

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

**Katalyse und *in situ* Spektroskopie an
promotiertem und unpromotiertem**

WO₃/ZrO₂

Stefan Kuba
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.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 29.10.2001

Dissertation eingereicht am 29.10.2001

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

Mündliche Prüfung am 14.1.2002

Danksagung

Bei meinem Doktorvater, Herr Prof. Dr. H. Knözinger, möchte ich mich für die enormen Freiräume bedanken, die es ermöglicht haben, meine eigenen Ideen zu verwirklichen. Die zahlreichen Konferenzteilnahmen und Forschungsaufenthalte im In- und Ausland gaben mir die Gelegenheit, meinen Horizont nicht nur fachlich zu erweitern, und gestalteten mein Leben während der Promotion ungemein abwechslungsreich.

Patricia Concepción Heydorn danke ich für die lange fruchtbare Zusammenarbeit sowie für die außerordentlich wort- und tatkräftige Unterstützung.

Für den entscheidenden Tip mit dem Notch Filter, der die zeitabhängige *in situ* Ramanspektroskopie erst ermöglichte, wie auch für die Diskussionen, aus denen einige wichtige Ideen zur Ramanspektroskopie entstanden, danke ich Gerhard Mestl.

Bei Prof. Michel Che bedanke ich mich für die Gelegenheit, ESR-Spektren aufzunehmen, sowie für seine Hilfe bei der Interpretation der ESR-Spektren. Ebenso bedanke Ich mich für die Unterstützung durch seine Mitarbeiter Francois Aguey, Bernard Morin, Jean Marc Krafft, Xavier Carrier.

Prof. Bruce Clark Gates danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die Organisation des Forschungsaufenthalts in Davis / Kalifornien. Ohne den selbstlosen Einsatz seiner Mitarbeiter Andrew Argo und Felix Lai wäre die Durchführung der Katalyseexperimente nicht möglich gewesen.

Für sein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit und für einige entscheidende Hinweise danke Ich Prof. Robert Karl Grasselli.

Bei Frau Dr. Frederike Jentoft vom MPI / Berlin sowie bei ihren Mitarbeitern Ahmad Rafat und Dr. Jörg Melsheimer bedanke ich mich für die Möglichkeit, *in situ* UV-vis Spektren aufzunehmen.

Konstantin Hadjiivanov, Dick van Langeveld, Vijayanand „VJ“ Perupogu, Svetlana Filimonova, Povilas Lukinskas danke ich für die Zusammenarbeit.

Franz Anderle danke ich für die Unterstützung bei den UV-vis, DTA-TG und BET Messungen.

Für das Korrekturlesen bedanke ich mich bei Franz Anderle, Peter Grotz, Thomas Weingand, Gregor Jung und Elisabeth Wagenknecht.

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

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

Ich danke all meinen Freunden, die mich fortwährend moralisch unterstützt haben, sowie meinen Eltern.

„Die Wissenschaft erreicht die Objektivität, oder kommt ihr zumindest nahe, nicht weil der individuelle Wissenschaftler immun gegen die psychologischen Gesetze wäre, die den Rest der Menschheit regieren, sondern weil sich die wissenschaftliche Methode auf lange Sicht und letztendlich über alle individuellen Vorurteile hinwegsetzt.“

R. A. Wilson

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 2. Synthese der Katalysatoren..... | 7 |
| 3. Experimentelle Methoden..... | 9 |
| 3.1. Katalytische Aktivitätsmessungen..... | 9 |
| 3.1.1. Apparatives..... | 9 |
| 3.1.2. Datenanalyse..... | 10 |
| 3.2. BET-Oberflächenmessungen..... | 11 |
| 3.3. Differential-Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA-TG)..... | 11 |
| 3.4. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)..... | 12 |
| 3.5. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)..... | 12 |
| 3.6. UV-vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (UV-vis-DRS)..... | 15 |
| 3.7. Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)..... | 16 |
| 3.8. Ramanspektroskopie..... | 18 |
| 3.8.1. Einleitung..... | 18 |
| 3.8.2. Beschreibung des Spektrometers | 19 |
| 3.8.3. Aufbau der <i>in situ</i> Ramananordnung..... | 22 |
| 3.8.3.1. Absorptionskorrektur bei zeitabhängiger <i>in situ</i> Ramanspektroskopie. . | 24 |
| 3.8.3.2. Laserleistung und Wellenlänge der Anregung..... | 31 |
| 3.8.3.3. Der Untergrund in der Ramanspektroskopie an Proben auf Zirkondioxid Basis..... | 34 |
| 3.8.4. Durchführung der Experimente..... | 39 |
| 4. Der unpromotierte WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysator (WZ)..... | 41 |
| 4.1. Charakterisierung des WZ-Katalysators..... | 41 |
| 4.1.1. DTA-TG Untersuchungen..... | 41 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.2. Ramanspektroskopische Charakterisierung..... | 43 |
| 4.1.3. UV-vis-Spektroskopie..... | 47 |
| 4.1.4. TPR-Untersuchungen..... | 50 |
| 4.1.5. Hochtemperatur FTIR (HT-FTIR)..... | 52 |
| 4.1.6. ESR-spektroskopische Charakterisierung..... | 53 |
| 4.1.7. Zusammenfassung..... | 54 |
| 4.2. Die Wechselwirkung des WZ-Katalysators mit Wasserstoff..... | 56 |
| 4.2.1. Einleitung..... | 56 |
| 4.2.2. ESR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator..... | 57 |
| 4.2.3. UV-vis-Spektroskopie am reduzierten Katalysator..... | 65 |
| 4.2.4. Ramanspektroskopie am reduzierten Katalysator..... | 67 |
| 4.2.5. FTIR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator | 70 |
| 4.2.6. Zusammenfassung..... | 75 |
| 4.3. Katalyse am WZ-Katalysator..... | 77 |
| 4.3.1. Einleitung..... | 77 |
| 4.3.2. <i>n</i> -Pentanisomerisierung am WZ-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff | 86 |
| 4.3.3. <i>n</i> -Pentanisomerisierung am WZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff | 89 |
| 4.3.4. Die Hydrierung von Propen am WZ-Katalysator..... | 93 |
| 4.3.5. Diskussion der Katalyse-Experimente am WZ-Katalysator..... | 94 |
| 4.3.6. Zusammenfassung..... | 104 |
| 4.4. <i>in situ</i> Experimente am WZ-Katalysator..... | 106 |
| 4.4.1. <i>in situ</i> UV-vis-Experimente..... | 106 |
| 4.4.2. <i>in situ</i> Ramanexperimente..... | 111 |
| 4.4.3. <i>in situ</i> ESR-Spektroskopie..... | 125 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.4. Zusammenfassung..... | 127 |
| 5. Der mit Platin promotierte Pt/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysator (PtWZ)..... | 129 |
| 5.1. Einleitung..... | 129 |
| 5.2. Die Wechselwirkung des PtWZ-Katalysators mit Wasserstoff..... | 130 |
| 5.2.1. ESR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator..... | 130 |
| 5.2.2. FTIR-Spektroskopie am reduzierten PtWZ-Katalysator | 133 |
| 5.2.3. Zusammenfassung..... | 135 |
| 5.3. Katalyse am PtWZ-Katalysator..... | 136 |
| 5.3.1. <i>n</i> -Pentanisomerisierung am PtWZ-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff | 136 |
| 5.3.2. <i>n</i> -Pentanisomerisierung am PtWZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff | 138 |
| 5.3.3. Diskussion der Katalyse-Experimente am PtWZ-Katalysator..... | 143 |
| 5.3.4. Zusammenfassung..... | 150 |
| 6. Die mit Eisen promotierten Fe/WO ₃ /ZrO ₂ - und Pt/Fe/WO ₃ /ZrO ₂ -Katalysatoren (FeWZ, PtFeWZ)..... | 152 |
| 6.1. Einleitung..... | 152 |
| 6.2. Die Wechselwirkung der FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren mit Wasserstoff... | 154 |
| 6.2.1. ESR-Spektroskopie an den reduzierten FeWZ-Katalysatoren..... | 154 |
| 6.2.2. ESR-Spektroskopie an den reduzierten PtFeWZ-Katalysatoren..... | 157 |
| 6.2.3. Zusammenfassung..... | 161 |
| 6.3. Katalyse an den FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren..... | 162 |
| 6.3.1. <i>n</i> -Pentanisomerisierung am FeWZ(N)-Katalysator..... | 162 |
| 6.3.2. <i>n</i> -Pentanisomerisierung an den PtFeWZ-Katalysatoren ohne Zugabe von Wasserstoff..... | 162 |

| | |
|---|-----|
| 6.3.3. <i>n</i> -Pentanisomerisierung an den PtFeWZ-Katalysatoren unter Zugabe von Wasserstoff..... | 165 |
| 6.3.4. Diskussion der Katalyse-Experimente an den FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren..... | 169 |
| 6.3.5. Zusammenfassung..... | 173 |
| 7. <i>in situ</i> Ramanspektroskopie am SO ₃ /ZrO ₂ -Katalysator (SZ)..... | 175 |
| 7.1. Einleitung..... | 175 |
| 7.2. <i>in situ</i> Ramanexperimente an SZ..... | 176 |
| 8. Gesamtzusammenfassung..... | 184 |

1. Einleitung

Säurekatalyse ist von fundamentaler Bedeutung für petrochemische Prozesse an Alkanen, darunter hauptsächlich für Crack-Reaktionen, Alkylierung und Isomerisierung. Insbesondere für die bedeutenden Isomerisierungs-Prozesse werden nach wie vor flüssige Säuren, oder Halogen-Säuren wie HF, HCl/AlCl₃, oder H₂SO₄, eingesetzt. Neben den Korrosions- und Sicherheitsproblemen, die diese Säuren aufwerfen, stellt vor allem deren Entsorgung ein großes Problem dar. Es gibt daher seit einiger Zeit Bestrebungen, diese flüssigen Säuren durch feste heterogene Katalysatoren bzw. feste Säuren zu ersetzen. Neben stark sauren Zeolithen wie Faujasiten, Mordeniten, Zeolith β^1 stellen die von Hino und Arata^{2,3} 1988 vorgeschlagenen Säuren auf Zirkondioxid-Basis und sulfatiertes sowie wolframiertes Zirkondioxid eine Alternative dar. Der wohl bekannteste Vertreter ist das sulfatierte Zirkondioxid, das durch die Imprägnierung von Zirkonhydroxid mit H₂SO₄ und anschließender Kalzination gewonnen wird und das seit seiner Entdeckung umfassend untersucht wurde⁴. Dieser Katalysatortyp zeichnet sich insbesondere durch hohe Aktivität bei der Isomerisierung von Alkanen aus, was sehr niedrige Reaktionstemperaturen ermöglicht. Sulfatiertes Zirkondioxid hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß es rasch desaktiviert und hierbei möglicherweise Schwefel emittiert^{5,6,7}. Der möglicherweise auftretende Verlust von Schwefel stellt bei petrochemischen Prozessen ein Problem dar, da Schwefel für Edelmetallkatalysatoren ein starkes Katalysatorgift, ist was Folgeprozesse erschweren kann. Die Gründe für die rasche Desaktivierung sind im einzelnen ungeklärt, wahrscheinlich verändert sich der Katalysator aber irreversibel^{5,6,7} und kann daher auch nicht mehr regeneriert werden. Durch Promotierung mit Metallen wie Eisen, Mangan und Platin konnte die Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren weiter optimiert werden⁸, der Nachteil der Desaktivierung ließ sich aber bisher nicht vollständig beheben⁸.

