Bande zu. Im Gegensatz hierzu zeigt sich im *in situ* Experiment mit der hochbeladenen P-dotierten Probe 5PVTSusb (Abbildung 9–1 C), daß die Intensitäten der Bande bei 1590 cm^{-1} zwischen 300 und 360 °C (a-c) nahezu übereinstimmen. Lediglich bei 400 °C (d) ist eine geringfügige Abnahme der integralen Fläche zu beobachten. Im Vergleich zu den beiden zuerst besprochenen Katalysatoren weist 5PVTSusb bei 400 °C noch signifikante Mengen der durch die Bande bei 1590 cm^{-1} charakterisierten Spezies auf.

Die Ramanspektroskopie kann als nützliches Hilfsmittel zur Untersuchung von organischen Ablagerungen (Depositen) eingesetzt werden. Kristalliner Graphit weist lediglich zwei ramanaktive Moden auf: eine Zwischenlagenmode bei 42 cm^{-1} und eine Intralagenmode bei 1581 cm^{-1}. Prägraphitische Kohlenstoffe (polykristallin) zeigen eine zusätzliche Bande mit einem Maximum bei 1355 cm^{-1} [275]. Früher wurden zwei unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten für die 1355 cm^{-1}-Bande gegeben: zum einen die Koexistenz zwischen gut kristallisiertem Graphit und amorphem Kohlenstoff und zum anderen die Möglichkeit von Kristalldefekten und/oder die geringe Ausdehnung der prägraphitischen Parakristallite [276]. Anhand neuerer Untersuchungen scheint geklärt zu sein, daß erstere These nicht zutrifft [277]. An gut definierten kohlenstoffhaltigen Proben wiesen Wilhelm *et al.* [277] nach, daß die Bande bei 1355 cm^{-1} lokal begrenzten Domänen zugeschrieben werden konnte. Die schwache, verbreiterte Bande (a, Abbildung 9–1 A-C) zwischen 1250 und 1450 cm^{-1} mit einem Maximum bei 1370-1400 cm^{-1} ist somit auf Spezies unterschiedlicher Clustergrößen zurückzuführen.

Kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (Verbindungen mit Summenformeln $\leq C_{24}H_{12}$) haben im spektralen Bereich von 1340 bis 1420 cm^{-1} und von 1550 bis 1650 cm^{-1} intensive Ramanbanden [278]. Die Lage der Banden zeigt eine Abhängigkeit von der Größe und der Geometrie des Moleküls. Die Bande bei ca. 1600 cm^{-1} ist der Streckschwingung der Kohlenstoffdoppelbindung zuzuordnen. Zusätzlich ergibt sich für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe eine Bande bei etwa 1380 cm^{-1} [278], die charakteristisch für die Schwingung des

Benzolgerüsts ist. Die stark verbreiterte Bande (Spektren a) der vorliegenden Spezies zwischen 1250 und 1450 cm^{-1} mit einem Maximum bei ca. 1370-1400 cm^{-1} (Abbildung 9–1) ist demnach stark mit der chemischen Struktur kondensierter Benzolringe korreliert [278].

Die Bildung der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, welche in der Literatur als Deposite oder Coke bezeichnet werden, auf der Katalysatoroberfläche von V_2O_5/TiO_2 während der o-Xylol- oder o-Toluylaldehyd-Oxidation konnte aufgrund mehrerer Untersuchungen gesichert werden [218,274,279,280,281]. Die Gegenwart solcher Deposite wurde insbesondere bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Des weiteren wird vermutet, daß diese Kohlenstoffdeposite einige reaktionsspezifische Zentren blockieren und somit unzugänglich machen. Über die Gründe bzw. die Ursache dieser Ablagerungen können nur Vermutungen angestellt werden. Stark saure Zentren auf der Oberfläche des Substrats könnten bei sauren Katalysatoren Ursache hierfür sein. Die Depositbildung könnte somit ein wichtiger Indikator für die azido-basischen Eigenschaften eines Katalysators sein. Die Säurestärke eines Katalysators muß demnach berücksichtigt werden.

Dias *et al.* [218,279,280,281] untersuchten die Bildung der organischen Ablagerungen während der o-Xylol- bzw. o-Toluylaldehyd-Oxidation. Die Bildung wurde sowohl durch niedrigere Katalysatorbetttemperaturen als auch durch niedrigere Kontaktzeiten bzw. höhere Strömungsgeschwindigkeiten begünstigt. Darüber hinaus vermuteten sie, daß die Deposite Quelle für die unerwünschte Überoxidation zu den anorganischen Produkten CO und CO_2 sind und zu Desaktivierung [274] führen können. Insbesondere mit o-Xylol als Reaktant sollen die Deposite gebildet werden (siehe auch Kapitel 10) [218,279].

Abbildungen 9–1 A, B und C zeigen die Bildung von organischen Ablagerungen prägraphitischer Struktur. Die Beobachtungen für VTSusb und 1PVTSusb wurden bereits oben erläutert. Die Intensität der 1590 cm^{-1}-Bande hängt stark von der gewählten Reaktionstemperatur ab (a-d, Abbildung 9–1 A und B). Zu beachten ist, daß die Intensitäten der Spektren von verschiedenen Katalysatoren nicht verglichen werden können, da die Intensität der Ramanbanden eine Funktion der Konzentration der Streuzentren, der Fokussierung des Lasers und der Streueigenschaften der eingesetzten Probe ist. Eine Intensitätskorrektur war nicht möglich, weil eine charakteristische Referenzbande fehlte. Die integralen Flächen für die Bande bei 1590 cm^{-1} von derselben Probe können jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen ins Verhältnis gesetzt werden, da der Fokus des Lasers nach einmaliger Justage nicht verändert wurde.

Die Aktivitäten und Selektivitäten für die o-Xylol-Oxidation an VTSusb bzw. 1PVTSusb sind vergleichbar (vgl. Kap. 10.3). Für die hier gewählten charakteristischen Temperaturen von 300, 330 und 360 °C (a-c) resultieren Umsätze von etwa 10, 35 und 100 %, letzterer bei maximaler Phthalsäureanhydrid Selektivität (10.3.2). Bei 400 °C (d) erfolgt eine Zunahme der CO_x-Bildung durch die ansteigende Überoxidation. Analog zu den von Dias *et al.* [218,279,281] gefundenen Ergebnissen konnte durch die Abnahme der Reaktionstemperatur bzw. des Umsatzes eine Zunahme der auf der Katalysatoroberfläche gebildeten prägraphitischen Ablagerungen nachgewiesen werden. In Abbildung 9–1 wurde die Depositbildung und ihr nachfolgender Abbau im O_2-haltigen Reaktionsgasstrom Raman-spektroskopisch gezeigt. Höhere Temperaturen führen zu einer geringeren Depositbildung, wodurch die steigende PSA-Selektivität zu erklären ist (10.3.2). Die Deposite sind vermutlich die Ursache für die bei kleineren Umsätzen auftretende vermehrte Bildung von CO_x.

Die Spektren für 5PVTSusb mit hohem Phosphorgehalt lassen einen Unterschied im Vergleich zu den zuvor besprochenen Proben erkennen. Für 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ergeben sich bei Katalysatorbetttemperaturen von 300, 330, 360 und 400 °C Umsätze von < 10, 15, 40 und 100 %, letzterer bei annähernd maximaler Produktselektivität (10.3.2). Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Bande bei 1590 cm^{-1} (a-d) ist nur schwach (Abbildung 9–1 C). Im Umkehrschluß läßt sich sagen, daß durch die Zugabe großer Mengen an Phosphat auch bei hohen Umsätzen signifikante Depositmengen gebildet sind, die zu ungewünschten Nebenreaktionen führen. Die für 5PVTSusb aus Kapitel 10.3.2 resultierenden niedrigeren PSA-Selektivitäten können auf diesen Befund zurückgeführt werden.

Wie aus den FT-IR Messungen mit CO als Sondenmolekül erkennbar war, führte der Zusatz von Phosphor zu einer Zunahme der Säurestärke der Lewis-aziden Zentren. Hierdurch könnten stärkere Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Ring und der Katalysatoroberfläche folgen, wodurch die Verweildauer der Adspezies auf der Katalysatoroberfläche modifiziert werden könnte. Hierbei werden C—C-Bindungen gebrochen bzw. neu gebildet, und die Desorption der chemisorbierten Moleküle wird erschwert. Als Folge der Kondensation von adsorbierten Spezies kann auch bei hohen Umsätzen eine erleichterte Bildung von organischen, polymeren Ablagerungen erfolgen, was durch die Spektren a-d für 5PVTSusb bewiesen werden konnte. Neben den Ti^{4+}-LAS könnten auch V^{4+}- bzw. V^{3+}-Ionen zu einer starken Wechselwirkung und zur Bildung von Depositen führen.

Die Zusammensetzung der Deposite wurde für die o-Xylol-Oxidation an Katalysatoren auf Basis von V_2O_5/TiO_2 noch nicht untersucht. Auch die in Kapitel 9 verwendeten Methoden

lassen keinen Aufschluß diesbezüglich zu. Bulushev *et al.*[282] studierten die Bildung von organischen Ablagerungen (Coke) während der Partialoxidation von Toluol. Der direkte Vergleich zwischen o-Xylol und Toluol als Edukt ist natürlich nicht zulässig. Anhand der gefundenen Spezies $C_{2n}H_{1,1n}$ könnte dennoch eine ähnliche Zusammensetzung für die in dieser Arbeit beobachteten Deposite vorhergesagt werden. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß die während der o-Xylol-Oxidation auf $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren gebildeten Deposite einen H-Unterschuß haben.

Die Stabilität der gebildeten Ablagerungen wurde mit strömendem Sauerstoff, Helium und Wasserstoff zwischen 300 und 500 °C untersucht (ohne Abbildung). Unter H_2- und He-Atmosphäre konnte noch bei 500 °C die 1590 cm^{-1}-Bande detektiert werden. Sauerstoff hingegen führte bereits bei 300 °C zur vollständigen Oxidation der prägraphitischen Ablagerungen. Demzufolge zeigen die Spektren a-d in Abbildung 9–1 A-C die Bildung von Depositen und deren Abbau unter dynamischen Bedingungen.

Die o-Xylol-Oxidation an V-freien $(P_2O_5)/TiO_2$-Proben führt ebenfalls zur Bildung von organischen Ablagerungen. Bei Toluol war die gebildete Depositmenge auf TiO_2 um den Faktor zwei niedriger als an V_2O_5/TiO_2[282]. Analog zu den oben diskutierten $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren wurde die *in situ* Ramanspektroskopie auf $(P_2O_5)/TiO_2$ ausgedehnt. Aus den resultierenden Spektren (nicht abgebildet), konnte die Bildung von Depositen zwischen 300 und 500 °C beobachtet werden. Durch die Anwesenheit von Phosphor (1 und 5 Gew. % P_2O_5) konnte keine wesentliche Beeinflussung für die Bande bei 1590 cm^{-1} erreicht werden. P-freies Anatas schien eine größere Temperaturabhängigkeit für die Depositbildung aufzuweisen. Steigende Reaktionstemperaturen führen ebenfalls zu einer Abnahme der 1590 cm^{-1}-Bande.

Im folgenden Kapitel wurde mit Hilfe der DTA/TG/MS die Oxidation der gebildeten prägraphitischen Deposite in reinem Sauerstoff Temperatur-programmiert verfolgt.

9.2 DTA/TG/MS / Oxidation der Deposite aus 9.1

Nach der letzten Messung für die *in situ* Ramanspektroskopie wurde jede Probe 15 Minuten bei 450 °C in reinem Sauerstoff erhitzt, wodurch die vollständige Oxidation der organischen Ablagerungen erfolgte. Anschließend wurde die Temperatur auf 300 °C erniedrigt, und der Feststoff für etwa 5 Minuten dem Reaktionsgasgemisch ausgesetzt. Es folgte die Abkühlung

der Proben unter reiner Heliumatmosphäre, damit die physikalisch adsorbierten o-Xylol-Moleküle von der Oberfläche desorbierten.

In Abbildung 9–2 sind die DTA-Kurven der Temperatur-programmierten Oxidation für P-freies V_2O_5/TiO_2 und für 1PVTSusb angegeben. Es resultiert jeweils ein exothermes Signal, das für beide Proben bei nahezu der gleichen Temperatur liegt (342 bzw. 344 °C). Bond *et al.* [283] erhielten Werte, die mit 310-330 °C in einem ähnlichen Bereich liegen.

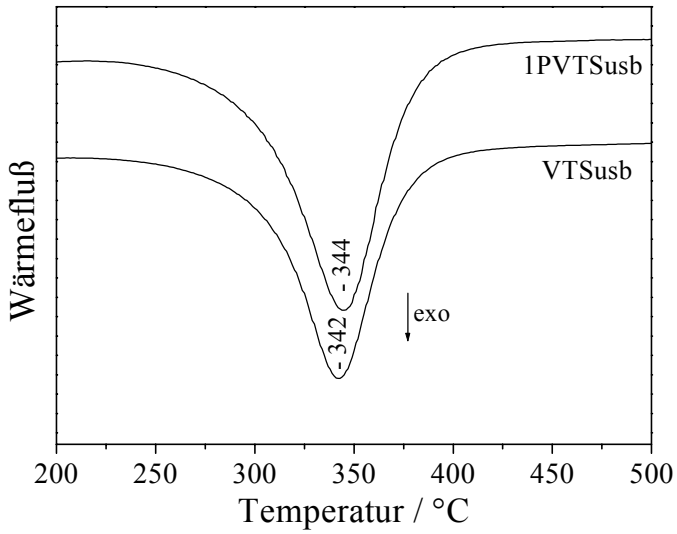


Abbildung 9–2: ***Oxidation von gebildeten Depositen nach der o-Xylol-Oxidation, DTA-Kurven von VTSusb und 1PVTSusb in reinem Sauerstoffffluß aufgenommen***

Eine vollständige DTA/TG/MS Analyse zeigt Abbildung 9–3 A von unpromotiertem TiO_2. Mit der thermoanalytischen Methode im O_2-Strom ist ab etwa 330 °C (T_{onset}) ein Beginn der Reaktion zwischen den organischen Depositen und Sauerstoff zu erkennen. Daraus resultierend erfolgt ein Massenverlust durch Oxidation des Kohlenwasserstoffs zu Wasser (m=18) und Kohlendioxid (m=44) und ein exothermes DTA-Signal. Aus den Kurven für die Massensignale 18 bzw. 44 können weder quantitative noch qualitative Schlüsse gezogen werden, so daß eine Abschätzung der Zusammensetzung für die C_xH_y-Spezies nicht möglich ist. Aus der Thermogravimetrie erfolgt ein Massenverlust von 2,0 Gew. %.

In Abbildung 9–3 B sind die DTA-Profile (Kurven a-c) der V-freien und P-dotierten TiO_2-Proben gezeigt. Für die Proben TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe resultieren Temperaturwerte T_{max} von 376, 423 und 415 °C (vgl. Tabelle 9–1).

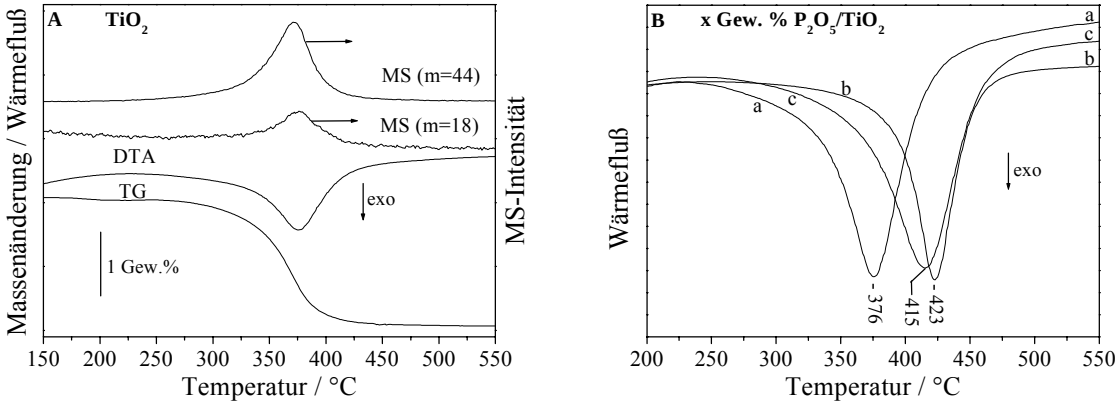


Abbildung 9–3: ***Oxidation von auf V-freien Proben während der o-Xylol-Oxidation gebildeten Depositen, DTA/TG/MS Kurven in reinem Sauerstoffffluß aufgenommen,***
A) DTA/TG/MS von reinem TiO_2 (Massensignale für H_2O und CO_2 sind nicht maßstabsgetreu) und
B) Differenz-Thermo-Analyse (DTA) von
a) TiO_2 b) 1PTImpe und c) 5PTImpe

In Gegenwart von Vanadium läßt sich kein Unterschied hinsichtlich der Temperatur für die Depositoxidation feststellen. Kleine Mengen an Phosphor (1 Gew. % P_2O_5) zeigen keinen signifikanten Effekt.

Für die V-freien Proben müssen im Vergleich hierzu höhere Temperaturen aufgewendet werden, um die Ablagerungen zu oxidieren. Vanadium scheint die Oxidation der Deposite zu promotieren (vgl. Tabelle 9–1). Die DTA-Kurven (a-c) weisen einen unterschiedlichen Verlauf auf (vgl. Abbildung 8–3 B). Das reine Trägeroxid hat mit 376 °C den niedrigsten T_{max}-Wert. Durch die Modifikation mit Phosphat steigt der Wert an, zeigt jedoch keinen einheitlichen Trend in Abhängigkeit von der Additivkonzentration. Aus den DTA-Profilen b und c für 1 bzw. 5PTImpe könnte geschlossen werden, daß durch Phosphor die azido-basischen Eigenschaften der Probenoberfläche modifiziert werden. Die Präsenz von azideren Lewis-Zentren kann eine stärkere Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und dem aromatischen Kern der gebildeten Intermediate nach sich ziehen, wodurch die geänderte Aktivierung des basischen Eduktmoleküls o-Xylol erklärt werden kann. Für die gebildeten Ablagerungen ist eine höhere thermische Energie notwendig, um sie oxidativ abzubauen.

Tabelle 9–1: ***Charakteristische Temperatur T_{max} für die während der o-Xylol-Oxidation gebildeten Deposite von $(P_2O_5)/TiO_2$- und $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Proben mit verschiedenem P-Gehalt, aus den DTA-Kurven erhalten***

Probe	T_{max} [°C]
VTSusb	342
1PVTSusb	344
TiO_2	376
1PTImpe	423
5PTImpe	415

Auf eine Diskussion der Menge chemisorbierter organischer Deposite wird hier verzichtet, da die Einstellung eines stationären Zustands in den Experimenten nicht gesichert ist.

Im Vergleich zu einer reinen Kohlenstoffprobe, Aktivkohle als Referenz, mit T_{Max}=760 °C [283] konnten für die V-freien $(P_2O_5)/TiO_2$- bzw. V-haltigen $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Systeme niedrigere Temperaturen (376-423 °C bzw. 342-344 °C) während der Temperatur-programmierten Oxidation beobachtet werden. Die organischen Ablagerungen sind demzufolge gut auf der Katalysatoroberfläche dispergiert. Die Vanadiumzentren fördern die Oxidation der während der Reaktion mit o-Xylol gebildeten Deposite. Die Verbrennung der Produkte ist eine katalysierte Reaktion, die reaktive Sauerstoffspezies auf der Oberfläche erfordert.

9.3 In situ FT-IR Spektroskopie / o-Xylol-Oxidation

Die Durchführung der IR-Versuche erfolgte nach einstündiger Vorbehandlung der Katalysatorproben bei 400 °C in fließendem Sauerstoff und anschließender Abkühlung unter Vakuum auf Raumtemperatur. Im Anschluß daran wurden 10 hPa o-Xylol (Reinigung des Eduktes erfolgte vor jeder Messung über einen einmaligen Einfrier-Schmelz-Zyklus und simultanes Evakuieren) über die Gasphase und 100 hPa O_2 zugegeben.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte während der o-Xylol-Oxidation die Bildung von prägraphitischen Depositen *in situ* verfolgt werden. Die Bande, auf die sich der Nachweis der organischen Ablagerungen stützte, lag bei 1590 cm^{-1} (siehe Kap. 9.1). IR-Messungen an

kondensierten benzoiden Kohlenwasserstoffen zeigen, daß keine IR-Banden im Bereich von 1600 cm^{-1} nachgewiesen werden konnten [284].

Um Aussagen treffen und Veränderungen des o-Xylol-Moleküls detektieren zu können, wurde zuerst ein Gasphasenspektrum aufgenommen, das in Abbildung 9–4 dargestellt ist.

Neben dem Kohlenwasserstoff sind Wasser und Kohlendioxid in der Gasphase nachweisbar. Das o-Xylol-Molekül hat als aromatische Verbindung mehrere charakteristische Absorptionen: aromatische und aliphatische (C—H)-Valenzschwingungen bei 3100-3000 cm^{-1} bzw. 2960-2850 cm^{-1}, mehrere schwache Ober- und Kombinationsschwingungen zwischen 2000 und 1600 cm^{-1}, die für Aromaten typischen (C=C)-Valenzschwingungen (zwei oder drei Banden) bei 1600-1500 cm^{-1} und CH_3-Deformationsschwingungen bei 1470-1430 cm^{-1} und 1390-1370 cm^{-1} [285]. Zusätzliche Deformationsmoden, die sich unterhalb 1000 cm^{-1} befinden, sind aufgrund der verwendeten CaF_2-Fenster nicht zugänglich.

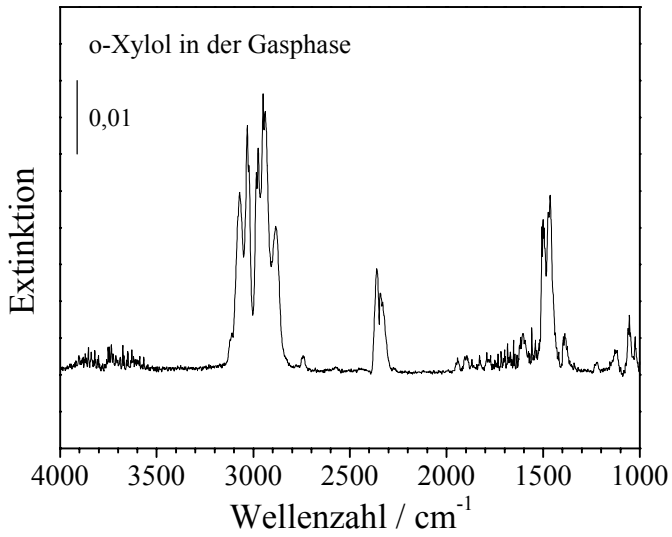


Abbildung 9–4: FT-IR Gasphasenspektrum von o-Xylol

Der Mechanismus der Reaktion von V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren mit verschiedenen Methylaromatischen Kohlenwasserstoffen wie den Isomeren des Xylols und Toluol wurde bereits IR-spektroskopisch verfolgt [286,287,288,289]. Hieraus konnten verschiedene Aussagen getroffen werden: Art des Aktivierungsschrittes für den Reaktanten und die möglichen Wege der Produktbildung.

In Abbildung 9–5 sind die FT-IR Spektren des o-Xylol/Sauerstoff Gemischs an drei aktivierten VT-Katalysatoren mit unterschiedlichem Phosphorgehalt bei 30 °C wiedergegeben: VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb (0, 1 und 5 Gew. % P_2O_5, Spektren a-c). Aus dem Gasphasenspektrum von o-Xylol aus Abbildung 9–4 und einem Referenzspektrum von o-Xylol im flüssigen Aggregatszustand [284] ergeben sich in diesem Bereich Schwingungen bei 1605(m), 1507-1496(s), 1474-1464(s) und 1388 cm^{-1}(m). Die Spektren a-c weisen untereinander in der Lage und Anzahl der Banden keine Unterschiede auf. Die Verhältnisse der Intensitäten variieren jedoch (a-c). Des weiteren entstehen Banden bei 1408 und 1357 cm^{-1}, die nicht für das intakte o-Xylol-Molekül charakteristisch sein können.

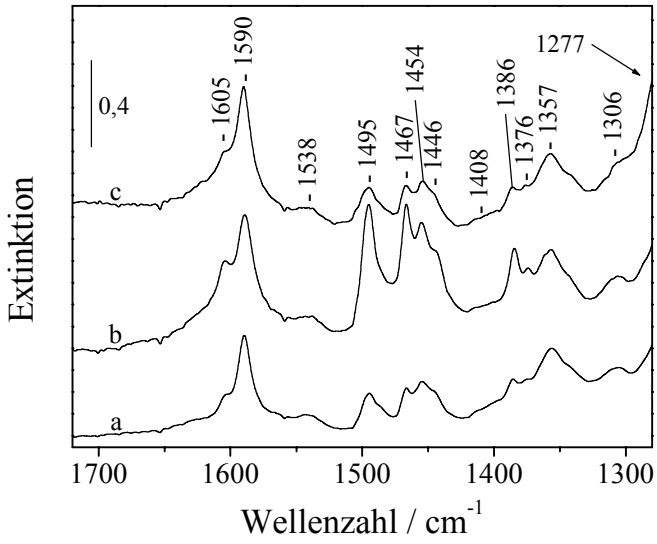


Abbildung 9–5: ***FT-IR Spektren von (P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2 in statischer o-Xylol (10 hPa) und Sauerstoff (100 hPa) Atmosphäre bei 30 °C, a) VTSusb b) 1PVTSusb und c) 5PVTSusb***

Prinzipiell kann von der Möglichkeit ausgegangen werden, daß bei 30 °C zwei unterschiedliche Adsorbatspezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegen: zum einen physisorbiertes und zum anderen chemisorbiertes o-Xylol. Ein physikalisch adsorbiertes Edukt sollte keine wesentlichen Änderungen in der elektronischen Struktur des Moleküls erfahren, wodurch auch keine großen Störungen der Vibrationen resultieren sollten. Im zweiten Falle hingegen kann es zu bedeutsamen Änderungen kommen. Busca [286,287] hat versucht, die Banden der an V_2O_5/TiO_2-Proben adsorbierten Spezies der Moleküle Toluol, o-, m- und p-Xylol zuzuordnen. Er kam zu folgendem Resultat. Nach Adsorption von o-Xylol und anschließender Evakuierung bei etwa 80 °C konnte ein Verlust von adsorbierten Spezies

beobachtet werden, der auf Desorption des physisorbierten und des bezüglich seiner Struktur unversehrten Moleküls zurückzuführen war. Auf der Oberfläche blieben stärker adsorbierte, chemisorbierte Komponenten zurück. Er konnte ähnliche Spektren wie in Abbildung 9–5 nachweisen. Die Zelle wurde während der hier durchgeführten Experimente nicht gepumpt, so daß neben chemisorbiertem o-Xylol auch physisorbierte o-Xylol-Moleküle adsorbiert sind. Mit Hilfe der IR-Versuche von Busca [286,287] könnte eine Zuordnung der in Abbildung 9–5 gefundenen Schwingungen erfolgen: 1605 und 1590 (Ringschwingung), 1538, 1495, 1467, 1454 $\delta_{as}(CH_3)$, 1446, 1408 $\delta(CH_2)$, 1386 $\delta_{sym}(CH_3)$, 1376, 1357 $\gamma(CH_2)$, 1306 $\nu(Ar—CH_2)$ und 1277 cm^{-1} $\nu(Ar—CH_3)$.

Interessant ist die hohe Intensität des Signals für die Ringschwingung bei 1605 bzw. 1590 cm^{-1} (a-c, Abbildung 9–5). Das Isomer p-Xylol ist im Vergleich zu o-Xylol ein zentrosymmetrisches Molekül. Die Mode bei 1590 cm^{-1} ist aufgrund der D_{2h}-Symmetrie verboten. Bei Kontakt mit der V_2O_5/TiO_2-Oberfläche bilden sich aus p-Xylol Intermediate, deren Symmetrie erniedrigt ist. Als Folge ergibt sich für die adsorbierte Spezies eine intensive Bande bei 1590 cm^{-1} [286,287]. Der aromatische Ring fungiert durch sein delokalisiertes Elektronensystem als Lewis Base. Eine Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche, das heißt die Adsorption über das π-Elektronensystem an ein saures Zentrum, führt unweigerlich zu einer Änderung der Elektronendichte des aromatischen Kerns. Das Dipolmoment der Verbindung ändert sich, was zu den hohen Intensitäten der zugehörigen Schwingungsmode führt.

Eine vollständige Interpretation aller sichtbaren Moden in Abbildung 9–5 soll hier nicht erfolgen, jedoch verbleibt die Frage nach der Natur der stark adsorbierten o-Xylol-Spezies im Vergleich zum freien o-Xylol-Molekül. Die intensive Bande bei 1357 cm^{-1} und die Absorption bei 1408 cm^{-1} für alle drei Katalysatoren (a-c) wurden verschiedenen Beugeschwingungen einer CH_2-Gruppierung zugeordnet [286]. Das unversehrte o-Xylol besitzt keine CH_2-Gruppe (vgl. Abbildung 9–4). Im Bereich von 1430-1410 cm^{-1} liegen „in plane“-Spreizschwingungen (scissoring bzw. bending mode) von Methylengruppen in zyklischer oder benzylischer Position [290,291]. Im Frequenzbereich um 1350 cm^{-1} (hier 1357 cm^{-1}, a-c) weist eine sp^3 hybridisierte Methyleneinheit charakteristische „out of plane“-Schwingungen auf. Bei diesen nichtebenen Deformationen kann es sich um Torsions- oder Kippschwingungen handeln (twist oder wagging mode). Die beobachtete Frequenz bei 1350 cm^{-1} spricht für eine Zuordnung als Kippschwingung. Dies konnte anhand von unterschiedlichen Referenzverbindungen wie Alkanen oder mehreren benzyltragenden Verbindungen gefolgert

werden [290,292,293,294]. Des weiteren wurde eine große Abhängigkeit dieser Bande von der Umgebung der Methyleneinheit herausgearbeitet, so daß eine gewisse Kopplung an die Ar—C-Schwingung vorliegen könnte [291].

Die in Abbildung 9–5 gezeigten Spektren stehen im Einklang mit den oben angeführten Literaturergebnissen. Dies würde zur Folge haben, daß ein Wasserstoffatom eines Methyl-substituenten bereits bei 30 °C (a-c) abstrahiert wird, oder zumindest eine Änderung des Abstands einer C—H-Bindung resultiert. Das würde wiederum bedeuten, daß bereits bei 30 °C (a-c) eine chemisorbierte o-Methylbenzylspezies auf der Oberfläche des V_2O_5/TiO_2-Substrats vorliegt. Durch die partielle Reduktion der V-Oxidphase können die Literaturergebnisse und die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse bestätigt werden (vgl. Tabelle 9–2). Eine Methylgruppe (1386 cm^{-1}, a-c) des chemisorbierten o-Xylol-Moleküls scheint unversehrt zu sein (Abbildung 9–5). Im Falle des Toluols, das aktiviert als Benzylspezies entsprechend vorliegen würde, fehlt diese Bande [287]. Von Miyata *et al.* [295] an Toluol und deuteriertem Toluol durchgeführte Untersuchungen (Zelle wurde gepumpt) bekräftigen diese Vermutung. Die auf der Oberfläche aktivierte Verbindung benötigt zu ihrer Bildung Vanadiumzentren, wie aus Versuchen mit V-freien Proben gefolgert werden konnte (siehe unten).

Die aktivierten Proben zeigen darüber hinaus Absorptionen bei 3660-3630 cm^{-1} (nicht abgebildet). Durch die Wechselwirkung mit dem o-Xylol-Molekül verschwindet die Bande in diesem Bereich, und es entsteht eine breite Bande mit einem Maximum bei ca. 3400 cm^{-1} für H-Brücken.

Die adsorbierten Moleküle dürften im wesentlichen die Wechselwirkung des aromatischen Kerns mit Lewis-sauren Zentren spüren. Die gebildeten π-Komplexe liegen wahrscheinlich in paralleler Ausrichtung zur Oberfläche vor. Die O^{2-}-Ionen der Vanadylgruppierungen fungieren im Feststoffverband als basische Zentren. Da das Trägeroxid Anatas nur geringe Basizität aufweist, können Wasserstoffatome bei Raumtemperatur nicht abstrahiert werden, wodurch auch keine Dehydrierung und keine Methylbenzylspezies folgt (siehe unten).

Da die Bildung neuer Spezies bei Erhöhung der Temperatur unabhängig vom Phosphorgehalt ist, wird im folgenden nur die Entwicklung der P-freien Probe VTSusb näher besprochen. Unterschiede werden in der Diskussion behandelt.

In den zwei folgenden Abbildungen (Abbildung 9–6 zeigt Bereich zwischen 3100 und 2800 cm^{-1} und Abbildung 9–7 den Bereich 2000-1150 cm^{-1}) sind die C-C-, C-H- und C-O-

Schwingungsbereiche des adsorbierten Reaktanten und der Intermediate dargestellt. Die Durchführung der Experimente erfolgte für die eingesetzten Proben unter identischen Bedingungen. Zum einen wurde die Temperatur zwischen 30 und 400 °C variiert und jeweils ein Spektrum nach Erreichen (nach 1 Minute) der entsprechenden Temperatur aufgezeichnet. Zum anderen wurde zwischen 200 und 400 °C auch die zeitliche Entwicklung der Banden verfolgt (Änderung der Signalintensitäten). Dabei zeigte sich, daß auch nach 30 Minuten bei konstanter Temperatur noch kein stationärer Zustand erreicht worden war.

In Abbildung 9–6 ist die Entwicklung der C—H-Streckschwingungen der adsorbierten Spezies zwischen 30 und 200 °C angegeben. Das Gasphasenspektrum von o-Xylol wird als Vergleich aufgeführt. Der Adsorption von o-Xylol bei 30 °C folgen Moden, die denen des Ausgangsmoleküls ähnlich sind. Die bei Busca nach Desorption von physisorbiertem o-Xylol resultierenden Banden sind den hier gefundenen analog, so daß eine Zuordnung[285,287] der in Abbildung 9–6 beobachtbaren C—H-Streckschwingungen erfolgen kann: 3069 und 3022 $\nu(CH)_{arom}$, 2973 $\nu_{as}(CH_3)$, 2946, 2927 $\nu_{sym}(CH_3)$ und 2872 cm^{-1} 2x $\delta_{as}(CH_3)$. In dem Frequenzbereich 3100-2800 cm^{-1} können keine eindeutig auf CH_2-Gruppen basierenden Absorptionen nachgewiesen werden, da die Banden der unversehrten Methyleinheiten diese überlagern könnten. Bereits ab 50 °C kann eine Reduktion der Bandenintensitäten beobachtet werden. Eine weitere Temperaturerhöhung resultiert nicht in der Bildung neuer Moden, sondern lediglich in einem zunehmenden Intensitätsverlust. Ab 200 °C sind die C—H-Streckschwingungen des aromatischen Zentrums und des Substituenten faktisch nicht mehr nachzuweisen. Die heterogen katalysierte Umsetzung von o-Xylol und der Mechanismus der Oxidation des Alkylaromaten können anhand des gezeigten Ausschnittes nicht geklärt werden. Aus diesem Grunde muß die Beobachtung der Oberflächenvorgänge im Schwingungsbereich zwischen 2000 und 1150 cm^{-1} erfolgen.