Seit einigen Jahren hat daher wolframiertes Zirkondioxid verstärktes Interesse erfahren^{9,10,11,12,13}. Zwar ist es weitaus weniger aktiv als sulfatiertes Zirkondioxid und die nötigen höheren Reaktionstemperaturen limitieren die thermodynamisch möglichen Ausbeuten bei Isomerisierungsreaktionen, dieser Katalysatortyp zeichnet sich aber durch hohe Selektivitäten und ein günstigeres Desaktivierungs- und Regenerierungsverhalten aus^{11,13,14}. In vorhergehenden Arbeiten wurden die Synthese sowie die strukturellen Eigenschaften dieser Katalysatoren eingehend untersucht^{9,10,15}. Aktive Katalysatoren werden erhalten, wenn die Wolframkomponente (üblicherweise Metawolframat) auf amorphes Zirkonhydroxid imprägniert wird, und die somit erhaltene Vorstufe bei Temperaturen zwischen 873 und 1173 K kalziniert wird. Während des Kalzinations-schrittes kristallisiert der Zirkondioxid-Träger aus, und es bilden sich Wolframate auf der Oberfläche, die für die Aktivität der Katalysatoren verantwortlich sind.

Die hohe Aktivität der sulfatierten und wolframierten Zirkondioxid-Proben wurde auf deren starke Brønstedazidität zurückgeführt^{2,3}. Da nur sehr starke Säuren oftmals sogar nur „superazide“ Säuren in der Lage sind Alkane zu isomerisieren, verleitete dies zahlreiche Autoren, darunter Hino und Arata^{2,3}, diese Systeme als „superazide“ zu bezeichnen. Begründung hierfür waren insbesondere Adsorptionsexperimente an sulfatiertem Zirkondioxid mit Hammett-Indikatoren^{16,17,18,19} oder schlichtweg die hohe Aktivität dieser Proben gegenüber Alkanen²⁰ („... The catalytic activity for the skeletal isomerization of *n*-butane is a measure of superacidity, since the reaction does not take place in the presence of 100 % sulfuric acid at room temperature....“²¹). Dies wirft jedoch zahlreiche Probleme auf. Unter Superazidität versteht man Säuren mit einem pK_s -Wert $< 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4$. Da der pK_s -Wert eine Gleichgewichtskonstante für Lösungen darstellt, existieren keine pK_s -Werte für feste Säuren. Streng genommen können feste Säuren, daher keine Supersäuren sein, da dies außerhalb des Definitionsbereiches liegt. Die Verwendung der Hammett-Indikatoren an festen Säuren ist ebenfalls problematisch.

Neben zahlreichen praktischen Problemen, die die Ergebnisse dieser Methode bei festen Säuren verfälschen können^{22,23}, setzt die Bestimmung der Hammett-Funktion ebenfalls ein chemisches Gleichgewicht voraus. Dies wird bei festen Säuren normalerweise nicht erreicht⁴. In der Praxis kann das BH^+/B Verhältnis an festen Säuren außerdem nur schwer ermittelt werden, und man notiert in der Praxis einfach den Farbumschlag der Indikatorbase. Das Konzept eignet sich daher nicht gut für Aziditätsmessungen an festen Säuren^{4,23} und die berichteten Ergebnisse stehen auch im Widerspruch zu jüngst gemachten CO-Adsorptionsexperimenten, die sich zur näherungsweise quantitativen Bestimmung der Azidität bewährt haben. Diese belegen eindeutig, daß die Systeme zwar tatsächlich starke Feststoffsäuren sind^{9,24}, ihre Azidität aber weit unter der stark saurer Zeolithen wie z.B. H-ZSM-5²⁴ liegt. Mittlerweile konnten sich viele Autoren²⁵ darauf einigen, diese Systeme nicht mehr als „superazide“ zu bezeichnen, jedoch werden in weiten Teilen der Literatur sowohl wolframierte als auch sulfatierte Zirkondioxide weiterhin als „superazide“ bezeichnet²⁶. In der Literatur ist die Brønstedazidität der wolframierten und sulfatierten Zirkondioxid-Katalysatoren die zentrale Größe, und man ist allgemein bestrebt Katalysatoren mit größtmöglicher Azidität zu synthetisieren^{4,19,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38}. Ein eindeutiger direkter Zusammenhang zwischen der durch verschiedene Methoden gemessenen Azidität und der katalytischen Aktivität der Proben konnte bisher aber nicht festgestellt werden (Jedenfalls nicht bei der Isomerisierung von Alkanen). Vielmehr sind oftmals Proben mit gleicher oder größerer Brønstedazidität (durch CO-Adsorptionsexperimente festgestellt) weniger aktiv oder gar inaktiv^{15,39}. Dies alles legt den Schluß nahe, daß die Brønstedazidität zumindest nicht die einzige für die Isomerisierungsreaktion ausschlaggebende Größe ist. Außerdem läßt sich die Funktion der Promotoren wie Platin, Eisen und Mangan sowie die teils erhebliche Aktivitäts/Selektivitäts-Steigerung durch die Hinzugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom nicht durch klassische

Säurekatalyse verstehen. Daher erfahren in jüngster Zeit andere Eigenschaften wie die Lewis-Azidität^{40,41,42}, Dehydrierungseigenschaften^{43,44} und die Redoxeigenschaften^{11,13,45} von sulfatisiertem und wolframiertem Zirkondioxid zunehmendes Interesse.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkungsweise der wolframierten Zirkondioxid-Katalysatoren sowie die Funktion einzelner Promotoren bei der Isomerisierung von Alkanen mit spektroskopischen Mitteln zu untersuchen. Die Strategie dieser Arbeit ist hierbei, mit den spektroskopischen Untersuchungen möglichst nahe an die realen katalytischen Verhältnissen zu kommen und, wenn immer möglich, sogar direkt am arbeitenden Katalysator zu messen. Während in der Literatur unter „*in situ*“ oftmals „unter kontrollierten Bedingungen“ (Temperatur, Atmosphäre usw.) gemeint ist, bedeutet „*in situ*“ in dieser Arbeit „am arbeitenden Katalysator“. Falls dies aus technischen oder spektroskopischen Gründen nicht möglich war und stattdessen z.B. nach Abbruch der Reaktion oder bei Raumtemperatur gemessen wurde, so wird dies als „*quasi in situ*“ bezeichnet. Um die Aktivität des arbeitenden Katalysators bei den *in situ* Experimenten zu messen und um Zusammenhänge zwischen der spektroskopischen und der katalytischen Information zu erhalten, wurden parallel zu den *in situ* spektroskopischen Experimenten die Produkte gaschromatographisch analysiert. Da die verwendeten *in situ* Zellen aber meist keine vollwertigen Testreaktoren darstellen, wurden, um wirklich exakte katalytische Daten zu erhalten, Reaktionen im katalytischen Testreaktor durchgeführt.

In vorhergehenden Arbeiten^{9,10,15} wurden die Synthese sowie die einzelnen Syntheseparameter (Wolframbeladung, Kalzinierungstemperatur usw.) eingehend untersucht. Diese Arbeit beschränkt sich daher auf einige wenige besonders interessante exemplarische Proben, die dafür mit Hilfe der aufwendigen *in situ* Techniken und anhand der katalytischen Testreaktionen sehr detailliert beschrieben werden. Zunächst

* Lat.: „in natürlicher Lage“, „in ursprünglicher Lage“

wird eingehend auf einen unpromotierten Katalysator eingegangen, dessen Syntheseparameter optimiert wurde, um maximale Aktivität zu erhalten. Es folgt ein ausführlicher Vergleich zu dem analogen, aber mit Platin promotierten Katalysator. Weiterhin wird der Einfluß des zusätzlichen Promotors Eisen untersucht.

Die Wechselwirkung der wolframierten Katalysatoren mit Wasserstoff spielt hierbei eine besondere Rolle. Zum einen wird Wasserstoff als eine Art Probenmolekül für die Redox-eigenschaften des wolframierten Zirkondioxid verwendet, da dessen Reaktivität einfacher zu verstehen ist als beispielsweise die der Alkane. Zum anderen hat Wasserstoff starken Einfluß auf Aktivität und Selektivität und wird deswegen oftmals in den Eduktfluß gegeben. Die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen verwendeten Proben und Wasserstoff ist daher von essentieller Bedeutung für das Verständnis der Wirkungsweise dieser Katalysatoren.

Zur Durchführung dieser Arbeit wurde ein spezielles *in situ* Raman-System entwickelt, das zeitabhängige Spektroskopie am arbeitenden Katalysator und parallel die gaschromatographische Analyse der entstandenen Produkte erlaubt. Im experimentellen Teil wird dieses System ausführlich beschrieben. In diesem Abschnitt werden auch einige spezielle Probleme der *in situ* Ramanspektroskopie diskutiert. Insbesondere für das Problem des Intensitätsverlustes durch zunehmende Verfärbung der Proben wird eine neue Methode zur Intensitätskorrektur vorgeschlagen. Die richtige Wahl einiger wichtiger experimenteller Parameter bei *in situ* Ramanexperimenten wie Laserleistung und Laserfrequenz wird diskutiert. Speziell zur Wahl der optimalen Laserfrequenz wird ein neues Verfahren vorgestellt. Weiterhin werden die Ursachen des bei diesen Proben häufig auftretenden erhöhten Untergrundes diskutiert und Methoden zu dessen Vermeidung beschrieben.

Im letzten Teil der Arbeit wird ein typisches *in situ* Ramanexperiment an sulfatiertem Zirkondioxid beschrieben, und es werden Parallelen zu den *in situ* Ramanexperimenten an wolframierten Zirkondioxid-Proben diskutiert.

2. Synthese der Katalysatoren

Die Präparation des unpromotierten WO_3/ZrO_2 Katalysators (WZ) erfolgte durch Suspension von Zirkoniumhydroxid (MEL Chemicals (Charge XZO880/01)) in einer wäßrigen 0,006 molaren Ammoniummetawolframat $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O})$ (Aldrich)-Lösung. Die Suspension wurde 16 h bei 383 K refluxiert und anschließend eingetrocknet. Das erhaltene Produkt wurde 16 h bei 383 K getrocknet und anschließend 3 h bei 923 K an Luft kalziniert. Die Menge an Ammoniummetawolframat wurde so gewählt, daß die Beladung 17,7 Gew.% WO_3 entspricht. Vorhergehende Untersuchungen haben ergeben, daß bei dieser Belegung näherungsweise eine Wolframat-Monolage erreicht wird^{9,15}.