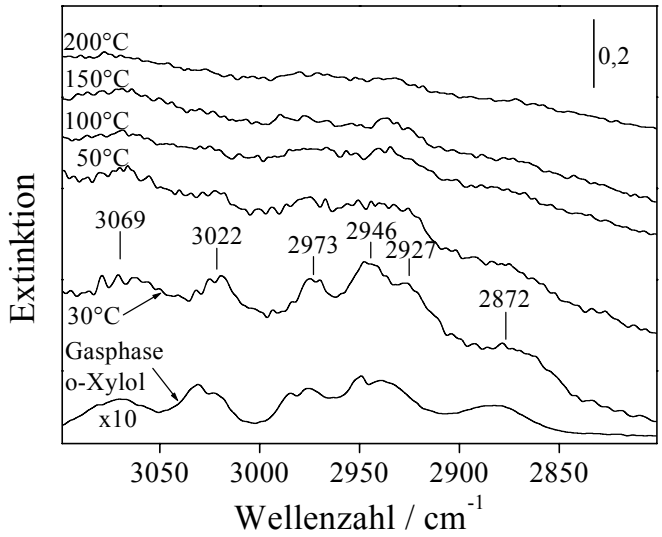


Abbildung 9–6: ***FTIR-Spektren (C—H-Valenzschwingungen) der o-Xylol-Oxidation an VTSusb bei verschiedenen Temperaturen (30-200 °C), statische Atmosphäre: 10 hPa o-Xylol und 100 hPa O_2, u.a. das Gasphasen o-Xylol als Referenz analog zu Abbildung 9–4 (zehnfach vergrößert)***

Die bisherigen Beobachtungen in dieser Arbeit deuten auf eine Aktivierung des o-Xylol-Moleküls hin. Bereits bei Raumtemperatur kann dieser Prozeß ablaufen. Dabei wird vermutlich eine o-Methylbenzylspezies gebildet. In Abbildung 9–7 wird die Bildung bestätigt, und die Veränderung der chemisorbierten o-Methylbenzylspezies verfolgt. Mit Zunahme der Temperatur in der Zelle schließt sich die Umsetzung zu den Folgeprodukten an.

Wie in Kapitel 10 noch gezeigt wird, können die Produkte, die sich während der o-Xylol-Oxidation bilden können, zwei Gruppen zugewiesen werden. Moleküle, die wie das o-Xylol 8 C-Atome aufweisen und aus nicht destruktiver Oxidation resultieren: o-Toluylaldehyd, o-Toluylsäure, Phthalid und Phthalsäureanhydrid. Die ersten drei Verbindungen sind PSA-Voroxidationsprodukte. Die zweite Gruppe wird aus Produkten gebildet, die aus destruktiver Chemisorption des aromatischen Rings oder der Substituenten entstehen und im Vergleich zur vorhergehenden Gruppe nicht mehr zum Zielprodukt PSA führen können: Benzoesäure, Toluol, Benzol, (Methyl)-Maleinsäureanhydrid und CO_x (CO bzw. CO_2).

Mit Zunahme der Temperatur bis 100 °C resultiert eine Abnahme der Banden für physisorbiertes o-Xylol, und die aktivierte o-Methylbenzylspezies ist im wesentlichen die dominierende Oberflächenkomponente mit charakteristischen Banden bei 1408, 1357 und 1306 cm^{-1}. Jedoch läßt sich schon ab 50 °C eine Veränderung und eine neue Bande bei

1628 cm^{-1} feststellen. Durch Insertion eines Sauerstoffatoms in die oben erwähnte Spezies entsteht der o-Toluylaldehyd. Auf der Oberfläche adsorbierter Aldehyd zeigt eine Carbonylvalenzschwingung bei 1628 cm^{-1}. Das Intensitätsmaximum dieser Spezies in Abbildung 9–7 wird bei etwa 100 °C erreicht.

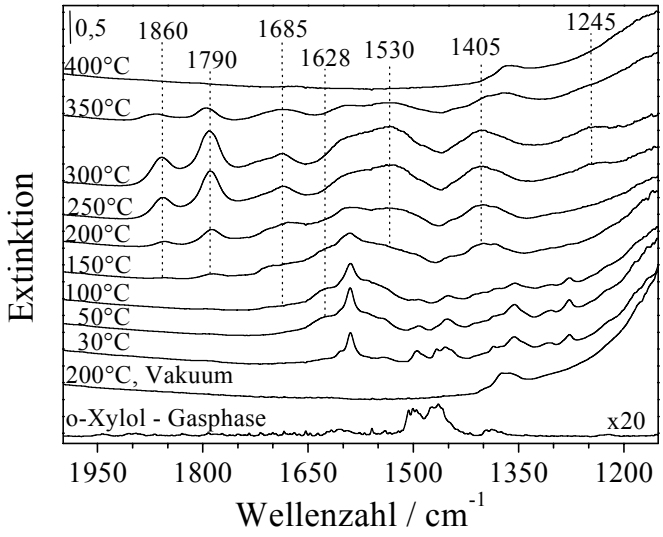


Abbildung 9–7: ***FTIR-Spektren (C-O-Schwingungen der Folgeprodukte, C-C-Streck- und C-H-Deformationsschwingungsbereich) der o-Xylol-Oxidation an VTSusb bei verschiedenen Temperaturen (30-400 °C), statische Atmosphäre: 10 hPa o-Xylol und 100 hPa O_2, u.a. als Referenzen das Gasphasen o-Xylol analog zu Abbildung 9–4 (zwanzigfach vergrößert) und Ausschnitt von VTSusb bei 200 °C unter Vakuum (zeigt die Sulfatspezies)***

Bei Temperaturen ≥ 150 °C kommt es zu einer signifikanten Änderung der adsorbierten Intermediate, da sich zusätzliche Banden im Spektrum entwickeln. Der Aldehyd reagiert zu den Folgeprodukten und die Bande bei 1628 cm^{-1} geht verloren. Es entstehen Banden bei 1860, 1790, 1685, 1530 und 1405 cm^{-1}. Zwischen 150 und 350 °C liegen eine Vielzahl adsorbierter Verbindungen auf der Oberfläche vor. Die Signale bei 1530 und 1405 cm^{-1} lassen auf Carboxylatspezies schließen (antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung). Durch die Oxidation der Seitengruppe können Carboxylate gebildet werden. Eine genaue Analyse ist hier allerdings nicht möglich, da Benzoat, Toluat und Phthalat in diesem Bereich absorbieren. Diese charakteristischen Gruppen sind durch Decarboxylierung bzw. Decarbonylierung in der Lage Kohlenstoffoxide CO_x abzugeben, und durch Desorption ist die

Formierung von Toluol und Benzol denkbar. Auch die Totaloxidation unter Abbau des aromatischen Kerns wurde ausgehend von den Carboxylatspezies diskutiert [286].

Durch sukzessive Oxidation von o-Toluylaldehyd entstehen Phthalid und Phthalsäureanhydrid (PSA). PSA ist das Hauptprodukt der o-Xylol-Oxidation. Die zuerst genannte Verbindung zeigt eine charakteristische Absorption bei 1685 cm^{-1} (C=O-Valenz) und die letztere zwei bei 1860 und 1790 cm^{-1}. Das PSA als zyklisches Anhydrid weist ein O=C—O—C=O-Strukturmerkmal auf, und das zugehörige Bandenpaar gibt die symmetrische (1790 cm^{-1}) und antisymmetrische (1860 cm^{-1}) Streckmode wieder. Die adsorbierten Gruppen Carboxylate, Phthalid und Phthalsäureanhydrid weisen zwischen 250 und 300 °C ihr Intensitätsmaximum auf. Durch Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung bei konstanter Temperatur konnte bei 200 und 250 °C eine Zunahme der erwähnten Spezies nachgewiesen werden. Bei 300 bzw. 350 °C erfolgte eine Intensitätsabnahme der genannten Adsorbate. Die in Abbildung 9–7 aufgeführten Spektren wurden nach jeweiliger Temperatureinstellung (ca. 1-minütiger Verzögerung) aufgezeichnet.

Zwischen 250 und 300 °C ist die Intensität für adsorbiertes PSA maximal. Die C—O—C-Einheit des zyklischen Anhydrids kann mit einer Schwingungsfrequenz von 1245 cm^{-1} angeführt werden (250 und 300 °C). Ab 350 °C kommt es zu einer Abschwächung der komplexen Struktur des Spektrums, und insbesondere die für PSA charakteristischen Carbonylmoden verschieben sich von 1860, 1790 cm^{-1} nach 1868, 1795 cm^{-1} (Abbildung 9–7). Es ist bekannt, daß bei hohen Temperaturen, d.h. bei hohem o-Xylol-Umsatz, vermehrt Maleinsäureanhydrid gebildet wird. IR Spektren von zyklischen Anhydriden zeigen Unterschiede sowohl in der Lage der Banden als auch in ihren Verhältnissen zueinander [296,297,298]. Die Banden bei 1868 und 1795 cm^{-1} sind somit großteils Maleinsäureanhydrid zuzuschreiben.

Ab 400 °C sind alle organischen Moleküle von der Katalysatoroberfläche desorbiert (verbleibende Bande bei 1400-1350 cm^{-1} geht auf Sulfat zurück), bzw. die Temperatur ist mit 400 °C so hoch gewählt, daß sofortige Oxidation vornehmlich zu CO_x erfolgt. Wie aus der o-Xylol-Oxidation im Mikrofestbettreaktor in Kapitel 10.3 noch hervorgeht, wird bei etwa 360 °C 100 % Eduktumsatz bei maximaler PSA-Selektivität erreicht. Mit zunehmender Reaktionstemperatur wird die Partialoxidation zugunsten der Totaloxidation nach CO_x zurückgedrängt. Auch wenn die Bedingungen zwischen katalytischem Test und *in situ* IR-Untersuchung stark verschieden sind, kann eine Korrelation hieraus getroffen werden.

Die P-freie Probe VTSusb hat vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich der Aktivität während der o-Xylol-Oxidation, wie der Katalysator 1PVTSusb mit geringem P-Anteil (1 Gew. % P_2O_5) zeigt. Durch Erhöhung der Phosphormenge um den fünffachen Wert nimmt die Stärke des gebundenen Sauerstoffs durch die Ausbildung von V—O—P-Einheiten zu (vgl. Kap. 8.5). Gleichbedeutend sinkt die Oxidationskraft bzw. die Sauerstoffmobilität von 5PVTSusb im Vergleich zu VTSusb. Der V_2O_5/TiO_2-Katalysator mit 5 Gew. % P_2O_5 zeigt bei der partiellen o-Xylol-Oxidation unter den dort gewählten Bedingungen erst bei 400 °C eine vollständige Umsetzung des Reaktanten (vgl. 10.3). In den FT-IR Spektren für 5PVTSusb können bei 400 °C noch Adsorbate nachgewiesen werden, die denen von VTSusb bzw. 1PVTSusb bei 350 °C ähnlich sind (nicht abgebildet).

Aus der stufenweisen Erhöhung der Temperatur können zusammenfassend folgende Veränderungen abgeleitet werden:

- Bei Raumtemperatur erfolgt die Adsorption von o-Xylol an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren zum einen physisorbiert und zum anderen als chemisorbierte o-Methylbenzyleinheit. Der erste Schritt bei der Oxidation von o-Xylol könnte demnach die Abstraktion eines Wasserstoffatoms in Anwesenheit von V-Zentren sein.

- Ab etwa 50 °C beginnt die Insertion von Sauerstoff in die aktivierte Spezies unter Bildung von o-Toluylaldehyd. Bei Erreichen von 150 °C kommt es zur Umsetzung zu Carboxylat (vermutlich Toluat und Phthalat als Hauptkomponenten), Phthalid und PSA. Als Quelle hierfür könnten die beiden zuerst erwähnten Spezies (Methylbenzyl und/oder Aldehyd) dienen.

- Bei 350 °C resultiert eine nachweisliche Abnahme der Konzentration von C_8-Molekülen, und es kann auf die Überoxidation zu Maleinsäureanhydrid geschlossen werden. Aus welcher Spezies das Molekül entsteht, ist aufgrund der erhältlichen Daten nicht zweifelsfrei möglich.

- Zusatz von Phosphor ändert nicht den Mechanismus der o-Xylol-Oxidation (gemäß den hier vorliegenden Ergebnissen). Große Phosphorzusätze jedoch (5 Gew. % P_2O_5) führen zu einer Dämpfung der Aktivität eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators, und organische Adsorbate können noch bei entsprechend höheren Temperaturen detektiert werden.

Aus Ramanexperimenten (vgl. Kap. 9.1) konnte die Bildung von kohlenstoffhaltigen Depositen prägraphitischer Struktur *in situ* nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der Temperatur resultierte eine Bande bei 1590 cm^{-1}. Das untersuchte Temperaturfenster hierbei

war 300-400 °C. Nach Friedel *et al.*[299,300,301] sollte diese Bande auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestätigt werden können. IR-Messungen an kondensierten benzoiden Kohlenwasserstoffen haben jedoch gezeigt, daß die Bande bei 1590 cm^{-1} nicht IR-aktiv sein sollte[284]. Aus der Einfachheit der Spektren in Abbildung 9–7 kann bei Temperaturen < 100 °C auf einen disubstituierten Aromaten geschlossen werden. Reaktionen an der Seitenkette sind möglich. Ab 150 °C erfolgt eine Entwicklung im Frequenzbereich von 1590 cm^{-1}. Ob die Deposite IR-spektroskopisch nachgewiesen werden können ist unklar. Die breite Bande bei 1590 cm^{-1} zwischen 200 und 350 °C könnte jedoch ein Beleg für die gebildeten Deposite sein. Analog zum Ramanexperiment für P-freies VTSusb sind bei 400 °C keine Adsorbate mehr detektierbar. Für 5PVTSusb sind entsprechend höhere Temperaturen erforderlich (ohne Abbildung). Wie aus den TPR-Messungen hervorging folgte durch die Beaufschlagung von V_2O_5/TiO_2 mit 5 Gew. % P_2O_5 eine erhöhte Sauerstoffbindungsstärke bzw. modifizierte Reduzierbarkeit der Probe (Kap. 8.5). Hieraus ergibt sich eine niedrigere Redoxwärme durch die Reaktion mit dem Reaktanten bei vorgegebener Temperatur.

Untersuchungen mit Xylolisomeren bzw. Toluol unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff zeigten, daß auch dort alle in dieser Arbeit gefundenen Folgeprodukte detektiert werden konnten[286]. Für die Oxidation ist somit die Präsenz von O_2 nicht zwingend notwendig, als Bedingung allerdings ein oxidierter Katalysator[286].

Banden, die auf den ersten Oberton der V=O-Mode zurückzuführen sind, befinden sich bei 2100-1900 cm^{-1} [302,303]. Anhand der T-abhängigen Entwicklung der Spektren kann auf den Anteil an V^{red} geschlossen werden[210]. TiO_2 weist in diesem Bereich keine Absorption auf. Die integralen Flächen der Banden wurden hier zwischen 2100 und 1925 cm^{-1} bestimmt. Durch Vergleich der Intensitäten erfolgte die Berechnung des Anteils von V^{red} ($V^{4+ \text{ und } 3+}$) bei den jeweiligen Temperaturen (30-400 °C). Als Maß für das Vorliegen einer vollständig oxidierten Katalysatoroberfläche mit 100 % V^{5+} wurde VTSusb vor o-Xylol Zugabe herangezogen. Die Berechnung des Reduktionsgrads konnte aus den integralen Flächen erfolgen, da die gemessene Extinktion direkt proportional zur Konzentration des V=O-Obertons ist (Tabelle 9–2).

Durch die Reaktion an der Oberfläche zwischen Vanadiumoxid als Aktivkomponente und o-Xylol als Reaktant wurden wie oben beschrieben adsorbierte Spezies gebildet. Es gilt als bewiesen, daß die Oxidation der Kohlenwasserstoffe nach einem Mars-van Krevelen Mechanismus[304] abläuft, wobei der Gittersauerstoff als Insertionsmedium dient. Die

Vanadylgruppierung wird von mehreren Autoren als aktive Spezies während der Oxidation diskutiert (siehe Kap. 10).

Tabelle 9–2: ***Reduktionsgrad der V-Oxidphase ($V^{3+ \text{ oder } 4+}$) und Lage des Vanadylobertons von VTSusb während der o-Xylol-Oxidation als Funktion der Temperatur (statische Atmosphäre); Berechnung des Reduktionsgrades erfolgte durch Integration der Signalflächen zwischen 2100 und 1925 cm^{-1} für 2ν(V=O), als Referenz diente VTSusb vor der o-Xylol Zugabe***

$T_{Reaktion}$ [°C]	V^{red} [%]	$2\nu_{Max}(V=O)$ [cm^{-1}]
Referenz	0	2041
30	32	2021
50	40	2018
100	37	2018
150	47	2018
200	49	2011
250	60	2009
300	63	2009
350	32	2022
400	8	2035

Die Lage der breiten Obertonbande von V_2O_5/TiO_2 (Beiträge wahrscheinlich von mehreren V=O-Einheiten) wird mit zunehmender Reduktion der V^{5+}-Spezies zu niedrigeren Werten verschoben (ohne Abbildung). Vor Zugabe des Reaktionsgasgemisches liegt das Hauptmaximum bei 2041 cm^{-1}. Die Signalfläche ist umgekehrt proportional zum Reduktionsgrad. Nach Reaktion mit dem Alkylaromaten bei 30 °C konnte eine ca. 30 %-ige Reduktion für Vanadium berechnet werden (Tabelle 9–2), wodurch die Bildung des o-Methylbenzyl-Intermediats unterstützt werden kann. Die Absorptionsbande verschiebt sich nach 2021 cm^{-1}. Die Tendenz kann bis 250 und 300 °C beobachtet werden. Die Banden sind bei 2009 cm^{-1} lokalisiert und der Reduktionsgrad weist mit etwa 60 % den maximalen Wert auf. Etwa die Hälfte der Oberflächen V=O-Gruppen sind bei 250 bzw. 300 °C reduziert. Bei diesen Temperaturen sind auch, wie aus Abbildung 9–7 hervorgeht, die Intensitäten der Absorp-

tionen und somit die Menge adsorbierter Oxidationsprodukte maximal. Mit zunehmender thermischer Beeinflussung erfolgt die Desorption der Adsorbate und durch Reoxidation von V^{red} folgt die Zunahme der integralen Flächen für das V=O-Obertonsignal. 350 °C führt zu einem 32 %-igen Reduktionsgrad und zu einer Bande bei 2022 cm^{-1}. Für 400 °C resultiert eine 8 %-ige Menge an reduzierter V-Spezies und eine Schwingungsmode bei 2035 cm^{-1}. Die Annäherung an den Ausgangspunkt des Referenzspektrums ist bei 400 °C fast erreicht (Tabelle 9–2). Für die P-haltigen V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren 1PVTSusb und 5PVTSusb ergeben sich für die Lage der Vanadylbande und für die partielle Reduktion ähnliche Werte wie für das P-freie System (nicht aufgeführt).

Zu beachten ist, daß die in den *in situ* FT-IR-Untersuchungen verwendeten Bedingungen von denen der eigentlichen katalytischen Testung stark abweichen, und ein Vergleich nur unter Vorbehalt möglich ist. Während der o-Xylol-Oxidation konnte formal eine mittlere Oxidationsstufe für Vanadium von etwa 4,7 gefunden werden [272,305,306].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den *in situ* Analysen der o-Xylol-Oxidation von FT-IR- und Ramanspektroskopie sind die betrachteten Temperaturen, bei denen die Vorgänge erforscht wurden. Bei der Ramanspektroskopie konnte die Bildung von Depositen bei Temperaturen untersucht werden, die im Bereich der Industriebedingungen bzw. der hier verwendeten Bedingungen für die Reaktion im Katalysemeßstand liegen. Im Gegensatz hierzu konnte anhand der Bandenentwicklung, beginnend bei niedrigeren Temperaturen, mittels der FT-IR Methode die Bildung adsorbierter Folgeprodukte verfolgt werden.

Wie in Kapitel 10.2 folgen wird, können auch TiO_2 und das binäre P_2O_5/TiO_2-System als Oxidationskatalysatoren eingesetzt werden. Die Selektivitäten bzw. die Aktivität ist in Abwesenheit von Vanadium allerdings geringer. Zu Vergleichszwecken wurden ebenfalls die *in situ* IR-Versuche analog zu den V-haltigen Proben durchgeführt (ohne Abbildung).

Die auf der Oberfläche von TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe bis 100 °C adsorbierten Moleküle sind physisorbiert, eine wie in Anwesenheit von Vanadium-Zentren nachweisbare Bildung einer aktivierten o-Methylbenzyl-Spezies kann nicht verifiziert werden. Im Vergleich zu ungestörtem o-Xylol weist das intakte o-Xylol eine durch den Elektronentransfer induzierte Veränderung der Signalintensitäten auf. Die Bande im Bereich von 1600 cm^{-1} ist am stärksten. Ein Nachweis von adsorbiertem Phthalsäureanhydrid ist ab 300 °C möglich, und das Maximum der integralen Flächen für PSA (1845 und 1780 cm^{-1}) liegt zwischen 400 und 450 °C. Selbst bei 500 °C ist noch PSA detektierbar, wenn auch in geringer Menge. Die Aussage bezüglich Phthalid schließt sich analog der für das PSA an (alles ohne Abbildung).

9.4 XP-Spektroskopie / in situ Simulation

Von Grotz [38] wurden vorbehandelte Katalysatorproben mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden hier zur Vervollständigung der *in situ* Versuche kurz und ohne Abbildungen diskutiert.

Als Katalysatoren dienten P-freies VTSusb und 5PVTSusb. Der P-haltige Feststoff weist eine große Additivbeaufschlagung auf und ist für die Praxisanwendung in der Industrie nicht von Bedeutung. Kleine Additivmengen jedoch führen zu Empfindlichkeitsproblemen. Die spektroskopischen Ergebnisse der VT-Probe mit 5 Gew. % P_2O_5 sollen aus diesem Grunde auch auf die Proben mit kleinen P-Beladungen übertragen werden.

Für die Experimente erfolgte die Vorbehandlung der Proben (Reduktion bzw. Reoxidation) im Formiergas- (95 Vol. % N_2 und 5 Vol. % H_2) bzw. Sauerstoffstrom für 2 Stunden bei 500 °C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Katalysatoren unter Ausschluß von Luftkontakt in den Rezipienten eingebracht. Es wurden jeweils 2 Redoxzyklen durchfahren.

Betrachtet wurde die Änderung der durchschnittlichen Oxidationsstufen des $V2p_{3/2}$ Signals, da die Lage der Signale der restlichen Elemente keine aussagekräftige Modifizierung erfuhr. Für den Wechsel zwischen V^{5+} und V^{4+}/V^{3+} (V^{red}) resultierte für die P-beladene Probe ab dem 2. Zyklus eine größere Differenz für den mittleren Valenzzustand der V-Spezies. Obwohl die Behandlung der Proben im Vergleich zu der eigentlichen Reaktion stark unterschiedlich und in ihren Bedingungen wesentlich drastischer ist, könnten aus der *in situ* Simulation trotzdem Schlüsse für eine Oxidationsreaktion gezogen werden. Wie in Kapitel 10 noch gezeigt wird ist das Zusammenspiel verschieden oxidierter Vanadium-Ionen für den Redoxprozeß während einer Oxidationsreaktion von großer Bedeutung. Der Zusatz von Phosphor zu einem V_2O_5/TiO_2-Katalysator führt dazu, daß der Oxidationsstufenwechsel für die Vanadium-Ionen während eines Redoxzyklus vollständiger abläuft.

9.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den *in situ* Experimenten an den arbeitenden $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren konnten wichtige Informationen erhalten werden, die im Kapitel 10 „Katalytische Oxidation im Mikrofestbettreaktor“ wieder aufgegriffen werden.

Während der o-Xylol-Oxidation an V_2O_5/TiO_2 mit und ohne Phosphor als Additiv konnte die Bildung von organischen Ablagerungen (Deposite) nachgewiesen werden, welche prägraphitische Strukturen aufweisen. Das Verhältnis von C-/H-Atom der gebildeten Deposite liegt auf der Seite des Kohlenstoffs. Mit Hilfe der *in situ* Ramanspektroskopie konnten die polynuklearen Deposite am arbeitenden Katalysator verfolgt werden. Dabei wurde das Gleichgewicht zwischen ihrer Bildung bzw. ihrer Zerstörung detektiert. P-freies V_2O_5/TiO_2 bzw. der Katalysator mit 1 Gew. % P_2O_5 zeigten eine große Temperaturabhängigkeit. Ausgehend von 300 °C folgte eine Abnahme der Ramanintensitäten der Bande für die organischen Deposite. Bei 400 °C konnte das Vorhandensein der Ablagerungen nicht mehr nachgewiesen werden. Dieser Trend setzt sich unter Zugabe von 5 Gew. % P_2O_5 nicht fort. Selbst bei 400 °C läßt sich eine signifikante Depositmenge beobachten. Auf der Oberfläche adsorbierte Deposite werden durch Kupplungsreaktionen insbesondere von o-Xylol als Edukt gebildet und in der Literatur [218,274,279] als Quelle für die unerwünschte Bildung von CO_x und der Desaktivierung des V_2O_5/TiO_2-Katalysators diskutiert.

Die Temperatur-gesteuerte Oxidation der organischen Ablagerungen und die DTA ergaben für die V-haltigen $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$-Proben die gleichen Temperaturwerte. Für die V-freien Systeme $(P_2O_5)/TiO_2$ resultierte, daß in Gegenwart von Phosphat als Additiv die für die Oxidation der Deposite aufzubringende Temperatur zu höheren Werten verschoben wurde.

Ausgehend von o-Xylol konnte *in situ* die Umsetzung zu den Oxidationsprodukten zwischen 30 und 400 °C mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgt werden. Bei Raumtemperatur erfolgt die Anlagerung über die π-Elektronenwolken des Moleküls, wobei der aromatische Kern intakt bleibt. Der Reaktant wird unter Modifizierung einer C—H-Methylbindung adsorbiert und liegt nach H-Abspaltung durch V=O-Spezies bereits bei Raumtemperatur chemisorbiert als o-Methylbenzylspezies auf der Katalysatoroberfläche von $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$ vor. Das gebildete Adsorbat kann als erster Schritt in der o-Xylol-Oxidation angesehen werden. Mit steigender Temperatur erfolgt die Umsetzung der aktivierten Spezies zuerst zu o-Toluylaldehyd (ab 50 °C) und anschließend (ab etwa 150 °C) zu den Folgeprodukten. Als Intermediate können Carboxylate (Toluat und/oder Phthalat), Phthalid und Phthalsäureanhydrid nachgewiesen werden. Bei 350 °C ist die Überoxidation zu Maleinsäureanhydrid zu beobachten.

Der Grad der Reduktion der Vanadiumzentren wird nicht vom Phosphorgehalt beeinflußt. Durch die Chemisorption der Eduktverbindung erfolgt bereits bei 30 °C eine Reduktion, die zwischen 250 und 300 °C maximal ist. In diesem Temperatursegment sind die Banden-

intensitäten für die adsorbierten Reaktionsprodukte am größten. Mit steigender thermischer Beeinflussung erfolgt die Reoxidation von reduzierten $V^{4+/3+}$- zu V^{5+}-Ionen.

Ein Unterschied zwischen V_2O_5/TiO_2 ohne P-Beaufschlagung und mit 5 Gew. % P_2O_5 konnte bei 400 °C nachgewiesen werden. Durch die Zugabe des Additivs erfolgte für die P-haltige Probe eine Modifizierung in Hinsicht auf die Bindungsstärke für die Sauerstoffatome und somit eine veränderte Reduzierbarkeit. Im Vergleich zum unpromotierten VT-Katalysator sind die Oxidationsfolgeprodukte auch noch bei höheren Temperaturen auf der Oberfläche stabil, was durch die niedrigere Redoxkraft bzw. die geringere Sauerstoffmobilität aus dem Feststoffverband erklärt werden kann.

Anhand des gleichen Probensatzes konnte durch eine Simulation der während der Oxidationsreaktion auftretenden Redoxzyklen der Wechsel der Valenzzustände für die Vanadium-Ionen in dem Katalysatorpaar mit Hilfe der XP-Spektroskopie verfolgt werden. In Anwesenheit von Phosphor (5 Gew. % P_2O_5) stellte sich ein vollständigerer Wechsel zwischen V^{5+} und V^{red} ab der zweiten Serie des Redoxzyklus ein. Die Redoxeigenschaft eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators ist ein wichtiger Parameter für eine Oxidationsreaktion. Durch Zugabe von Phosphor kann sie modifiziert werden.

10 Katalytische Oxidation im Mikrofestbettreaktor

10.1 Überblick

In Abbildung 10–1 ist ein Reaktionsschema für die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol (a) bzw. für o-Toluylaldehyd (b) angegeben, das alle möglichen Reaktionswege und Hauptprodukte einbezieht. Die Umsetzung von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (d) ist eine komplexe Reaktion, die mehrere aufeinanderfolgende, aber auch parallel ablaufende Schritte beinhaltet. Zur selektiven Synthese müssen demnach 12 Bindungen gebrochen und wieder neu gebildet werden. Unter anderem erfolgt die Abstraktion von 6 Wasserstoff- und die Insertion von 3 Sauerstoffatomen. Da hierbei eine Vielzahl von Wechselwirkungen zwischen der umzusetzenden Ausgangsverbindung und dem aktiven Zentrum auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, entstehen außer PSA eine Vielzahl zusätzlicher Reaktionsprodukte.

Die Oxidationsprodukte können im wesentlichen in zwei Untergruppen unterteilt werden. Die Moleküle o-Toluylaldehyd (TA), o-Toluylsäure (TS) und Phthalid (PH) haben im Vergleich zu Phthalsäureanhydrid (PSA) ein niedrigeres O-/C-Atomzahlenverhältnis (vgl. Abbildung 10–1). Da diese Voroxidationsprodukte analog zu PSA 8 C-Atome aufweisen und in der Gasphasenoxidation die wichtigsten C_8-Intermediate sind, kann eine Überführung in das Zielprodukt PSA erfolgen. Verfahrenstechnische Überlegungen, wie die Steuerung der Verweilzeit/Strömungsgeschwindigkeit und der Einsatz von mehreren Katalysatorschichten (≥ 2) je nach Umsetzung des Reaktanten entlang der Laufstrecke im Rohrbündelreaktor, werden in der Industrie berücksichtigt. Zur zweiten Gruppe gehören die Überoxidationsprodukte Maleinsäureanhydrid (MSA) und die Kohlenstoffoxide CO bzw. CO_2 (als CO_x zusammengefaßt). Des weiteren entstehen folgende Nebenprodukte während der o-Xylol-Oxidation in geringer Konzentration: Benzaldehyd, p-Benzochinon, Benzol, Toluol, Benzoesäure, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid (Citronensäureanhydrid), Methyl-Benzylalkohol, Phthalan und o-Phthalaldehyd [154,307,308,309]. In der Literatur sind über 23 Nebenprodukte für die partielle o-Xylol-Oxidation angegeben [52].

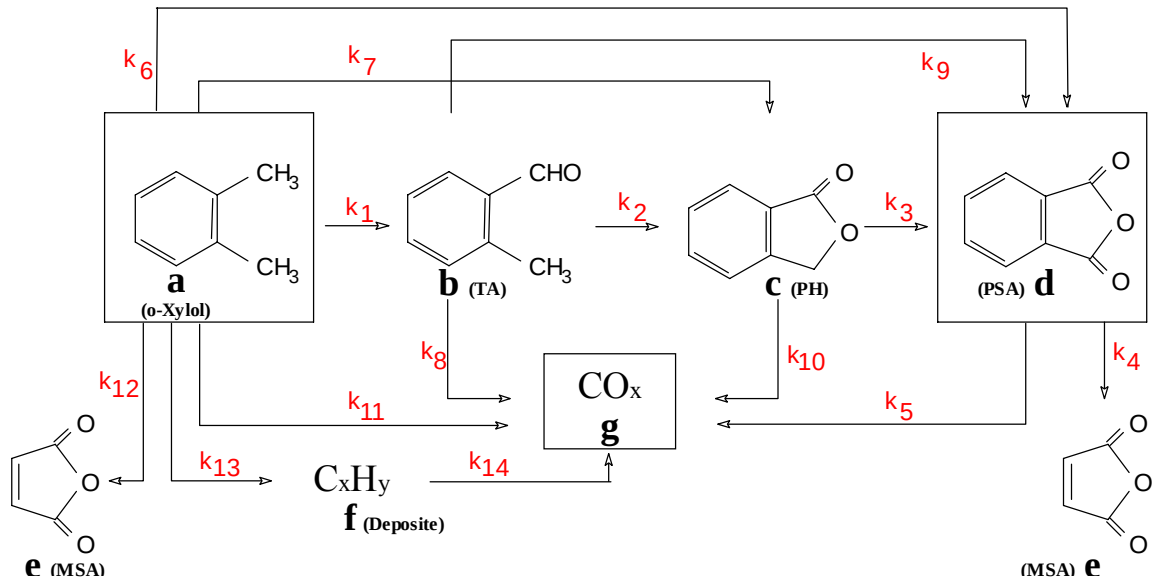


Abbildung 10–1: ***Reaktionsschema für die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und o-Toluylaldehyd;***
a = o-Xylol, b = o-Toluylaldehyd, c = Phthalid, d = Phthalsäureanhydrid, e = Maleinsäureanhydrid, f = Deposite und g = CO_x (CO und CO_2)

Ein Charakteristikum der o-Xylol- und auch der o-Toluylaldehyd-Oxidation ist das Verhalten der Ausbeute (Y) von PSA als Funktion des Umsatzes (X) [11]. Durch Erhöhung der Temperatur im Umsatzbereich < 100 % steigt die Selektivität (S) von PSA (d) und damit auch die für die Summe aller C_8-Oxidationsprodukte (C_8-Ox) an. Die Selektivität bzgl. PSA durchläuft kein Maximum bei mittleren Umsätzen. Die maximalen Ausbeuten werden bei Umsätzen erreicht, die oberhalb 95 % liegen [69]. Bei Umsätzen nahe 100 % konnte allerdings ein leichter Abfall beobachtet werden [310]. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird vermehrt MSA (e) und CO_x (g) gebildet. Mit Hilfe der *in situ* Ramanspektroskopie konnte während der o-Xylol-Oxidation die Bildung von Depositen C_xH_y (f) in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden (Kap. 9.1). Bei niedrigen Umsätzen (hohe o-Xylolkonzentration im Reaktionsgas) konnte am binären V_2O_5/TiO_2-System beobachtet werden, wie die Kondensations- bzw. die Kupplungsreaktion zwischen chemisorbierten Adspezies zu organischen Ablagerungen prägraphitischer Struktur führte. Hohe Temperaturen hemmten die Bildung der Deposite, wodurch der Zuwachs der Produktselektivitäten erklärt werden kann (vgl. Kap. 10.3). Die C_xH_y-Deposite werden als Quelle der unerwünschten CO_x-Bildung und als Desaktivierungsmedium diskutiert [218,274,279]. Bei Zusatz von 5 Gew. % P_2O_5 konnten die organischen Ablagerungen selbst bei hohen Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche nachgewiesen werden (vgl. Kap. 9.1 und 9.3). Die azido-basischen Eigenschaften können

durch das Additiv Phosphat modifiziert werden. Daraus resultieren Beeinflussungen der Adsorptionswechselwirkung und der Verweildauer der Eduktmoleküle auf der Katalysatoroberfläche. Bei Verwendung von o-Toluylaldehyd als Reaktant konnte eine Reduzierung der gebildeten Depositmenge beobachtet werden [281]. Adsorbierte o-Xylol-Moleküle sind im wesentlichen als Quelle für die polymeren Ablagerungen zu nennen.