Der mit Platin promotierte WO_3/ZrO_2 -Katalysator (PtWZ) wurde mittels der „incipient wetness“ Methode aus der kalzinierten WZ-Probe und einer wässrigen 0,6-molaren $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -Lösung präpariert. Die Konzentration und Menge der Lösung wurde so gewählt, daß die Pt-Belegung 1 Gew.% bezüglich des WZ-Katalysators betrug. Anschließend wurde bei 383 K für 12 h getrocknet und 3 h bei 823 K an Luft kalziniert.

Bei den mit Eisen promotierten WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren wurde die Menge an Eisen so gewählt, daß 1 Gew% Fe_2O_3 bezüglich des WZ-Katalysators aufgebracht wurde. Um den Einfluß des Gegenions der zur Synthese eingesetzten Eisensalze zu untersuchen, wurden zwei Proben synthetisiert, wobei $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - sowie FeSO_4 verwendet wurden. Zur Synthese wurde zunächst die Zirkoniumhydroxid-Vorstufe in einer 0,012-molaren $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - bzw. in einer FeSO_4 -Lösung der entsprechenden Menge für 20 min suspendiert. Danach wurde soviel einer 0,006-molaren Ammoniummetawolframat-Lösung hinzugegeben, daß die W:Zr Verhältnisse dem unpromotierten WZ-Probe entsprachen. Die erhaltenen Produkte wurden 16 h bei 383 K

getrocknet und anschließend 3 h bei 923 K an Luft kalziniert. Die kalzinierten Proben werden als FeWZ(N) und FeWZ(S) bezeichnet.

Zur Herstellung der sowohl mit Eisen als auch mit Platin promotierten Proben (PtFeWZ(N) und PtFeWZ(S)) wurden die kalzinierten FeWZ(N)- und FeWZ(S)-Proben verwendet und mit Hilfe der „incipient wetness“-Technik mit einer 0,6-molaren $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ -Lösung imprägniert. Die Menge der Lösung wurde so gewählt, daß die Pt-Belegung der der PtWZ-Probe entsprach.

Die sulfatierte Zirkondioxid-Probe wurde aus einer kommerziell erhältlichen Vorstufe (MEL XZO999/01) durch Kalzination an Luft bei 923 K erhalten. Die SO_3 -Beladung war 4 wt%.

Tab. 1 faßt die Notation der in dieser Arbeit verwendeten Proben, ihre BET-Oberflächen sowie die Atomverhältnisse der darin vorkommenden Elemente zusammen.

Tab. 1: Notation der Katalysatorproben, ihre BET-Oberflächen und die Atomverhältnisse der enthaltenen Elemente.

| Probe | Fe | Pt | W | Zr | S | O_{BET} [m^2/g] |
|-----------|-------|-------|-------|----|------|--|
| WZ | - | - | 0,114 | 1 | - | 132 |
| PtWZ | - | 0,008 | 0,114 | 1 | - | 126 |
| FeWZ(N) | 0,019 | - | 0,114 | 1 | - | / |
| FeWZ(S) | 0,019 | - | 0,114 | 1 | ? | / |
| PtFeWZ(N) | 0,019 | 0,008 | 0,114 | 1 | - | 110 |
| PtFeWZ(S) | 0,019 | 0,008 | 0,114 | 1 | ? | 80 |
| SZ | - | - | - | 1 | 0.06 | 90 ^a |

^a MEL Angabe

3. Experimentelle Methoden

3.1. Katalytische Aktivitätsmessungen

3.1.1. Apparatives

Für die katalytische Testreaktion zur Isomerisierung von *n*-Pentan zu Isopentan kam ein Durchflußreaktor zum Einsatz. Die Reaktionen wurden jeweils bei 523 K und Normaldruck durchgeführt. Für jedes Experiment wurden jeweils 200 mg des Katalysatorpulvers mit 1 g α -Al₂O₃ Pulver vermischt. Das Reaktionsgemisch bestand aus 1 Vol% *n*-Pentan in N₂ ($p_{n\text{-Pentan}}=0,01$ bar) und strömte mit 10 ml/min durch den Reaktor. Bei den Messungen unter Zugabe von Wasserstoff wurden 2 ml/min Wasserstoff in den Eduktstrom zugegeben, so daß sich eine Gesamtflußrate von 12 ml/min ergab. Die Produktanalyse wurde mit Hilfe eines Online-Gaschromatographen (HP), der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Al₂O₃-Kapillarsäule mit 0,53 mm Durchmesser und 30 m Länge ausgerüstet war, durchgeführt. Die erste Injektion erfolgte nach 7 min Laufzeit TOS (time on stream), die folgenden während 2,5 h in Abständen von 11,5 min.

Zur Vorbehandlung vor der katalytischen Testreaktion wurden die Katalysatorproben in strömendem trockenem Sauerstoff (10 ml/min) mit 5 K/min von 298 K auf 673 K erhitzt und dann 1 h bei 673 K belassen. Nach der Vorbehandlung wurde der Reaktor auf 523 K (Reaktionstemperatur) abgekühlt und 30 min mit He (30 ml/min) gespült, um Sauerstoff zu entfernen.

Um Katalyse am vorreduzierten Katalysator durchzuführen wurde zunächst, wie eben beschrieben, bei 673 K in Sauerstoff vorbehandelt. Ohne abzukühlen wurde der Katalysator 30 min mit He (30 ml/min) gespült und anschließend bei der gleichen

Temperatur 1h mit Wasserstoff (10 ml/min) behandelt. Danach wurde im Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur abgekühlt.

3.1.2. Datenanalyse

Aus den GC-Daten wurde zunächst die mol%-Zusammensetzung iP_n der verschiedenen Komponenten n (Produkte + Edukt) mit der Kohlenstoffanzahl i im Produktstrom errechnet. Die normierte Konversion zu den jeweiligen Produkten iK_n errechnet sich durch:

$${}^iK_n = \frac{\left(\frac{i}{5}\right) {}^iP_n}{\sum_n \left(\frac{i}{5}\right) {}^iP_n} \quad (1)$$

Die normierte n -Pentan-Konversion (Aktivität) wurde aus der Summe der normierten Konversionen der einzelnen Produkte berechnet:

$$K_{n \text{ Pentan}} = \sum_n {}^iK_n \quad (2)$$

Um die Rate des n -Pentan-Umsatzes zu berechnen, wurde $K_{n\text{-Pentan}}$ mit der n -Pentan-Stoffmenge $n_{n\text{-pentan}}$, die pro Zeiteinheit den Reaktor passiert, multipliziert und auf die BET-Oberfläche des jeweiligen Katalysators normiert. Als Einheit der Rate ergibt sich [mol/s·m²]:

$$R_{n \text{ Pentan}} = \frac{K_{n \text{ Pentan}} n_{n \text{ Pentan}}}{O_{BET}} \quad (3)$$

Die Selektivität gegenüber dem gewünschten Produkt Isopentan ergibt sich aus den normierten Konversionen durch:

$$S = \frac{K_{\text{Isopentan}}}{K_{n \text{ Pentan}}} 100 \quad (4)$$

Für die Nebenprodukte wurde jeweils die Bildungsrate berechnet und auf die Oberfläche normiert:

$$R_n = \left(\frac{5}{i}\right) \frac{K_n n_n \text{ Pentan}}{O_{BET}} \quad (5)$$

3.2. BET-Oberflächenmessungen

Die spezifische Oberfläche der Proben wurde nach der BET-Methode durch die Adsorption von N₂ bei 77 K bestimmt. Dazu erfolgte zunächst eine Vorbehandlung bei 473 K und 4·10⁻² mbar für 1 h an einem Sorpty 1750 Apparat der Firma Carlo Erba, um schwache Adsorbate wie physisorbiertes Wasser zu entfernen. Die Messungen wurden an einem Sorptomatic 1800 Apparat der gleichen Firma durchgeführt, die Adsorptions- und Desorptionskurven aufnehmen kann. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm Milestone 200.

3.3. Differential-Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA-TG)

Die DTA/TG-Messungen erfolgten an einer STA 409 der Firma Netzsch. Als Referenzmaterial diente Korund (α-Al₂O₃), und es wurde bei strömender Luft (30 ml/min) gemessen. Mit einer Heizrate von 10 K/min wurde der Temperaturbereich von 323 bis 1173 K abgefahren. Die Datenerfassung erfolgte mit dem zugehörigen Programm der Fa. Netzsch.

3.4. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die verwendete Apparatur wurde von N. Verbruggen⁴⁶ und T. Mang⁴⁷ aufgebaut bzw. Modifiziert. Zur Messung wurde in einem 5 Vol % Wasserstoff / Stickstoff-Gemisch (40 ml/min) mit einer Rate von 10 K/min auf 1073 K erhitzt. Das hierbei entstandene Wasser wurde in einer Kühlfalle ausgefroren. Als Detektor diente ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) der Firma Gow-Mac vom Typ 24-550. Es wurden jeweils etwa 200 mg Probe benutzt und vor der Messung mit fließendem Sauerstoff bei 673 K 1 h lang vorbehandelt. Danach wurde die Probe in fließenden Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Parameter wurden so gewählt, daß die von Monti und Baiker⁴⁸ definierte K-Zahl einen Wert von 140 besaß und somit im erlaubten Bereich war. Das Reduktionssignal wurde durch komplettes Reduzieren einer CuO Pulverprobe (Aldrich 99,995%) kalibriert.

3.5. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Zur Aufnahme der Infrarottransmissionsspektren wurden FTIR-Spektrometer der Firma Bruker vom Typ IFS66 und IFS88 verwendet. Die Geräte verwenden einen Globar als Strahlungsquelle und einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten sogenannten MCT (mercury-cadmium-tellurium) Detektor mit einem Detektionsbereich von 700-4200 cm^{-1} . Unter den verwendeten Bedingungen betrug die Auflösung 1 cm^{-1} . Zur Datenspeicherung und Steuerung des Gerätes wurde die Spezialsoftware OPUS Version 4.0 der Firma Bruker verwendet. Die Kalibrierung erfolgt automatisch anhand eines He/Ne Lasers der Wellenlänge 632.8 nm mit einer Leistung von 1 mW. Zur Aufnahme der Spektren verfügen die verwendeten Geräte über ein Michelson-Interferometer mit einem KBr Strahlteiler. Um den wasserempfindlichen Strahlteiler zu schützen und um die Konzentration von CO_2 und Wasser konstant zu halten, wurden die Spektrometer mit

getrockneter Luft gespült. Pro Spektrum wurden 256 Interferogramme akkumuliert. Um störende Signale von Wasser und CO₂ aus den Spektren zu eliminieren, wurde vor der Aufnahme jedes Spektrums ein Hintergrundspektrum ohne Probe aufgenommen, das vom eigentlichen Spektrum abgezogen wurde. Um das durch das Fehlen der Probe zusätzliche Volumen miteinzubeziehen, wurde das Hintergrundspektrum automatisch mit einem geeigneten Faktor multipliziert.

Als feste Proben wurden dünne selbsttragende Preßlinge verwendet, die aus den Pulverproben bei einem Druck von 150-200 kg/m² hergestellt wurden.

Zur Aufnahme von Tieftemperaturspektren wurde das IFS66 Spektrometer verwendet. Die Meßzelle, die mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf -190°C gekühlt werden konnte, besaß CaF₂-Fenster, die eine Spektrenaufnahme oberhalb von 950 cm⁻¹ erlaubten. Der Abstand zwischen den Fenstern der Zelle betrug ca. 1 cm. Das gesamte Volumen konnte mit den entsprechenden Gasen durchspült wie auch durch eine Drehschieber- und eine Turbopumpe evakuiert werden, wobei Drücke unter 10⁻³ mbar erreicht wurden. Die Preßlinge konnten mit Hilfe einer Goldkette und eines daran befestigten Pt/Ir Rahmens aus der Meßzelle in einen Ofen gehoben werden. Die Zelle ist im Detail durch Kunzmann⁴⁹ beschrieben. Vor den Experimenten bei Raum- und Tieftemperatur am reduzierten Katalysator wurde 12 h bei 673 K in fließendem Sauerstoff vorbehandelt. Anschließend wurde die Zelle auf Drücke unter 10⁻³ mbar evakuiert. Die Reduktion wurde für 1 h bei 673 K im fließenden Wasserstoffstrom durchgeführt. Die Reduktion mit Deuterium wurde in mehreren Schritten bei 673 K und statischen Deuterium-Drücken von 4 kPa durchgeführt, um gebildetes Deuteriumoxid zu eliminieren. Nach jedem 20 min dauernden Reduktionsschritt wurde die Zelle auf Drücke unter 10⁻³ mbar evakuiert. Dies wurde solange wiederholt, bis kein molekulares Deuteriumoxid mehr nachzuweisen war. Zur Tieftemperatur-CO-Adsorption am reduzierten Katalysator wurde

die Probe nach der Reduktion auf 85 K abgekühlt und CO bei Drücken zwischen 0,1 und 25 mbar adsorbiert.

Zur Aufnahme der Hochtemperaturspektren wurde das IFS88 Spektrometer verwendet. Die aus Edelstahlbauteilen gefertigte Meßzelle besaß einen Röhrenofen aus Keramik, mit dessen Hilfe der Probenhalter mit dem Preßling erhitzt werden konnte. Der Abstand zwischen den Fenstern der Zelle betrug ca. 13 cm. Um bei hoher Temperatur messen zu können, ist der Röhrenofen beidseitig aufgebohrt, um in Transmission messen zu können. Die Zelle besaß CaF_2 -Fenster, die eine Spektrenaufnahme oberhalb von 950 cm^{-1} erlaubten. Das gesamte Volumen konnte mit den entsprechenden Gasen durchspült werden, wobei der Gaseinlaß direkt über dem Preßling erfolgte, so daß dieser in direktem Kontakt mit dem einströmenden Gas war. Die gesamte Zelle konnte auch durch eine Drehschieber- und eine Turbopumpe evakuiert werden, wobei Drücke unter 10^{-3} mbar erreicht wurden. Die Zelle ist im Detail durch Schlenso⁵⁰ beschrieben. Der Katalysator wurde in fließendem Sauerstoff in 100 K Schritten auf 673 K aufgeheizt. Hierbei wurden jeweils Hochtemperaturspektren aufgenommen. Nach 1 h bei 673 K in fließendem Sauerstoff wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufnahme von Hochtemperaturspektren am reduzierten Katalysator wurde nach der Sauerstoff Vorbehandlung bei 673 K zunächst die Zelle mit trockenem Stickstoff geflutet. Anschließend wurde die Probe in einem Strom trockenem, fließendem Wasserstoff (10 ml/min) auf 573 K aufgeheizt. Während der folgenden 2 h wurden Hochtemperaturspektren des Katalysators im Wasserstoffstrom bei 573 K aufgenommen.

3.6. UV-vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (UV-vis-DRS)

Für die UV-vis-Spektroskopie an Luft sowie für die quasi *in situ* Experimente wurde ein Spektrometer Modell Lambda 15 UV-vis der Firma Perkin Elmer benutzt.

Das Gerät ist mit einer Integrationskugel ausgestattet, die mit BaSO₄ beschichtet ist und diffus gestreutes Licht über einen möglichst großen Winkelbereich auf einem Photomultiplier sammelt⁵¹. Die Spektrenaufnahme erfolgte zwischen 200 und 800 nm mit einer Geschwindigkeit von 60 nm/min und einer Auflösung von 2 nm. Als Referenz kam BaSO₄ als ideal reflektierendes Material zur Anwendung. Die Proben wurden in Quarzküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 5 mm gefüllt. Die Spektren wurden nach Aufnahme mit dem Programm La15ToPC⁵² auf einen Personalcomputer übertragen. Die in $\lg 1/R_{\infty}$ aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe des Programms abs2refl^{53} in $1-R_{\infty}$ umgerechnet, wobei R_{∞} das diffuse Streuvermögen bei unendlicher Schichtdicke ist.

Für die quasi *in situ* Experimente zur Reduktion mit Wasserstoff kam ein U-Rohrreaktor zur Anwendung⁵⁴, an den eine Quarzküvette angeschmolzen war. Zur Behandlung der Probe mit Gasen bei erhöhten Temperaturen konnte der Reaktor an eine Gaseinleitungs-Apparatur angeschlossen und beheizt werden. Der Reaktor war mittels Young-Hähnen luftdicht verschließbar. Vor jedem Experiment wurde die Probe 1 h bei 673 K in Sauerstoff (30 ml/min) vorbehandelt, anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für 30 min mit Argon gespült. Die Probe wurde sodann bei 373, 473, 523, 573, 623 und 673 K jeweils für 30 min in Wasserstoff reduziert (30 ml/min) und nach jedem Reduktionsschritt bei Raumtemperatur vermessen.

Für die *in situ* Hochtemperatur-UV-vis-Spektroskopie am arbeitenden Katalysator wurde ein umgebautes Perkin-Elmer Lambda 9 UV-vis-Spektrometer mit einem Quarzreaktor verwendet. Alle Messungen wurden mit einer Meßgeschwindigkeit von 240 nm/min und einer Spaltweite, die eine Auflösung von 5 nm ermöglichte, durchgeführt. Als Weißstandard diente eine kommerzielle Spectralon Probe. Insgesamt wurden 0,9 g Katalysator zunächst 1 h bei 673 K in Sauerstoff (30 ml/min) vorbehandelt, anschließend auf Reaktionstemperatur bei 523 K abgekühlt und 30 min mit He (30 ml/min) gespült. Die Reaktion wurde mit einer 1 Vol% *n*-Pentan / He-Mischung (30 ml/min) durchgeführt, und die Produkte wurden mit Hilfe eines Online-Gaschromatographen, der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Al₂O₃-Säule ausgestattet ist, analysiert. Die erste Injektion erfolgte nach 4 min TOS (time on stream), die folgenden während 3,5 h in Abständen von 16,5 min.

Die Spektren wurden zur Darstellung mit Hilfe der Kubelka Munk Funktion^{55,56} (Gleichung 6) umgerechnet, um eine zur Konzentration der absorbierenden Teilchen proportionale Größe zu erhalten.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

Bei den *in situ* Experimenten in Abschnitt 4.4.1 werden Differenzspektren gezeigt, wobei das Spektrum des vorbehandelten Katalysators in Inertgas als Referenz diente.

3.7. Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)

Abgesehen von den quasi *in situ* Experimenten am gebrauchten Katalysator wurden alle ESR-Spektren mit einem Bruker ESP 300E Spektrometer aufgenommen. Die quasi *in situ* Experimente mit *n*-Pentan wurden hingegen mit einem Varian E-line (E9) Spektrometer mit einer TE₁₀₄-Mode Doppelkavität aufgenommen. Die Spektren wurden

im X-Band bei 298 K und bei 80 K mit 10 mW Mikrowellen-Leistung vermessen. Die g-Werte wurden mit dem WINEPR Simfonia Programm von Bruker bestimmt.

Für alle quasi *in situ* ESR-Experimente zur Reduktion mit Wasserstoff als auch am gebrauchten Katalysator kam ein U-Rohrreaktor zur Anwendung⁵⁴, an den ein ESR-Röhrchen angeschmolzen war. Zur Behandlung der Probe mit Sauerstoff oder Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen konnte der Reaktor an eine Gaseinleitungs-Apparatur angeschlossen und beheizt werden. Der Reaktor war mittels Young-Hähnen luftdicht verschließbar. Vor jedem Experiment wurde die Probe 1 h bei 673 K in Sauerstoff (30 ml/min) vorbehandelt. Bei den Experimenten zur Reduktion mit Wasserstoff wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und für 30 min mit Argon gespült. Die jeweilige Probe wurde anschließend bei 373, 473, 523, 573 und 673 K jeweils für 1 h in Wasserstoff (30 ml/min) reduziert und nach jedem Reduktionsschritt bei 298 K und 77 K ESR-spektroskopisch vermessen.

Für die Experimente am gebrauchten Katalysator wurde ein ESR-Röhrchen verwendet, in dem ein Gasfluß von unten nach oben erzeugt werden konnte. Hierzu diente eine Glaskapillare, die fast bis auf den Boden des ESR-Röhrchens reichte als Gaseinlaß und eine Öffnung am oberen Ende als Gasauslaß. Um ein „Verblasen“ des als feines Pulver vorliegenden Katalysators zu verhindern, wurden gepreßte Katalysatorpartikel ($d = 0,2 - 0,4$ mm) verwendet. Nach der Vorbehandlung in Sauerstoff bei 673 K wurde auf eine Reaktionstemperatur von 523 K abgekühlt und 10 min mit He gespült. Die Reaktion wurde 20 min mit einer 1 Vol% *n*-Pentan / Stickstoff (20 ml/min) durchgeführt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und sowohl bei 298 K als auch bei 80 K gemessen.

3.8. Ramanspektroskopie

3.8.1. Einleitung

Für die *in situ* ramanspektroskopischen Untersuchungen wurde eine spezielle *in situ* Ramananordnung entwickelt, die es erlaubt am arbeitenden Katalysator sowohl Raman-spektroskopie zu betreiben als auch die Produkte gaschromatographisch zu analysieren. Im ersten Abschnitt 3.8.2 wird das für diese Experimente verwendete Spektrometer und die benutzte Aufnahmetechnik beschrieben. Im folgenden Abschnitt 3.8.3 wird auf die Meßanordnung sowie die benutzte *in situ* Zelle eingegangen.

Bei der *in situ* Ramanspektroskopie an Katalysatoren treten sowohl zahlreiche Probleme bei der Wahl der experimentellen Parameter als auch bei der Auswertung der Spektren auf. Im folgenden sollen am Beispiel der zeitaufgelösten *in situ* Ramanspektroskopie an Isomerisierungskatalysatoren auf Zirkondioxidbasis einige dieser Probleme aufgegriffen und diskutiert werden.

Während der Reaktion mit Alkanen verfärben sich die Katalysatoren, was die gemessenen Ramanintensitäten stark abschwächt. Um einen Intensitätsvergleich zwischen den zu verschiedenen Zeitpunkten erhaltenen Ramanspektren zu ermöglichen, muß daher der Zusammenhang zwischen der Absorption der Proben und der gemessenen Ramanintensität berücksichtigt werden. Im Abschnitt 3.8.3.1 soll eine praktische Methode zur Intensitätskorrektur mit Hilfe einer eingekoppelten Plasmalinie des Anregungslasers vorgestellt werden. Bei der Durchführung eines *in situ* Raman-experiments sind zahlreiche experimentelle Parameter zu kontrollieren, darunter Wellenlänge und Leistung des Anregungslasers.