Die Anatas-getragenen VO_x-Spezies sind die aktiven Zentren für die o-Xylol-Oxidation zu PSA, da höhere Aktivitäten bzw. Selektivitäten als mit kristallinem V_2O_5 erzielt werden. Darüber hinaus weist das getragene System eine geringere Azidität für die Monolagen-Bedeckung, induziert durch den Träger auf [311]. Unter Berücksichtigung des Reaktionsschemas für die o-Xylol-Oxidation ergeben sich aus Abbildung 10–1 mehrere Reaktionswege. Die Bildung der Selektivprodukte (a-d) wird insbesondere bei einer komplett ausgebildeten VO_x-Monolage beobachtet. Bedingungen, die vermehrt zu Depositen (f) führen, sind zum einen niedrigere Reaktionstemperaturen und zum anderen niedrigere Kontaktzeiten [218] (vgl. Kap. 9.1). Für die Entstehung von unselektiv gebildetem CO_x (g) ist die experimentelle Reaktionsführung von großer Bedeutung. Sowohl die Deposite (f) als auch die adsorbierten Zwischenprodukte der Selektivoxidation können zur Totaloxidation führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß von Phosphoroxid als Additiv in unterschiedlichen Konzentrationen für die P_2O_5/TiO_2- bzw. $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Systeme erforscht (vgl. Kap. 6, 8 und 9). Es ergaben sich mannigfaltige Effekte auf die Natur und auf die Struktur der Oxidsysteme. Signifikante Beeinflussungen der katalytischen Eigenschaften konnten schon durch geringe P-Mengen bei Gasphasenoxidationsreaktionen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen gefunden werden. Einige kommerziell erhältliche TiO_2-Träger sind bereits mit größeren Spuren (insbesondere Phosphor, Kalium und Schwefel) kontaminiert, so daß sich unterschiedliche Ergebnisse, die von verschiedenen Autoren gefunden werden, erklären lassen. Durch Phosphor-Verunreinigungen resultieren Anreicherungseffekte an der Oberfläche von TiO_2 und stark gebundene Oberflächenphosphat-Spezies auf dem Träger [147].

In dem ternären Katalysatorsystem $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ kommt es zur Bildung von Oberflächen Vanadylphosphaten und dadurch zu neuen V—O—P-Einheiten, wodurch Unterschiede hinsichtlich der katalytischen Leistungsfähigkeit zu erwarten sind.

Deo und Wachs [220] beobachteten eine schwache Abnahme der katalytischen Aktivität für die Partialoxidation von Methanol durch die Zugabe von Phosphor zu V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren. Die Tendenz zur Aktivitätsabschwächung konnte für P-dotierte VT-Katalysatoren bei der Ethanoloxidation bestätigt werden [121].

Bei der Toluoloxidation an P-dotierten V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren wurde eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität und der Selektivität zu den Seitenkettenoxidationsprodukten Benzaldehyd und Benzoesäure beobachtet. Die Dotierung durch Phosphor erhöhte die Azidität des Katalysators, da die Selektivität zur oxidativen Kupplungsreaktion zunahm. Die Zugabe von Kalium erniedrigte die Azidität, und es resultierte ein gegenläufiger Effekt [145,312].

Für die partielle Oxidationsreaktion von o-Xylol fanden van Hengstum *et al.* [71], daß der Zusatz von Phosphor zu V_2O_5/TiO_2 die katalytische Leistungsfähigkeit verbesserte. Sie konnten die Erhöhung der Aktivität und der PSA-Selektivität nachweisen, indem sie die Beladung von Vanadium an phosphorhaltigen Proben unterschiedlicher Konzentration variierten. Die Additive führten zu einem negativen Einfluß bei niedrigem Vanadiumoxidgehalt, bei hohen Gehalten hingegen konnte eine positive Wirksamkeit von Phosphor als Additiv nachgewiesen werden. Der Effekt war insbesondere bei hohen Umsätzen detektierbar. Da allerdings nur Aussagen über Ausbeuten bzw. Selektivitäten hinsichtlich Phthalsäureanhydrid, nicht aber zu allen Oxidationsprodukten gemacht wurden, sind diese Ergebnisse nicht vollständig [71]. Aus einer Patentschrift der BASF AG hingegen werden oxidische Phosphorverbindungen als Promotoren beschrieben, die die katalytische Aktivität erhöhen, die Selektivität jedoch vermindern [2]. Die o-Toluylaldehyd-Oxidation an P-modifiziertem V_2O_5/TiO_2 wurde bisher noch nicht durchgeführt.

V_2O_5/TiO_2 sind die vielversprechendsten Katalysatoren für die PSA-Herstellung [11,151,190]. Im Vergleich zu anderen Trägeroxiden wie Al_2O_3, ZrO_2 oder SiO_2 führt Anatas zu höheren Aktivitäten und Selektivitäten. Dies wird der intensiven Wechselwirkung von Trägeroxid und getragener Aktivphase zugeschrieben (SOSI, strong oxide support interaction). Es bildet sich eine hoch dispergierte Oberflächen-Vanadiumoxid-Monoschicht auf TiO_2 [66]. Phosphor wird in industriellen Prozessen gezielt als Additiv zugesetzt, was durch mehrere Patente belegt ist [9,12]. In der Literatur ist die Frage, warum V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren Phosphor zugesetzt wird und was seine Wirkungsweise ist, nicht geklärt. Ob das Additiv Phosphor eine Verunreinigung, ein Promotor oder ein Katalysatorgift ist, konnte noch nicht klargestellt werden.

Phosphate können die Oberfläche des Trägeroxids verändern. Wahrscheinlich können die experimentell unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Autoren auf die hohen lokalen P-Konzentrationen zurückgeführt werden [68,69]. Aus diesem Grunde wurde ein P-armes Titandioxid (Anatas) für die nachfolgende Beaufschlagung mit den Aktivkomponenten V_2O_5 und P_2O_5 synthetisiert. Der in dieser Arbeit verwendete Anatas weist 0,08 Gew. % P_2O_5 bzgl.

TiO_2 auf (vgl. Kap. 6.1). Diese P-Verunreinigung ist im Vergleich zu Literaturangaben sehr gering (TiO_2 von Tioxide hat vor/nach Extraktion 0,38/0,14 Gew. % P_2O_5 [71]). Das Element Kalium, das häufig in Titandioxid vorkommt und ebenfalls großen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften von V_2O_5/TiO_2 haben kann [68,71], konnte mit Hilfe der ICP-Methode nicht nachgewiesen werden.

Für die V-haltigen Systeme V_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ wurde das Vanadiumoxid als berechnete Monolage eingesetzt, da sowohl die Aktivität als auch die Selektivität mit steigendem V-Gehalt zunehmen und durch vollständig bedecktes Trägeroxid optimale katalytische Eigenschaften resultieren [69,313]. Um den Effekt von Phosphor zu untersuchen, wurde zuerst das vanadiumfreie $(P_2O_5)/TiO_2$-System hinsichtlich der o-Xylol-Oxidation eingesetzt.

10.2 o-Xylol-Oxidation an $(P_2O_5)/TiO_2$

Die erhöhte Bildung des CO_2 Totaloxidationsproduktes wird für Katalysatorproben beobachtet, die eine signifikante Anzahl unbedeckter Trägeroxidzentren aufweisen [69,158]. Starke Lewis-azide Zentren, wie sie für TiO_2 charakteristisch sein können, sollen für die intensivere Wechselwirkung mit dem aromatischen Kern verantwortlich sein. Dadurch könnten C—C-Bindungen gebrochen und die Desorption der Adsorbate erschwert werden. Durch Variation der Kontaktzeit konnte die Entstehung von höher kondensierten Ablagerungen erklärt werden [302].

Für Phosphor als Additiv konnte die selektive Blockierung der Lewis-sauren Zentren bewiesen werden. Aus diesem Grunde wurden drei V-freie Proben (TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe mit 0, 1 bzw. 5 Gew. % P_2O_5) in der o-Xylol-Oxidation eingesetzt. Ziel der Untersuchungen war der Einfluß von Phosphor auf die Totaloxidation.

Der Reaktionsstart für TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe erfolgte bei einer Temperatur von 400 °C. Durch stufenweise Erhöhung der Temperatur wurde der Eduktumsatz bis ca. 100 % erhöht.

10.2.1 Katalytische Aktivität

In Abbildung 10–2 sind die Aktivitäten der drei V-freien Proben angegeben. Als Auftragung für die x- und die y-Achse wurde die Temperatur im Katalysatorbett gegen den Umsatz von o-Xylol gewählt. Die Temperaturen liegen zwischen 410 und 470 °C. Für die gewählten Reaktionsbedingungen resultieren Eduktumsätze von 20 bis 100 %. Wie in Kapitel 10.6 noch erläutert wird, können im industriellen Maßstab durch die hohe Exothermie der Oxidationsreaktion auch im System VT Temperaturspitzen von 450-500 °C resultieren. Die in Abbildung 10–2 beobachteten Temperaturen liegen gerade in diesem Bereich. Das Verdünnungsmittel SiC zeigt keine Reaktion mit dem o-Xylol [274].

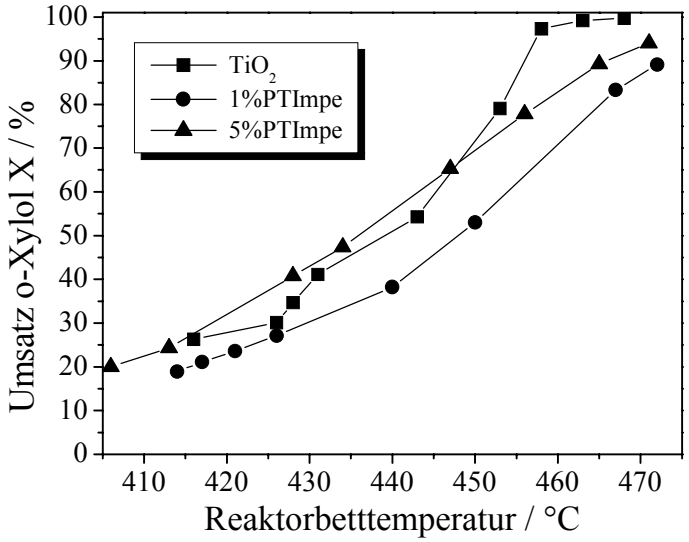


Abbildung 10–2: Aktivität der o-Xylol-Oxidation an TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe

Die Aktivitätsauftragungen verlaufen für die P-haltigen Proben parallel. Die Probe 5PTImpe scheint aktiver zu sein. Für das reine Titandioxid zeigt sich kein eindeutiger Trend. Die Aktivität ist höher als für 1PTImpe. Bei etwa 60 % o-Xylol-Umsatz ergibt sich ein Schnittpunkt mit der Kurve für 5PTImpe. Vorher scheint die Aktivität von TiO_2 niedriger, später jedoch höher zu sein. Der Katalysator 1PTImpe zeigt die niedrigste Aktivität. In Abbildung 10–2 konnte keine einheitliche Tendenz in Abhängigkeit von der P-Konzentration beobachtet werden.

10.2.2 Produktselektivitäten

Die Auftragung des Eduktumsatzes erfolgte zum einen gegenüber der Selektivität für die Summe aller Produkte mit 8 C-Atomen (C_8-Ox) (Abbildung 10–3 A) und zum anderen gegenüber den Totaloxidationsprodukten CO und CO_2 (CO_x) (Abbildung 10–3 B). CO_x konnte nicht direkt gemessen werden. Die Berechnung erfolgte durch Subtraktion der organischen Produkte (Abbildung 10–3 B).

Anatas und die Probe mit 1 Gew. % P_2O_5 stimmen in ihrem katalytischen Verhalten überein. Die Selektivitätskurven verlaufen identisch. Im Gegensatz hierzu ergibt sich für 5PTImpe ein nahezu linearer Abfall der Selektivität der C_8-Produkte mit steigender Temperatur (Abbildung 10–3 A).

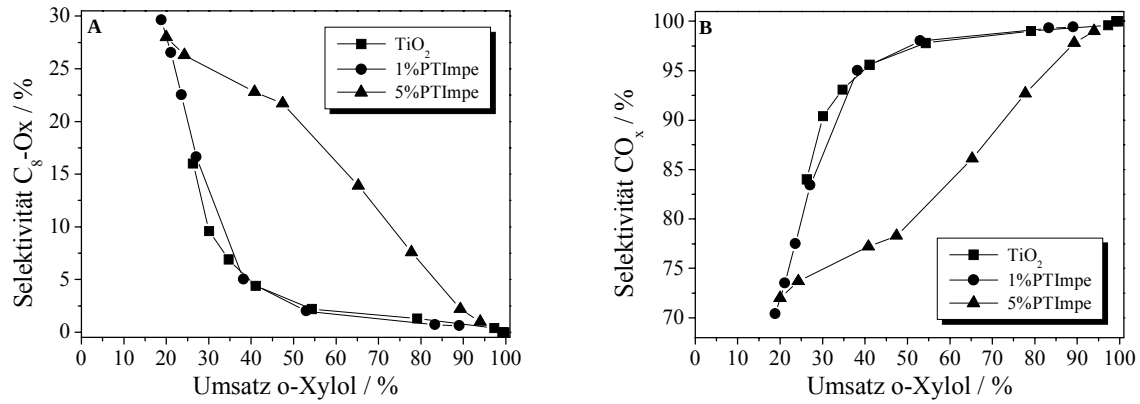


Abbildung 10–3: Selektivität für die o-Xylol-Oxidation an TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe
A) Umsatz von o-Xylol gegenüber Gesamtselektivität bzgl. aller C_8-Oxidationsprodukte (C_8-Ox)
B) Umsatz von o-Xylol gegenüber Selektivität von CO_x (CO und CO_2)

Die vanadiumfreien Proben TiO_2, 1PTImpe und 5PTImpe führen im Vergleich zu V-haltigen Katalysatoren zu schlechten Produktausbeuten. Mit steigendem Umsatz folgt die zunehmende Produktion von CO_x (Abbildung 10–3 B). Die Ausbeuten an organischen Molekülen sinken bei Erreichen von 100 % Umsatz auf 0 % ab (Abbildung 10–3 A). V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren zeigen gerade in diesem Bereich ihre höchsten Selektivitäten (vgl. Abbildung 10–9).

Die Selektivitätskurven für TiO_2 und 1PTImpe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 10–3 A und B). Durch Zugabe von 1 Gew. % P_2O_5 konnte kein charakteristischer Einfluß beobachtet werden. Mit 5 Gew. % P_2O_5 können die Selektivitäten hingegen beeinflußt werden. In dem Umsatzsegment von etwa 25-90 % (T = 430-460 °C) konnte die Selektivität

der C_8-Oxidationsprodukte eindeutig erhöht (Abbildung 10–3 A) und somit die Totaloxidation zu CO_x reduziert werden (Abbildung 10–3 B).

In der Literatur wurde der Zusatz von Phosphor als Promotor dahingehend diskutiert, daß freiliegendes TiO_2 abgedeckt wird. Diese exponierten Zentren sollen zur Totaloxidation der Reaktanten führen [69]. Wie durch Tieftemperatur-CO-Adsorption an P_2O_5/TiO_2 gezeigt werden konnte, war bereits durch Zusatz von 0,5 Gew. % P_2O_5 (ca. 15 %-ige Monolagenbelegung) eine signifikante Blockierung von Lewis-aziden Zentren erreicht worden (vgl. Kap. 6.4). Durch Erhöhung der Phosphormenge erfolgte bereits bei 1 Gew. % P_2O_5 die Kondensation benachbarter Phosphateinheiten, wodurch keine zusätzliche Abdeckung von cus Ti^{4+}-Ionen erzielt wurde. Mit 5 Gew. % P_2O_5 resultierte eine rechnerische Monolagenbelegung von 1,5. Nach Kalzinierung wurde die Chemie der Oberfläche durch das Vorliegen eines Gemischs von Titanhydrogenphosphat und Titanpyrophosphat stark modifiziert (vgl. Kap. 6).

Durch Zugabe von 1 Gew. % P_2O_5 konnte kein Effekt aus der o-Xylol-Oxidation abgeleitet werden. Die Abdeckung freier TiO_2-Zentren sollte zu einer positiven Beeinflussung, d.h. zu einer Reduktion der Totaloxidation führen. Für 5PTImpe konnte die Bildung von Ti-P-Mischoxiden beobachtet werden (vgl. Kap. 6). Dies sollte auch eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften erwirken. Durch die starke Umsetzung von o-Xylol produziert ein Industriekatalysator eine Heißstelle zwischen 450-500 °C. Zusatz von Phosphor (hier 5 Gew. % P_2O_5) legt den Schluß nahe, daß in diesem Temperaturbereich ein positiver Effekt bzgl. der C_8-Ox-Selektivitäten resultieren könnte. Eine Abschwächung der Totaloxidation zu CO_x wäre, wie für den Katalysator 5PTImpe beschrieben, denkbar.

10.3 o-Xylol-Oxidation an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$

Die oxidative Umsetzung von o-Xylol zu PSA ist eine stark exotherme Reaktion, bei der 1109 kJ/mol (T = 360-390 °C) freiwerden [314]. Die totale Verbrennung des o-Xylols liefert eine Reaktionsenthalpie von 4380 kJ/mol. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, mußten Bedingungen gesucht werden, unter denen das „Durchgehen“ der Reaktion vermieden werden konnte. Die Problematik der Exothermie konnte prinzipiell umgangen werden, indem die während der Reaktion entstehende Wärme aus dem Reaktorraum abgeführt wurde.

Ein Ansatzpunkt war primär eine geringe o-Xylol-Konzentration (0,6 mol % o-Xylol; o-Xylol/O_2 = 1/33). Durch hohe Eduktmengen würde es durch die resultierende

Wärmetönung punktuell zu Aufheizungen kommen. Überhitzungspunkte oder Heißflecken („hot spots“) im Katalysatorbett lassen eine Steuerung der katalytischen Gasphasenoxidation nicht zu, da die entstehende Wärme nicht abtransportiert werden kann. Eine Regulierung der Oxidation wäre nicht mehr gegeben, was zum „Durchgehen“ der Reaktion führen würde. Es resultiert Totaloxidation und das Katalysatorgut kann irreversible Schäden erleiden. Die Probe wurde zusätzlich mit Karborundum (SiC) verdünnt. Das Trägergas bestand zu 80 Vol. % aus Helium, was einen verbesserten Abtransport der freiwerdenden Wärme bewirkte.

Die genauen Details zur Reaktionsführung bzw. der Geräteparameter sind in Kapitel 3.10 aufgeführt. Der Katalysator wurde 30 Minuten bei 340 °C unter strömendem He/O_2-Gemisch vorbehandelt. Vor Beginn der Zudosierung des Kohlenwasserstoffs wies die Temperatur im Katalysatorbett für alle untersuchten Proben eine Starttemperatur von 309 °C auf. Durch die Exothermie der Reaktion stieg die Temperatur bis auf einen Maximalwert an (T_{max}, siehe Tabelle 10–1). Durch sofortiges Erhöhen der Ofentemperatur wurde ein 50 %-iger o-Xylol-Umsatz eingestellt. Während 2 Stunden durchströmte das o-Xylol/He/O_2-Gemisch das Katalysatorbett. Währenddessen erfolgte die Formierung der katalytisch aktiven Phase. Dabei können verschiedene Vorgänge ablaufen. Die Dispersion des Vanadiums auf dem TiO_2-Träger nimmt zu (Spreitung), und die amorphe VO_x-Phase, welche die katalytisch aktive und selektive Spezies ist, wird während der Reaktion gebildet. Des weiteren erfolgt die Reduktion von Vanadiumoxid. Durch Messung an einem gebrauchten Katalysator konnte *ex situ* ein V^{5+}/V^{4+}-Verhältnis von 2 detektiert werden, was einer Oxidationsstufe von etwa 4,7 für die VO_x-Spezies entspricht [9,272]. Während der Einlaufphase bei etwa 50 %-igem Umsatz erhöhte sich die Temperatur im Katalysatorbett um 2-3 °C.

Bei Vergleichsmessungen konnte beobachtet werden, daß nach Erreichen des oben genannten Maximalwertes T_{max} die Temperatur im Katalysatorbett wieder absank. Die Ofentemperatur (340 °C) wurde hierbei nicht variiert. Wie schon erwähnt bilden sich bei niedrigen Temperaturen organische Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (vgl. Kap. 9.1), die zur Desaktivierung führen. Sowohl die Aktivität als auch die Selektivität von PSA-Katalysatoren können durch diese Ablagerungen beeinflußt werden.

Ein wichtiger Punkt für katalytische Testreaktionen ist die Reproduzierbarkeit. Diese konnte an dem verwendeten Meßstand verifiziert werden [44,64]. Dennoch erfolgte die Überprüfung der Verläßlichkeit durch Wiederholungsmessungen für die o-Xylol- und die o-Toluylaldehyd-Oxidation. Sowohl die charakteristischen Werte für die Katalysatorbetttemperatur als auch für

die Produktausbeuten waren reproduzierbar. Es kann ein Fehlerbereich von etwa 5 % für die Produktselektivitäten angegeben werden.

Nach der zweistündigen Einlaufphase wurde die Ofentemperatur zügig erhöht, bis ein Umsatz nahe 100 % resultierte. Nach Aufzeichnen des ersten Meßpunktes wurde die Temperatur stufenweise herabgesetzt. Die Aufzeichnung der Werte erfolgte in einem Umsatzbereich von 95-100 % bis etwa 10 %. Um auch die Reproduzierbarkeit des Experiments innerhalb eines Tages zu überprüfen, wurde während der Absenkung der Ofentemperatur auch die Temperatur eingestellt, die für die vorausgegangene Formierungsphase charakteristisch war. Das hierbei erzielte Resultat zeigte eine Abweichung der Katalysatorbetttemperatur von maximal 1 °C. Auch für die jeweiligen Produktausbeuten resultierte eine sehr gute Übereinstimmung. Die Einlaufphase von 2 Stunden reicht damit für die gewählten Reaktionsbedingungen aus.

Im folgenden werden Betrachtungen der Aktivität und der Selektivitäten im Hinblick auf die Oxidationsprodukte mit 8 C-Atomen ausgeführt. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf dem Einfluß von Phosphor als Additiv auf das binäre V_2O_5/TiO_2-System. Die Katalysatoren der Suspensionscharge mit 5 unterschiedlichen P-Mengen (VTSusb und 0,5, 1, 3 und 5PVTSusb) wurden verwendet. Als Vergleich werden auch die durch Mahlung und Imprägnierung hergestellten Proben herangezogen.

10.3.1 Katalytische Aktivität

Wie oben beschrieben erhöhte sich bei konstanter Beheizung durch die Exothermie der o-Xylol-Gasphasenoxidation die Temperatur im Katalysatorbett auf einen Maximalwert (T_{max}). Diese Werte sind für die VT-Suspensionskatalysatoren mit variierenden P-Gehalten in Tabelle 10–1 aufgeführt. Die Temperatur wurde über einen Thermofühler abgegriffen, der jeweils in der Mitte der Reaktionszone lokalisiert war.

Das Ergebnis zeigt eindeutig, wie die Aktivität eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators durch die Menge an Additivbeaufschlagung variiert werden kann. Die Temperaturdifferenz vor/nach Durchströmen des Reaktanten beträgt für das P-freie System 26 °C. Durch Zugabe von 5 Gew. % P_2O_5 verringert sich dieser Zahlenwert auf 10 °C.

Tabelle 10–1: Maximale Katalysatorbetttemperatur nach Zudosierung (jeweils 309 °C vor Reaktionsstart) des Gemisches aus o-Xylol und Trägergas (He/O_2) bei 340 °C Ofentemperatur

Katalysator	Maximale Katalysatorbetttemperatur T_{max} [°C]
VTSusb	335
0,5PVTSusb	330
1PVTSusb	324
3PVTSusb	320
5PVTSusb	319

Der Einfluß von Phosphor auf die Reaktivität kann auch nach der Formierungsphase beobachtet werden (vgl. Abbildung 10–4). Für die Aktivitätsbetrachtungen wurde die Auftragung der Katalysatorbetttemperatur gegen den Eduktumsatz nach Einstellung des stationären Zustands gewählt. In der Literatur werden hierzu häufig Reaktionsraten angegeben. Dies setzt jedoch die Kenntnis der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren voraus. Die exponierten Stellen können jedoch nicht bestimmt werden, weil selektive Chemisorptionstechniken bei Metalloxiden gewöhnlich nicht funktionieren. Da auf der TiO_2-Oberfläche kristalline und mikrokristalline Phasen detektiert wurden, ist die Menge an Oberflächen-Vanadiumatomen nicht bekannt. Deshalb wurde oben angesprochene Auftragung gewählt.

Die spezifischen Oberflächen für die Suspensionskatalysatoren liegen im Rahmen des Fehlerbereichs für die BET-Methode. Eine Normierung der Umsätze auf die Größe der Oberfläche konnte somit entfallen. Abbildung 10–4 zeigt die Aktivitätskurven.

Die Katalysatoren mit höherem Phosphorgehalt, 3 und 5 Gew. % P_2O_5, zeigen niedrigere Aktivitäten als die mit niedrigerer Belegung. Um einen vorgegebenen Umsatz zu erhalten benötigen diese Katalysatoren wesentlich höhere Reaktionstemperaturen (vgl. Tabelle 10–2). Die Effekte sind bei den Proben mit geringer P-Beaufschlagung (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) kleiner. Bei mittleren Umsätzen kann keine signifikante Beeinflussung durch das Additiv beobachtet werden. Erst bei hohen o-Xylolumsätzen ergeben sich auch für 0,5PVTSusb und 1PVTSusb verglichen mit VTSusb kleine Unterschiede in der Aktivität. Die P-freie Probe VTSusb ist das aktivste Katalysatorsystem. Zunehmende P-Menge führt zu einer konti-

nuierlichen Dämpfung der o-Xylol-Oxidation (vgl. auch Tabelle 10–1). Als Beispiel hierfür können die Temperaturen herangezogen werden, bei denen ein Umsatz von 100 % (extrapoliert) erhalten wird: 356 °C für VTSusb, 361 °C für 0,5PVTSusb, 366 °C für 1PVTSusb, 378 °C für 3PVTSusb und 396 °C für 5PVTSusb. Aus Abbildung 10–4 und Tabelle 10–2 ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen V_2O_5/TiO_2 und 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ von etwa 40 °C.

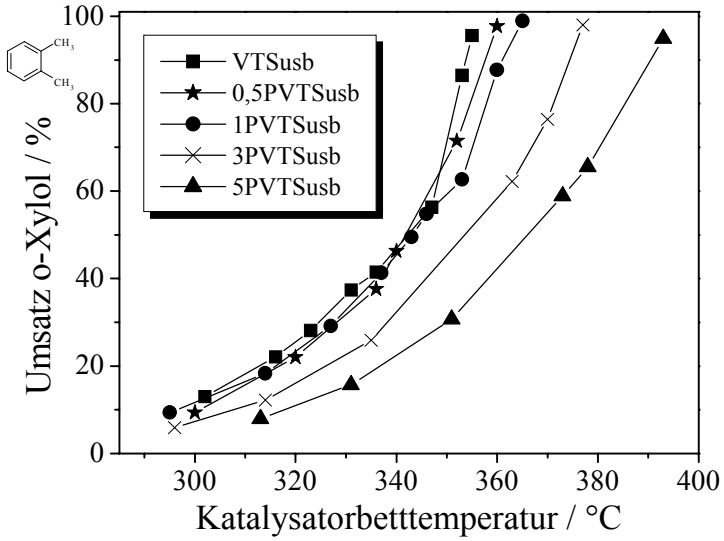


Abbildung 10–4: ***Aktivität der Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb; Auftragung der Temperatur im Katalysatorbett gegen den o-Xylol-Umsatz***

Da sich die Effekte bezüglich der Aktivität speziell bei höheren Umsätzen offenbaren, wurde ein charakteristischer Wert T_{50} herangezogen; T_{50} ist die Temperatur bei der 50 % Umsatz erreicht werden. Dies soll auch Vergleiche von Katalysatoren ermöglichen, die auf unterschiedlichen Syntheserouten präpariert wurden. In Tabelle 10–2 sind die T_{50}-Werte von Suspensions-, Imprägnierungs- und gemahlenen Katalysatoren angegeben. Darüber hinaus wird auch der T_{100}-Wert aufgeführt, also die Temperatur, bei der ein Umsatz von 100 % erreicht wird. Da allerdings die experimentellen Umsätze nur nahe an 100 % (> 90 %) heranreichten, erfolgte für alle Katalysatoren die Bestimmung von T_{100} durch Extrapolation der Aktivitätskurven.

Tabelle 10–2: ***T_{50}- und extrapolierte T_{100}-Werte als Maß für die Aktivität von Katalysatoren, die auf unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt wurden und die in ihrer P-Menge variieren***

Suspension		Imprägnierung/Tribochemie	
Probe	T_{50} / ~T_{100} [°C]	Probe	T_{50} / ~T_{100} [°C]
VTSusb	342 / 356	VTImpb	333 / 351
0,5PVTSusb	342 / 361	VTWM0,5hb	340 / 355
1PVTSusb	343 / 366	VTWM20hb	337 / 355
3PVTSusb	353 / 378	1PVTImpb	343 / 367
5PVTSusb	366 / 396	1VPTImpb	350 / 376
		5PVTWM0,5hb	373 / 400
		5PVTWM20hb	358 / 381

Wie bereits aus Abbildung 10–4 gefolgert wurde, nimmt die katalytische Aktivität mit steigender Beladung an Phosphoroxid ab.

Für das P-freie System sind keine drastischen Unterschiede nachweisbar (vgl. Tabelle 10–2). Die 30 Minuten oder 20 Stunden gemahlenen V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren weisen nahezu identische Werte im Vergleich zu VTSusb auf. Die imprägnierte Probe zeigt geringfügig niedrigere T_{50}- bzw. T_{100}-Werte. VTImpb scheint somit der aktivste Katalysator zu sein.

Die Reihenfolge (PVT-VPT) der Beaufschlagung von Phosphor oder Vanadium zeigt, daß die Aktivität der imprägnierten $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren beeinflußt werden kann. Für 1PVTImpb (1. V_2O_5; 2. P_2O_5) resultieren zu 1PVTSusb identische Werte. Durch Vorlegen von 1PTImpe und anschließende Belegung mit Vanadium folgt ein ternäres System, das weniger aktiv ist. Die charakteristischen Temperaturen aus Tabelle 10–2 sind für 1VPTImpb (1. P_2O_5; 2. V_2O_5) um 7 bzw. 9 °C zu höheren Werten verschoben. Für die imprägnierten Systeme mit 5 Gew. % P_2O_5 konnte die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenstrukturen von der Dotierungssequenz detektiert werden. Für 5PVTImpb resultierten mit V_2O_5 und α_I-$VOPO_4$ zu 5PVTSusb analoge Oxide. Die Strukturen der gebildeten (Misch)Oxide in 5VPTImpb offenbarten demgegenüber charakteristische Unterschiede (vgl. Kap. 8.2).

Das System 5 Gew. % $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ zeigt eine im Vergleich zu V_2O_5/TiO_2 erhebliche Abhängigkeit von den Mahlbedingungen. Die 20 Stunden tribomechanisch vorbehandelte Probe weist eine höhere Aktivität auf. Der 30 Minuten vorbehandelte Katalysator weist die größten Zahlenwerte für die T_{50}- bzw. T_{100}-Temperaturen auf.

Wie aus Tabelle 10–2 hervorgeht orientiert sich die Reaktivität der katalytisch aktiven Proben an der für die TPR-Methode charakteristischen Rate für die maximale Reduktion (T_{max}) mit Wasserstoff (vgl. Tabelle 8–3 und Tabelle 8–4). Die Oxidationsaktivität kann invers zu T_{max} (TPR) korreliert werden. Die P-freien Katalysatoren VTSusb, VTImpb, VTWM0,5hb und VTWM20hb weisen die niedrigsten Werte für T_{max} (TPR) auf und sind hinsichtlich der o-Xylol-Oxidation am aktivsten. Diese Wechselbeziehung zwischen Aktivität und maximaler Reduktionsrate bestätigt sich für 1PVTImpb und 1VPTImpb bzw. für 5PVTWM0,5hb und 5PVTWM20hb (vgl. Tabelle 8–4 und Tabelle 10–2).