Im Abschnitt 3.8.3.2 werden daher Vor- und Nachteile verschiedener Wellenlängen diskutiert sowie ein Näherungsverfahren vorgestellt, mit dem anhand von UV-vis-

Spektroskopie die optimale Laserwellenlänge abgeschätzt werden kann. Des Weiteren wird das Problem der Aufheizung der Probe im Laserspot diskutiert.

Bei der *in situ* Ramanspektroskopie an oxidischen Festkörpern tritt oft ein störender, erhöhter Untergrund auf. Im Abschnitt 3.8.3.3 wird die Entstehung dieses Untergrundes bei Proben auf Zirkondioxid-Basis beschrieben, und es werden experimentelle Methoden zur Vermeidung dieses Phänomens beschrieben und erklärt.

Im letzten Abschnitt 3.8.4 wird schließlich die genaue Durchführung der *in situ* Ramanexperimente beschrieben.

3.8.2. Beschreibung des Spektrometers

Die Ramanspektroskopie wurde mit einem modifizierten Spektrometer Typ OMARS-89 der Firma Dilor durchgeführt. Der üblicherweise zur Unterdrückung der Rayleighstrahlung verwendete Vormonochromator (Bandpass), der aus zwei Monochromatoren im subtraktiven Modus besteht, wurde überbrückt. Statt dessen kam ein holographischer Supernotch-Plus-Filter der Firma Kaiser (HSPF-488.0-1.0) zum Einsatz, der über dem Eintrittspalt des Spektrometers installiert wurde. Durch diese Maßnahme konnte die Sensitivität des Spektrometers um den Faktor 20 erhöht werden. Der Spektrograph benutzt ein holographisches Gitter mit 1800 Strichen/mm. In Kombination mit einer Spaltbreite von 150 μm ergibt sich eine Auflösung von 5 cm^{-1} . Der Spektrograph wurde mit einem Stepping-Motor-Controller SMC-500 der Firma Spectroscopy Instruments gesteuert. Das Detektorsystem der Firma Princeton Instruments bestand aus einer thermoelektrisch gekühlten (223 K) Charge-Coupled-Device (TE-CCD) Kamera mit 1752 · 532 Pixel und einer STK-130 Detektorsteuerung. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit dem Programm WinSpec Version 1.0 von Spectroscopy Instruments.

Als Lichtquelle diente ein Ar^+ -Ionenlaser Modell 2020 der Firma Spectra Physics, wobei die 488 nm-Linie verwendet wurde. Die störenden Plasmalinien wurden mit einem Prismenmonochromator der Firma Applied Photophysics Modell 2300 ausgeblendet. Die Eichung des Spektrometers hinsichtlich der Frequenz erfolgte vor jeder Messung mit einer Hg-Linie der Raumbelichtung (Ne-Röhre) bei $18312,7\text{cm}^{-1}$.

Bei einigen *in situ* Experimenten wurden die beiden Plasmalinien bei 514,18 und 514,53 nm die relativen Ramanverschiebungen vom $1043,9$ und $1057,2\text{cm}^{-1}$ entsprechen zur Frequenz- als auch zur Intensitätskalibrierung verwendet. Hierzu wurde der Strahl vor dem Prismenmonochromator geteilt (Strahlteiler), der Nebenstrahl wurde mit einem 514 nm Bandpassfilter gefiltert und danach wieder in den Hauptstrahl eingekoppelt (Abb. 1).

Da die Plasmalinien in den Ramanspektren gut sichtbar sind, konnte eine nachträgliche Kalibrierung der Frequenz wie auch der Intensität der Spektren vorgenommen werden.

In Abschnitt 3.8.3.1 wird das Verfahren zur Intensitätskorrektur genau beschrieben.

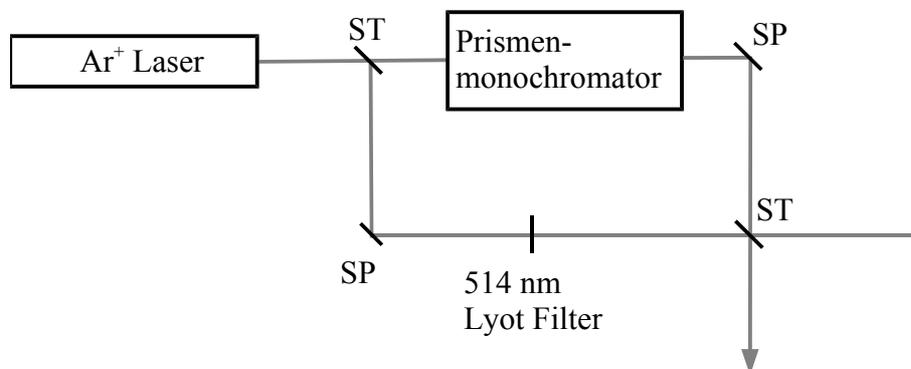


Abb. 1: Schematische Darstellung der verwendeten äußeren Optik zur Einkopplung der Plasmalinie bei 514 nm. ST=Strahlteiler, SP =Spiegel.

Die Anwendung der sogenannten Multichannel-Technik (MT) unter Verwendung von Diodenarrays bzw. CCD-Kameras hat gegenüber der konventionellen Single-Channel-Technik (ST) mit Hilfe von Photomultipliern zu großem Fortschritt geführt. Da bei der Multichannel-Technik jeweils ein großer spektraler Bereich simultan aufgenommen wird,

verkürzt sich die Meßzeit gegenüber der Single-Channel-Technik (SC) bei gleichem Signal-zu-Rausch Verhältnis. Die Verwendung der Multichannel-Technik bringt aber auch einige Nachteile mit sich:

- Durch die begrenzte räumliche Breite des Vielkanaldetektors ist auch der spektrale Bereich eingeschränkt. Durch einfaches Aneinanderfügen von Spektren erhält man zwar das gewünschte Spektrum über den gesamten Spektralbereich, jedoch kommt es dann an den Grenzen, bedingt durch die Abbildungscharakteristik, häufig zu Stufen bzw. Störungen.
- Die geometrischen Dimensionen der einzelnen Dioden führen zur Limitierung der Auflösung.
- Es kommt zur Überlagerung der Spektren mit der Abbildungscharakteristik des Spektrometers (z.B. Eintrittsspalt) zusätzlich zur eigentlichen (wellenlängen-abhängigen) Spektrometerfunktion.
- Es treten Unterschiede in der Charakteristik und Sensitivität der Dioden auf.

Mit Hilfe der Scanning-Multichannel-Technik, bei der die Vorteile der herkömmlichen Single-Channel-Technik-(SC) und der Multi-Channel-Technik (MC) Techniken kombiniert werden, können die oben beschriebenen Nachteile vermieden werden^{57,58}.

Bei der Scanning-Multichannel-Technik wird die Position des Hauptmonochromators schrittweise verändert (Scanning) und an jeder Position ein Spektrum aufgenommen. Nach dem Ende der Messung folgt eine Überlagerung aller Einzelspektren bei unterschiedlichen Positionen zu einem Gesamtspektrum. Der Vorteil ist, daß sich bei genügend großer Überlagerung bzw. kleiner Schrittweite keine Störungen bzw. Stufen ergeben, da Unterschiede die sich in den einzelnen Spektren durch die Abbildungscharakteristik sowie durch die Charakteristik der einzelnen Detektorelemente ergeben, herausgemittelt werden. Die Gesamtmeßzeit ergibt sich hierbei aus der Summe der Integrationszeiten pro Einzelspektrum, der Dauer des Bewegens des

Monochromators an eine neue Position und der Dauer des Auslesens des Detektorsignals nach jedem Einzelspektrum. Die Aufnahme und Berechnung der SMT-Spektren erfolgte mit dem Computerprogramm SMT2 von Spielbauer⁵⁹.

3.8.3. Aufbau der *in situ* Ramananordnung

Raman-Spektroskopie eignet sich ausgesprochen gut für *in situ* Untersuchungen an arbeitenden heterogenen Katalysatoren. Die Gründe hierfür sind:⁶⁰

- Gase sind sehr schwache Ramanstreuer. Man kann daher *in situ* Ramanspektren von festen Proben bei hohen Gasdrücken aufnehmen, ohne störende Überlagerung von Gasphasenspektren zu erhalten.
- Man kann je nach verwendeter Laserwellenlänge auch stark erhitzte Proben untersuchen. Bei einer Wellenlänge von 488 nm spielt störende Wärmestrahlung erst ab Temperaturen oberhalb 773 K eine Rolle.
- Da im Sichtbaren spektroskopiert wird, können einfach herzustellende Zellen aus Glas und Quarzglas benutzt werden, die selbst nur ein schwaches Ramanspektrum aufweisen.
- Festkörperspektren können im besonders wichtigen Bereich zwischen 50 und 1200 cm^{-1} unter *in situ* Bedingungen untersucht werden.
- Ramanspektroskopie ist insbesondere bei Pulverproben wegen vielfacher Reflexion (Streuung) an den Kristalliten eine oberflächensensitive Methode und eignet sich daher für die Untersuchung von Oberflächenspezies.

Obwohl diese Vorteile allgemein bekannt sind^{60,61,62}, wurde bisher in erster Linie Ramanspektroskopie an unter kontrollierten Bedingungen (Temperatur und Atmosphäre) bzw. bei unterbrochener Reaktion durchgeführt, was in dieser Arbeit als quasi *in situ* Spektroskopie bezeichnet wird. Beispiele für „echte“ *in situ* Ramanspektroskopie d.h.