Die Reduzierbarkeit und die o-Xylol-Oxidationsaktivität hängen von der Art der Bindungen im Katalysatorsystem ab. Im Vergleich zum binären V_2O_5/TiO_2- liegen im ternären $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-System neben V—O—Ti- und V—O—V- auch V—O—P-Einheiten vor. Es ergeben sich höhere Bindungsenergien für die Sauerstoffatome, wodurch die niedrigeren Aktivitäten erklärt werden können. Die katalytische Reaktivität von V_2O_5/TiO_2 hängt von der Anzahl und von der Dispersion der mit dem Trägeroxid wechselwirkenden VO_x-Spezies ab. Andere verhältnismäßig weniger aktive Komponenten wie die V-Mischoxide α_I-$VOPO_4$ oder amorphes VPO konnten für die P-haltigen Proben nachgewiesen werden. Die Anzahl der teilnehmenden Oberflächen-Vanadiumoxidzentren mit V—O—P-Bindungen wird mit der Aktivität des Katalysators korrelierbar sein, da die verbrückenden Bindungen die Reduzierbarkeit/Redoxeigenschaften von getragenem VO_x beeinflussen, wie aus der Wechselbeziehung zwischen der katalytischen Leistungsfähigkeit und der Reduzierbarkeit der aktiven Phase hervorgeht.

Wie bereits erwähnt konnte auch für andere Testreaktionen die abnehmende katalytische Aktivität durch die Zugabe von Phosphor als Additiv beobachtet werden [121,145,220].

Aus den Aktivitätsbetrachtungen der o-Xylol-Gasphasenoxidation kann zusammenfassend gefolgert werden, daß bereits geringe Mengen von Phosphor als Additiv die Reaktivität des V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystems wesentlich beeinflussen. Die Reaktivität nimmt kontinuierlich mit steigendem Phosphorgehalt ab. Durch die Wechselwirkung von Phosphor mit Vanadium kann somit die Aktivität eines PSA-Katalysators je nach Phosphorbeladung, aber auch abhängig von der eingeschlagenen Syntheseroute, modifiziert und gezielt eingestellt werden.

10.3.2 Produktselektivitäten

Die Messung der Produktselektivitäten erfolgte nach der Formierungsphase für die katalytisch aktive Spezies. Wie oben beschrieben wurde hierzu die Katalysatorprobe *in situ* unter Reaktionsbedingungen 2 Stunden bei 50 %-igem o-Xylol-Umsatz (X) „eingefahren". Im Anschluß daran konnte keine Veränderung in Hinblick auf die Aktivität oder auf die Selektivität (S) beobachtet werden.

Für ein physikalisch gemischtes System aus V_2O_5 und TiO_2 konnte die Zunahme sowohl der Aktivität als auch der Selektivität während der Reaktion nachgewiesen werden [58,272]. Während des Eduktumsatzes resultierte durch Spreitung ein Abbau des kristallinen Vanadiumpentoxids und die Neuformierung von gut dispergiertem und amorphem Vanadiumoxid VO_x. Spengler [44] und Anderle [64] konnten für gemahlene Katalysatoren eine Einlaufphase von etwa 5 Stunden beobachten. Die Ausbildung der katalytisch aktiven Oberflächenspezies in den hier durchgeführten Katalyseuntersuchungen dauerte im Gegensatz dazu nur etwa 2 Stunden, da für die Reaktionsbedingungen größere Umsätze bzw. höhere Katalysatorbettemperaturen gewählt wurden.

Um den Einfluß von Phosphor als Additiv hinsichtlich der C_8-Oxidationsprodukte o-Toluylaldehyd (TA), o-Toluylsäure (TS), Phthalid (PH) und Phthalsäureanhydrid (PSA) vergleichen zu können, wurden die Produktausbeuten (Y) und die daraus berechneten Selektivitäten über einen großen Umsatzbereich zwischen etwa 5-20 % und annähernd 100 % verfolgt. Ein Selektivitätsvergleich ist für die verschieden P-dotierten Proben nur bei gleichen Umsätzen möglich. Aus diesem Grunde wurde für die nachfolgenden Graphen die Auftragung von Umsatz an o-Xylol gegenüber den entsprechenden Selektivitäten gewählt.

Dazu werden zuerst die Suspensionskatalysatoren mit variierender P-Menge herangezogen. Diese sind P-freies VTSusb (Quadrat als Symbol in allen Graphen), 0,5PVTSusb (Stern), 1PVTSusb (Kreis), 3PVTSusb (Kreuz) und 5PVTSusb (Dreieck) (0,5 bis 5 Gew. % P_2O_5). Für letztere Probe mit der größten P-Beladung resultiert ein Atomzahlenverhältnis V/P von 10/9. Im Anschluß daran erfolgt die hierzu korrelierende Betrachtung der Herstellungsparameter wie die Mahldauer (für die gemahlenen Systeme VTWM0,5hb und VTWM20hb bzw. 5PVTWM0,5hb und 5PVTWM20hb) oder die Beeinflussung der Dotierungssequenz für Vanadium und Phosphor (für die imprägnierten Proben VTImpb, 1PVTImpb und 1VPTImpb).

Das Reaktionsschema für die o-Xylol-Oxidation (Abbildung 10–1) zeigt, daß der o-Toluylaldehyd das Primäroxidationsprodukt für die konsekutive Umsetzung zu PSA ist[315]. Zur Bildung müssen 2 H-Atome einer Methylgruppe abstrahiert und 1 O-Atom insertiert werden. Abbildung 10–5 zeigt die Korrelation zwischen Selektivität (TA) und Umsatz.

Wie aus allen Kurvenverläufen hervorgeht, beträgt die Selektivität bei einem etwa 10 %-igen Umsatz 20-25 %. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erfolgt die Umsetzung von TA zu den Folgeprodukten. Die anfänglich hohe Selektivität sinkt dementsprechend kontinuierlich und nähert sich bei vollständigem Umsatz einer Ausbeute bzw. einer TA-Selektivität von 0 % an.

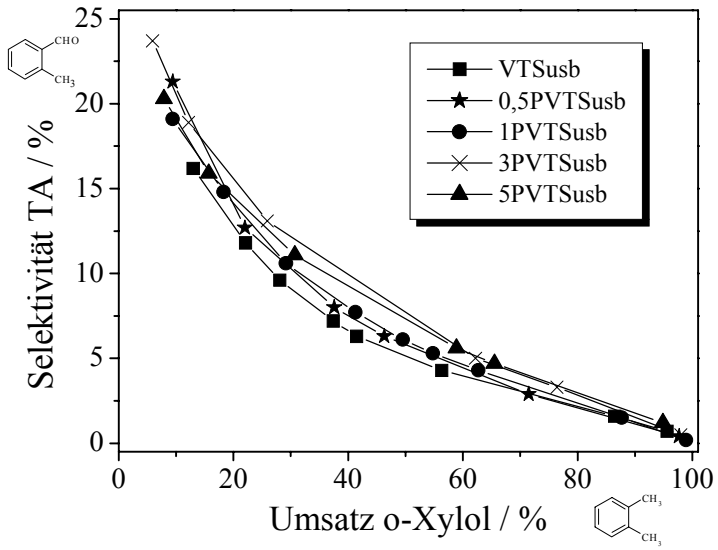


Abbildung 10–5: ***Selektivität zu o-Toluylaldehyd (TA) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Xylol-Umsatzes***

Aus den fünf verschiedenen Kurven in Abbildung 10–5 läßt sich der Effekt von Phosphor dahingehend erkennen, daß sich die Selektivität zu o-Toluylaldehyd mit zunehmender Phosphorbeladung leicht erhöht. Die Katalysatoren 3PVTSusb und 5PVTSusb stimmen in ihrem Verlauf überein. Das P-freie VT-System weist die niedrigsten Werte auf. Bei Umsätzen größer als etwa 70 % geht die Bildung des Aldehyds stark zurück, und die bei niedrigerem Umsatz zu beobachtenden Effekte sind nicht mehr ersichtlich.

Das dem o-Toluylaldehyd folgende Intermediat bei der konsekutiven Umsetzung zu PSA ist die o-Toluylsäure. Im Reaktionsschema in Abbildung 10–1 ist dieses Molekül jedoch nicht

aufgeführt, da die gebildeten Mengen bei der o-Xylol-Gasphasenoxidation im Vergleich zu den Hauptprodukten TA, PH und PSA sehr gering sind. Die o-Toluylsäure ist eine Zwischenstufe bei der Bildung von Phthalid (c) aus o-Toluylaldehyd (b).

Aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung 10–6 ergibt sich ein Selektivitätsmaximum (2-3 %) für die Bildung der o-Toluylsäure zwischen ca. 10 und 20 % o-Xylol-Umsatz. Eine genauere Lagebestimmung des Selektivitätsmaximums ist hier nicht möglich, da in diesem Bereich zu wenig experimentelle Daten gesammelt wurden. Der weitere Verlauf ist analog dem des o-Toluylaldehyds und zeigt einen Abfall der Selektivitäten. Nahe 100 % Umsatz ist die Säure quantitativ abreagiert. Aus dem Maximum der Selektivitäts-Umsatz-Auftragung kann gefolgert werden, daß die o-Toluylsäure nicht wie der o-Toluylaldehyd ein Primäroxidationsprodukt ist, sondern ein Folgeprodukt.

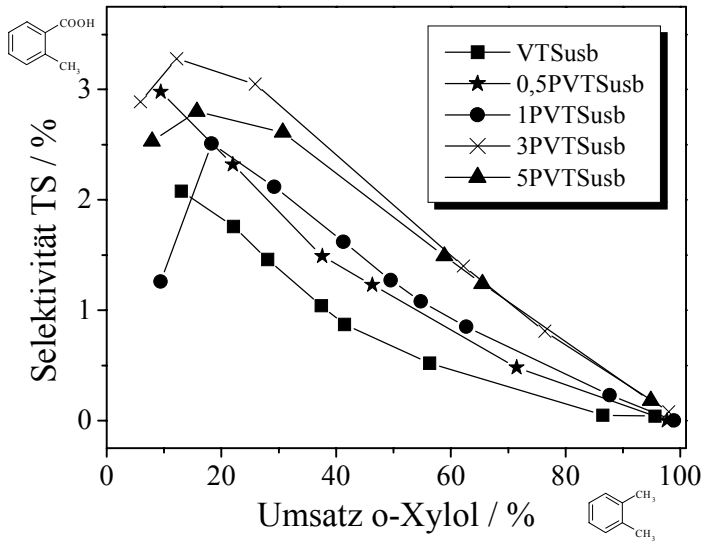


Abbildung 10–6: ***Selektivität zu o-Toluylsäure (TS) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Xylol-Umsatzes***

In Anlehnung an die TA-Selektivitäten zeigt sich auch für die TS-Selektivitäten die Beeinflussung durch Phosphor (vgl. Abbildung 10–6). Große Mengen an Additiv (3 und 5 Gew. % P_2O_5) führen zu höheren Selektivitäten. Der P-freie Katalysator VTSusb weist die niedrigsten Selektivitäten auf. Kleine P-Beladungen (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) führen zu Werten, die dazwischen liegen. Die Kurven nähern sich einander bei höherem Umsatz an, und für Umsätze größer als 90 % ist eine Differenzierung nicht mehr möglich. Anzumerken ist allerdings, daß die Ausbeuten bezüglich der o-Toluylsäure sehr gering sind und in der

Gesamtstatistik keine signifikante Rolle spielen werden. Trotzdem resultieren bei Umsätzen bis etwa 70 % für 5PVTSusb TS-Selektivitäten, die um mehr als 50 % über denen des P-freien Systems liegen.

Der nächste Schritt in der stufenweisen Umsetzung der Intermediate ist der Phthalid. Phthalid ist ein Folgeprodukt der o-Xylol-Oxidation. Es resultiert ein Maximum für die Selektivitäten von 6-7 % bei Umsätzen zwischen 25 und 40 % (Abbildung 10–7)[316]. Eine exaktere Angabe ist aus den gleichen Gründen wie für TS nicht möglich. Bei höheren Reaktionstemperaturen sinkt die Selektivität zu Phthalid und sie nähert sich analog zu den beiden zuerst besprochenen Zwischenprodukten TA und TS dem Wert 0 % bei einem Umsatz von 100 % an.

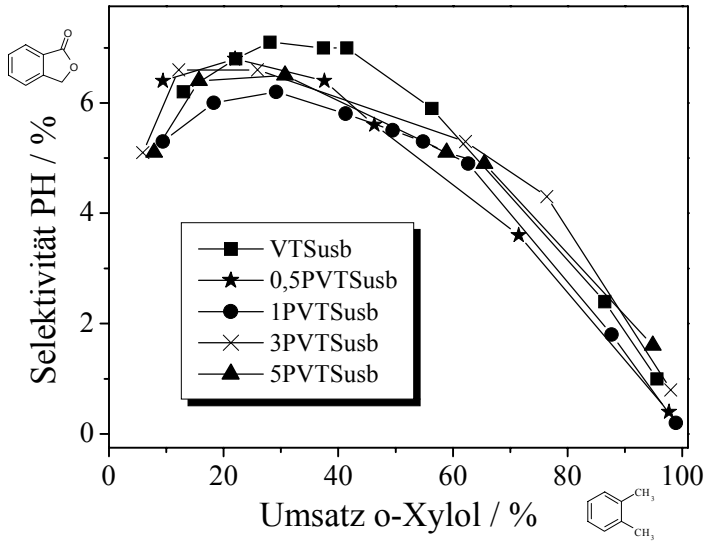


Abbildung 10–7: ***Selektivität zu Phthalid (PH) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Xylol-Umsatzes***

Der Effekt von Phosphor auf die Bildung von Phthalid ist sehr gering. Es kann lediglich die Aussage getroffen werden, daß die P-freie Probe im mittleren Umsatzbereich zwischen 30 und 60 % höhere Phthalid-Selektivitäten aufweist als das phosphorhaltige Material.

Bevor die Betrachtung der PSA-Selektivitäten erfolgt, sollen die Resultate für die 3 Intermediate gegenübergestellt werden. Die Bildung des Folgeproduktes o-Toluylsäure ist sehr gering. Die maximalen Selektivitäten liegen zwischen 2 und 3 %. Bis zu einem Umsatz von etwa 60 % ist das Primäroxidationsprodukt o-Toluylaldehyd das mengenmäßig wichtigste Intermediat. Bei höheren Konversionen (> 60 %) stimmen die Selektivitäten für o-Toluyl-

aldehyd und Phthalid quantitativ überein. Allen drei Intermediaten ist die starke Tendenz zur Folgereaktion eigen. Bei > 80 %-igen Umsätzen sind ihre Ausbeuten bzw. ihre Selektivitäten sehr gering. Bei vollständiger Umsetzung sollten sie sehr nahe 0 % liegen [313].

Phthalsäureanhydrid ist das quantitativ wichtigste organische Molekül und das für die o-Xylol-Gasphasenoxidation gewünschte Zielprodukt. Im Vergleich zu den Selektivitätsverläufen der drei Zwischenprodukte ist kein Maximum nachzuweisen. Die Kurvenverläufe in Abbildung 10–8 offenbaren einen stetigen Anstieg. PSA ist ein metastabiles Zwischenprodukt, das bei höheren Temperaturen zu dem thermodynamisch stabileren CO_2 weiteroxidiert werden kann. Häufig sind diesbezüglich Umsätze nötig, die sehr nahe an 100 % heranreichen. Die Selektivitäten erreichen maximal etwa 75 % (Abbildung 10–8). Sie liegen im Bereich für den an einem additivfreien V_2O_5/TiO_2-Standardkatalysator (EUROCAT OXIDE) gefundenen Wert von 70 % [316].

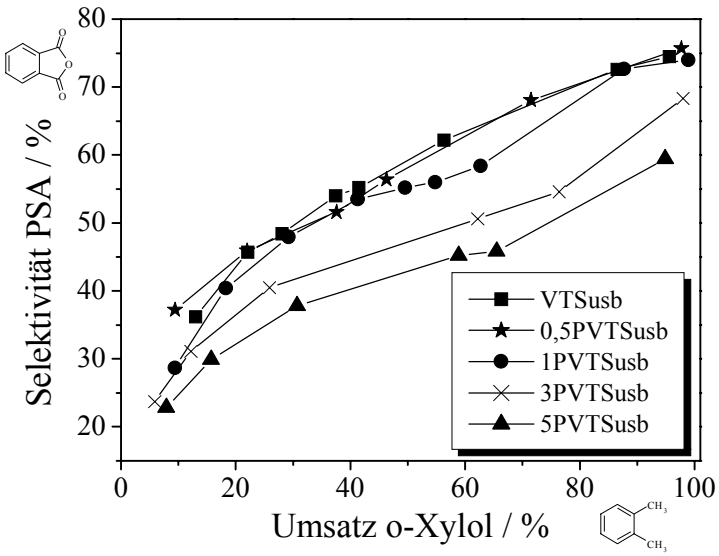


Abbildung 10–8: ***Selektivität zu Phthalsäureanhydrid (PSA) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Xylol-Umsatzes***

Der Katalysator VTSusb zeigt mit die höchsten PSA-Selektivitäten. Bei etwa 96 % Umsatz resultiert eine Selektivität von 74,5 %. Im Vergleich hierzu weisen die Katalysatoren mit großen Phosphorbeladungen (3 und 5 Gew. % P_2O_5) über den ganzen Umsatzbereich niedrigere PSA-Selektivitäten auf. 3PVTSusb hat bei 98 % Umsatz eine Selektivität von 68,3 % und 5PVTSusb bei 95 % Umsatz eine Selektivität von 59,4 %. Hohe Zugaben an

Additiv zeigen stark negative Wirkung auf die Selektivität von PSA. Die Werte fallen um bis zu 15 % (5PVTSusb).

Die PSA-Selektivität für den Katalysator mit der niedrigsten P-Beaufschlagung (0,5 Gew. % P_2O_5) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem P-freien. Die Entwicklung der Kurven für VTSusb und 0,5PVTSusb in Abbildung 10–8 verlaufen identisch bis nahezu vollständigem Umsatz. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist kein Hinweis auf einen positiven bzw. auf einen negativen Effekt durch Phosphor zu detektieren. Der Feststoff mit 1 Gew. % P_2O_5 scheint bereits die Ausbeuten eines VT-Katalysators zu modifizieren. Das Verhältnis der beiden getragenen Komponenten Vanadium zu Phosphor beträgt ungefähr 5/1. Bei niedrigen Umsätzen (bis 45 %) stimmen die PSA-Selektivitäten von VTSusb, 0,5PVTSusb und 1PVTSusb überein. Im mittleren Bereich zwischen 50 und 70 % kann eine Abweichung beobachtet werden. Bei annähernd komplettem Umsatz gleichen sich die Selektivitäten allerdings wieder an. Die Unterschiede sollten nicht als Effekte interpretiert werden, zumal ein Fehlerbereich für die Selektivitäten von 5 % experimentell bestimmt wurde. Dieser liegt für einen im Industriemaßstab liegenden Pilotreaktor im Technikum bei ±1 %. Eine Differenzierung der PSA-Selektivitäten ist für die Proben mit bis zu 1 Gew. % P_2O_5 im Labormaßstab nicht gegeben. Größere P-Gehalte jedoch führen zu einer erhöhten CO_x-Bildung.

Neben den Totaloxidationsprodukten CO_x wird bei hohen Umsätzen das Überoxidations-produkt Maleinsäureanhydrid (MSA) vermehrt gebildet. Eine signifikante Detektion tritt erst bei Umsätzen größer als 80 % ein (ohne Abbildung). Eine genauere Auswertung und Untersuchung des P-Effektes soll hier nicht erfolgen. Es konnten keine Änderungen für die MSA-Selektivitäten in Abhängigkeit von der Phosphorkonzentration beobachtet werden.

Aus den bisherigen Graphen ergeben sich die Beeinflussungen durch Phosphor in Abhängigkeit von der Konzentration auf die Selektivitäten der einzelnen Oxidationsprodukte für das Monolagensystem V_2O_5/TiO_2. Hierzu wurden die Ausbeuten und daraus die berechneten Selektivitäten der 3 Voroxidationsprodukte, nämlich o-Toluylaldehyd, o-Toluylsäure bzw. Phthalid und von Phthalsäureanhydrid untersucht. In Abbildung 10–9 werden die Ergebnisse aus Abbildung 10–5 bis Abbildung 10–8 durch Addieren der jeweiligen Produktselektivitäten als C_8-Oxidationsprodukte (C_8-Ox) zusammengefaßt.

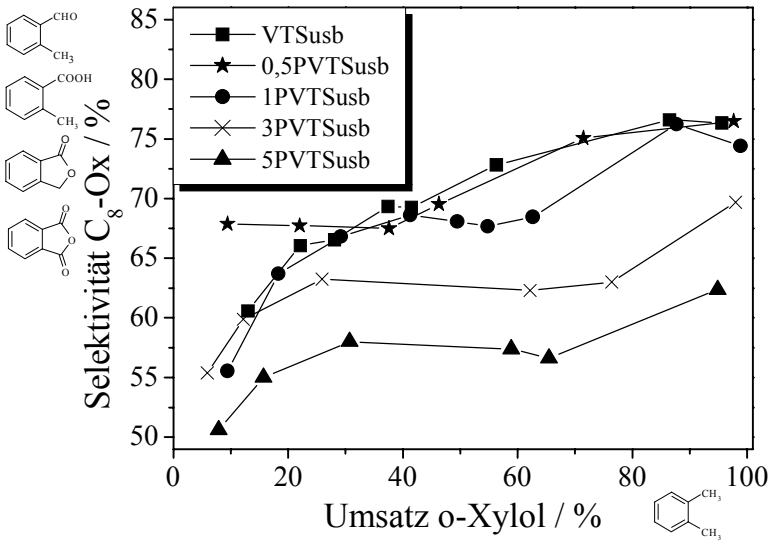


Abbildung 10–9: ***Selektivität zu allen Oxidationsprodukten (TA, TS, PH und PSA) mit 8 C-Atomen (C_8-Ox) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Xylol-Umsatzes***

Da PSA für die hier gezeigten Konversionen (für X > 10 %) das quantitativ wichtigste Oxidationsprodukt ist, ergeben sich die C_8-Ox-Umsatz-Selektivitäts-Korrelationen für die Katalysatoren VTSusb, 0,5PVTSusb, 1PVTSusb, 3PVTSusb und 5PVTSusb (Abbildung 10–9) in grober Näherung aus den Kurvenverläufen von Abbildung 10–8. Die Ausbeute für PSA steigt kontinuierlich mit dem Eduktumsatz an. Für TA als Primäroxidationsprodukt ergab sich für die Selektivität die gegenläufige Tendenz. TS und PH sind Folgeprodukte des Aldehyds und zeigen ein Selektivitätsmaximum, das sich ungefähr bei ca. 10-20 % bzw. 25-40 % o-Xylol-Umsatz befindet. Unterhalb von etwa 50 % Umsatz ist der Einfluß der Voroxidationsprodukte auf die Gesamtselektivität noch von Bedeutung. Ihre Bildung wird bei größeren o-Xylol-Umsätzen zugunsten von PSA zurückgedrängt. Der Einfluß auf die C_8-Ox-Selektivitäten nimmt somit ab, und die Summe aller Oxidationsprodukte kann dann im wesentlichen allein auf die PSA-Selektivität reduziert werden (vgl. Tabelle 10–3). Dies soll für die Summe der Selektivitäten für TA, TS und PH bei sehr hohen Umsätzen veranschaulicht werden.

Tabelle 10–3: Summe der Zwischenproduktselektivitäten (TA+TS+PH) bei nahe an 100 % heranreichenden o-Xylol-Umsätzen

Umsatz (Katalysator) [%]	Selektivität (TA+TS+PH) [%]
94,6 (5PVTSusb)	3,0
95,6 (VTSusb)	1,7
97,7 (0,5PVTSusb)	0,7
98,0 (3PVTSusb)	1,4
98,9 (1PVTSusb)	0,4

Je größer die Annäherung an den kompletten o-Xylol-Umsatz ist, desto niedriger sind die summierten Selektivitäten der Voroxidationsprodukte (vgl. Tabelle 10–3). Die Werte für TA+TS+PH nehmen in einem engen Umsatzbereich charakteristisch ab (bis auf 3PVTSusb). Industriell wird die o-Xylol-Oxidation bei vollständigem Umsatz „gefahren“. Die Rolle von Phosphor als Additiv ist deshalb speziell bei 100 %-iger Konversion von entscheidender Bedeutung.

Der Katalysator 5PVTSusb ist über den ganzen Umsatzbereich der unselektivste. Große Mengen an Phosphor (5 Gew. % P_2O_5, V/P = 10/9) führen zu einer schlechten C_8-Produktausbeute. 5PVTSusb und auch 3PVTSusb produzieren größere Mengen an CO_x, wodurch die Erniedrigung der Selektivitäten zu den C_8-Molekülen zu erklären ist (vgl. Abbildung 10–9). Ein PSA-Katalysator muß unter den hier angegebenen Reaktionsbedingungen demnach ein Vanadium zu Phosphor Atomzahlenverhältnis aufweisen, das größer als 2 zu 1 ist.

Für die drei verbleibenden Katalysatoren mit oder ohne P-Zusatz kann im Rahmen der Meßgenauigkeit weder ein positiver noch ein negativer Effekt durch das Additiv postuliert werden. Die C_8-Ox-Selektivitätskurven für VTSusb und 0,5PVTSusb zeigen eine zu PSA analoge Entwicklung (lediglich beim niedrigsten Umsatzwert ist für 0,5PVTSusb eine Unregelmäßigkeit zu beobachten). Die maximalen Selektivitäten werden bei Umsätzen nahe 100 % erreicht: für 95,6 %- bzw. 97,7 %-ige Umsätze stimmen die Selektivitäten mit 76,3 % bzw. 76,5 % sehr gut überein.

Wie bereits bei der Diskussion der PSA-Daten (Abbildung 10–8) angedeutet, scheint eine Veränderung der Gesamtselektivitäten für 1PVTSusb möglich zu sein. Abbildung 10–9 zeigt, daß im mittleren Umsatzbereich (50-70 %) die Selektivitäten im Vergleich zu VTSusb oder

0,5PVTSusb niedriger ausfallen. Für höhere Umsätze (88 % bzw. 99 %) resultieren jedoch wieder vergleichbare Selektivitäten. Die Selektivität beim Endpunkt der Auftragung liegt zwar unter denen von den Proben mit weniger Phosphor, allerdings konnte ein Abfall der Selektivitäten bei Umsätzen nahe 100 % bereits beobachtet werden[310]. Die Werte des Katalysators 1PVTSusb (V/P = 5/1) liegen innerhalb der experimentellen Fehlerbreite für den katalytischen Test. Aus Wiederholungsmessungen konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Für den Fall, daß eine Aussage bezüglich der PSA- bzw. der C_8-Ox-Selektivitäten getroffen werden müßte, könnte ein negativer Effekt von 1 Gew. % P_2O_5 auf die o-Xylol-Oxidation eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators vermutet werden. Ein stichhaltiger Beweis wäre allerdings nur durch Überprüfung im Technikum zu erbringen, da der experimentelle Fehlerbereich dort mit ±1 % kleiner ist (vgl. Kap. 10.6).

Im Anschluß an die Aufklärung des Einflusses und der Rolle von Phosphor als Additiv für das katalytische System V_2O_5/TiO_2 sollen die katalytischen Tests der mechanochemisch präparierten und durch Imprägnierung hergestellten Proben denen der Suspensions-katalysatoren gegenübergestellt werden (alles ohne Abbildungen). Die Gesamtselektivität wird wie bereits beschrieben im wesentlichen von der Ausbeute an PSA vorgegeben. Aus diesem Grunde liegt das Hauptaugenmerk auf der Formierung des Zielproduktes.

Für die P-freien Katalysatoren VTWM0,5hb, VTWM20hb und VTImpb kann im Vergleich zu VTSusb keine charakteristische Änderung bezüglich der Produktausbeuten bzw. der -selektivitäten beobachtet werden. Auch die lange Mahlung induziert keine Veränderung. Während der zweistündigen Formierungsphase erfolgt die Bildung der katalytisch aktiven Oberflächenphase. Dies legt den Schluß nahe, daß die Probenherstellung nicht der kritische Parameter für die V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren ist.

Die Langzeitmahlung des ternären PVT-Feststoffgemisches mit 5 Gew. % P_2O_5 führte im Gegensatz zu dem binären VT-System zu einer Verbesserung der Aktivität für die o-Xylol-Oxidation. Die Selektivitäten von 5PVTSusb und 5PVTWM0,5hb stimmen überein. Die Oberflächenstrukturen der Probe 5PVTWM20hb zeigten keine (Mikro)Kristallinität, sondern amorphe Spezies. 5PVTWM20hb ergab höhere C_8-Selektivitäten. Die Gesamtselektivitäten liegen im Bereich des für den Suspensionskatalysator 3PVTSusb gefundenen.

Die Variation der Reihenfolge der Beaufschlagung von Vanadium und Phosphor wurde anhand der Proben 1PVTImpb und 1VPTImpb überprüft. Untereinander konnte eine gute Übereinstimmung der Selektivitätskurven beobachtet werden. Die Dotierungssequenz hat demzufolge keine Auswirkung auf die Produktverteilung (für 1 Gew. % P_2O_5). Die

Selektivitäten entsprechen denen von 1PVTSusb bzw. VTSusb. Ein Abweichen der Selektivitäten für 1PVTImpb und 1VPTImpb im mittleren Umsatzbereich scheint ebenfalls für einen (negativen) Effekt durch Phosphor induziert zu sprechen. Die Abweichung liegt allerdings wieder innerhalb des Fehlerbereiches.

Als Abschluß der experimentellen Untersuchungen an dem V_2O_5/TiO_2-Katalysatorsystem wurde eine vom Industriepartner zur Verfügung gestellte Probe geprüft. Dabei handelte es sich um ein Industriematerial, das großtechnisch als Katalysator einer früheren Generation Anwendung fand. Die katalytische Testung der o-Xylol-Oxidation ergab, daß die Selektivitäten zu den C_8-Verbindungen (S = 84 %) bei fast komplettem Umsatz um etwa 8 % im Vergleich zu VTSusb oder 0,5PVTSusb (S = 76 %) höher lag. Ein industriell eingesetztes Katalysatorsystem kann eine Vielzahl verschiedener Additive aufweisen, wodurch die Zunahme der Ausbeuten erklärbar ist. In der Reaktionstechnik werden zudem mindestens 2 Katalysatorschichten verwendet. Je nach Zusammensetzung des Reaktantenstroms (o-Xylolgehalt) entlang der Reaktorachse im Rohrbündelreaktor sind unterschiedliche Eigenschaften der Katalysatoren erforderlich (vgl. Kap. 10.4 und 10.6). Bei der eingesetzten Probe handelte es sich um einen diesbezüglich optimierten Katalysator.

Die Variation der Präparationsroute (Mahlung oder Imprägnierung) ergab keinen Einfluß auf die Produktselektivitäten. Charakteristische Effekte resultierten analog zum Suspensionssystem durch die Modifizierung der chemischen Natur der katalytisch aktiven Spezies. Phosphor als Additiv wechselwirkt mit Vanadiumoxid. Abhängig von der Konzentration bzw. vom Molverhältnis der TiO_2-getragenen Oxide ergeben sich die oben dargestellten Beobachtungen.

Die Oberflächen-VO_x-Spezies des binären Systems V_2O_5/TiO_2 sind die aktiven und selektiven Zentren. Die Anwesenheit von kristallinem V_2O_5 konnte für alle Katalysatorproben experimentell bestätigt werden. Eine Auswirkung von V_2O_5 auf die o-Xylol-Oxidation bzw. auf die Totaloxidation zu CO_2 ist nach Dines *et al.* [317] jedoch nicht zu erwarten. Die katalytisch relevante Spezies ist die Monolagen-VO_x-Oberflächenphase [148].

Die katalytische Effizienz bzw. die Leistungsfähigkeit von V_2O_5/TiO_2- bzw. $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren wurde in Abhängigkeit von der P-Beladung untersucht. Bei niedrigen Temperaturen und geringem Umsatz ist die Bildung von Depositen begünstigt, die zur Desaktivierung, d.h. zur Blockierung der katalytisch aktiven und selektiven Zentren, führt. Technisch relevante Bedingungen sind hohe Umsätze, da die Gasphasenreaktion bei Umsätzen von 100 % „gefahren“ wird. Interessant sind demnach in großem Maße die zu

treffenden Aussagen bei vollständigem Umsatz. Des weiteren wird in den industriell eingesetzten Systemen das Additiv stets in geringen Mengen verwendet.

In diesem Zusammenhang ist auch wichtig, daß Phosphor in der Lage ist, die Azidität der Oberfläche eines VT-Katalysators zu variieren [221,318]. Dadurch werden die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften des Reaktanten bzw. der Oxidationsprodukte modifiziert. Mit zunehmender Umsetzung von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid erhöht sich durch die Insertion von Sauerstoff die Azidität des Moleküls. Ein Gedankenansatz war demzufolge die azido-basischen Eigenschaften des Katalysators durch Modifikation mit Phosphor zu variieren. Die Adsorption von PSA sollte auf einer aziden Katalysatoroberfläche geschwächt und somit die destruktive Totaloxidation zu CO_2 unterdrückt werden.

Der gut dispergierte Phosphor modifiziert die Chemie der katalytisch aktiven Spezies. Die neu gebildeten V—O—P-Einheiten können sowohl die Aktivität als auch die Selektivität von PSA-Katalysatoren beeinflussen. Bei größeren Mengen von Phosphor (P/V > 1/2) bilden sich auf der Oberfläche mit α_I-$VOPO_4$ mikrokristalline VPO-Mischoxide, die im Hinblick auf die Gesamtselektivität der o-Xylol-Oxidation eine negative Auswirkung haben. Die Veränderung der Umgebung der Vanadiumzentren resultiert in einer Zunahme der CO_x-Produktion. Anhand von *in situ* Experimenten (vgl. Kap. 9) konnten für 5PVTSusb erhöhte adsorptive Wechselwirkungen mit dem Eduktmolekül nachgewiesen werden. Selbst bei höheren Temperaturen konnten organische Adsorbate detektiert werden. Diese Ablagerungen führen zu negativen Effekten, da sie Quelle für die unselektive Totaloxidation sind. Aufgrund der bei hohen Umsätzen beobachteten Deposite ist der VT-Katalysator mit 5 Gew. % P_2O_5 ein unwirtschaftliches System.

Es existiert wahrscheinlich eine kritische P-Menge bis zu der die Bildung der katalytisch aktiven und selektiven Phase stattfindet. Für geringe Konzentrationen des Additivs (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) konnten weder positive [71] noch negative Effekte durch Phosphor gefolgert werden. Auch die Zunahme der Aktivität bei gleichzeitiger Erniedrigung der Produkt-selektivitäten [2] konnte nicht bestätigt werden. Der Katalysator 0,5PVTSusb mit dem geringsten P-Gehalt zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem P-freien. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann für die Probe 1PVTSusb keine zweifelsfreie Aussage abgeleitet werden. Die Tendenz jedoch deutet auf eine Verschlechterung der Gesamtselektivität hin.

10.4 o-Toluylaldehyd-Oxidation an $(P_2O_5)/V_2O_5/TiO_2$

Bei der o-Xylol-Oxidation besteht der Reaktant vor dem Eintritt der Reaktionsgasmischung in den Katalysatorraum zu 100 % aus dem Edukt o-Xylol. Mit zunehmender Laufstrecke entlang der Reaktorachse erfolgt die Umsetzung zu den in Kapitel 10.3 erwähnten Zwischen- und Folgeprodukten. Die Veränderung der Gaszusammensetzung stellt unterschiedliche Anforderungen an den Katalysator. In der Industrieanwendung wird dieser Faktor beachtet, und die Katalysatoren werden angepaßt, indem mehrere Katalysatorschichten im Einzelrohr eines Rohrbündelreaktors, mindestens jedoch zwei, eingesetzt werden. In solchen Systemen erfolgt u.a. eine Abstimmung mit Phosphor, d.h. daß die Konzentration des P-Additivs in der zweiten Lage höhere Werte aufweist. Dies hat mit dem unterschiedlichen Adsorptions-/Desorptionsverhalten der möglichen Reaktanten zu tun.

Wie aus der o-Xylol-Oxidation hervorging ist das Primäroxidationsprodukt o-Toluylaldehyd (TA) (vgl. Abbildung 10–1) das mengenmäßig wichtigste Intermediat im Reaktantenstrom bis zu einem o-Xylol-Umsatz von etwa 40-60 %. Bei Umsätzen größer als 60 % sind die gebildeten Mengen für o-Toluylaldehyd und Phthalid in etwa gleich. Aus diesem Grunde wurde neben der o-Xylol-Oxidation auch die o-Toluylaldehyd-Oxidation untersucht, da die hohen TA-Konzentrationen im Gasstrom die PSA-Selektivitäten beeinflussen können. Hierfür wurden aus den fünf Suspensionskatalysatoren drei ausgewählt (VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb), die aufgrund der Ergebnisse aus der o-Xylol-Oxidation charakteristische Effekte erwarten ließen. Die nicht untersuchten Proben 0,5PVTSusb und 3PVTSusb sollten sich allerdings mit den Ergebnissen für die eingesetzten Katalysatoren korrelieren lassen.

Im wesentlichen gilt für die Gasphasenoxidation mit o-Toluylaldehyd als Edukt das gleiche wie für o-Xylol. Die Unterschiede sollen kurz aufgeführt werden.

Die aufgrund der Exothermie der oxidativen Reaktion von o-Toluylaldehyd zu Phthalsäureanhydrid bzw. zu CO_2 geringere Wärmetönung (Δ=300 kJ/mol) macht die Bedingungen der Reaktionsführung weniger kritisch. Ein weiterer Punkt ist, daß die Konzentration mit 0,35 mol % o-Toluylaldehyd (TA/O_2 = 1/57) um etwa die Hälfte niedriger gewählt wurde als für o-Xylol, wodurch die Problematik des „Durchgehens“ der Reaktion und lokale Heißflecken stark minimiert wurde.

Die genauen Details bzgl. der Reaktionsführung bzw. der Geräteparameter sind in Kapitel 3.10 aufgeführt. Der Katalysator wurde 30 Minuten bei 320 °C unter strömendem He/O_2-Gemisch vorbehandelt. Vor Beginn der Zudosierung des Kohlenwasserstoffs wies die Temperatur im Katalysatorbett für alle untersuchten Proben eine Starttemperatur von 315 °C auf. Diese ist um 6 °C höher als für die o-Xylol-Oxidation beschrieben, obwohl die Ofentemperatur um 20 °C erniedrigt war. Der Grund hierfür war, daß der Aldehyd beim Katalysatorscreening auf der Glaswand des Reaktors vor Eintritt in den Ofenbereich kondensierte. Der Glasreaktor aus Abbildung 3–3 wurde an beiden Enden gekürzt, und die Metallverbindungen (Swagelok) schlossen den Einlaß des Ofenraums innig ab, wodurch die Starttemperaturen erklärbar sind. Als Folge konnte die Kondensation des Aldehyds vermieden werden. Die katalytische Testung erfolgte mit konstanter TA-Beladung des Reaktionsgasstroms.

Die Reaktionsenthalpie der partiellen Oxidation zur Bildung von PSA liegt für den Aldehyden mit etwa 800 kJ/mol um etwa 300 kJ/mol unterhalb der für o-Xylol. Die totale Verbrennung würde dementsprechend eine Reaktionsenthalpie von 4080 kJ/mol nach sich ziehen. Durch die Exothermie der Reaktion stieg die Temperatur ebenfalls auf einen Maximalwert (T_{max}, Tabelle 10–4) an. Durch sofortiges Angleichen der Ofentemperatur (T-Erhöhung nur für 5PVTSusb notwendig) wurde ein 100 %-iger o-Toluylaldehyd-Umsatz eingestellt, bei dem signifikante PSA-Mengen produziert wurden. Innerhalb von 3 Stunden durchströmte das $TA/He/O_2$-Gemisch das Katalysatorbett, und währenddessen erfolgte die Formierung der katalytisch aktiven Phase.

Im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation konnte ein Absinken der Temperatur nach Erreichen des Maximalwertes T_{max} nicht beobachtet werden. Wie bereits erwähnt bilden sich bei niedrigen Temperaturen und Umsätzen organische Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (vgl. Kap. 9.1 für o-Xylol), was zur Desaktivierung führen kann. Warum dieser Effekt nicht beobachtet wurde, könnte zwei Gründe haben. Zum einen erfolgen die Umsätze zwar bei ähnlichen Reaktionstemperaturen, jedoch resultieren hierbei höhere Umsätze. Die Depositbildung wird bei niedrigeren Umsätzen beobachtet. Zum anderen wird das o-Xylol als Hauptquelle für die Bildung der organischen Deposite diskutiert.

Nach der dreistündigen Einlaufphase bei 100 %-igem Umsatz wurde die Ofentemperatur stufenweise erniedrigt, um mehrere Werte im Umsatzbereich von 95-100 % bis etwa 10 % aufzuzeichnen.

Die Auswertung der Katalysatortestung erfolgt analog Kapitel 10.3 im Hinblick auf die Aktivität und die Selektivitäten der Oxidationsprodukte mit 8 C-Atomen (TS, PH, PSA). Das Hauptaugenmerk liegt hierbei ausschließlich auf der Rolle von Phosphor als Additiv. Nur die aus der Suspensionsroute hergestellten V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren wurden experimentell analysiert (0, 1 und 5 Gew. % P_2O_5).

10.4.1 Katalytische Aktivität

In Anlehnung an die o-Xylol-Oxidation (Tabelle 10–1) sind in Tabelle 10–4 die Maximalwerte T_{max} der nach Reaktionsstart resultierenden Temperaturen, ausgehend von einer Starttemperatur von 315 °C, angegeben. Obwohl die Exothermie der Gasphasenoxidation von o-Toluylaldehyd geringer und die Eduktkonzentration im Gasstrom niedriger sind, zeigen die Differenzen von Tabelle 10–4 im Vergleich zu Tabelle 10–1 keine Unterschiede. Für die o-Toluylaldehyd-Oxidation werden gleich zu Beginn der Reaktion hohe Umsätze erreicht. Wie für die o-Xylol-Oxidation folgt auch für die TA-Oxidation, daß die Aktivität eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators zu Reaktionsbeginn herabgesetzt und durch die Additivmenge angepaßt werden kann. Die maximale Temperaturdifferenz (vor/nach Reaktionsstart) beträgt für das P-freie System VTSusb 24 °C. Durch Zugabe von 1 bzw. 5 Gew. % P_2O_5 verringert sich dieser Wert auf 15 °C bzw. 10 °C (Tabelle 10–4).

Tabelle 10–4: ***Maximale Katalysatorbetttemperatur nach Zudosierung (jeweils 315 °C vor Reaktionsstart) des Gemisches aus o-Toluylaldehyd und Trägergas (He/O_2) bei einer Ofentemperatur von 320 °C***

Katalysator	Maximale Katalysatorbetttemperatur T_{max} [°C]
VTSusb	339
1PVTSusb	330
5PVTSusb	325

Diese Beobachtungen während des Reaktionsstartes können auch nach der Formierungsphase nachgewiesen werden. Die Korrelation zwischen TA-Umsatz und Katalysatorbetttemperatur ist in Abbildung 10–10 dargestellt. Im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation (Tabelle 10–2) sind die charakteristischen Temperaturen (T_{50} und T_{100}, vgl. Tabelle 10–5) zu niedrigeren Zahlenwerten verschoben.

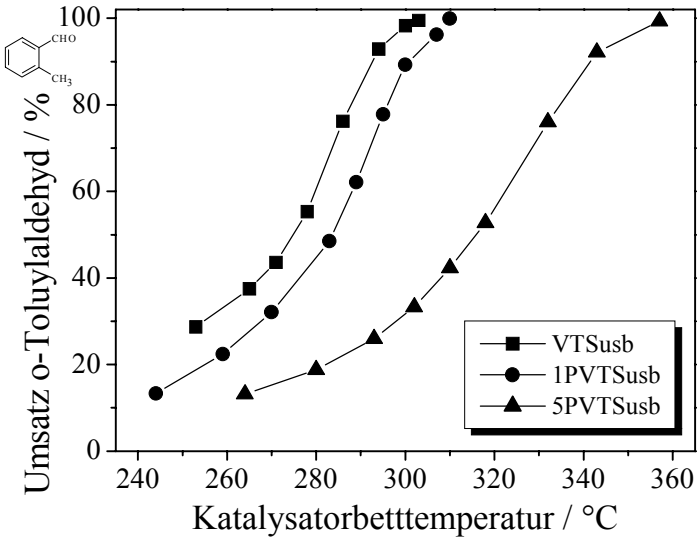


Abbildung 10–10: ***Aktivität der Suspensionskatalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb; Auftragung der Temperatur im Katalysatorbett gegen den o-Toluylaldehyd-Umsatz (Symbole analog zu Kapitel 10.3)***

Aus der Oxidationsreaktion von o-Toluylaldehyd an VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb zeigt sich, daß die Aktivität mit zunehmendem Phosphorgehalt abnimmt. Diese Beeinflussung ist über den gesamten Umsatzbereich zu beobachten (Abbildung 10–10).

Für die Dämpfungseigenschaft des Additivs Phosphor können die entsprechenden Temperaturen herangezogen werden, bei denen ein Umsatz von 100 % bzw. 50 % erhalten wird (Tabelle 10–5). Die Temperaturdifferenz von T_{100} zwischen VTSusb und 5PVTSusb beträgt 54 °C. Die charakteristischen T_{50}-Werte bestätigen den Trend.

Tabelle 10–5: ***T_{50}- und extrapolierte T_{100}-Werte als Maß für die Katalysatoraktivität bei der o-Toluylaldehyd-Oxidation an Suspensionskatalysatoren als Funktion der P-Menge (0, 1 und 5 Gew. % P_2O_5)***

Katalysator	T_{50} / ~T_{100} [°C]
VTSusb	275 / 304
1PVTSusb	284 / 310
5PVTSusb	316 / 358

Zusammenfassend kann für die Oxidation von o-Toluylaldehyd analog zu o-Xylol gefolgert werden, daß die Reaktivität des binären V_2O_5/TiO_2-Systems gehemmt werden kann.

Abhängig von der Additivkonzentration kann die Aktivität durch den Zusatz von Phosphoroxid gedämpft und gezielt eingestellt werden. Somit ist eine Steuerung der Reaktionsführung und die Verhinderung von Überhitzungsstellen im Katalysatorbett möglich.

Im Vergleich zu den Aktivitätsbetrachtungen zur o-Xylol-Oxidation scheint der Effekt von Phosphor bei o-Toluylaldehyd ausgeprägter zu sein. Ein direkter Vergleich ist jedoch aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen nicht zulässig.

10.4.2 Produktselektivitäten

Die experimentelle Untersuchung der o-Toluylaldehyd-Oxidation findet im Gegensatz zu der des o-Xylols in der Literatur wenig Beachtung. Da jedoch die konsequente Umsetzung von o-Xylol unweigerlich zur Veränderung der Reaktantenzusammensetzung und zur starken Erhöhung der o-Toluylaldehydkonzentration im Reaktionsgasgemisch führt (Abbildung 10–5), ist die Beeinflussung der katalytisch aktiven Phase durch Phosphor von entscheidender Bedeutung. Der o-Toluylaldehyd ist das wichtigste Zwischenprodukt bei der o-Xylol-Oxidation. Die Messung der Ausbeuten bzw. der daraus resultierenden Produktselektivitäten erfolgte nach einer dreistündigen Formierungsphase unter Reaktionsbedingungen (3 Stunden bei 100 %-igem o-Toluylaldehyd-Umsatz). Als C_8-Oxidationsprodukte wurden hierfür o-Toluylsäure (TS), Phthalid (PH) und Phthalsäureanhydrid (PSA) in einem großen Umsatzbereich zwischen 10-30 % und 95-100 % herangezogen. Die Symbole der drei ausgewählten Katalysatoren sind mit denen aus Kapitel 10.3 identisch (VTSusb: Quadrat, 1PVTSusb: Kreis und 5PVTSusb: Dreieck).

Im Reaktionsschema (Abbildung 10–1) für die o-Xylol-Oxidation wurde die Bildung von o-Toluylsäure nicht berücksichtigt (TS), da deren Konzentration, wie aus Abbildung 10–6 ersichtlich ist, sehr gering ist. Dies ändert sich für die o-Toluylaldehyd-Oxidation, da TS für einen nachfolgend ablaufenden Reaktionsweg das Primäroxidationsprodukt wäre. Die Korrelation zwischen TS-Selektivität und Umsatz ist in Abbildung 10–11 aufgeführt.

Wie aus allen Selektivitätskurven hervorgeht, nimmt die TS-Selektivität mit abnehmendem Umsatz zu (vgl. Abbildung 10–11). In dem untersuchten Konversionsbereich konnte kein Maximum beobachtet werden, was zusätzlich dafür spricht, daß TS das Primäroxidationsprodukt der TA-Oxidation ist. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erfolgt die Umsetzung des Intermediates zu den Folgeprodukten, und die Selektivität sinkt dementsprechend kontinuierlich. Bei vollständigem Umsatz beträgt die Ausbeute 0 %. Ein

wesentlicher Unterschied im Vergleich zur Selektivität von o-Toluylaldehyd als Primär-oxidationsprodukt der o-Xylol-Oxidation ist (vgl. Abbildung 10–5), daß im unteren oder mittleren Umsatzsegment (20 % oder 40-60 %) die erhaltenen Selektivitäten mehr als doppelt so hoch ausfallen (Abbildung 10–11).

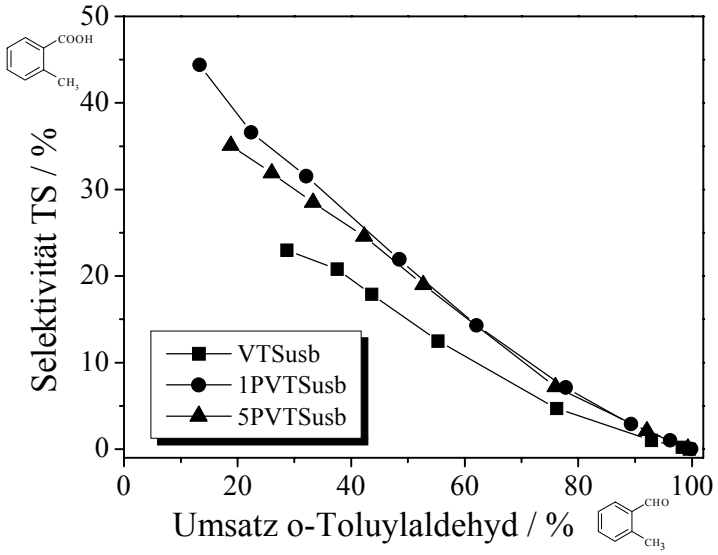


Abbildung 10–11: Selektivität zu o-Toluylsäure (TS) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Toluylaldehyd-Umsatzes

Der Einfluß von Phosphor auf die TS-Selektivität ist für hohe Konversionen schwierig abzuschätzen, da die gebildeten Mengen sehr gering sind und sie für vollständigen TA-Umsatz gegen Null streben. Für kleinere Umsätze folgt aus den charakteristischen Ausbeuten für TS, daß Phosphor die Selektivität zwischen 20- und 80 %-igem Umsatz vergrößern kann. Die Entwicklung der TS-Selektivitätskurven für 1PVTSusb und 5PVTSusb zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, so daß die Menge der P-Beaufschlagung zwischen 1 und 5 Gew. % P_2O_5 keinen nachweisbaren Einfluß hat. Wie für die o-Xylol-Oxidation zeigt der P-freie Katalysator VTSusb die niedrigsten Selektivitäten für die o-Toluylsäure bei Umsätzen < 80 %.

In der konsekutiven Umsetzung schließt sich Phthalid (PH) als nächstes Intermediat an. Die PH-Selektivitäten sind in Abbildung 10–12 mit der o-Toluylaldehyd-Konversion korreliert. Der Phthalid ist ein Folgeprodukt der TA-Oxidation. Es resultiert ein Maximum bei Umsätzen von etwa 60 %, das im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation (25-40 %) zu höheren Werten verschoben ist. Bei höheren Reaktionstemperaturen sinkt die Selektivität zu Phthalid rapide

ab, ist jedoch selbst bei 100 %-igem TA-Umsatz nicht 0 %. Für Umsätze zwischen 99 und 100 % resultieren PH-Selektivitäten zwischen 1 und 2 % (vgl. Tabelle 10–6). Ein weiterer Unterschied zur o-Xylol-Oxidation sind die drastisch höheren PH-Ausbeuten. Für o-Toluylaldehyd als Edukt konnten Selektivitäten von maximal 24-31 % nachgewiesen werden. Mit o-Xylol resultierten lediglich 6-7 %.

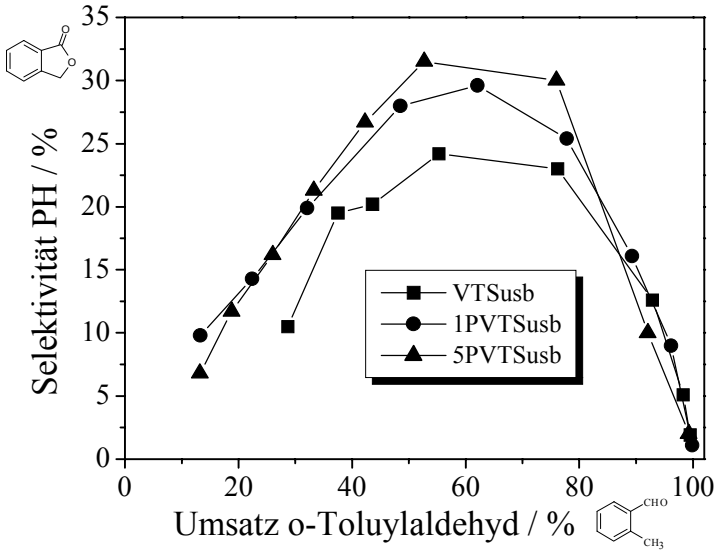


Abbildung 10–12: Selektivität zu Phthalid (PH) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Toluylaldehyd-Umsatzes

Für die Effekte von Phosphor als Additiv kann aufgrund der größeren PH-Ausbeuten leichter eine Aussage getroffen werden (vgl. Abbildung 10–7 für die partielle o-Xylol-Oxidation). Die Probe VTSusb weist bis zu 80 %-igem Umsatz eine niedrigere Phthalid-Selektivität auf als die P-haltigen Katalysatoren auf. Durch Zusatz von Phosphor können die maximalen Ausbeuten und somit die Selektivitäten im entsprechenden Umsatzbereich vergrößert werden (Abbildung 10–12). Aufgrund der kleinen Menge an gebildetem Phthalid bei nahezu vollständigem TA-Umsatz können für den Bereich sehr hoher Umsätze keine Aussagen getroffen werden. Auch die Menge an Phosphor (1 oder 5 Gew. % P_2O_5) scheint in diesem Bereich keine Auswirkung auf die PH-Produktion zu haben.

Im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation können die Ausbeuten bei der TA-Oxidation hinsichtlich der Zwischenprodukte o-Toluylsäure und Phthalid um den Faktor 2 bzw. 4 signifikant gesteigert werden. Die Bildung des Primäroxidationsproduktes o-Toluylsäure ist bis zu einem Umsatz von etwa 40 % am höchsten (größere Ausbeuten als PH oder PSA). Die maximalen

Selektivitäten werden bei niedrigen Konversionen erreicht. Zwischen 40 und 50 % Umsatz entsprechen die gebildeten Mengen an TS und PH einander. Für Phthalid ergeben sich im mittleren Umsatzbereich von etwa 60 % mit 24 bis 31 % die maximalen Selektivitäten. Bei höheren Konversionen sinken die Selektivitäten. Für die o-Toluylsäure nähert sich die Selektivität 0 % bei vollständigem Umsatz, wohingegen bei Phthalid noch geringe Restmengen detektiert werden können (Tabelle 10–6).

Tabelle 10–6: Selektivität zu Phthalid (PH) bei nahe an 100 % heranreichenden o-Toluylaldehyd Umsätzen

Umsatz (Katalysator) [%]	Selektivität (PH) [%]
96,2 (1PVTSusb)	9,0
98,3 (VTSusb)	5,1
99,3 (5PVTSusb)	2,0
99,5 (VTSusb)	1,9
99,9 (1PVTSusb)	1,1

Das Phthalsäureanhydrid ist ab einem TA-Umsatz von 50-60 % das quantitativ wichtigste organische Reaktionsprodukt. Abbildung 10–13 zeigt den stetigen Anstieg von PSA für die partielle Oxidation von o-Toluylaldehyd (vgl. Abbildung 10–8). Eine Abnahme der PSA-Selektivität konnte auch bei nahe an 100 % heranreichenden Umsätzen nicht beobachtet werden, vielleicht weil die notwendigen Reaktionstemperaturen nicht so drastisch wie für die o-Xylol-Oxidation sein müssen. Generell sind die bei der Oxidationsreaktion des Aldehyds entstehenden Mengen an CO_x geringer als für o-Xylol. Die maximalen PSA-Selektivitäten resultieren bei Umsätzen zwischen 99 und 100 % und liegen um etwa 8 % (VTSusb), 11 % (1PVTSusb) oder 21 % (5PVTSusb) über denen der o-Xylol-Oxidation (auf 99-100 % Umsatz extrapolierte Selektivitätswerte für die o-Xylol-Oxidation).

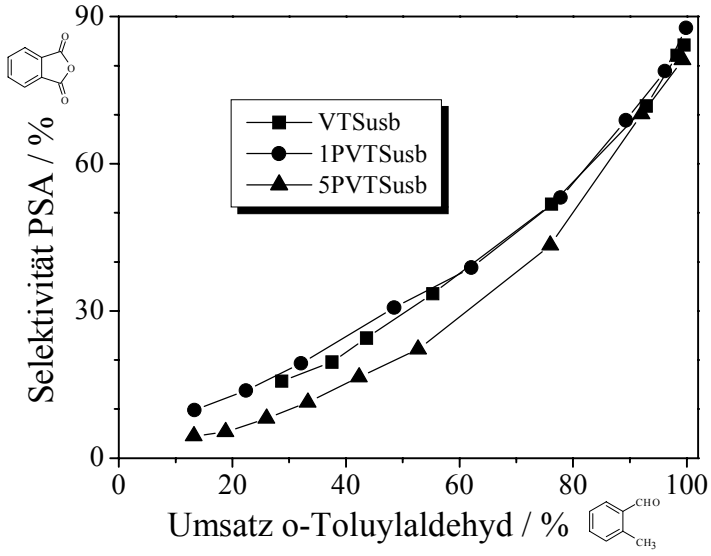


Abbildung 10–13: ***Selektivität zu Phthalsäureanhydrid (PSA) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Toluylaldehyd-Umsatzes***

Die Selektivitätsanstiege für VTSusb und 1PVTSusb verlaufen in sehr guter Übereinstimmung, lediglich für die Probe mit 5 Gew. % P_2O_5 resultieren niedrigere Werte. Oberhalb 90 % o-Toluylaldehyd-Umsatz gleichen sich die Kurven an. Aus Tabelle 10–7 ergeben sich die maximalen Selektivitäten zu PSA für die TA-Oxidation.

Tabelle 10–7: ***Selektivität zu Phthalsäureanhydrid (PSA) bei nahe an 100 % heranreichenden o-Toluylaldehyd-Umsätzen für VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb***

Umsatz (Katalysator) [%]	Selektivität (PSA) [%]
99,3 (5PVTSusb)	81,2
99,5 (VTSusb)	84,2
99,9 (1PVTSusb)	87,7

Die prozentuale Abweichung des Maximalwertes für 1PVTSusb bezüglich VTSusb bzw. 5PVTSusb beträgt 4,2 bzw. 8,0 %. Da der Fehlerbereich mit 5 % angegeben wurde, kann gefolgert werden, daß hohe Phosphorzusätze (5 Gew. %) die PSA-Selektivität negativ beeinflussen. Die Differenz zu der phosphorfreien V_2O_5/TiO_2-Probe liegt zwar innerhalb des angegebenen Bereichs (4,2 %), jedoch scheint sich ein positiver Effekt durch den Zusatz von

1 Gew. % P_2O_5 zu dem VT-Katalysator (V/P etwa 5/1) abzuzeichnen. Phosphor kann demnach als Promotor gesehen werden, der wichtig für die Bildung und die Weiterreaktion der Zwischenprodukte ist. Der Einfluß von Phosphor wird in einer abschließenden Betrachtung der Gesamtselektivitäten für die partielle Oxidation von o-Toluylaldehyd erneut aufgegriffen werden (siehe Abbildung 10–14).

Neben den Totaloxidationsprodukten CO_x resultiert die Bildung von Maleinsäureanhydrid in signifikanter Menge erst bei hohen Umsätzen (> 80 %) (ohne Abbildung). Die gebildeten Werte liegen in etwa in dem Bereich der o-Xylol-Oxidation. Phosphor scheint die MSA-Ausbeute nicht zu beeinträchtigen.

Durch Addition der Selektivitäten für die Oxidationsprodukte o-Toluylsäure, Phthalid und Phthalsäureanhydrid aus Abbildung 10–11 bis Abbildung 10–13 können Aussagen über den Einfluß von unterschiedlichen P-Konzentrationen getroffen werden. In Abbildung 10–14 sind die berechneten Selektivitäten der C_8-Oxidationsprodukte (C_8-Ox) als Funktion des Umsatzes aufgetragen.

Industriell erfolgt die Umsetzung zu PSA bei vollständigem Eduktumsatz. Die Rolle von Phosphor als Additiv ist aus diesem Grunde bei 100 % Umsatz von entscheidender Bedeutung (vgl. Tabelle 10–8). PSA ist bei hohen Umsätzen das maßgebliche Oxidationsprodukt (Tabelle 10–7). In diesem Bereich können die C_8-Ox-Selektivitäten in Abbildung 10–14 im wesentlichen aus Abbildung 10–13 abgeleitet werden.

Die Umsatz-Selektivitäts-Korrelationen für die Katalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb hängen bei niedrigen Umsätzen stark von den TS- und PH-Ausbeuten ab. Im Vergleich zur o-Xylol-Oxidation sind die PSA-Selektivitäten erheblich niedriger. Sie steigen kontinuierlich mit dem Eduktumsatz an. Für TS als Primäroxidationsprodukt ergibt sich für die Selektivität der gegenläufige Trend. PH ist ein Folgeprodukt der Säure. Er durchläuft ein Selektivitätsmaximum.

Die C_8-Ox Selektivitäten aus Abbildung 10–14 für VTSusb und die Katalysatoren mit 1 und 5 Gew. % P_2O_5 nehmen kontinuierlich mit steigendem Umsatz zu. Die maximale Ausbeute, d.h. die maximale Selektivität wird bei hohen Umsätzen (X > 90 %) erreicht. Bei Umsätzen, die sehr nahe an 100 % heranreichen, kann eine geringfügige innerhalb der Fehlerbreite liegende Selektivitätsabnahme für VTSusb und 1PVTSusb beobachtet werden (Abbildung 10–14). Die maximalen Selektivitäten liegen zwischen 83 und 89 % (Tabelle 10–8). Die

quantitative Ausbeute für die Summe aller organischen Verbindungen ist für die o-Toluylaldehyd-Oxidation größer als für o-Xylol als Reaktant.

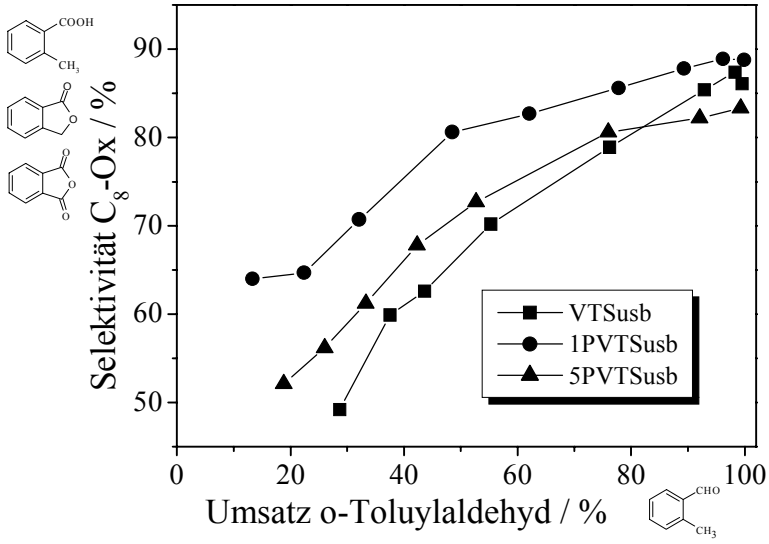


Abbildung 10–14: Selektivität zu allen Oxidationsprodukten (TS, PH und PSA) mit 8 C-Atomen (C_8-Ox) für die Suspensionskatalysatoren VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb als Funktion des o-Toluylaldehyd-Umsatzes

Die Probe 5PVTSusb mit der höchsten Additivbeladung zeigt für die C_8-Ox-Selektivitäten einen ähnlichen Verlauf über den ganzen Umsatzbereich wie der P-freie Katalysator. Dieses Ergebnis war im Prinzip nicht zu erwarten, da für die o-Xylol-Oxidation die charakteristischen Ausbeuten zu den Teiloxidationsprodukten bedeutend niedriger ausfielen (Kap. 10.3.2). Im Umkehrschluß konnte eine Zunahme der CO_x-Formierung abgeleitet werden. Große Mengen an Phosphor (5 Gew. % P_2O_5, V/P = 10/9) führen nicht zu einer drastischen Änderung der C_8-Ausbeuten für die TA-Oxidation. Die Selektivitäten des Feststoffs 5PVTSusb zu allen Oxidationsprodukten (TS, PH und PSA) sind aufgrund der höheren Ausbeuten der Voroxidationsverbindungen TS und PH bis zu einem Umsatz von etwa 80 % höher als für das V_2O_5/TiO_2-System. Aufgrund der starken Abnahme der angesprochenen Verbindungen im Produktstrom unter extremeren Reaktionsbedingungen und der gleichzeitigen Steigerung für PSA schneiden sich die Selektivitätskurven. Oberhalb von etwa 80 % Konversion resultieren für VTSusb damit höhere Gesamtselektivitäten.

Für den Katalysator mit 1 Gew. % P_2O_5-Beladung kann für Umsätze < 80 % eindeutig ein positiver Effekt bzgl. der partiellen Oxidation von o-Toluylaldehyd gefolgert werden. Die geringere C_8-Ox-Selektivität für VTSusb ist auf die niedrigeren TS- und PH-Ausbeuten

zurückzuführen (Abbildung 10–14). Ob sich dieser Trend auch bei höheren Umsätzen (X_{TA} > 80 %) verfolgen läßt, soll anhand der charakteristischen Selektivitäten in Tabelle 10–8 analysiert werden.

Tabelle 10–8: ***Korrelation von Umsatz (X_{TA} > 80 %) mit den zugehörigen C_8-Ox-Selektivitäten ($S_{C8\text{-}Ox}$) für die o-Toluylaldehyd-Oxidation an VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb***

Katalysator	X_{TA} / $S_{C8\text{-}Ox}$ [%]	X_{TA} / $S_{C8\text{-}Ox}$ [%]	X_{TA} / $S_{C8\text{-}Ox}$ [%]
1PVTSusb	89,3 / 87,8	96,2 / 88,9	99,9 / 88,8
VTSusb	92,9 / 85,4	98,3 / 87,4	99,5 / 86,1
5PVTSusb	92,1 / 82,2	-	99,3 / 83,3

Die maximalen Selektivitäten werden bei Umsätzen nahe 100 % erreicht. Analog zu den Selektivitäten für PSA liegen die für C_8-Ox von 1PVTSusb und VTSusb innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs von 5 %. Für 1PVTSusb konnte aus der o-Xylol-Oxidation kein eindeutiger Trend abgeleitet werden, da die Selektivitäten nur in einem bestimmten Umsatzbereich verschieden waren (Kap. 10.3.2). Für die o-Toluylaldehyd-Oxidation ergibt sich ein anderes Bild. Bei kleinen Umsätzen ist die Gesamtselektivität für 1PVTSusb eindeutig gegenüber VTSusb erhöht (Abbildung 10–14). Auch im weiteren Umsatzbereich sind die C_8-Ox-Selektivitäten höher. Die Spanne zwischen den Katalysatoren verringert sich jedoch kontinuierlich und für Umsätze > 90 % liegen die Zahlenwerte innerhalb der Meßgenauigkeit (vgl. Tabelle 10–8).

Die Tendenz deutet darauf hin, daß durch Zusatz geringer Mengen Phosphor (V/P = 5/1) die Selektivitäten zu allen Oxidationsprodukten charakteristisch beeinflußt werden können. Aus Wiederholungsmessungen an den drei Katalysatorproben konnten die oben beschriebenen Betrachtungen eindeutig bestätigt werden. Im Vergleich zum binären VT-System führt der Zusatz von 5 Gew. % P_2O_5 zu einem V_2O_5/TiO_2-Katalysator (V/P etwa 1/1) zu keiner wesentlichen Veränderung der Gesamtproduktausbeuten. Der Effekt von 1 Gew. % P_2O_5 resultierte in einer erhöhten Bildung der C_8-Verbindungen. Die Totaloxidation zu CO_x konnte unterdrückt werden. Im Gegensatz zur o-Xylol-Oxidation kann für die Aldehyd-Oxidation eine positive Auswirkung auf die Gesamtselektivitäten und somit auch auf die maximalen Produktausbeuten angenommen werden.