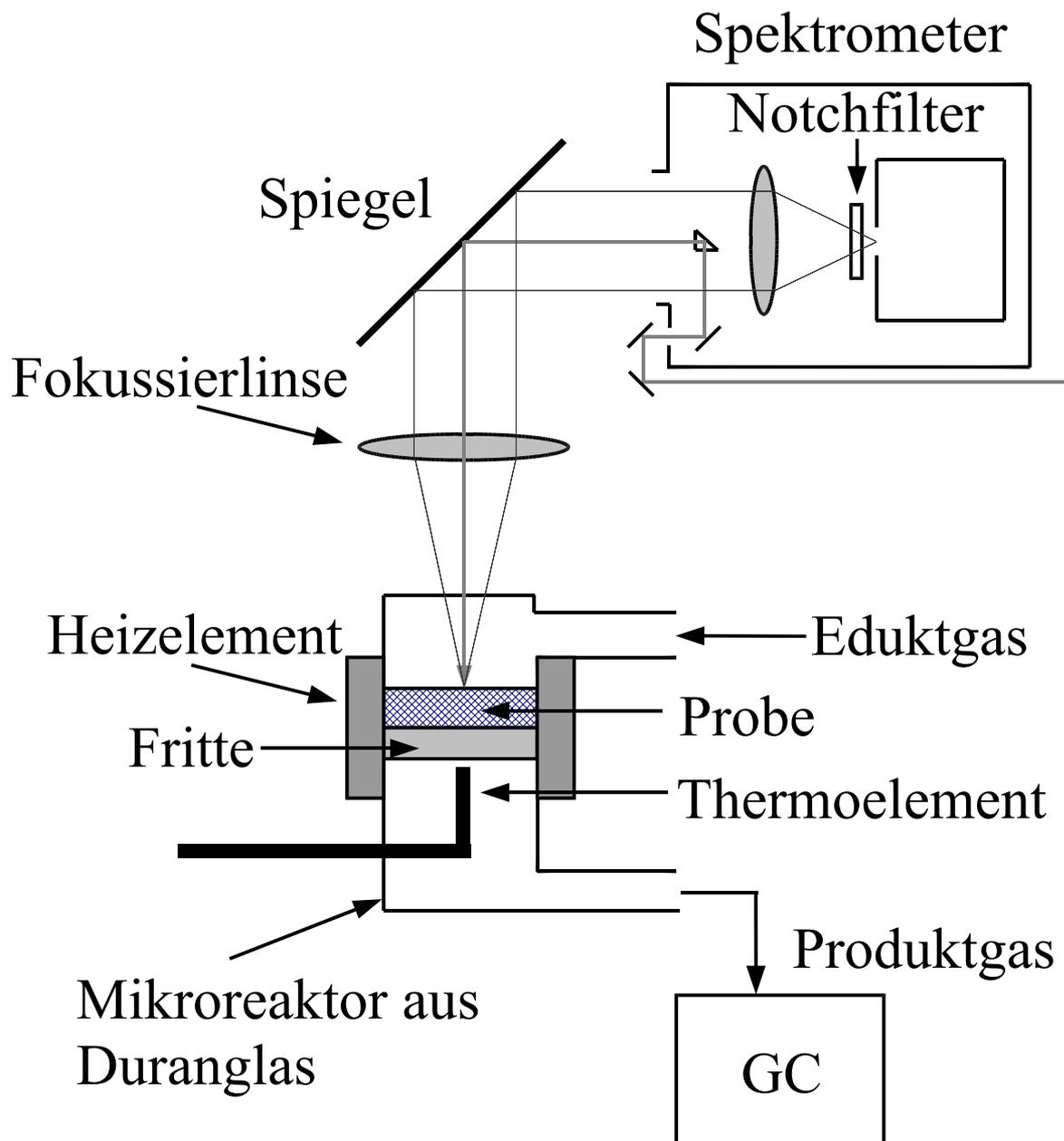


Abb. 2: Schematische Zeichnung der *in situ* Raman Meßanordnung sowie des verwendeten Mikroreaktors.

Ramanspektroskopie, am arbeitenden Katalysator sowie für zeitabhängige echte *in situ* Ramanspektroskopie, gibt es hingegen in der Literatur nur wenige^{63,64,65,66,67,68,69,70}, da normalerweise die Meßzeiten zu lang sind.

Durch den Einsatz moderner, im vorherigen Abschnitt (3.8.2) beschriebener Techniken, insbesondere der empfindlichen CCD-Detektoren sowie der hocheffizienten Notch-Filter,

konnten die Meßzeiten drastisch reduziert werden, was zeitabhängige *in situ* Raman-spektroskopie ermöglicht.

Bei allen Versuchen kam eine speziell entwickelte in Abb. 2 gezeigte *in situ* Meßanordnung mit einem Glas-Mikroreaktor zum Einsatz. Der Reaktor hat einen Durchmesser von etwa 1 cm, und die Pulverprobe liegt auf einer gasdurchlässigen Glasfritte auf. Das Katalysatorbett kann mit Hilfe eines um die Zelle gewickelten Heizdrahtes erhitzt werden, wobei die Temperatur über ein Thermoelement, das mit der Fritte in Kontakt ist, kontrolliert wird. Oberhalb des Katalysatorbettes ist ein optisches Fenster angebracht, durch das der Laser auf die Probenoberfläche fokussiert wird und das reflektierte Streulicht austritt. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Zellen braucht die Probe nicht gepreßt zu werden, sondern kann als Pulver eingesetzt werden, da im vertikalen Strahlengang von oben gemessen wird, und das Pulver somit von der Schwerkraft im Katalysatorbett gehalten wird. Das Problem der Massentransferlimitierung bei Untersuchungen an Preßlingen wird somit umgangen. Der Mikroreaktor kommt daher den Verhältnissen in einem katalytischen Testreaktor nahe. Die Menge an Katalysator ist groß genug, so daß parallel zur ramanspektroskopischen Untersuchung katalytische Daten erhalten werden können.

3.8.3.1. Absorptionskorrektur bei zeitabhängiger in situ Ramanspektroskopie

An Pulverproben ist ein Intensitätsvergleich von bestimmten Ramanbanden, die an gleichen Proben bei verschiedenen Ramanexperimenten erhalten wurden, normalerweise nicht möglich. Neben der Konzentration der Streuzentren wird die Intensität der Ramanbanden durch die Fokussierung sowie durch die Streu- bzw. Absorptionseigenschaften der Probe beeinflusst.

Oft können die Spektren aber normiert werden, indem Referenzbanden, die von Ramanstreuungszentren stammen, deren Konzentration konstant bleibt, angeglichen werden. Bei getragenen Oxidkatalysatoren eignen sich hierzu im besonderen die Banden der Trägeroxide, da sie oft durch die Vorbehandlung unbeeinflusst bleiben. Dies gilt insbesondere für Träger, die vollständig von einer anderen Komponente bedeckt sind, und daher nicht für Oberflächenreaktionen zugänglich sind, oder deren Partikelgröße so groß ist, daß der Beitrag der Oberfläche zu der gesamten Ramanintensität zu vernachlässigen ist.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine physikalische Mischung mit einer bekannten Menge eines internen Standards herzustellen, dessen Banden als Referenz zur Normierung der Spektren dienen. Die beigemischte Referenz sollte ein möglichst einfaches und intensives Ramanspektrum in einem Bereich aufweisen, der nicht von Interesse ist. Zudem muß die Referenz inert, möglichst fein dispergiert und homogen in der Probe enthalten sein. Bornitrid ist ein geeigneter Standard⁷¹, da es weitgehend inert ist und nur eine einzige intensive Bande bei 1367 cm^{-1} aufweist, während die Ramanbanden der meisten Oxidkatalysatoren unterhalb 1200 cm^{-1} liegen.

Das Problem der Fokussierung läßt sich speziell bei der zeitabhängigen *in situ* Raman-spektroskopie an einer Probe umgehen, indem man die Position von Fokus und Probe nach einmal erfolgter Justage unverändert läßt. Die beobachteten Intensitäten einer Meßreihe sind somit nur noch von der Konzentration der Streuzentren und den Absorptions- sowie Reflexionseigenschaften der Probe abhängig. In diesem Fall lassen sich die Spektren durch Einkoppeln einer Plasmalinie des Lasers normieren, deren Intensität proportional zum Streuvermögen der Pulverprobe ist. Das diffuse Streuvermögen bei unendlicher Schichtdicke R_{∞} ist direkt über die UV-vis-Spektroskopie zugänglich. Im folgenden soll ein Zusammenhang zwischen der Reflektivität R_{∞} der Pulverprobe und der beobachtbaren Ramanintensität hergestellt werden.

Bei einer Pulverprobe ist zu erwarten, daß das Licht eine gewisse Eindringtiefe besitzt, und hierbei diffus gestreut (bzw. reflektiert) sowie absorbiert wird. Kubelka und Munk⁵⁵ entwickelten einen Zusammenhang zwischen Absorptions- und Streu-/ Reflexions-eigenschaften und rückgestreuter Strahlung an diffus streuenden Materialien, der von Kortüm *et al.*⁵⁶ auf Pulverproben übertragen wurde. Hierzu geht man von einer Probe der Dicke d aus, die in x -Richtung senkrecht zur Oberfläche (bei $x=0$) mit einem Lichtstrahl der Intensität $I(0)$ bestrahlt wird. Der Strahlungsfluß in Richtung x ist I , während der Strahlungsfluß in umgekehrter Richtung, hervorgerufen durch Streuung und Reflexion, innerhalb der Probe J ist (s. Abb. 3). Beide Strahlungsflüsse sind Funktionen des Ortes x und andererseits abhängig von dem Absorptionskoeffizienten k sowie dem Streukoeffizienten s der Probe.

Eine infinitesimale Schicht dx absorbiert und streut den konstanten Anteil $sdx+kdx$ und vermindert I hierbei um $(s+k)Idx$. Das zurückreflektierte Licht J wird in analoger Weise

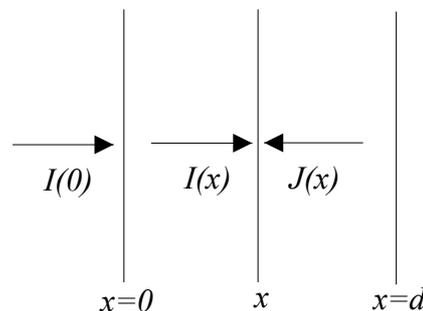


Abb. 3: Strahlungsflüsse im Kubelka-Munk-Modell

um $(s+k)Jdx$ vermindert. Es muß berücksichtigt werden, daß Strahlung, die durch Streuung / Reflexion dem Lichtstrom I entzogen wird, dem Lichtfluß J zugute kommt, während umgekehrt Strahlung, die durch Streuung / Reflexion dem Lichtfluß J entzogen wird, dem Lichtfluß I zugute kommt. Dies führt zu den folgenden Differentialgleichungen:

$$dI = -(k + s)Idx + sJdx \quad (7)$$

$$dJ = (k + s)Jdx - sIdx \quad (8)$$

Allgemeine Lösungen dieser Gleichungen sind:

$$I(x) = A(1 - e^{-\beta x}) + B(1 - e^{-\beta x}) \quad (9)$$

$$J(x) = A(1 - e^{-\beta x}) - B(1 - e^{-\beta x}) \quad (10)$$

mit:

$$\beta = \sqrt{k(k + 2s)} \quad (11)$$

$$A = \sqrt{\frac{k}{k + 2s}} \quad (12)$$

$$A = \frac{(1 - e^{-\beta d})e^{-\beta d}}{(1 - e^{-\beta d})^2 e^{-\beta d} + (1 + e^{-\beta d})^2 e^{\beta d}} I(0) \quad (13)$$

$$B = \frac{(1 - e^{-\beta d})e^{-\beta d}}{(1 - e^{-\beta d})^2 e^{-\beta d} - (1 + e^{-\beta d})^2 e^{\beta d}} I(0) \quad (14)$$

Daraus folgt für den Anteil des transmittierten Strahlungsflusses (Transmission $T(d)$):

$$T(d) = \frac{I(d)}{I(0)} = \frac{4}{(1 - e^{-\beta d})^2 e^{-\beta d} + (1 + e^{-\beta d})^2 e^{\beta d}} \quad (15)$$

und für den Anteil des diffus rückgestreuten Strahlungsflusses (Reflektivität $R(d)$):

$$R(d) = \frac{J(0)}{I(0)} = \frac{(1 - e^{-\beta d})(e^{-\beta d} - e^{\beta d})}{(1 - e^{-\beta d})^2 e^{-\beta d} + (1 + e^{-\beta d})^2 e^{\beta d}} \quad (16)$$

Besitzt die Probe keine Reflektivität, d.h. $s=0$, aber einen endlichen Absorptionskoeffizienten k , so wird $\beta=k$, und man erhält das Lambert'sche Absorptionsgesetz (

$$T(d) = e^{-kd} \quad \text{und} \quad R(d) = 0.$$

Als Näherung wird eingeführt, daß d gegen ∞ geht. Im Kontext der Kubelka-Munk-Theorie bedeutet dies, daß die Reflektivität R_d nicht meßbar steigt, wenn die Probendicke weiter erhöht wird. Diese Näherung wird im Wellenlängenbereich der UVvis Spektroskopie bei Pulverproben ab einer Probendicke von 1-2 mm gut erfüllt und kann daher auf alle Ramanexperimente angewandt werden, da die Probendicke (Katalysatorbetthöhe) üblicherweise 2 mm ist. Daraus folgt $A=0$, $T(d)=0$, sowie

$R = \frac{1}{1}$. Löst man nach dem Verhältnis zwischen k und s auf, so erhält man die

Kubelka-Munk-Funktion:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

Die Funktion $F(R_\infty)$ ist proportional zum Absorptionskoeffizienten k . Sie erlaubt somit, mit Hilfe von UV-vis-Spektroskopie den Absorptionskoeffizienten verschiedener Pulverproben zu vergleichen, sofern deren Streu-/Reflexionskoeffizient gleich ist. Die Beziehung zwischen R_∞ und den relativen Ramanintensitäten wird im folgenden nach Waters⁷² hergestellt.

Beide Lichtflüsse I und J tragen gleichermaßen zur Ramanstreuung bei, die wiederum in alle Richtungen emittiert wird, wobei aber näherungsweise wieder nur die positive und negative x -Richtung berücksichtigt wird. Für den Lichtfluß der Ramanstreustrahlung in x -Richtung i und entgegengesetzt j , der durch eine infinitesimale Lage dx generiert wird, gilt $di(x) = dj(x) = (I(x) + J(x))dx$, wobei ρ der Ramanstreuoeffizient ist. Dies setzt die Näherung voraus, daß ρ klein ist und somit die Ramanstreuung die Lichtflüsse I und J nicht merklich verkleinert. Weiterhin muß der Anteil des Ramanstreulichts berücksichtigt werden, der rückgestreut wird und somit dem Fluß des Ramanstreulichts in der entgegengesetzten Richtung zugute kommt. Der Ramanstreulichtfluß in Richtung x an der Stelle x sei $d\phi(x)$, in entgegengesetzter Richtung $d\psi(x)$. Man erhält damit folgende Differentialgleichungen:

$$d\phi(x) = di(x) - R(x)d\psi(x) \quad (17)$$

$$d\psi(x) = dj(x) - R(x)d\phi(x) \quad (18)$$

Der jeweils gesamte Ramanstreulichtfluß in eine Richtung wird erhalten durch das generierte Ramanstreulicht $di(x)$ bzw. $dj(x)$ sowie den reflektierten Anteil des gesamten

Ramanstreulichtflusses in die entgegengesetzte Richtung, multipliziert mit der Reflektivität $R(x)$ bzw. R_∞ .

Aufgelöst nach $d\psi$ folgt:

$$d = \frac{dj(x) R(d-x) di(x)}{1 - R(d-x)R(x)} \quad (19)$$

Die Ramanstreuung in negativer x -Richtung muß auf ihrem Weg zur Oberfläche noch mit $T(x)$ multipliziert werden, da sie ja wiederum durch Absorption und Streuung / Reflexion geschwächt wird. Für die auf der Oberfläche ankommende Ramanstreuung Ψ gilt daher:

$$= T(x) d(x) \quad (20)$$

Einsetzen von Gleichung 15) und 19) und anschließende Integration ergibt:

$$= \frac{I(0)}{2} (1 - R)^2 \quad (21)$$

Umformen ergibt:

$$= \frac{I(0)}{s} \frac{R(1-R)}{(1-R)} = \frac{I(0)}{s} G(R) \quad (22)$$

Geht man von der Näherung aus, daß der Streu-/Reflexionskoeffizient s konstant bleibt, d.h. sich nur der Absorptionskoeffizient k mit der Wellenlänge ändert, so ist die Funktion $G(R)$ abhängig von dem experimentell bestimmbaren Wert R und proportional zur beobachteten Ramanintensität. Die Näherung ist möglich, da der Reflexionskoeffizient s bei sonst konstanten Bedingungen für eine gegebene Wellenlänge nur von der Partikelgröße^{56,73,74} abhängt und sich somit während des *in situ* Experiments nicht ändert. Außerdem ist der Einfluß der Streu-/Reflexionskonstante wie man ausgehend von Gleichung 22 zeigen kann, viel geringer als der Einfluß der Absorptionskonstante⁵⁵.

Abb. 4 zeigt das Verhalten von G in Abhängigkeit von R_∞ . Die Funktion G geht mit $R_\infty \rightarrow 1$ gegen unendlich. Deutlich sichtbar ist, daß im Bereich zwischen $R_\infty=0,9-1,0$ kleine

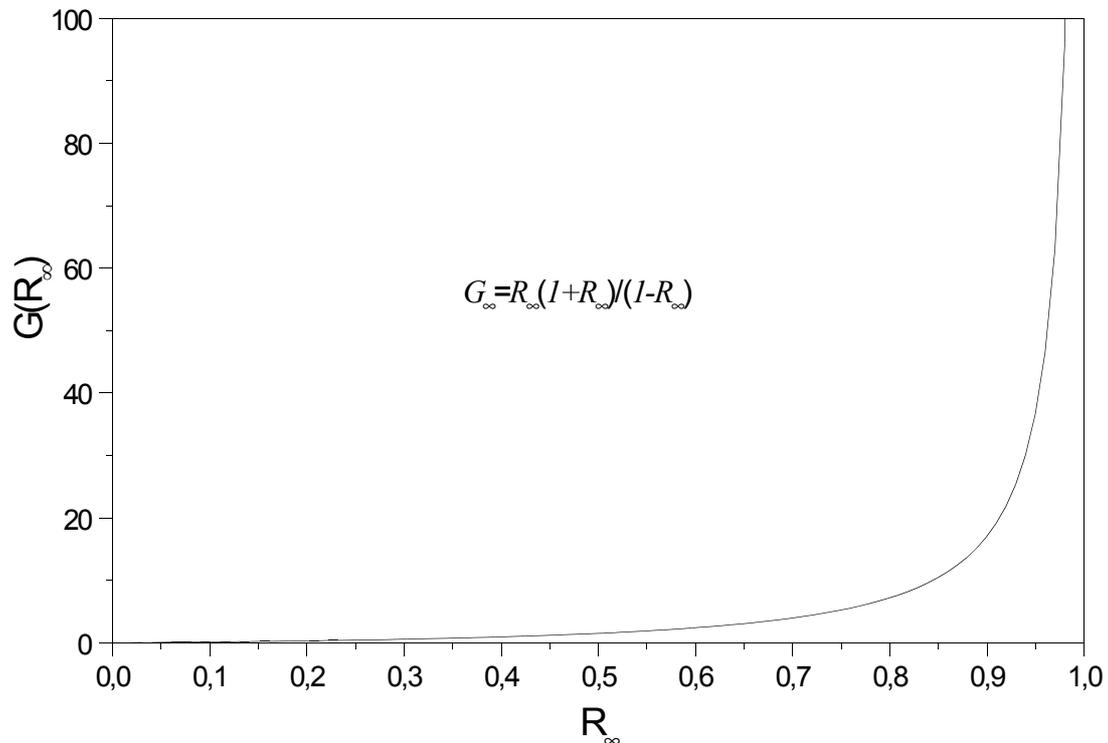


Abb. 4: Verhalten der Funktion $G(R_\infty)$ in Abhängigkeit von R_∞ . Die Funktion $G(R_\infty)$ ist proportional zur relativen Ramanintensität.

Veränderungen einen großen Effekt auf die beobachtete Ramanintensität haben. Fällt R_∞ von 0,99 auf 0,90, so fällt die beobachtete Ramanintensität um ca. 90%.

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Schätzung ist, daß die Koeffizienten k und s im spektralen Bereich der Ramanstreuung konstant sind, d.h. die Probe in diesem Bereich „weiß“ bzw. „grau“ ist. Ferner gibt die Methode nur für R_∞ nahe 1 korrekte Ergebnisse, da bei stark absorbierenden Proben mit großem k die Näherung eines vom Absorptionskoeffizienten unabhängigen Streukoeffizienten s nicht mehr gegeben ist⁷⁵.

Die in Abschnitt 4.2.4 gemachten Ramanexperimente am reduzierten Katalysator legen nahe, daß die Abhängigkeit der Ramanintensitäten von der Reflektivität R_∞ von der vorgestellten Methode zur Intensitätskorrektur nur für R_∞ -Werte $> 0,6$ quantitativ richtig beschrieben wird. Bei R_∞ -Werten $< 0,6$ sowie bei großen Änderungen des R_∞ -Wertes gibt die Methode nur noch eine richtige Tendenz wieder, kann aber die Intensitätsverhältnisse quantitativ nicht mehr richtig beschreiben.

3.8.3.2. Laserleistung und Wellenlänge der Anregung

Laserleistung sowie Frequenz der verwendeten Laserstrahlung sind kritische Parameter in der *in situ* Ramanspektroskopie. Die Ramanstreustrahlung steigt mit der 4. Potenz der Frequenz an. Um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, sollte die Erregerfrequenz möglichst hoch sein. Hierbei ergibt sich aber das Problem, daß bei Wellenlängen unterhalb etwa 300 nm oxidische Festkörper zunehmend absorbieren, und somit die Intensität der Ramanstreuung stark abgeschwächt wird. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.8.3.1 erläuterten Gleichung 22, die die Gesamtramanstreuung mit der Reflektivität R_∞ in Beziehung setzt, läßt sich ein quantitativer Zusammenhang herstellen, mit Hilfe dessen man leicht die optimale Erregerfrequenz ermitteln kann.

Da der Ramanstreukoeffizient ρ proportional zu ν^4 ist, wird er durch $c \cdot \nu^4$ ersetzt, und die Frequenzabhängigkeit von R_∞ wird berücksichtigt. Die Funktion Ψ_∞ gibt somit die Abhängigkeit des Ramanstrahlungsflusses von der verwendeten Erregerfrequenz an.

$$\Psi_\infty(\nu) = \frac{c \cdot \nu^4 I(0)}{s} \frac{R_\infty(\nu)(1 - R_\infty(\nu))}{(1 - R_\infty(\nu))} = \frac{c I(0)}{s} G(R_\infty(\nu)) \quad (19)$$

$R_\infty(\nu)$ wird direkt aus dem UV-vis-Spektrum der Probe erhalten. Das Maximum der Funktion $\Psi_\infty(\nu)$ zeigt die erwartete optimale Laserfrequenz an.