Drei verschiedene P-dotierte V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren wurden hinsichtlich der Produktselektivitäten für die o-Toluylaldehyd-Oxidation untersucht. Die Bildung von Depositen, die zur Desaktivierung führen können, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt, jedoch scheint o-Xylol im wesentlichen die Hauptquelle für die organischen Ablagerungen zu sein. Im industriellen Maßstab läuft die Gasphasenoxidation bei vollständigem Umsatz ab. Der Effekt von geringen (1PVTSusb mit einem Atomzahlenverhältnis V/P von etwa 5/1) bzw. großen Phosphormengen (5PVTSusb, V/P von etwa 1) war für die o-Toluylaldehyd-Oxidation von entscheidendem Interesse.

Die maximale Bildung der Teiloxidationsprodukte liegt für die TA-Oxidation um etwa 10 % über der für o-Xylol als Edukt. Ausgehend von o-Xylol ist eine negative Tendenz zur Totaloxidation nachweisbar. Analog zu o-Xylol kann auch für den o-Toluylaldehyd eine Beeinflussung der Adsorptions- und Desorptionseigenschaften des Reaktanten erwartet werden, da durch die Dotierung mit Phosphor die Azidität der Katalysatoroberfläche erhöht werden kann [221,318]. Aufgrund der funktionellen CHO-Gruppe trägt der Reaktant ein insertiertes Sauerstoffatom in der Seitenkette des Substituenten, wodurch die Elektronendichte des aromatischen Nukleus im Vergleich zum heteroatomfreien Molekül modifiziert wird. Die Adsorption des Kohlenwasserstoffs ist zum einen von der Azidität des zu oxidierenden Moleküls abhängig, zum anderen lassen sich die azido-basischen Eigenschaften des Katalysators durch gezielte Modifikation variieren und einstellen.

Durch Zugabe von 5 Gew. % P_2O_5 bilden sich α_I-$VOPO_4$-Spezies auf der V_2O_5/TiO_2-Katalysatoroberfläche (siehe Kap. 8.2). Diese mikrokristallinen VPO-Mischoxide scheinen die Gesamtselektivität bzw. die CO_x-Produktion der o-Toluylaldehyd- im Gegensatz zur o-Xylol-Oxidation nur geringfügig zu beeinflussen. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine kritische P-Menge besteht, die es erlaubt, die maximale Ausbeute zu Phthalsäureanhydrid zu steigern. Für die synthetisierten Katalysatoren liegt dieser Konzentrationsbereich bei etwa 1 Gew. % P_2O_5.

Für die o-Xylol- und der o-Toluylaldehyd-Oxidation konnte gezeigt werden, daß die Art des zu oxidierenden Kohlenwasserstoffs ein wichtiger Parameter ist. Dies sollte in Betracht gezogen werden, zumal sich während der industriellen o-Xylol-Oxidation die Zusammensetzung des Reaktionsgases längs der Reaktorachse verändert. Das Additiv ist wichtig für die Bildung und Weiterreaktion der Intermediate. Durch Anpassung der Reaktionstemperatur je nach Reaktorabschnitt könnte ebenfalls die Produktzusammensetzung beeinflußt werden

(siehe Kap. 10.7). Zur Oxidation von o-Toluylaldehyd sind niedrigere Temperaturen notwendig als für o-Xylol.

10.5 Aktivierungsenergien

Im nachstehenden Abschnitt werden die Aktivierungsenergien für die Oxidation von o-Xylol (Kap. 10.3) und o-Toluylaldehyd (Kap. 10.4) an V-haltigen binären und ternären Systemen V_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ diskutiert.

Dabei wurde eine Vorgehensweise analog zur Literatur eingeschlagen[313,315]. Für die Ermittlung der Aktivierungsenergien wurden durch Auftragung des natürlichen Logarithmus des Umsatzes (X < 80 %) in Prozent gegen die reziproke Katalysatorbetttemperatur in Kelvin (Temp) die jeweiligen Arrhenius-Diagramme erstellt. Die Aktivierungsenergie (E_A) der o-Xylol-Oxidation (Abbildung 10–15 A) und der o-Toluylaldehyd-Oxidation (Abbildung 10–15 B) resultiert aus der Steigung der Geraden. Die Steigungen für VTSusb und 5PVTSusb scheinen keinen Unterschied aufzuweisen. Für 1PVTSusb ist eine geringfügig höhere Steigung bei der o-Toluylaldehyd-Oxidation zu beobachten (Abbildung 10–15 B).

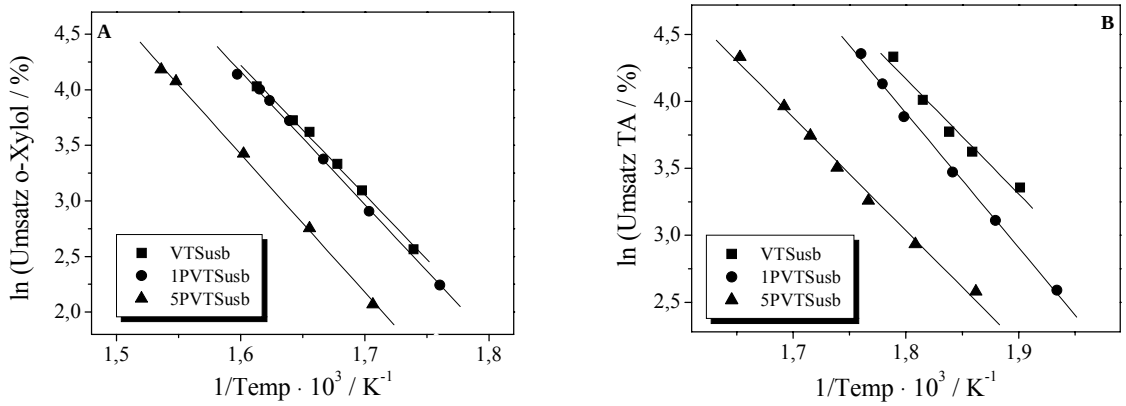


Abbildung 10–15: ***Arrhenius-Diagramme mit Eduktumsatz (ln X) und Reaktionstemperatur im Katalysatorbett (Temp in Kelvin) für die Proben VTSusb, 1PVTSusb und 5PVTSusb,***
A) o-Xylol-Oxidation
B) o-Toluylaldehyd-Oxidation

Eigentlich müßten die Aktivierungsenergien für differentielle Umsätze < 10 % bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Kinetik und nicht durch physikalische Transportphänomene wie Diffusion bestimmt. Aus diesem

Grunde handelt es sich nur um eine Abschätzung. Die aus Abbildung 10–15 A und B bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 10–9 als Funktion der Additivmenge aufgeführt.

Weder für die o-Xylol- noch für die TA-Oxidation kann ein Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien und der P-Beladung beobachtet werden. Die Werte schwanken und liegen für o-Xylol zwischen 95 und 115 kJ/mol und für TA zwischen 70 und 85 kJ/mol. Das Additiv Phosphor führt tendenziell zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergien (vgl. Tabelle 10–9).

Ein Vergleich zwischen den beiden Reaktanten zeigt, daß die Aktivierungsenergien für o-Xylol höher sind als für o-Toluylaldehyd. Die Differenzen liegen zwischen 15 und 30 kJ/mol.

Tabelle 10–9: ***Aktivierungsenergien (E_A) der P-dotierten V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren für die o-Xylol- und für die o-Toluylaldehyd-Oxidation aus Abbildung 10–15 A bzw. Abbildung 10–15 B***

E_A / o-Xylol [kJ/mol]	Katalysator	E_A / o-Tol.ald. [kJ/mol]
96	VTSusb	71
115	0,5PVTSusb	-
99	1PVTSusb	84
105	3PVTSusb	-
103	5PVTSusb	70

Durch Vergleichen von V_2O_5/TiO_2-Proben mit verschiedenen Aktivierungsenergien schlossen Bond und Brückman [69] aus der o-Xylol-Oxidation, daß höhere Werte zu PSA-selektiveren Katalysatoren führen. Sie machten diese Beobachtung, indem sie die PSA-Selektivitäten bei maximaler PSA-Ausbeute (X > 95 %) verglichen. In der Literatur erhältliche Daten ergeben für die Aktivierungsenergien Werte von 65 bis 140 kJ/mol [315]. Der in Tabelle 10–9 angegebene Wert von 96 kJ/mol für VTSusb liegt damit in diesem Bereich.

Eine Aussage über den Einfluß von Phosphor ist schwer, da sich kein einheitlicher Trend für die Aktivierungsenergien ableiten läßt. Ein Vergleich zwischen VTSusb und 5PVTSusb führt zu ähnlichen E_A-Werten (Tabelle 10–9). Bei den Oxidationsreaktionen ergaben sich charakteristische Unterschiede im Hinblick auf die katalytische Aktivität. Der Zusatz von Phosphor

könnte Einfluß auf den präexponentiellen Faktor der Arrhenius-Gleichung nehmen. Phosphor könnte zur Blockierung von katalytisch aktiven Zentren führen. Phosphor könnte auch die Konzentration der katalytisch aktiven Zentren (V-Spezies auf der Katalysatoroberfläche) und/oder deren Aktivität modifizieren. Die aus Kapitel 8.5 erhaltenen mittleren Sauerstoffbindungsenergien zeigen, daß die Energien durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Phosphor und Vanadium tendenziell zunehmen.

10.6 Effekt von Phosphor – Testreaktion im Großreaktor

Für die industrielle Dampfphasenoxidation von o-Xylol werden mehrere parallel nebeneinander angeordnete Reaktionsrohre als Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Die Abmessung eines Einzelrohres weist eine Länge von 1,5 bis 3 Meter und einen Innendurchmesser von 15 bis 27 Millimeter auf. Die Umsetzung zu PSA erfolgt mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die Luft-KW-Mischung durchströmt das Reaktorrohr von oben nach unten („downstream“) mit Raumgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 6000 h^{-1} [3]. Die Beladung an o-Xylol beträgt 40 bis 60 g/m^3 (o-Xylol/O_2 = 1/24 bis 1/12) [4].

Das Problem der großtechnischen Produktion von PSA ist die hohe Exothermie der o-Xylol-Oxidation. Durch hohe KW-Konzentrationen im Gas besteht insbesondere nach Eintritt zu Beginn des Reaktors die Gefahr der lokalen Überhitzung und der Bildung von Heißflecken („hot spots“). In einem engen Bereich innerhalb der Katalysatorfüllung können Temperaturen > 500 °C erreicht werden, was zwangsläufig zu einer Abnahme der maximalen PSA-Ausbeute und zur Zerstörung des Katalysators in der entsprechenden Zone führt. Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, kann am Anfang des Reaktors eine weniger aktive Katalysatorschicht eingesetzt werden. Zum anderen erfolgt die Kühlung der Rohrbündelreaktoren mittels einer eutektischen Salzschmelze aus Alkalinitrat und –nitrit als Wärmeübertragungsmedium zwischen einer Temperatur von 270 bis 380 °C.

Zur Steuerung der Aktivität und Selektivität werden mehrere gepackte, mindestens jedoch zwei übereinanderliegende Katalysatorschichten verwendet. Für die erste Schicht am Reaktoreinlaß (30 bis 70 % der Gesamthöhe im Rohr) finden sich häufig Konzentrationen für Phosphor, die charakteristisch niedriger sind als in der darauffolgenden Stufe (0,2 bis 0,4 im Vergleich zu 0,4 bis 1,0 Gew. % hinsichtlich P_2O_5 [4]). Die Dotierung von Phosphor kann in der ersten Katalysatorschicht auch vollständig entfallen [2,5]. Bei Verwendung von mehreren gestapelten Stufen erfolgt die Anpassung der Menge an Phosphor dahingehend, daß sie

kontinuierlich zwischen den beiden oben angegebenen Bereichen vom Gaseintritt zum -austritt hin ansteigt. Die katalytische Aktivität der Katalysatorschüttung zeigt im Verlauf des Reaktorrohres eine ansteigende Tendenz, was primär durch die gezielte Abreicherung der in der ersten Stufe zugesetzten Promotoren Alkali und Antimon erhalten wird [6]. Für die Gasphasenoxidation besteht ferner die Möglichkeit, daß die verschiedenen Zonen mit zwei getrennten Salzbädern auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert werden. Bei Verwendung von 2 Zonen kann die Temperatur der 1. Zone (Gaseintritt) um 2 bis 8 °C über der der 2. Zone liegen [6].

Das Grundgerüst der katalytisch aktiven Masse basiert auf V_2O_5 und TiO_2. Das Vanadiumoxid, das in unterschiedlichen Gewichtsteilen zugesetzt werden kann, überschreitet die berechnete Monolagenbedeckung. Als Trägeroxid wird poröses TiO_2 vom Anatastyp eingesetzt. Die spezifische Oberfläche kann in einem Bereich zwischen 10 und 60 m^2/g liegen, aufgrund der hohen Exothermie der Oxidationsreaktion werden jedoch wahrscheinlich Träger niedriger Oberflächen von etwa 10 m^2/g verwendet [256]. Als Additive bzw. Promotoren werden in den Patentschriften eine Vielzahl von oxidischen Verbindungen genannt, die als Beschleuniger oder Inhibitoren die Aktivität, Selektivität und die Lebensdauer der katalytischen Masse beeinflussen sollen. Außer Phosphor, das zwischen 0,2 und 1,2 Gewichtsteile zugesetzt ist, können dies folgende Elemente sein [2,4]: Alkalimetalle Li, K, Rb oder Cs, Ag, Al, As, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mn, Mo, Ni, Nb, Sb, Sn, Ta, Tl, W. Als die wichtigsten Elemente hieraus sind die Alkalimetalle, Phosphor und Antimon zu nennen. Die katalytisch aktive Masse wiederum wird mit organischen Bindern auf einen nichtporösen Träger aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt 0,2 bis 2 mm [7]. Hierbei haben sich Schalenkontakte aus SiC und Al_2O_3 [4] oder Silikate (Steatit) in Form von Kugeln oder Ringen bewährt [2,6].

Einem industriell eingesetzten Katalysator wird eine Laufzeit von bis zu 4 Jahren garantiert [319]. Im Anschluß daran resultiert dennoch ein aktives und selektives Katalysatorsystem hoher Lebensdauer und die Desaktivierung ist nicht der limitierende Faktor. Vielmehr besteht die Problematik einer mehrjährigen Standdauer darin, daß die Voroxidationsprodukte nicht weiter umgesetzt werden und sie die Produktqualität signifikant verschlechtern. Als Maß für die Qualität dient hierbei der Phthalid als unteroxidiertes Nebenprodukt (vgl. Tabelle 10–6), da die Abtrennung vom erhaltenen PSA schwierig ist [7,320]. Darüber hinaus gilt als Maß für die Güte des Produktes die für die Hitzestabilität charakteristische „heathazen“-Zahl [319]. Diese Zahl gibt die Stärke der Verfärbung bei Erhitzen des Phthalsäureanhydrids an. Farbträger als

Verunreinigung können die PSA-Qualität verringern. Die Produktion von PSA erfolgt durch vollständige Umsetzung von o-Xylol im Reaktor mit einer Selektivität von > 80 mol %.

Die Umsetzung der im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse auf den Großmaßstab ist aufgrund der unterschiedlichen oben genannten Parameter schwierig. Die Größenunterschiede sind immens. Der weltweit größte Rohrbündelreaktor besteht aus 25000 Einzelrohren [321]. Damit lassen sich bis zu 65.000 Tonnen PSA pro Jahr herstellen [321].

Um den Effekt von Phosphor zu erforschen, wurde nur ein einzelnes Reaktionsrohr der Rohrbündeleinheit herangezogen und die katalytische Dampfphasenoxidation von o-Xylol im Technikum des Consortiums für elektrochemische Industrie GmbH untersucht. Die Bedingungen in einer PSA-Großanlage können aufgrund der geometrischen, kinetischen und chemischen Ähnlichkeit der Pilotanlage sehr gut simuliert werden. Die aus dem Mikrofestbettreaktor gewonnenen Ergebnisse können mit den im Industriemaßstab gewonnenen verglichen werden („scale up“). Neben der Möglichkeit der Produktanalyse ist das Reaktorrohr mit einem Thermoelement ausgerüstet, das die Aufzeichnung des axialen Temperaturprofils im Katalysatorbett entlang der Laufstrecke des Reaktionsgasgemisches ermöglicht.

Die Testung in der Pilotanlage erfolgte in einem Reaktionsrohr, das mit etwa 3 Meter Katalysatorschüttung befüllt war. Eingesetzt wurden VT-Katalysatorsysteme in Abhängigkeit von der P-Beaufschlagung [319]. Neben der Überprüfung der Produktqualität, der maximalen Ausbeute des entstehenden PSA und der Menge an CO_x, ist das Temperaturprofil von entscheidender Bedeutung. Die Ergebnisse der Effekte und die Rolle von Phosphor sollen hier ohne Abbildung erläutert werden.

Der Fortschritt der Temperaturkurven in Abhängigkeit von der Laufstrecke in den Reaktionsrohren zeigt, daß die Temperatur in der ersten Hälfte der Reaktorzone ein Maximum durchläuft. Ein solcher Maximalwert kann für einen tribochemisch aktivierten P-freien Katalysator zum Beispiel nach etwa 70 cm erreicht werden. Die Temperatur im Katalysatorbett steigt zügig dabei an [44]. Insbesondere am Reaktoreinlaß ist die o-Xylol Konzentration in der Reaktionsgasmischung hoch. Die freiwerdende Wärme ist aufgrund der hohen Exothermie der Oxidation groß. Nachfolgend fällt die Temperaturkurve ab und nähert sich im weiteren Verlauf bei vollständigem Umsatz des Eduktmoleküls der Salzbadtemperatur an. Generell hängt die Lage des Temperaturmaximums und das Temperaturprofil entlang der Reaktorachse für die exotherme Umsetzung von o-Xylol stark von den Durchführparametern ab. Diese sind die o-Xylol Konzentration, die Temperatur der Salzbadschmelze, die

Strömungsgeschwindigkeit, aber auch der Beschaffenheit des Katalysators kommt eine entscheidende Bedeutung zu.

Aus den Untersuchungen im Pilotreaktor folgte, daß die im Mikroreaktor gefundenen Ergebnisse zum Einfluß von Phosphor bestätigt werden konnten. Die gewonnenen Erkenntnisse sind somit auch auf die beim Industriemaßstab üblichen hohen o-Xylol-Beladungen übertragbar. Durch Vergleichen von Katalysatorsystemen in Abhängigkeit von der Phosphorbeaufschlagung konnte eindeutig die dämpfende Wirkung des Phosphors nachgewiesen werden. Die PSA-Selektivität bleibt in einem Fehlerbereich von ± 1 % bei Phosphorgehalten < 1 Gew. % unverändert. Auch für die Zudosierung von flüchtigen Phosphorverbindungen konnte der dämpfende Effekt des Phosphors an P-freien Katalysatorsystemen beobachtet werden.

In weiteren Versuchen wurde die Wirkungsweise des Phosphors genauer untersucht. Phosphor hat demnach keine konstant dämpfende Wirkung, sondern verringert vor allem die Katalysatoraktivität in der Anfangsphase. Bei der ersten Inbetriebnahme des frischen Katalysators bildet sich erst im Laufe der Formierungsphase die katalytisch aktive Oberflächenphase aus. Der Formierungsprozeß ist beendet, wenn der Katalysator seine volle Aktivität erreicht hat. Die resultierenden Ergebnisse zeigen, daß Phosphor vermutlich den Prozeß der Formierung verlangsamt. Mit zunehmender Laufzeit des Katalysators gleicht sich das katalytische Verhalten des P-haltigen Systems dem des P-freien an. Durch Analyse von gebrauchten Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß im Laufe der Versuchsdauer deutliche Phosphorverluste auftreten. Nach einer 3-jährigen Nutzungsdauer eines BASF-Katalysators unter industriellen Bedingungen konnte dieser Effekt ebenfalls detektiert werden [322]. Dies kann auch durch Zugabe von Wasserdampf in die o-Xylol-haltige Reaktionsgasmischung über einen längeren Zeitraum hinweg verursacht werden [323,324]. Ein signifikanter Einfluß des Additivs Phosphor auf die Langzeitstabilität von PSA-Katalysatoren konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Formierungsphase eines PSA-Industriekatalysators *in situ* kann generell mehrere Tage bis Wochen dauern, und die vollständige Beladung von o-Xylol in der Reaktionsmischung wird erst während der Hochfahrphase erreicht. Durch den Zusatz von Phosphor resultiert eine Verringerung der Reaktionsrate. Die Einstellung der Aktivmassenzusammensetzung der mehrschichtigen Schalenkatalysatoren erfolgt in der Weise, daß die P-Konzentration in den gestapelten Katalysatorschüttungen vom Reaktoreintritt her betrachtet kontinuierlich zunimmt. Die Ausbildung von ausgeprägten Temperaturspitzen kann somit vermieden

werden, wodurch irreversible Schädigungen des Katalysators ausbleiben können. Durch die Vermeidung von Heißflecken können schneller hohe Partialdrücke von o-Xylol eingestellt und die Stabilität der exothermen Reaktion verbessert werden. Die erwünschte Endbeladung ist schneller erreichbar.

10.7 Diskussion

Die promotierende Wirkung von Phosphor kann dahingehend diskutiert werden, daß bestimmte Phasen oder Oberflächenstrukturen ermöglicht bzw. begünstigt werden können. Auch eine Änderung der Redoxstufen könnte erfolgen. Diese Parameter wirken sich kritisch auf die Aktivität und die Selektivität einer Oxidationsreaktion aus.

Prinzipiell sind für eine heterogen katalysierte Reaktion die Gasphasendiffusion und die Adsorption eines Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche notwendig. Dort erfolgt die Brechung und die Neubildung von Bindungen. Anschließend desorbiert das entstandene Molekül. Die Oxidation von o-Xylol oder o-Toluylaldehyd und die Bildung der in Kapitel 10.3 bis 10.4 diskutierten Produkte laufen höchstwahrscheinlich nach einem Mars-van Krevelen Mechanismus ab [304]. Der Katalysator durchläuft während der Reaktion einen Oxidations-Reduktions-Zyklus. Das Eduktmolekül wechselwirkt hierbei mit einem kationischen Zentrum, wobei die O-Insertion in das chemisorbierte Intermediat über Gittersauerstoff erfolgt, und das Kation reduziert wird. Gasphasensauerstoff ist primär nicht für die Produktbildung notwendig, sondern erst im Folgeschritt für die Reoxidation des katalytisch aktiven Zentrums (vgl. Kap. 9.3). Eine Voraussetzung für die selektive katalytische Umsetzung zu PSA ist, daß der Wechsel der Oxidationsstufen während des Redoxmechanismus weder zu leicht noch zu schwer abläuft. Diese Bedingung ist für das System V^{5+}/V^{red} weitgehend erfüllt, kann aber durch Additive beeinflußt werden.

In Abbildung 10–1 wurde ein Reaktionsschema für die o-Xylol- bzw. die o-Toluylaldehyd-Oxidation gezeigt, wobei viele mögliche Reaktionswege zu den Folgeprodukten führen können. Bond und König [313,325] schlagen für die konsekutive Umsetzung zu PSA einen Mechanismus vor, den sie als Rechenmechanismus („rake mechanism“) bezeichnen. Hierbei gibt es eine Abfolge adsorbierter C_8-Moleküle, die durch die partielle Oxidation unter Abstraktion von H-Atomen und Insertion bzw. Umordnung von O-Atomen gebildet werden. Bei der konsekutiven Reaktion kann jedes Zwischenprodukt von der Oberfläche desorbieren.

Deposite, CO_x oder MSA, werden in der vereinfachten Betrachtungsweise nicht berücksichtigt.

In veröffentlichten Untersuchungen ist die konsekutive Umsetzung von o-Xylol zu PSA beschrieben [313,315,326,327,328]. Einige Autoren vermuten auch, daß PSA auf direktem Wege sowohl aus o-Xylol [327,328,329] als auch aus o-Toluylaldehyd [315,326,330] gebildet werden kann.

Für die o-Xylol-Oxidation ist der o-Toluylaldehyd das erste Oxidationsprodukt (vgl. Kap. 9.3) [313,315,326]. Die Selektivität nimmt mit steigendem Umsatz bzw. mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Die Selektivitäten für o-Toluylsäure und Phthalid durchlaufen ein Selektivitätsmaximum. Ihre Bildung erfolgt vermutlich großteils über o-Toluylaldehyd. Die Produktion von Phthalsäureanhydrid verläuft stetig ansteigend über den gesamten Umsatzbereich, und die maximale Ausbeute wird bei Umsätzen > 95 %, nahe 100 % erreicht (10.3.2). Die Bildung soll sowohl auf direktem Wege als auch über die entsprechenden Intermediate erfolgen. Da zwei Methylgruppen im ersten Fall oxidiert werden müssen, sind zwei unterschiedliche VO_x-Einheiten erforderlich. Im letzten Fall erfüllt diese Bedingung eine einzelne VO_x-Einheit. Für das Maleinsäureanhydrid wird die direkte Bildung aus PSA vermutlich bei hohen Umsätzen überwiegen. Speziell bei Umsätzen > 80 % erscheinen signifikante Ausbeuten im Produktstrom. Die Konzentration an o-Xylol ist hierbei niedrig und die für PSA hoch (siehe Kap. 10.3). Der kritische Schritt wird wahrscheinlich der C—H-Bindungsbruch einer benzylischen Gruppe sein gefolgt von der anschließenden Ringöffnung. Die Beobachtungen der o-Xylol-Oxidation stehen im Einklang mit den *in situ* FT-IR Versuchen in Kapitel 9.3. Genauere Aussagen über die möglichen Reaktionsschritte (direkte oder aufeinanderfolgende Route) sind hier nicht möglich, da für diese Betrachtung differentielle Reaktionsbedingungen vorteilhaft wären. Saleh und Wachs [315] konnten zum Beispiel zeigen, daß bei sehr niedrigen Umsätzen kein PSA nachweisbar ist. Dieses Ergebnis widerspricht der Möglichkeit der direkten Bildung von PSA aus o-Xylol.

Aus den Ergebnissen der o-Toluylaldehyd-Oxidation können analoge Schlüsse zur o-Xylol-Oxidation gezogen werden (10.4). Die Selektivität für die o-Toluylsäure ist bei niedrigen Umsätzen am höchsten. Neben dem Primäroxidationsprodukt zeigen die Selektivitätskurven für Phthalid (Anstieg und Abfall), Phthalsäureanhydrid (Maximum bei Umsätzen sehr nahe an 100 %) und Maleinsäureanhydrid (X > 80 %) die entsprechenden Charakteristika zur o-Xylol-Oxidation.

Für den katalytischen Reduktions-/Reoxidationszyklus der Oxidationsreaktion können im wesentlichen 3 funktionelle Einheiten verantwortlich gemacht werden. Diese können

getrennte, aber auch gemeinsame Zentren sein. Die Schritte beinhalten (a) die Aktivierung des Eduktmoleküls, (b) die Insertion von Gittersauerstoff in die adsorbierte Spezies und (c) die Reoxidation durch molekularen Sauerstoff.

Für den ersten Schritt der Aktivierung bzw. den C—H-Bindungsbruch ist ein Sauerstoffatom die aktive Stelle. Vermutlich liegen O^{2-}-Ionen (evtl. V^{4+}-Oberflächenionen) auf der Katalysatoroberfläche vor, und deren Fähigkeit zur Polarisierung und Eduktaktivierung hängt von der charakteristischen Nukleophilie ab. Die Aktivität der Oxidation nimmt mit steigender Basizität für Sauerstoff zu.

Die Rate der Sauerstoffinsertion ist primär eine Funktion der V-O-Bindungsenergie ($E_{V\text{-}O}$). Des weiteren sind zur selektiven Bildung von PSA 6 Sauerstoffatome beteiligt. Die unerwünschte Totaloxidation tritt in Systemen auf, die eine hohe Sauerstoffmobilität und demzufolge eine niedrige Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke aufweisen. Für die o-Xylol-Oxidation konnte eine Korrelation zwischen PSA-Selektivität und $E_{V\text{-}O}$ gefunden werden, wobei die maximalen Produktausbeuten mit steigender Bindungsenergie zunahmen [331]. Niedrige O-Bindungsenergien des Gittersauerstoffs fördern demnach die Totaloxidation. Durch die Dotierung mit Phosphor wurde die Bindungsstärke für Sauerstoff erhöht. Die geringere Oxidationskraft könnte somit zu höheren PSA-Selektivitäten führen.

Die Sauerstoffleerstellen im Gitterverband werden wieder durch Luftsauerstoff regeneriert. Die Aufnahme von 2 Elektronen pro O_2-Molekül läuft im Beisein von reduzierten Vanadium-Ionen (V^{4+},V^{3+}) ab, die zu V^{5+} reoxidiert werden. Eine wichtige Voraussetzung ist der leichte Elektronentransfer zwischen der Aktivkomponente und dem adsorbierten Sauerstoff.

Die Aktivität und Selektivität sprechen sensitiv auf die mittlere Oxidationsstufe im System an. Durch Variation des molaren V^{5+}/V^{4+}-Verhältnisses resultiert nach Cavani *et al.* [332] ein Maximum der PSA-Selektivität bei o-Xylol-Umsätzen < 50 %. Bei Präsenz von V^{4+} konnten eine Erhöhung der Reaktivität und die Abnahme der PSA-Selektivität beobachtet werden [191,272]. Prinzipiell führt die Elektronenaufnahme zu einer Schwächung der V—O-Bindung [333]. Die V^{5+}-Zentren sind wahrscheinlich für die Insertion von Sauerstoff in den aktivierten KW-Komplex (vgl. Kap. 9.3) von entscheidender Bedeutung, die reduzierten Vanadium-Ionen sollen einen großen Einfluß auf die Aktivierung des Eduktmoleküls haben [191]. Während der o-Xylol-Oxidation soll sich ein V^{5+}/V^{4+}-Verhältnis von 2/1 einstellen [272]. Der Effekt von Phosphor auf den Valenzzustand von Vanadium in $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$-Katalysatoren wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Der Oxidationszustand der aktiven Vanadiumspezies soll durch die Gegenwart von Phosphor erniedrigt und

stabilisiert werden können [145,226,227]. Aus der XPS-quasi *in situ* Untersuchung in Kapitel 9.4 könnte diese These gestützt werden. Da Phosphor als Additiv möglicherweise den Reduktionsgrad von Vanadium unter Reaktionsbedingungen beeinflußt, sollte eine Wirkung hinsichtlich des katalytischen Leistungsvermögens ersichtlich sein. Ein einheitlicher Effekt ergibt sich allerdings nicht, da die resultierenden Selektivitäten für o-Xylol und o-Toluylaldehyd einen unterschiedlichen Trend aufzeigen (vgl. Kap. 10.3 und 10.4). Eine größere Anzahl von reduzierten Vanadiumzentren würde zu einer verstärkten Wechselwirkung mit den adsorbierten aromatischen Intermediaten führen, wodurch die Desorption erschwert und die Tendenz zu Kupplungsreaktionen gesteigert wird.

Die Frage nach der Natur der katalytisch aktiven Spezies und nach der funktionellen Gruppierung, die für die selektive Oxidation verantwortlich ist, wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Über die Art der Sauerstoffspezies des Feststoffverbandes, die für die Oxidation verantwortlich sind, ist ebenfalls noch wenig bekannt. Neben nukleophilen Sauerstoffspezies (O^{2-}) können elektrophile anionische Sauerstoffspezies (O^-, O_2^-) radikalischer Natur vorhanden sein. Letztere wurden auf der Oberfläche von Oxidkatalysatoren detektiert. Sie zeigen hohe Reaktivität und sollen die Totaloxidation zu CO_x fördern [263,334].

Vejux und Courtine [156] sehen die terminale V=O-Einheit als die katalytisch aktive Spezies an. Durch die gute morphologische Übereinstimmung zwischen den (001)- und (010)-Ebenen von Anatas und der (010)-Ebene von V_2O_5 bzw. dessen Suboxiden V_6O_{13}, V_3O_7 oder VO_2 wird die überragende Aktivität und Selektivität erklärt. Die TiO_2-getragenen VO_x-Spezies weisen eine Vielzahl freier Vanadyleinheiten auf.

Den ausführlichsten Mechanismus beschreibt Bond [325], indem er für den Redoxzyklus 4 verschiedene katalytisch aktive Zentren diskutiert. Sie sollen isoliert tetraedrische Koordination mit Valenzzuständen zwischen +3 und +5 haben. Bond schlägt als vorherrschende Vanadiumspezies eine Oxyhydroxygruppierung $O{=}V^{5+}{—}OH$ vor, die über 2 Sauerstoffatome an das TiO_2 verbrückt ist. Obwohl eine Vielzahl weiterer V-Oxidphasen auf der Katalysatoroberfläche von Anatas vorliegt (vgl. Kap. 7), schreibt dieser Versuch ebenfalls der Vanadyleinheit eine wichtige Schlüsselfunktion für das katalytische Leistungsvermögen zu.

Nach Centi *et al.* [272] und Grzybowska-Swierkosz [11] hingegen werden V—O—V-Ketten in Betracht gezogen, da mehrere Sauerstoffatome an der Umsetzung von o-Xylol zu PSA

teilnehmen. Diese können prinzipiell aus Volumenphasen oder zweidimensionalen polymeren Gruppierungen resultieren.

In situ- ($^{18}O_2$-Isotopenaustausch) und Reaktivitätsuntersuchungen liefern den Hinweis, daß die Vanadylgruppierung für die KW-Oxidation an getragenen Vanadiumoxidkatalysatoren nicht der entscheidende Faktor ist und sie die katalytische Aktivität nicht bestimmen soll [72,264]. Analog hierzu konnte auch für die verbrückende V—O—V-Bindung keine direkte Korrelation mit deren Oberflächenkonzentration gefunden werden, allerdings steigt die Reaktivität der o-Xylol-Oxidation mit der V-Beladung. Strukturelle Änderungen ergeben sich in Abhängigkeit von der getragenen Vanadiumoxidmenge, da der Polymerisationsgrad ansteigt, und V—O—V- auf Kosten von V=O-Bindungen gebildet werden. Signifikante Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität und der Selektivität können durch die Wahl von verschiedenen Trägeroxiden, auch unterschiedlicher Modifikation, beobachtet werden [72]. Die an das Trägeroxid gebundenen Sauerstoffe scheinen einen großen Einfluß auf Oxidationsreaktionen zu haben [335]. Die Elektronegativität des Sauerstoffatoms in der V—O—Träger-Einheit kann zielgerecht eingestellt werden. Die Basizität des Sauerstoffs nimmt mit rückläufiger Elektronegativität für das Metallkation des Trägers zu. Da die Gasphasenoxidation zu Phthalsäureanhydrid eine komplexe Reaktion ist, die viele Wechselwirkungen, Bindungsbrüche, Sauerstoff- und Elektronentransfers beinhaltet, werden mehrere Zentren an der Umsetzung der Reaktanten beteiligt sein. Durch die Dotierung mit Phosphor, der direkt an die Aktivkomponente koordiniert, folgt sowohl eine strukturelle Änderung der V-Oxidphase als auch eine Modifizierung der Oberflächenazidität. Die Aktivität eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators kann gezielt variiert werden.

Der Einfluß terminaler Vanadyleinheiten konnte nicht mit der o-Xylol- bzw. mit der TA-Oxidation korreliert werden. Des weiteren erniedrigt sich durch die P-Modifikation der Polymerisationsgrad der VO_x-Oberflächenspezies, neue V—O—P-Gruppen werden erzeugt. Phosphor in der Oxidationsstufe +5 ist elektronegativer als Vanadium in der gleichen Oxidationsstufe. Die Elektronendichte am Sauerstoffatom nimmt ab, und die Elektrophilie steigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oxidationsreaktion ist vermutlich die Aktivierung des Eduktmoleküls. Da die Fähigkeit zur Polarisierung der O^{2-}-Ionen mit der charakteristischen Nukleophilie zunimmt, das Additiv die O-Basizität allerdings verringert, wird die Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet.

Von Satsuma *et al.* [222,223] gefundene Ergebnisse belegen, daß durch den Zusatz von Phosphor die Anzahl der V=O-Gruppierungen erhöht wird. Eine hieraus abzuleitende Zunahme der

katalytischen Aktivität konnte aus den Katalyseversuchen indessen nicht festgestellt werden. Die Beteiligung von Vanadylspezies an der Oxidationsreaktion konnte am Beispiel des o-Xylols gesichert werden (vgl. Kap. 9.3). Eine Zunahme der Reaktivität ließ sich jedoch an keinem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment bestätigen (vgl. Kap. 10.3.1 und 10.4.1). Vielmehr führte die Modifikation durch Phosphor zu einer Zunahme der Bindungsstärke für Sauerstoff. Die Abnahme der katalytischen Aktivität konnte mit der zugesetzten P-Menge korreliert werden.

Phosphor als Additiv wechselwirkt sowohl mit TiO_2 als auch mit Vanadiumoxid. Die Bildung von V—O—P-Einheiten konnte beobachtet werden. Die Bindungsstärke für die Sauerstoffatome wurde erhöht. Die Sauerstoffmobilität ist aufgrund der veränderten Redoxeigenschaften herabgesetzt. Dies führte kontinuierlich mit der Menge an P-Beladung und mit der Anzahl an neuformierten Bindungen zu einem Anstieg der charakteristischen Temperaturen T_{max} (TPR). Es folgte eine Wechselbeziehung mit der katalytischen Aktivität. Ab 3 Gew. % P_2O_5 konnte für die Suspensionskatalysatoren 3PVTSusb und 5PVTSusb das mikrokristalline Mischoxid α_I-$VOPO_4$ nachgewiesen werden. Eine Struktur-Reaktivitäts-/Selektivitäts-Korrelation für die o-Xylol-Oxidation ergibt, daß α_I-$VOPO_4$ sowohl zu einer geringeren Reaktivität als auch zu schlechteren PSA-Selektivitäten führt (10.3).

Für die o-Xylol-Oxidation ist die Bildung von α_I-$VOPO_4$ (ab $P/V > 1/2$) deshalb zu vermeiden, da es die Gesamtselektivitäten zu den C_8-Oxidationsprodukten markant beeinflußt. Hohe Phosphorgehalte fördern die Bildung von Depositen auch bei hohen Umsätzen (vgl. Kap. 9.1). Phosphor erhöht die Kontaktzeit der chemisorbierten Intermediate auf der Oberfläche. Durch Kupplungsreaktionen der Adspezies werden die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen ($> C_8$) gefördert. Für kleine P-Beladungen konnte weder eine positive noch eine negative Beeinflussung beobachtet werden (10.3.2). Durch die Zugabe von Phosphor jedoch ließ sich zeigen, daß die Ausbeuten für die unteroxidierten Produkte o-Toluylaldehyd und o-Toluylsäure bis zu Umsätzen von etwa 60 % gesteigert werden konnten.

Die Wirkung von Phosphor ist reaktionsspezifisch, da dieser für o-Toluylaldehyd als Edukt drastischere Effekte verursacht. Die für die o-Xylol-Oxidation getroffenen Aussagen können nicht übernommen werden. Die Anwesenheit von α_I-$VOPO_4$ beeinflußte die Selektivitäten für die Summe aller C_8-Produkte nicht wesentlich. Für die P-dotierten V_2O_5/TiO_2-Proben konnte ein Anstieg der Ausbeuten für o-Toluylsäure und für Phthalid bis zu Umsätzen von etwa 80 %

nachgewiesen werden (10.4.2). Das wichtigste Ergebnis jedoch ist, daß durch die Zugabe von 1 Gew. % P_2O_5 die maximale Ausbeute bzw. die Gesamtselektivität der C_8-Oxidationsprodukte über den gesamten Umsatzbereich bis 100 % erhöht werden kann.

Wie angesprochen ist die konsekutiv-parallele Reaktion zur Bildung von PSA sehr komplex. Die Selektivität zu PSA bzw. zu dessen Voroxidationsprodukten wird von der Art der Wechselwirkung des Reaktanten mit der Katalysatoroberfläche und auch von der Natur und Bindungsenergie der Sauerstoffspezies abhängen. Für die nacheinander ablaufende Umsetzung zu PSA wird die Reaktivität der entsprechenden Intermediate eine wichtige Rolle spielen. Startend von o-Xylol sollte nur die Oxidation am Substituenten erfolgen, wobei der aromatische Ring intakt bleiben sollte. Der erste Reaktionsschritt beinhaltet demnach die einfache Brechung einer C—H-Bindung einer Methylgruppe. o-Xylol ist ein heteroatomfreier Kohlenwasserstoff, der relativ basisch ist. Durch die sukzessive Insertion von Sauerstoff wird Elektronendichte des aromatischen Nukleus abgezogen, und die folgenden Intermediate werden bis PSA zunehmend azider. Demzufolge sind auch die azido-basischen Eigenschaften des Katalysators diesem Umstand anzupassen.

Die Säurestärke von V_2O_5/TiO_2-Katalysatoren kann durch die Dotierung mit Phosphor erhöht werden. Die einfache Wasserstoffabstraktion kann für P-modifizierte Katalysatoren in den Hintergrund gedrückt werden, da azidere Oberflächen stärkere Wechselwirkungen mit dem basischen Ring fördern. Eine verlängerte Verweildauer der adsorbierten Intermediate auf der Oberfläche könnte die Zerstörung des aromatischen Kerns fördern. Auch die Anzahl der aziden Zentren für reines V_2O_5 im Vergleich zu gemischtem V_2O_5/TiO_2 könnte darauf hindeuten, daß stärker azide Katalysatoren die Selektivität der partiellen o-Xylol-Oxidation verringern [336]. Auch Ivanovskaya und Sembaev [337] konnten zeigen, daß die PSA-Selektivität mit der Basizität der V_2O_5/TiO_2-Proben anstieg.

In der ersten Zone des stationären Katalysators werden gewöhnlich Alkalimetalle zugesetzt, um die Überoxidation gerade zu Beginn des Reaktoreintrittes zu vermeiden [52]. Nach obigem Ansatz erfolgt die partielle Umsetzung von o-Xylol an basischen VT-Katalysatoren in geringerem Maße zu CO_x, und die Voroxidationsprodukte wie der o-Toluylaldehyd nehmen an Konzentration in der Reaktantengasmischung zu. Da die Basizität des aromatischen Kerns im Aldehyden jedoch aufgrund des elektronenziehenden Heteroatoms in der Seitenkette modifiziert ist, kann durch azidere Katalysatorschichten je nach Lage im Rohrbündelreaktor die Selektivität zu PSA gesteigert werden, wie in Kapitel 10.4 gezeigt werden konnte.

Die Wechselwirkung zwischen einer sauren Oberfläche und einem durch Insertion von Sauerstoffatomen aziden Eduktmolekül wird abgeschwächt. Mit Phosphor als Additiv könnte die Adsorption von im Vergleich zu o-Xylol azideren Molekülen erschwert werden, da sie nicht mehr so intensiv andocken können. Die Desorption azider Intermediate wird simultan erleichtert. Höhere Selektivitäten resultieren für die Summe aller C_8-Oxidationsverbindungen. Die Katalysatorschicht am Reaktorausgang muß aus diesem Grunde einen azideren Charakter aufweisen.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit synthetisierten Proben bezüglich der Atomzahlenverhältnisse zwischen Phosphor und Vanadium mit den in Patentschriften (vgl. Kap. 10.6) angegebenen Werten ist problematisch, da die Konzentrationen im letzteren Fall einen größeren Bereich abdecken, und exakte Details nicht preisgegeben werden. Es zeigte sich jedoch die Tendenz, daß die Katalysatorschicht am Gaseinlaß bezüglich Phosphor entreichert ist und in Richtung Gasaustritt zunehmend angereichert wird. Für den ersten Fall sind geringe P-Mengen oder auch die komplette Abreicherung beschrieben. Aus den Patentschriften, die in Kapitel 10.6 angegeben sind, resultiert, daß die Elemente der aktiven Masse einen Bereich überstreichen, der optional bis an ein äquimolares V/P-Verhältnis heranreicht. Die in dieser Arbeit synthetisierten VT-Katalysatoren decken mit 0 bis 5 Gew. % P_2O_5 diesen Bereich vollständig ab, insbesondere auch für geringe P-Dotierungen. Für die Probe 5PVTSusb resultiert ein Verhältnis für V/P von 10/9. Solch hohe P-Beladungen sollten jedoch für einen PSA-Katalysator als unrealistisch angesehen werden.

Aus den zusätzlichen Versuchen im Pilotreaktor konnte die Wirkungsweise des Phosphors hinsichtlich der Formierungsphase genauer untersucht werden. Die Ergebnisse können in einem Modell zusammengefaßt werden. Dieses Modell geht von der Beobachtung aus, daß das Additiv Phosphor keine konstant dämpfende Wirkung besitzt, sondern vor allem die Katalysatoraktivität in der Anfangsphase verringert. Die Formierungsphase während der o-Xylol-Oxidation beinhaltet vermutlich zwei wesentliche Schritte[53]. Zum einen nimmt die Dispersion des aktiven Elements auf dem TiO_2-Träger zu (Spreitung), und zum anderen treten Veränderungen in der Struktur (Amorphisierung) und in der Oxidationsstufe der Vanadium-Spezies (partielle Reduktion) auf. Phosphor verlangsamt diesen Formierungsprozeß. Dies könnte möglicherweise durch die bereits beschriebenen starken Wechselwirkungen von Vanadium und Phosphor erklärt werden. Die Angleichung des katalytischen Verhaltens der unterschiedlichen P-Systeme könnte durch den Austrag an Additiv auftreten. Durch die *in situ* Zugabe von flüchtigen Organophosphorverbindungen (z.B. PPh_3) kann jedoch die ursprüng-

liche gedämpfte Aktivität zurückgewonnen werden [8]. Ein signifikanter Einfluß des Additivs Phosphor auf die Langzeitstabilität von PSA-Katalysatoren konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch die Dotierung mit Phosphor kann das Temperaturfenster der stark exothermen Oxidationsreaktion verbreitert werden. Die Aktivität des Katalysators kann zielgerichtet eingestellt und dem Reaktionsverlauf im Reaktor angepaßt werden. Dies kann es zum Beispiel ermöglichen, den PSA-Katalysator mit hoher Beladung, d.h. hoher o-Xylol Konzentration, ohne unvorteilhafte Temperaturspitzen zu „fahren“, was für einen stabilen Betriebszustand und vernünftige PSA-Ausbeuten in industriellen Anlagen unerläßlich ist.

Aus den katalytischen Untersuchungen folgte, daß die PSA-Selektivität der o-Xylol-Oxidation im Vergleich zur Oxidation von o-Toluylaldehyd charakteristisch niedriger ausfällt, und eine Erhöhung erreicht werden könnte, wenn ein System die Umsetzung von o-Xylol zu o-Toluylaldehyd begünstigt und die Bildung von CO_x unterdrückt. Durch Zusatz kleiner Mengen an Phosphor (bis 1 Gew. % P_2O_5) wird die PSA-Selektivität bei vollständigem o-Xylol-Umsatz nicht beeinträchtigt. Die PSA-Selektivität der o-Toluylaldehyd-Oxidation indes kann erhöht werden. Durch die Anpassung der P-Dotierung und der Reaktions-temperaturen entlang des Rohrbündelreaktors könnte die maximale Ausbeute von PSA verbessert werden. Im o-Xylol-reichen Reaktionsgas kann Phosphor in geringen Mengen zugesetzt werden. Im o-Toluylaldehyd-reichen Reaktionsgas sollte jedoch Phosphor zugesetzt und die Reaktionstemperatur im Vergleich zur ersten Zone erniedrigt werden.

10.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der katalytischen Tests war die Erforschung des Effektes von Phosphor als Additiv. Hierzu wurden die Systeme P_2O_5/TiO_2 und $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ in Abhängigkeit von der P-Beladung analysiert.

Das reine Trägeroxid zeigt katalytische Aktivität für Temperaturen > 400 °C. Für die o-Xylol-Oxidation konnte die Ausbeute der C_8-Oxidationsprodukte gesteigert werden, wenn dem TiO_2 5 Gew. % P_2O_5 zugegeben wurde.

Phosphor als Additiv koordiniert direkt an die Titandioxidoberfläche und an das Vanadium-oxid. Der Einfluß von Phosphor im Katalysatorsystem V_2O_5/TiO_2 führte zu einer Änderung der Redoxeigenschaften, der molekularen Struktur der V-Oxidphase und der Azidität.

Die Erhöhung der katalytischen Aktivität und Selektivität im Vergleich zu ungetragenem V_2O_5 basiert auf der synergetischen Wechselwirkung zwischen V_2O_5 und der Anatas-oberfläche. Es bilden sich gut dispergierte VO_x-Spezies auf TiO_2.

Untersucht wurde die Rolle von Phosphor hinsichtlich der Oxidationsreaktionen von o-Xylol und von o-Toluylaldehyd als dessen wichtigstes Intermediat. Die im Labormaßstab gefundenen Ergebnisse können auf die Industrieapplikation übertragen werden. Versuche im Pilotreaktor bestätigten dies.

Die Aktivität kann mit der Redoxeigenschaft korreliert werden. Der Zusatz von Phosphor führte kontinuierlich mit der Beladung zu einer Neubildung von V—O—P-Bindungen. Die Bindungsstärke für Sauerstoff ist im Vergleich zum System V_2O_5/TiO_2 erhöht. Aufgrund der geringeren Sauerstoffmobilität resultierten niedrigere Aktivitäten. Für stark exotherme Oxidationsreaktionen bedeutet dies, daß lokale Heißstellen und damit das „Durchgehen“ der Reaktion und eine Katalysatordesaktivierung vermieden werden können. Die Reaktivität von V_2O_5/TiO_2 kann durch die Promotierung mit Phosphor gezielt eingestellt werden.

Durch Zugabe von Phosphor ergibt sich prinzipiell eine einheitliche Tendenz in Hinsicht auf die Selektivitäten der bzgl. Phthalsäureanhydrid unteroxidierten Produkte (o-Toluylaldehyd, -säure und Phthalid). Die Selektivitäten dieser C_8-Verbindungen können gesteigert werden.

Für die o-Xylol-Oxidation haben niedrige P-Gehalte (0,5 und 1 Gew. % P_2O_5) jedoch keinen nachweisbaren Effekt auf die PSA-Selektivität. Die maximalen Ausbeuten zum Zielprodukt können nicht gesteuert werden. Bei hohen P-Gehalten (3 und 5 Gew. % P_2O_5) konnte mit α_I-$VOPO_4$ eine weniger aktive Komponente nachgewiesen werden. Neben der strukturellen Änderung wurde eine Erhöhung der Säurestärke beobachtet, wodurch ein neuer Reaktionsweg favorisiert wird. Die Bildung von organischen Ablagerungen prägraphitischer Struktur wurde auch bei hohen o-Xylol-Umsätzen gefördert. Das Eduktmolekül ist basisch und wechselwirkt somit intensiv mit einer aziden Katalysatoroberfläche. Durch die Erhöhung der Verweilzeiten der aktivierten Intermediate werden die Deposite gebildet. Im zeitlichen Mittel stellt sich ein stationärer Zustand zwischen ihrer Bildung und ihrer oxidativen Folgereaktion zu CO_x ein. Größere CO_x-Mengen führen zu Einbußen der maximalen PSA-Ausbeute.

Im Vergleich zu o-Xylol zeigt der o-Toluylaldehyd eine geringere Tendenz zur Depositbildung. Es entsteht weniger CO_x. Im Vergleich zu o-Xylol als Reaktant werden damit deutlich höhere Ausbeuten für die C_8-Oxidationsprodukte erreicht. Durch gezielten Zusatz von Phosphor kann die Selektivität eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators gesteigert werden. Hohe

Phosphormengen (5 Gew. % P_2O_5) führten bei vollständigem Umsatz zu einer Abnahme der Selektivität. Mit kleineren P-Mengen (1 Gew. % P_2O_5) zeigt sich der gegenläufige Effekt. Phosphor in geringen Konzentrationen kann die maximale PSA-Ausbeute eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators während der o-Toluylaldehyd-Oxidation erhöhen.

Der Schlüssel zu selektiveren Katalysatoren liegt in der Unterdrückung der destruktiven Oxidation von o-Xylol zu CO_x. Durch Anpassung der azido-basischen Eigenschaften (Erhöhung der Basizität des Katalysators) im o-Xylol-reichen Reaktantenstrom erfolgt die selektivere Umsetzung zu o-Toluylaldehyd. Im o-Toluylaldehyd-reichen Gasstrom muß Phosphor zugesetzt werden, um höhere Produktselektivitäten zu erreichen. Die Zugabe von Additiven in den verschiedenen Katalysatorschichten entlang der Reaktorachse muß demzufolge je nach Zusammensetzung der Reaktanten erfolgen. Am Reaktoreintritt sollte die P-Konzentration gering sein. Für $P_2O_5 < 1$ Gew. % erfolgt keine Reduktion der maximalen Ausbeuten für PSA, jedoch eine Abnahme der Reaktivität und die Verhinderung der Katalysatordesaktivierung. Zum Reaktorausgang hin sollte die P-Konzentration zunehmen, um die Gesamtselektivität für PSA zu steigern. Die Adsorption von azidem PSA wird durch die Dotierung mit Phosphor erschwert und eine Überoxidation vermieden. Die intrinsische Reaktivität von aziden Reaktanten kann durch die Säurestärke der Katalysatoroberfläche eingestellt werden.

11 Gesamtzusammenfassung und Schlußfolgerung

Die Produktion von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol ist eine industriell etablierte Reaktion. Diese heterogen katalysierte Oxidation stellt die weltweit mengenmäßig bedeutendste Anwendung für die Gruppe der Alkylaromaten dar.

Das Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Effekte von Phosphor als Additiv auf das reine Trägeroxid und auf das Katalysatorsystem V_2O_5/TiO_2.

Zu Beginn wurde ein kontaminationsarmes Trägeroxid in der Anatasmodifikation hergestellt.

Für die TiO_2-getragenen Vanadiumoxide wurden unabhängig von der Art der Syntheseroute die thermodynamisch stabilsten Strukturen erhalten. Außer kristallinem Vanadiumpentoxid können eine isolierte tetraedrisch koordinierte Monooxospezies ($O=VO_3$) und polymere Vanadate detektiert werden. Durch thermische Spreitung erfolgte eine Zunahme der Dispersion auf der TiO_2-Oberfläche. Die Lewis-aziden Titanzentren wurden partiell durch getragenes VO_x abgedeckt. Für die oxidierte Probe konnten nur Vanadium-Kationen in der Oxidationsstufe +5 nachgewiesen werden. Durch Behandlung mit Wasserstoff erfolgte die Reduktion zu V^{4+} und V^{3+}. Im Vergleich zu ungetragenem V_2O_5 konnte im binären System V_2O_5/TiO_2 eine synergetische Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten beobachtet werden. Die TPR-Methode bewies die leichtere Reduzierbarkeit von getragenem Vanadiumoxid.

Durch den Zusatz von Phosphor konnten intensive Wechselwirkungen sowohl mit dem Trägeroxid als auch mit getragenem Vanadiumoxid beobachtet werden.

Mit TiO_2 allein erfolgte die Bildung von stabilen Oberflächen-Phosphatspezies. Hierbei wurden neue Brønsted-azide POH-Zentren gebildet. Die Lewis-aziden Titanzentren wurden partiell blockiert und ihre Azidität verstärkt. Je nach Beladung mit Phosphat führte die Kalzinierung zu einer Kondensation von benachbarten Phosphateinheiten. Durch Zusatz von Phosphor konnte eine Stabilisierung der Anatasmodifikation erreicht werden.

Für das ternäre System $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ wurde der Einfluß der P-Modifikation in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. der Dotierungssequenz untersucht. Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren wurde durch die Dotierung mit VO_x und/oder PO_y nicht

beeinflußt. Obwohl die Beladungen größer als eine berechnete Monolagenbelegung waren, verblieb unbedecktes TiO_2. Phosphor erhöhte die Azidität der Lewiszentren. Aus physikochemischen Charakterisierungen konnte ein gut dispergiertes Katalysatorsystem gefolgert werden. Die Bildung neuer V—O—P-Bindungen wurde beobachtet. Abhängig von den Syntheseparametern konnte $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O$ oder durch dessen Dehydratisierung α_I-$VOPO_4$ reversibel gebildet werden. Eine Bedingung für die Bildung der mikrokristallinen VPO-Mischoxide war die Anwesenheit von V_2O_5 und ein molares P/V-Verhältnis > 1/2. Andere Parameter führten zur Bildung von amorphem VPO.

Die Vanadiumzentren sind die katalytisch aktiven Zentren bzgl. der Oxidationsreaktion. Die Aktivierung von o-Xylol führt zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Die Bildung einer chemisorbierten o-Methylbenzylspezies findet bereits bei Raumtemperatur statt.

Die Aktivität der Oxidationsreaktionen von o-Xylol und o-Toluylaldehyd kann mit der Bindungsstärke für Sauerstoff korreliert werden. Diese wird durch die sukzessive Bildung von V—O—P-Bindungen erhöht. Aus der TPR-Methode konnte die Zunahme der charakteristischen Temperaturen gefunden werden. Analog folgte eine kontinuierliche Abnahme der Aktivität der katalysierten Oxidationen in Abhängigkeit von der P-Beladung. Für industriell eingesetzte Katalysatorsysteme bedeutet dies die Möglichkeit einer zielgerichteten Anpassung an die gegebenen Bedingungen. Da die o-Xylol-Oxidation eine stark exotherme Reaktion ist, können durch Abschwächung der Reaktivität lokale Überhitzungsstellen und damit die Katalysatordesaktivierung vermieden werden.

An dieser Stelle soll erneut auf das Reaktionsschema für die o-Xylol-Oxidation eingegangen werden. In Abbildung 11–1 ist ein im Vergleich zu Abbildung 10–1 vereinfachtes Schema abgebildet, welches die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse der Phoshordotierung hinsichtlich der Produktausbeuten anschaulich erläutern soll. Ausgehend von o-Xylol mußte ein System gefunden werden, für das gilt: Reaktionsgeschwindigkeit der konsekutiven Umsetzung von o-Xylol nach Phthalsäureanhydrid > Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption der C_8-Moleküle > Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation zu CO_x.

Die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid erfolgt durch Insertion von O-Atomen in das Eduktmolekül. Aus dem basischen o-Xylol resultiert das azide PSA. Je nach Säurestärke der Katalysatoroberfläche können die Produktselektivitäten gesteuert werden.

Mit o-Xylol als Edukt führt die Adsorption an VT-Katalysatoren mit niedrigen P-Mengen weder zu einem positiven noch zu einem negativen Effekt. Durch große P-Mengen wird die

Lebensdauer der adsorbierten Intermediate im Vergleich zu V_2O_5/TiO_2 verlängert. Es folgt die Zunahme der oxidativen Kupplungsreaktion und die quantitativ stärkere Bildung von organischen Ablagerungen mit prägraphitischer Struktur. Diese Deposite werden oxidativ zu CO_x abgebaut. Phosphor ist demnach für die o-Xylol-Oxidation kein Promotor.

Einfluß von Phosphor

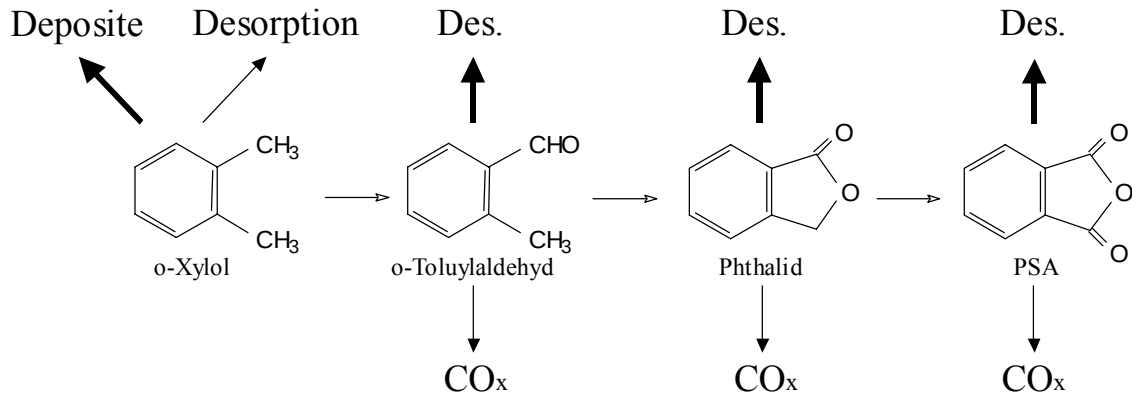


Abbildung 11–1: Einfluß von Phosphor auf die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und o-Toluylaldehyd, Des.: Desorption, CO_x: (CO und CO_2)

o-Xylol ist im wesentlichen die Quelle für die Depositbildung. Mit o-Toluylaldehyd als Edukt resultieren andere Produktverteilungen. Durch azide Katalysatoren wird die Adsorption von o-Toluylaldehyd, Phthalid und PSA gehemmt bzw. deren Desorption gefördert. Dies führt zu einer Unterdrückung der CO_x-Bildung (Abbildung 11–1). Bei vollständigem Umsatz kann durch geringe Phosphormengen die maximale Ausbeute an PSA gesteigert werden. Phosphor ist demzufolge für die o-Toluylaldehyd-Oxidation ein Promotor, da er die katalytische Wirksamkeit eines V_2O_5/TiO_2-Katalysators erhöhen kann.

Versuche im Pilotreaktor konnten die aus dem Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse bestätigen. Des weiteren konnte durch Zusatz von Phosphor zum einen eine längere Formierungsphase für die katalytisch aktive Spezies beobachtet und zum anderen eine quantitative Abnahme durch Austrag aus dem VT-Katalysatorsystem nachgewiesen werden. Effekte auf die Langzeitstabilität wurden nicht gefunden.

Das Ziel der in dieser Arbeit gezeigten Versuche war, die Frage nach der Rolle von Phosphor als Additiv bei der o-Xylol-Oxidation zu beantworten. Im industriellen Betrieb werden im Rohrreaktor mindestens zwei Katalysatorschichten eingesetzt. Am Reaktoreintritt besteht der Gasstrom zu 100 % aus o-Xylol. Durch Zugabe geringer Phosphormengen (V/P > 5) wird die

PSA-Selektivität nicht beeinflußt, die Aktivität jedoch erniedrigt. Die Rolle von Phosphor besteht in der Dämpfung der stark exothermen Reaktion und der Ermöglichung einer kontrollierten Reaktionsführung bei hohen o-Xylol-Beladungen. Im weiteren Verlauf entlang der Reaktorachse erfolgt die Umsetzung zu den Folgeprodukten. Der o-Toluylaldehyd ist das wichtigste Intermediat. Durch Zusatz von Phosphor (V/P = 5) kann die Selektivität zu PSA im o-Toluylaldehyd-reichen Reaktantenstrom gesteigert werden. Die Anpassung der Katalysator-schichten im axialen Konzentrationsprofil der Reaktantengasmischung führt je nach Wahl der Phosphormenge zu einer Steigerung der PSA-Selektivitäten. Durch die Promotierung mit Phosphor kann die maximale Ausbeute des Zielproduktes Phthalsäureanhydrid zielgerichtet erhöht werden.

12 Literaturverzeichnis

[1] Patent, DE 3147445 C2.

[2] Patent, DE 19823275 A1.

[3] Patent, DE 19717344 A1.

[4] Patent, DE 3045624 C2.

[5] Patent, DE 19707943 A1.

[6] Patent, DE 198390001 A1.

[7] Patent, EP 0021325 B1

[8] Patent, DE 3108101 A1.

[9] C.R. Dias, M.F. Portela und G.C. Bond, Catal. Rev. - Sci. Eng., 39(3) (1997) 169.

[10] M.S. Wainwright und N.R. Foster, Catal. Rev. - Sci. Eng., 19(2) (1979) 211.

[11] B. Grzybowska-Swierkosz, Appl. Catal. A, 157 (1997) 263.

[12] V. Nikolov, D. Klissurski und A. Anastasov, Catal. Rev. - Sci. Eng., 33(3&4) (1991) 319.

[13] H. Suter, in „Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung“, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1972).

[14] B. Delmon, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 43.

[15] I.D. Manikowska und J. Obloj, in „Vanadia Catalysts for Processes of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons“, Hrsg. B. Grzybowska-Swierkosz und J. Haber, Polish Scientific Publishers Warschau, Krakau, (1984) 65.

[16] J.C. Vedrine, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 61.

[17] J.M. Thomas, W.J. Thomas, in „Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis“, VCH Weinheim, (1997) 258.

[18] A.L. McClellan und H.F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci., 23 (1967) 577.

[19] K.S.W. Sing und J Rouquerol, in „Handbook of Heterogeneous Catalysts“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. 2 (1997) 427.

[20] S.J. Gregg und K.S.W. Sing, in „Adsorption, Surface Area and Porosity“, Academic Press, 2. Aufl. (1982).

[21] T.E. Whyte, Catal. Rev.-Sci. Eng. 8 (1973) 117.

[22] R.J. Farrauto und C.H. Bartholomew, in „Fundamentals of Industrial Catalytic Processes“, 1. Aufl., Chapman & Hall, (1997) 138.

[23] K. Heide, in „Dynamische Thermische Analysenmethoden“, 1. Aufl., VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1979).

[24] Software-Handbuch der Firma Netzsch, Ausgabe II.

[25] A. Smekal, Naturwissenschaften, 43 (1923) 873.

[26] C.V. Raman und K.S. Krishnan, Nature, 121 (1928) 501.

[27] D. Spielbauer, Dissertation, LMU München (1996).

[28] P. Knoll, R. Singer und W. Kiefer, Appl. Spectroscopy, 44 (1990) 776.

[29] S. Kuba, Dissertation, LMU München (2001).

[30] R.A. Schoonheydt, in „Characterization of Heterogeneous Catalysts“, Hrsg. F. Delannay, Dekker, New York (1984) 125.

[31] K. Klier, Catal. Rev., 1 (1968) 207.

[32] D. Spielbauer, La15ToPC, Programm zur Übertragung von Meßdaten, München (1991).

[33] D. Spielbauer, Diplomarbeit, LMU München (1991).

[34] G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag Göttingen, Bd. 2 (1962).

[35] T. Beutel, Dissertation, LMU München (1994).

[36] N. Schlensog, Dissertation, LMU München (1999).

[37] M. Sigl, Dissertation, LMU München (1999).

[38] P. Grotz, Dissertation, LMU München (2001).

[39] J.L. Falconer und J.A. Schwartz, Catal. Rev. - Sci. Eng., 25 (1983) 141.

[40] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones und B.D. McNicol, Catal. Rev. - Sci. Eng., 24 (1982) 233.

[41] D.A.M. Monti und A. Baiker, J. Catal., 83 (1983) 323.

[42] N. Verbruggen, Dissertation, LMU München (1993).

[43] P. Malet und A. Caballero, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 (1988) 2369.

[44] J. Spengler, Dissertation, LMU München (1998).

[45] J.A. Moulijn, A. Tarfaoui und F. Kapteijn, Catal. Tod., 12 (1991) 1.

[46] F. Kapteijn und J.A. Moulijn, in „Handbook of Heterogeneous Catalysts“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. 3 (1997) 1359.

[47] K.C. Pratt, in „Catalysis, Science and Technology“, Hrsg. J.R. Anderson und M. Boudart, Springer Verlag, 8 (1987) 174.
[48] G. Schomburg, Gaschromatographie, VCH Weinheim, (1987).
[49] G. Schwedt, Taschenatlas der Analytik, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1992).
[50] W.A. Dietz, J. Gas Chromatog., 2 (1967) 68.
[51] H. Yieru, O. Qingyu und Y. Weile, Anal. Chem., 62 (1990) 2063.
[52] D. Kruszkowa und J.M. Berak, in „Vanadia Catalysts for Processes of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons“, Hrsg. B. Grzybowska-Swierkosz und J. Haber, Polish Scientific Publishers Warschau, Krakau, (1984) 97.
[53] F. Trifiro, Catal. Today, 41 (1998) 21.
[54] H. Knözinger und E. Taglauer, Catal., 10 (1993) 1.
[55] H. Knözinger und E. Taglauer, in „Handbook of Heterogeneous Catalysts“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. 1 (1997) 216.
[56] S.H. Overbury, P.A. Bertrand und G.A. Somorjai, Chem. Rev., 75 (1975) 547.
[57] J. Haber, T. Machej und T. Czeppe, Surface Sci., 151 (1985) 301.
[58] M. Gasior, J. Haber und T. Machej, Appl. Catal., 33 (1987) 1.
[59] J. Leyrer, R. Margraf, E. Taglauer und H. Knözinger, Surface Sci., 201 (1988) 603.
[60] D. Hönicke und J. Xu, J. Phys. Chem., 92 (1988) 4699.
[61] O. Glemser und A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 325 (1963) 220.
[62] N.L. Yannopoulos, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3293.
[63] U. Schubert, Dissertation, LMU München (1998).
[64] F. Anderle, Diplomarbeit, LMU München (1998).
[65] A.S. Russell und J.J. Stokes, Ind. Eng. Chem., 38 (1946) 1071.
[66] G.C. Bond und S.F. Tahir, Appl. Catal., 71 (1991) 1.
[67] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer und P.J. Gellings, J. Phys. Chem., 84 (1980) 305.
[68] A.J. van Hengstum, J.G. van Ommen, H. Bosch und P.J. Gellings, Appl. Catal., 5 (1983) 207.
[69] G.C. Bond und K. Brückman, Faraday Disc. Chem. Soc., 72 (1981) 235.
[70] G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz, P.J. Gellings, H. Bosch, J.G. van Ommen und B.J. Kip, Appl. Catal., 22 (1986) 361.
[71] A.J. van Hengstum, J. Pranger, J.G. van Ommen und P.J. Gellings, Appl. Catal., 11 (1984) 317.

[72] G. Deo und I.E. Wachs, J. Catal., 146 (1994) 323.

[73] J.P. Nogier, N. Jammul und M. Delamar, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 56(4) (1991) 279.

[74] P.H. Emmett und S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937) 1553.

[75] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars und P.J. Gellings, Z. Anorg. Allg. Chem., 449 (1979) 25.

[76] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, P.F. Rossi, A. La Ginestra und P. Patrono, Langmuir, 5 (4) (1989) 911.

[77] H.R. Tietze, Austral. J. Chem., 34 (1981) 2035.

[78] P. Ciambelli, P. Galli, L. Lisi, M.A. Massucci, P. Patrono, R. Pirone, G. Ruoppolo und G. Russo, Appl. Catal. A, 203(1) (2000) 133.

[79] G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger, Appl. Catal., 39 (1988) 267.

[80] U.A. Schubert, J. Spengler, R.K. Grasselli, B. Pilep, B. Behrens und H. Knözinger, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 817.

[81] V.A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, L.V. Bogutskaya und I.V. Bacherikova, Stud. Surf. Sci. Catal. (11th International Congress on Catalysis), 101 (1996) 1039.

[82] V.A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, A.I. Kharlamov, A. Marino, L. Depero und I.V. Bacherikova, Stud. Surf. Sci. Catal. (12th International Congress on Catalysis), 130 (2000) 1805.

[83] R.J. Farrauto und C.H. Bartholomew, in „Fundamentals of Industrial Catalytic Processes“, 1. Aufl., Chapman & Hall, (1997) 64.

[84] J. Haber, A. Kozlowska und R. Kozlowska, J. Catal., 102 (1986) 52.

[85] J. Cornejo, J. Steinle und H.P. Boehm, Z. Naturforsch., 33B(11) (1978) 1238.

[86] J. Cornejo und H.P. Boehm, An. Edafol. Agrobiol., 35(5-6) (1976) 605.

[87] M. Herrmann und H.P. Boehm, Z. Anorg. Allg. Chem., 368(1-2) (1969) 73.

[88] G. Deo und I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 95 (1991) 5889.

[89] C. Janiak, T.M. Klapötke und H.-J. Meyer, Moderne Anorganische Chemie, Hrsg. E. Riedel, de Gruyter Verlag Berlin – New York, (1999) 441.

[90] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag Berlin – New York, 101. Aufl., (1995) 1404.

[91] S. Cheng und J.-C. Lee, J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), 35(3) (1988) 191.

[92] J. Soria, J.C. Conesa, M. Lopez Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J.F. Garcia de la Banda und H. Heinemann, J. Catal., 120 (1989) 457.

[93] W. Su, W. Xianzhi und K. Wei, Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi, 20(5) (2000) 655.
[94] B.A. Morrow, Stud. Surf. Sci. Catal., 57A (1990) 196.
[95] M.G. Reichmann und A.T. Bell, Langmuir, 3 (1987) 111.
[96] R.A. Rajadhyaksha, G. Hausinger, H. Zeilinger, A. Ramstetter, H. Schmelz und H. Knözinger, Appl. Catal., 51 (1989) 67.
[97] U. Balachandran und N.G. Eror, J. Solid State Chem., 42 (1982) 276.
[98] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V. Sanchez Escribano und P. Piaggio, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90(20) (1994) 3181.
[99] E. Duprey, P. Beaunier, M.-A. Springuel-Huet, F. Bozon-Verduraz, J. Fraissard, J.-M. Manoli und J.-M. Bregault, J. Catal., 165 (1997) 22.
[100] K.I. Hadjiivanov und D.G. Klissurski, Chem. Soc. Rev., 25 (1996) 61.
[101] C. Morterra, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84(5) (1988) 1617.
[102] C. Morterra, G. Ghiotto, E. Garrone und E. Fisicaro, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 76(10) (1980) 2102.
[103] V. Bolis, B. Fubini, E. Garrone und C. Morterra, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85(6) (1989) 1383.
[104] K.I. Hadjiivanov und A.A. Davydov, Kinet. Katal., 29(2) (1988) 460.
[105] H.P. Boehm, Adv. Catal., 16 (1966) 179.
[106] M.I. Zaki und H. Knözinger, Mat. Chem. Phys., 17(1-2) (1987) 201.
[107] F. Lange, Dissertation, LMU München (1994).
[108] M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur und J.-C. Lavalley, J. Mol. Catal., 72 (1992) 127.
[109] O. Saur, M. Bensitel, A.B. Mohammed-Saad, J.-C. Lavalley, C.P. Tripp und B.A. Morrow, J. Catal., 99(1) (1986) 104.
[110] T. Jin, T. Yamaguchi und K. Tanabe, J. Phys. Chem., 90(20) (1986) 4794.
[111] M. Waqif, O. Saur, J.-C. Lavalley, Y. Wang und B.A. Morrow, Appl. Catal., 71(2) (1991) 319.
[112] K.I. Hadjiivanov, J. Lamotte und J.-C. Lavalley, Langmuir, 13 (1997) 3374.
[113] G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.-C. Lavalley und V. Lorenzelli, Appl. Catal., 14(1-3) (1985) 245.
[114] H.P. Boehm und H. Knözinger, in „Catalysis, Science and Technology“, Hrsg. J.R. Anderson und M. Boudart, Bd. 4, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1983) 39.
[115] F. Lange, K.I. Hadjiivanov, H. Schmelz und H. Knözinger, Catal. Lett., 16 (1992) 97.

[116] G. Hausinger, Dissertation, LMU München (1989).

[117] C. Morterra, G. Cerrato, M. Visca und D.M. Lenti, Mater. Chem. Phys., 28(2) (1991) 151.

[118] A. Clearfield und D.S. Thakur, Appl. Catal., 26 (1986) 1.

[119] K. Segawa, Y. Kurusu, Y Nakajima und M. Kinoshita, J. Catal., 94 (1985) 491.

[120] A. La Ginestra, P. Patrono, M.L. Bernadelli, P. Galli, C. Ferragina und M.A. Massucci, J. Catal., 103(2) (1987) 346.

[121] E.C. Alyea, L.J. Lakshmi und Z. Ju, Langmuir, 13 (1997) 5621.

[122] J. Soria, J.E. Iglesias und J Sanz, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89(14) (1993) 2515.

[123] V.P. Titov, S.V. Yakubovskaya, N.A. Akulich und R. Melnikova, Zh. Neorg. Khim., 32(12) (1987) 2948.

[124] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski und A.A. Davydov, J. Catal., 116 (1989) 498.

[125] R.C.T. Slade, J.A. Knowles, D.J. Jones und J. Roziere, Solid State Ionics, 96 (1997) 9.

[126] S. del Val, M. Lopez Granados, J.L.G. Fierro, J. Santamaria-Gonzalez und A. Jimenez-Lopez, J. Catal., 188 (1999) 203.

[127] C.E. Bamberger und G.M. Begun, J. Less-Common Met., 134(2) (1987) 201.

[128] Y. Inomata, T. Inomata und T. Moriwaki, Spectrochim. Acta, Part A, 36 A(9) (1980) 839.

[129] V.P. Titov und S.V. Yakubovskaya, Khim. Khim. Tekhnol., 32(3) (1989) 16.

[130] L.M. Nunes und C. Airoldi, Chem. Mater., 11 (1999) 2069.

[131] E. Kobayashi und S. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983) 1632.

[132] Y. Bereznitski, M. Jaroniec, A.I. Bortun, D.M. Poojary und A. Clearfield, J. Colloid Interface Sci., 191(2) (1997) 442.

[133] A.M. Krogh Andersen und P. Norby, Inorg. Chem., 37 (1998) 4313.

[134] J. Santamaria-Gonzalez, M. Martinez-Lara, M.A. Banares, M.V. Martinez-Huerta, E. Rodriguez-Castellon, J.L.G. Fierro und A. Jimenez-Lopez, J. Catal., 181 (1999) 280.

[135] V.V. Starkov und L.S. Kocheva, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 56(6) (1983) 1217.

[136] J. Criado und C.J. Real, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79 (1983) 2765.

[137] I.V. Koptev, D.G. Kleshchev, I.P. Dobrovolskii, R.M. Sadykov und Y.G. Raspopov, Neorg. Mater., 26(4) (1990) 793.

[138] K. Gishti, A. Iannibello, S. Marengo, G. Morelli und P.Titarelli, Appl. Catal.,12(3) (1984) 381.

[139] A. Stanislaus, M. Absi-Halabi und K. Al-Dolama, Appl. Catal., 39(1-2) (1988) 239.

[140] M.I. Tejedor-Tejedor und M. Anderson, Langmuir, 6 (1990) 602.

[141] P.A. Connor und A.J. McQuillan, Langmuir, 15 (1999) 2916.

[142] G.R. Levi und G. Peyronel, Z. Kristallogr., 92 (1935) 190.

[143] E.D. Dzyuba, V.V. Pechkovskii und G. Salonets, Zh. Prikl. Spektrosk., 21(1) (1974) 127.

[144] H. Kamata, K. Takahashi und C.U.I. Odenbrand, Ishikawajima-Harima Giho, 39(3) (1999) 155.

[145] J. Zhu, B. Rebenstorf und S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85(11) (1989) 3645.

[146] D. Spielbauer, G.A.H. Mekheimer, T. Riemer, M.I. Zaki und H. Knözinger, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 4681.

[147] S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82(5) (1986) 1537.

[148] G. Deo, I.E. Wachs und J. Haber, Crit. Rev. Surf. Chem., 4(3&4) (1994) 141.

[149] J. Villadsen und H. Livbjerg, Catal. Rev. - Sci. Eng., 17(2) (1978) 203.

[150] F. Roozeboom, A.J. van Dillen, J.W. Geus und P.J. Gellings, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20(2) (1981) 304.

[151] G. Centi, Appl. Catal. A, 147 (1996) 267.

[152] H. Bosch und F. Janssen, Catal. Today, 2 (1988) 369.

[153] V.I. Parvulescu, P. Grange und B. Delmon, Catal. Today, 46 (1998) 233.

[154] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan und C.C. Chersich, Appl. Catal., 15(2) (1985) 339.

[155] J.C. Vedrine, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 61.

[156] A. Vejux und P. Courtine, J. Solid State Chem., 23 (1978) 93.

[157] K.V.R. Chary, G. Kishan, K.S. Lakshmi und K. Ramesh, Langmuir, 16 (2000) 7192.

[158] G.C. Bond, Appl. Catal. A,157 (1997) 91.

[159] G.C. Bond, S. Flamerz und R. Shukri, Faraday Discuss. Chem. Soc., 87 (1989) 65.

[160] I.R. Beattie und T.R. Gilson, J. Chem. Soc. A, (16) (1969) 2322.

[161] G.C. Bond, A.J. Sarkany und G.D. Parfitt, J. Catal., 57 (1979) 476.

[162] I.E. Wachs, S.S. Chan und R.Y. Saleh, J. Catal., 91 (1985) 366.

[163] Y. Cai, C.-B. Wang und I.E. Wachs, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 255.

[164] I.E. Wachs und B.M. Weckhuysen, Appl. Catal. A, 157 (1997) 67.

[165] G.T. Went, S.T. Oyama und A.T. Bell, J. Phys. Chem., 94 (1990) 4240.

[166] M.A. Vuurmann, I.E. Wachs und A.M. Hirt, J. Phys. Chem., 95 (1991) 9928.

[167] M.E. Escobar und E.J. Baran, Monatsh. Chem., 112 (1981) 43.

[168] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer und P.J. Gellings, J. Phys. Chem., 84 (1980) 2783.

[169] J. Haber, T. Machej, E.M. Serwicka und I.E. Wachs, Catal. Lett., 32(1,2) (1995) 101.

[170] T. Machej, J. Haber, A.M. Turck und I.E. Wachs, Appl. Catal., 70 (1991) 115.

[171] C. Christiani, P. Forzatti und G. Busca, J. Catal., 116 (1989) 586.

[172] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey, J.L.G. Fierro und A.L. Agudo, J. Catal., 95 (1985) 520.

[173] W.P. Griffith und P.J.B. Lesniak, J. Chem. Soc. A, (7) (1969) 1066.

[174] H. Eckert und I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 93 (1989) 6796.

[175] F.A. Müller und W.K. Baer, J. Chem. Phys., 26 (1957) 329.

[176] H. Selig und H.H. Lassen, J. Chem. Phys., 44 (1966) 1404.

[177] T.J. Dines, C.H. Rochester und A.M. Ward, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(4) (1991) 653.

[178] J.-M. Jehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen und I.E. Wachs, J. Mol. Cat. A, 100 (1996) 41.

[179] G.T. Went, L.J. Leu und A.T. Bell, J. Catal., 134 (1992) 479.

[180] U. Scharf, M. Schraml-Marth, A. Wokaun und A. Baiker, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87 (13) (1991) 3299.

[181] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell und E. Iglesia, J. Catal., 181 (1999) 205.

[182] B. Olthof, A. Khodakov, A.T. Bell und E. Iglesia, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 1516.

[183] S.T. Choo, Y.G. Lee, I.-S. Nam, S.-W. Ham und J.-B. Lee, Appl. Catal. A, 200(1-2) (2000) 177.

[184] T. Machej, J. Haber, A.M. Turek und I.E. Wachs, Appl. Catal., 70 (1991) 115.

[185] W. Hanke, R. Bienert und H.G. Jerschkewitz, Z. Anorg. Allg. Chem., 414(2) (1975) 109.

[186] A. Fernandez, J. Leyrer, A. Gonzalez-Elipe, G. Munuera und H. Knözinger, J. Catal., 112 (1988) 489.

[187] Z. Sobalik, O.B. Lapina, O.N. Novgorodova und V.M. Mastikhin, Appl. Catal., 63 (1990) 191.

[188] U. Scharf, M. Schraml-Marth, A. Wokaun und A. Baiker, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(19) (1991) 3299.

[189] E. Bosch, Dissertation, LMU München (1998).
[190] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti und F. Trifiro, Langmuir, 2 (1986) 568.
[191] G. Centi, E. Giamello, D. Pinelli und F. Trifiro, J. Catal., 130 (1991) 220.
[192] B. Rebenstorf, M. Berglund, R. Lykvist und R. Larsson, Z. Phys. Chem., 126 (1981) 595.
[193] B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson und S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 (1988) 1897.
[194] B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson und S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84(10) (1988) 3363.
[195] G. Busca, G. Ramis und V. Lorenzelli, J. Mol. Catal., 50 (1989) 231.
[196] Z. Sobalik, R. Kozlowski und J. Haber, J. Catal., 127 (1991) 665.
[197] P. Concepcion, B.M. Reddy und H. Knözinger, Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 3031.
[198] G. Busca, Langmuir, 2 (1986) 577.
[199] G. Busca L. Marchetti, G. Centi und F. Trifiro, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81 (1985) 1003.
[200] M.M. Kantcheva, K.I. Hadjiivanov und D.G. Klissurski, J. Catal., 134 (1992) 299.
[201] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente, Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1981) 99.
[202] Ch. Elschenbroich und A. Salzer, Organometallchemie, Teubner Studienbücher Stuttgart, (1988) 273.
[203] K.I. Hadjiivanov, Catal. Rev. – Sci. Eng., 42(1&2) (2000) 71.
[204] G. Busca und V. Lorenzelli, J. Catal., 72 (1981) 303.
[205] K. Hadjiivanov, P. Concepcion und H. Knözinger, Top. Catal., 11/12 (2000) 123.
[206] T.J. Dines, C.H. Rochester und A.M. Ward, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(10) (1991) 1617.
[207] A. Davydov, Russ. Chem. Bull., 43 (1994) 214.
[208] H. Miyata, S. Konishi, T. Ohno und F. Hatayama, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91(10) (1995) 1557.
[209] S.F. Gerasimov und V.N. Filimonov, React. Kinet. Catal. Lett., 25(3-4) (1984) 273.
[210] M.A. Centeno, I. Carrizosa und J.A. Odriozola, Appl. Catal. B, 29 (2001) 307.
[211] G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli und P. Forzatti, Appl. Catal., 64 (1990) 243.
[212] K. Hadjiivanov und H. Knözinger, Phys. Chem. Chem. Phys., 2(12) (2000) 2803.

[213] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag Berlin – New York, 101. Aufl., (1995) 582.
[214] J. Laane und J.R. Ohlsen, Prog. Inorg. Chem., 27 (1980) 465.
[215] H. Bosch, B.J. Kip, J.G. van Ommen und P.J. Gellings, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80 (1984) 2479.
[216] K. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier und A. Wokaun, J. Catal., 101 (1986) 1.
[217] I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. de Boer und M.D. Amiridis, J. Catal., 161 (1996) 211.
[218] C.R. Dias, M.F. Portela und G.C. Bond, J. Catal., 157 (1995) 344.
[219] K.V.R. Chary, G. Kishan, T. Bhaskar und C. Sivaraj, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 6792.
[220] G. Deo und I.E. Wachs, J. Catal., 146(2) (1994) 335.
[221] M. Ai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50(2) (1977) 355.
[222] A. Satsuma, A. Hattori, A. Furuta, A. Miyamoto, T. Hattori und Y. Murakami, J. Phys. Chem., 92(8) (1988) 2275.
[223] A. Satsuma, A. Furuta, T. Hattori und Y. Murakami, J. Phys. Chem., 95(8) (1991) 3248.
[224] J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy und A.G. Valdenebro, Appl. Catal., 63(2) (1990) 403.
[225] J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy, A. Bahamonde, J.A. Odriozola, J.F. Garcia de la Banda und H. Heinemann, Appl. Catal., 55(1) (1989) 151.
[226] M. Nakamura, K. Kawai und Y. Fujiwara, J. Catal., 34(3) (1974) 345.
[227] R. Fricke, H.-G. Jerschkewitz, G. Lischke und G. Öhlmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 448 (1979) 23.
[228] F. Benabdelouahab, J.C. Volta und R. Olier, J. Catal., 148 (1994) 334.
[229] F. Benabdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvbre und J.C. Volta, J. Catal., 134(1) (1992) 151.
[230] M. Tachez, F. Theobald und E. Bordes, J. Solid State Chem., 40(3) (1981) 280.
[231] B. Jordan und C. Calvo, Can. J. Chem., 51 (1973) 2621.
[232] R. Gopal und C. Calvo, J. Solid State Chem., 5(3) (1972) 432.
[233] E. Bordes, J.W. Johnson, A. Raminosona und P. Courtine, Mater. Sci. Monogr., 28B (1985) 887.

[234] E. Bordes und P. Courtine, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (5) (1985) 294.

[235] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, P. Venturoli, G. Calestani, M. Lopez Granados und J.L.G. Fierro, J. Catal., 160(1) (1996) 52.

[236] G. Ladwig, Z. Anorg. Chem., 338 (1965) 266.

[237] E. Bordes, P. Courtine und G. Pannetier, Ann. Chim., 8(2) (1973) 105.

[238] E. Bordes und P. Courtine, J. Catal., 57(2) (1979) 236.

[239] O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Shubin und V.M. Bondareva, J. Mol. Catal. A: Chem., 162(1-2) (2000) 381.

[240] M. Tachez, F. Theobald, J. Bernard und A.W. Hewat, Rev. Chim. Miner., 19(4-5) (1982) 291.

[241] D.N. Bernhart und A.R. Wreath, Anal. Chem., 27 (1955) 440.

[242] M. Trchova, P. Capkova, P. Matejka, K. Melanova, L. Benes und E. Uhlirova, J. Solid State Chem., 148(2) (1999) 197.

[243] K. Beneke und G. Lagaly, Inorg. Chem., 22(10) (1983) 1503.

[244] L. Benes, K. Melanova, V. Zima, J. Kalousova und J. Votinsky, Inorg. Chem., 36(13) (1997) 2850.

[245] M. Martinez-Lara, L. Moreno-Real, A. Jimenez-Lopez, S. Bruque-Gamez und A. Rodriguez-Garcia, Mater. Res. Bull, 21(1) (1986) 13.

[246] F.D. Hardcastle und I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 95(13) (1991) 5031.

[247] L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau und J.C. Lavalley, Catal. Today, 32(1-4) (1996) 57.

[248] M. Martinez-Lara, L. Moreno-Real, R. Pozas-Tormo, A. Jimenez-Lopez, S. Bruque, P. Ruiz und G. Poncelet, Can. J. Chem., 70(1) (1992) 5.

[249] K.E. Birkeland, S.M. Babitz, G.K. Bethke, H.H. Kung, G.W. Coulston und S.R. Bare, J. Phys. Chem. B, 101(35) (1997) 6895.

[250] I.E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen, V.V. Guliants, J.B. Benziger und S. Sundaresan, J. Catal., 170(1) (1997) 75.

[251] L. Owens und H.H. Kung, J. Catal., 144(1) (1993) 202.

[252] G.K. Bethke, D. Wang, J.M.C. Bueno, M.C. Kung und H.H. Kung, Stud. Surf. Sci. Catal. (3rd World Congress on Oxidation Catalysis), 110 (1997) 453.

[253] R.A. Overbeek, E.J. Bosma, D.W.H. de Blauw, A.J. van Dillen, H.G. Bruil und J.W. Geus, Appl. Catal. A, 163(1-2) (1997) 129.

[254] R.A. Overbeek, P.A. Warringa, M.J.D. Crombag, L.M. Visser, A.J. van Dillen und J.W. Geus, Appl. Catal. A, 135(2) (1996) 209.
[255] H. Kamata, K. Takahashi und C.U.I. Odenbrand, Catal. Lett., 53(1,2) (1998) 65.
[256] G.C. Bond, H.M. Ismail und A.O. Taylor, Top. Catal., 8(3,4) (1999) 141.
[257] B.D. Jordan und C. Calvo, Acta Crystallogr., B32(10) (1976) 2899.
[258] H.G. Bachmann, F.R. Ahmed und W.H.Z. Barnes, Kristallogr., Kristallgeom., Kristallchem., 115 (1961) 110.
[259] P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo und J.C. Volta, Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 285.
[260] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Hazle, M. Mehicic und R.K. Grasselli, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81(11) (1985) 2903.
[261] G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier und J.C. Volta, Nature, 368 (1994) 41.
[262] T.P. Snyder und C.G. Hill Jr., Catal. Rev. – Sci. Eng., 31(1-2) (1989) 43.
[263] B. Grzybowska-Swierkosz, Top. Catal., 11/12(1-4) (2000) 23.
[264] I.E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B.M. Weckhuysen, V.V. Guliants und J.B. Benziger, Catal. Today, 32 (1996) 47.
[265] F. Benabdelouahab, R. Olier, M. Ziyad und J.C. Volta, J. Catal., 157 (1995) 687.
[266] J.C. Volta, Catal. Today, 32 (1996) 29.
[267] R.A. Overbeek, M. Versluijs-Helder, P.A. Warringa, E.J. Bosma und J.W. Geus, Stud. Surf. Sci. Catal., 82 (1994) 183.
[268] B. Grzybowska, Y. Barbaux und J.P. Bonnelle, J. Chem. Res., S (1981) 48; M (1981) 650.
[269] L.J. Burcham, G. Deo, X. Gao und I.E. Wachs, Top. Catal., 11/12 (2000) 85.
[270] Q. Sun, J.-M. Jehng, H. Hu, R.G. Herman, I.E. Wachs und K. Klier, J. Catal., 165 (1997) 91.
[271] M. Rusiecka, B. Grzybowska und M. Gasior, Appl. Catal., 10(2) (1984) 101.
[272] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Goussoub, M. Guelton und L. Gengembre, J. Catal., 130(1) (1991) 238.
[273] H. Knözinger, Catal. Today, 32 (1996) 71.
[274] T. Mongkhonsi und L. Kershenbaum, Appl. Catal. A, 170 (1998) 33.
[275] F. Tuinstra und J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53(3) (1970) 1126.
[276] D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, P. Lespade und F. Cruege, Appl. Catal., 16(3) (1985) 343.

[277] H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae und B. Humbert, J. Appl. Phys., 84(12) (1998) 6552.
[278] M. Nakamizo, R. Kammereck und P.L. Walker Jr., Carbon, 12(3) (1974) 259.
[279] C.R. Dias, M.F. Portela und G.C. Bond, J. Catal., 157 (1995) 353.
[280] C.R. Dias, M.F. Portela und G.C. Bond, J. Catal., 164 (1996) 276.
[281] C.R. Dias, M.F. Portela und G.C. Bond, J. Catal., 162 (1996) 284.
[282] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker und A. Renken, Catal. Today, 57(3-4) (2000) 231.
[283] G.C. Bond, C.R. Dias und M.F. Portela, J. Catal., 156 (1995) 295.
[284] The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3. Aufl., Hrsg. C.J. Pouchert.
[285] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, in „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1995) 29.
[286] G. Busca, in „Selective Catalytic Oxidation“, Hrsg. T. Oyama und J. Hightower, ACS, Washington, (1993) 168.
[287] G. Busca, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89(4) (1993) 753.
[288] A. Martin, U. Bentrup, A. Brückner und B. Lücke, Catal. Lett., 59 (1999) 61.
[289] G. Busca, F. Cavani und F. Trifiro, J. Catal., 106 (1987) 471.
[290] C.J. Cattanach und E.F. Mooney, Spectrochim. Acta, Part A, 24(4) (1968) 407.
[291] J.H.S. Green, Spectrochim. Acta, 24A (1968) 863.
[292] J.C. Lavalley und N. Sheppard, Spectrochim. Acta, Part A, 28(5) (1972) 845.
[293] W. Brüser, K.-H. Thiele, P. Zdunneck und F. Brune, J. Organometal. Chem., 32(3) (1971) 335.
[294] S. Chattopadyay, Indian J. Phys., 41 (1967) 759.
[295] H. Miyata, T. Mukai, T. Ono, T. Ohno und F. Hatayama, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84(7) (1988) 2465.
[296] P. Mirone und P. Chiorboli, Spectrochim. Acta, 18 (1962) 1425.
[297] A. Rogstad, B.N. Cyvin und D.H. Christensen, Spectrochim. Acta, Part A, 32A(3) (1976) 487.
[298] Y. Hase, C.U. Davanzo, K. Kawai und O. Sala, J. Mol. Struct., 30(1) (1976) 37.
[299] R.A. Friedel und G.L. Carlson, Fuel, 51(3) (1972) 194.
[300] R.A. Friedel und G.L. Carlson, J. Phys. Chem., 75(8) (1971) 1149.
[301] R.A. Friedel, J.A. Queiser und G.L. Carlson, Amer. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem., Prepr., 15(1) (1971) 123.
[302] N-Y. Topsøe, J. Catal., 128(2) (1991) 499.

[303] T.Z. Srnak, J.A. Dumesic, B.S. Clausen, E. Tornsqvist und N-Y. Topsøe, J. Catal., 135(1) (1992) 246.
[304] D. Mars und D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. Special Suppl., 3 (1954) 41.
[305] G. Centi, D. Pinelli und F. Trifiro, J. Mol. Catal., 59(2) (1990) 221.
[306] G. Centi, D. Pinelli und F. Trifiro, Mater. Chem. Phys., 29(1-4) (1991) 271.
[307] R.F. Mann und J. Downie, Can. J. Chem. Eng., 46(1) (1968) 71.
[308] M.S. Wainwright und T.W. Foster, J. Chromatog. Sci., 14 (1976) 159.
[309] J.A. Juusola, R.F. Mann und J. Downie, J. Catal., 17(1) (1970) 106.
[310] M.G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel und A. Wokaun, Appl. Catal. A, 85(2) (1992) 157.
[311] B. Grzybowska, Catal. Today, 1(3) (1987) 341.
[312] J. Zhu und S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85(11) (1989) 3629.
[313] G.C. Bond und P. König, J. Catal., 77(2) (1982) 309.
[314] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH Weinheim, Bd. 18 (1979).
[315] R.Y. Saleh und I.E. Wachs, Appl. Catal., 31(1) (1987) 87.
[316] G. Golinelli und F. Trifiro, Catal. Tod., 20(1) (1994) 153.
[317] T.J. Dines, C.H. Rochester und A.M. Ward, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(10) (1991) 1611.
[318] V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, T.P. Gorshkova, G.Ya. Popova und A.A. Davydov, React. Kinet. Catal. Lett., 12(1) (1979) 25.
[319] J. Spengler, pers. Mitteilung.
[320] M.G. Nobbenhuis, P. Hug, T. Mallat und A. Baiker, Appl. Catal. A, 108(2) (1994) 241.
[321] H.-J. Eberle, pers. Mitteilung.
[322] V.A. Nikolov, D.G. Klissurski und K.I. Hadjiivanov, Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Deact.), 34 (1987) 173.
[323] V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov und K. Hadjiivanov, Hung. J. Ind. Chem., 17(2) (1989) 229.
[324] D. Klissurski, K. Hadjiivanov, V. Nikolov und D. Simeonov, Khim. Ind., 8 (1986) 348.
[325] G.C. Bond, J. Catal., 116(2) (1989) 531.
[326] D. Vanhove und M. Blanchard, J. Catal., 36 (1975) 6.

[327] P.H. Calderbank, K. Chandrasekharan und C. Fumagalli, Chem. Eng. Sci., 32(12) (1977) 1435.

[328] K. Chandrasekharan und P.H. Calderbank, Chem. Eng. Sci., 34(11) (1979) 1323.

[329] J. Skrzypek, M. Grzesik, M. Galantowicz und J. Solinski, Chem. Eng. Sci., 40(4) (1985) 611.

[330] M.G. Nobbenhuis, P. Barnickel, A. Wokaun und A. Baiker, Chem. Eng. Technol., 18(1) (1995) 17.

[331] M. Blanchard und G. Louquet, Kinet. Katal., 14(1) (1973) 30.

[332] F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro und R.K. Grasselli, Catal. Today, 3 (1988) 185.

[333] G. Rasch, H. Bögel und C. Rein, Z. Phys. Chem., 259 (1979) 955.

[334] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker und A. Renken, Catal. Today, 61 (2000) 271.

[335] M.A. Banares, M. Martinez-Huerta, X. Gao, I.E. Wachs und J.L.G. Fierro, Stud. Surf. Sci. Catal. (12th International Congress on Catalysis), 130 (2000) 3125.

[336] M. Gasior und B. Grzybowska-Swierkosz, in „Vanadia Catalysts for Processes of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons“, Hrsg. B. Grzybowska-Swierkosz und J. Haber, Polish Scientific Publishers Warschau, Krakau, (1984) 107.

[337] F. Ivanovskaya und D. Sembaev, Zh. Phys. Khim., 61 (1987) 494.

Veröffentlichungen

1. U.A. Schubert, F. Anderle, J. Spengler, J. Zühlke, H.-J. Eberle, R.K. Grasselli und H. Knözinger,
   Possible effects of site isolation in antimony oxide-modified vanadia/titania catalysts for selective oxidation of o-xylene,
   Top. Catal., 15(2-4) (2001) 195.
2. J. Spengler, F. Anderle, E. Bosch, R.K. Grasselli, B. Pillep, P. Behrens, O.B. Lapina, A.A. Shubin, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   Antimony Oxide-Modified Vanadia-Based Catalysts- Physical Characterization and Catalytic Properties,
   J. Phys. Chem., akzeptiert.
3. W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D.H. Gregory und H. Knözinger,
   Characterization and Catalytic Activity of VO_x/CeO_2 Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane,
   Top. Catal., eingereicht.
4. A. Ponchel, F. Anderle, W. Daniell und H. Knözinger,
   The nature of phosphate groups on the surface of titania,
   in Vorbereitung.
5. F. Anderle, P. Grotz, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   The effect of phosphorous on the performance of VO_x/TiO_2 catalysts for o-xylene selective oxidation,
   in Vorbereitung.

Posterpräsentationen

1. J. Spengler, F. Anderle, U.A. Schubert, R.K. Grasselli, H.-J. Eberle, J. Zühlke und H. Knözinger,
   Tribochemisch aktivierte Katalysatoren zur PSA-Synthese
   XXXI. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Leipzig, März 1998.

2. F. Anderle, P. Grotz, A. Ponchel, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   P-promotierte Katalysatoren zur PSA-Synthese,
   XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2000.
3. F. Anderle, P. Grotz, A. Ponchel, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   P-promotierte Katalysatoren zur PSA-Synthese,
   Bunsentagung, Würzburg, Mai 2000.
4. F. Anderle, P. Grotz, A. Ponchel, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   Spektroskopische und katalytische Untersuchungen an TiO_2 getragenem VO_x/PO_y,
   XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2001.

Vorträge

1. F. Anderle, P. Grotz, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   Promotorwirkung und Depositbildung bei Oxidationskatalysatoren zur PSA-Herstellung,
   2. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse (FORKAT), München, Juni 2000.
2. F. Anderle, P. Grotz, J. Spengler, H.-J. Eberle und H. Knözinger,
   Promotorwirkung und Depositbildung bei Oxidationskatalysatoren zur PSA-Herstellung,
   3. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse (FORKAT), München, Juni 2001.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Franz Anderle
Geburtsdatum	10. März 1971
Geburtsort	München
Wohnort	Heldackerweg 15, 81827 München
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Ausbildung

09/77 – 07/82	Turnerschule in München
09/82 – 05/91	Ernst-Mach-Gymnasium in Haar, Abitur Mai 1991
09/91 – 12/92	Zivildienst am Goethe-Institut in München
11/92 – 04/98	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Wahlpflichtfach: Farbstoffe und Polymere, Diplomarbeit: Physikalische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger
seit 06/98	Dissertation im Rahmen eines Projektes des Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse (FORKAT) unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger, Zusammenarbeit mit dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH

Berufstätigkeit

seit 10/97	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der LMU München