Abb. 5 zeigt $R_\infty(\lambda)$ sowie $\Psi_\infty(\lambda)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge der Erregerlinie am Beispiel der WO_3/ZrO_2 -Probe WZ, an der die meisten *in situ* Ramanexperimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden. $\Psi_\infty(\lambda)$ zeigt ein Maximum bei 472 nm. Der Ar^+ Ionen-

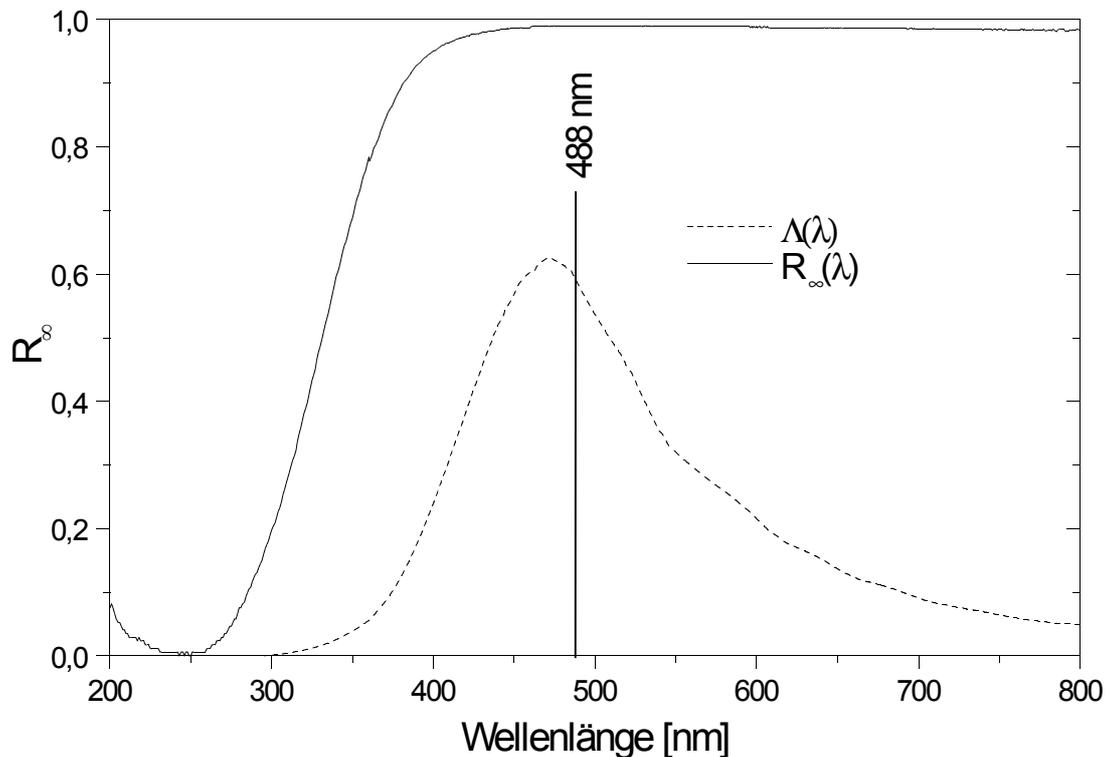


Abb. 5: Reflektivität R_∞ und die Ramanintensität Ψ_∞ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ .

Laser besitzt in diesem Bereich Linien bei 457, 476, 488, 514 nm. Die Linie bei 476 nm wäre somit die beste Wahl. Für alle Experimente wurde die Linie bei 488 nm verwendet, da diese wesentlich intensiver ist und immer noch hinreichend nahe am Maximum liegt, so daß keine merkliche Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses gegenüber der Linie 476 nm zu erwarten ist (vgl. Abb. 5).

Vor einem zeitabhängigen *in situ* Ramanexperiment sollte idealerweise ein analoges *in situ* UV-vis-Experiment durchgeführt werden, um eventuelle Veränderungen des

Absorptionsverhaltens der verwendeten Probe zu untersuchen und die Wahl der Erregerfrequenz anzupassen. Im Falle der Isomerisierungskatalystoren auf Zirkondioxid-Basis bilden sich organische Ablagerungen auf der Oberfläche. Für sulfatiertes Zirkondioxid wurde die Entstehung einer Absorption zwischen 250 und 350 nm berichtet, die polyenylichen oder polyaromatischen Verbindungen zugeordnet wird⁷⁶. Zusätzlich zur Erwärmung durch Absorption könnte eine Anregung der organischen Ablagerungen photochemische Reaktionen innerhalb des Laserspots induzieren. Dies könnte möglicherweise zur Entstehung von Artefakten führen. Anregung von organischen Molekülen kann des Weiteren zu Fluoreszenz und damit zu störendem erhöhtem Untergrund führen.

Die Temperatur im Laserspot läßt sich über das Intensitätsverhältnis der Antistokes / Stokes-Linien über die Boltzmannverteilung ermitteln. Dies kann dazu benutzt werden, eine optimale Laserleistung zu ermitteln, die nicht zur übermäßigen Erwärmung des Laserspots führt. Bei Pulverproben ist dies aber problematisch, da hier durch Reflexion, Brechung und Streuung die Signale bei tiefen relativen Wellenzahlen mit einem hohen Untergrund überlagert sind, was zu einer Verfälschung der Intensitätsverhältnisse führt. Bei hohen relativen Wellenzahlen ist hingegen die Intensität der Antistokes-Signale, die mit steigenden Wellenzahlen exponentiell abfällt, oft nicht intensiv genug. Da bei den hier untersuchten Proben auf Zirkondioxid-Basis häufig ein erhöhter Untergrund (siehe Abschnitt 3.8.3.3) auftrat, war eine genaue Bestimmung der Temperatur auf diese Weise nicht möglich. Die Erwärmung innerhalb des Laserspots ist von dem Absorptionskoeffizienten der Probe abhängig. Bei den nicht vorbehandelten Proben auf Zirkondioxid-Basis konnte selbst bei Laserleistungen von 100 mW kein nennenswerter Anstieg der Antistokes-Banden beobachtet werden (nicht gezeigt), was zeigt, daß es hierbei zu keiner übermäßigen Erwärmung innerhalb des Laserspots gekommen ist. Da aber die unbehandelten Proben kleine Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Bereich aufweisen

($R_{\infty}(488 \text{ nm}) \approx 1$) und bei den *in situ* Experimenten die Absorptionskoeffizienten zum Teil stark anstiegen ($R_{\infty}(488 \text{ nm}) \approx 0,5$), läßt sich dieses Ergebnis nicht auf die *in situ*-Experimente übertragen. Die Erwärmung der Probe läßt sich nur schwer abschätzen, weil neben Laserleistung und Absorptionskoeffizient die Wärmediffusion der bestrahlten Objekte auf die Umgebung ausschlaggebend ist. Um übermäßige Erwärmung innerhalb des Laserspots auszuschließen, wurden alle *in situ* Experimente bei mehreren Laserleistungen durchgeführt und die Spektren verglichen. Um eine möglichst gute Wärmediffusion zu ermöglichen wurde, bei den *in situ*-Experimenten das als Reaktant eingesetzte Alkan mit He verdünnt.

3.8.3.3. Der Untergrund in der Ramanspektroskopie an Proben auf Zirkondioxid Basis

Ramanspektroskopie an oxidischen Festkörpern wird oftmals durch einen erhöhten Untergrund erschwert, der so intensiv werden kann, daß keine Ramanbanden mehr identifiziert werden können. Üblicherweise wird dieses Phänomen der Fluoreszenz zugeschrieben, die entweder durch Anregung im Festkörper oder durch Anregung von Oberflächenspezies entsteht. Als mögliche Quellen der Fluoreszenz innerhalb des Festkörpers werden Kristalldefekte⁷⁷ wie F-Zentren⁷⁸, Verunreinigungen durch Nebengruppenelemente wie Fe, die in den Festkörper eingebaut sind⁷⁹, sowie die Anregung von Excitonen⁸⁰ genannt. Fluoreszenz durch Oberflächenspezies wird in erster Linie auf organische Verunreinigungen^{79,81} sowie auf die Anregung von OH-Gruppen⁸⁰ zurückgeführt. Dies steht im Einklang mit der häufig gemachten Beobachtung, daß sich der Untergrund durch Erhitzen in Vakuum⁸⁰, Inertgas oder Sauerstoff⁷⁹ abschwächen läßt bzw. ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Lange oder intensive Bestrahlung durch den Anregungslaser hat oft den gleichen Effekt^{77,78,82,83}. Man nimmt an, daß hierbei organische Verunreinigungen „verbrannt“

werden⁷⁹ oder die OH-Gruppen Dichte durch Dehydroxylierung abnimmt⁸⁰. So konnten Jeziorowski und Knözinger⁸⁰ im Falle von η -Al₂O₃ und MgO eine Korrelation zwischen der Intensität des Ramanuntergrundes und dem „Hydroxylierungsgrad“, der durch Erhitzen im Vakuum variiert wurde, beobachten. Der Untergrund hingegen, der trotz Erhitzen verbleibt, wird auf Anregung innerhalb des Festkörpers zurückgeführt.

Einige Autoren vertreten hingegen die Meinung, daß zumindest der mit der Hydratisierung der Probe zusammenhängende Ramanuntergrund nicht durch Fluoreszenz, sondern durch einen ramanähnlichen Streuprozess entsteht^{77,81}. Folgende Beobachtungen stützen diese Hypothese:

1. Oft ist im Antistokesbereich ebenfalls ein erhöhter Untergrund sichtbar, der mit zunehmender Wellenzahl exponentiell abnimmt⁷⁷.
2. Es wurde beobachtet, daß die Erhöhung der Erregerfrequenz zum Anstieg der Intensität des Untergrundes mit der 4. Potenz der Erregerfrequenz⁸⁴ führt.
3. Mehrere Autoren berichten, daß die Variation der Erregerfrequenz dem Maximum des erhöhten Untergrundes folgt, was nicht mit üblicher Fluoreszenz zu erklären ist^{84,85,86}.

Während Beobachtung Nr. 1 prinzipiell auch mit einem Antifluoreszenz-Effekt^{87,88,89} erklärt werden könnte, sprechen die Argumente Nr. 2 und 3 eindeutig für einen Streumechanismus. Der erhöhte Ramanuntergrund wurde daher auf eine starke Protonenpolarisierbarkeit^{85,90,91} von Hydroxylgruppen sowie von an der Oberfläche gebundenem Wasser⁸¹ zurückgeführt, was zu einer ramanähnlichen Streuung führt. Careri *et al*⁸¹ führten z.B. bei γ -Al₂O₃ den erhöhten Untergrund auf einen Streuprozess an Wasser zurück, das durch Wasserstoffbrückenbindungen stark an die Oberfläche gebunden ist. Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren auf Zirkondioxidbasis zeigen ganz ähnliches Verhalten wie in der Literatur beschrieben. Alle unbehandelten Katalysatoren geben intensive Ramanspektren des Trägers wie auch der Dotierungen. Erhitzen in trockener Sauerstoffatmosphäre führt generell ab einer Temperatur von etwa 373 K zu

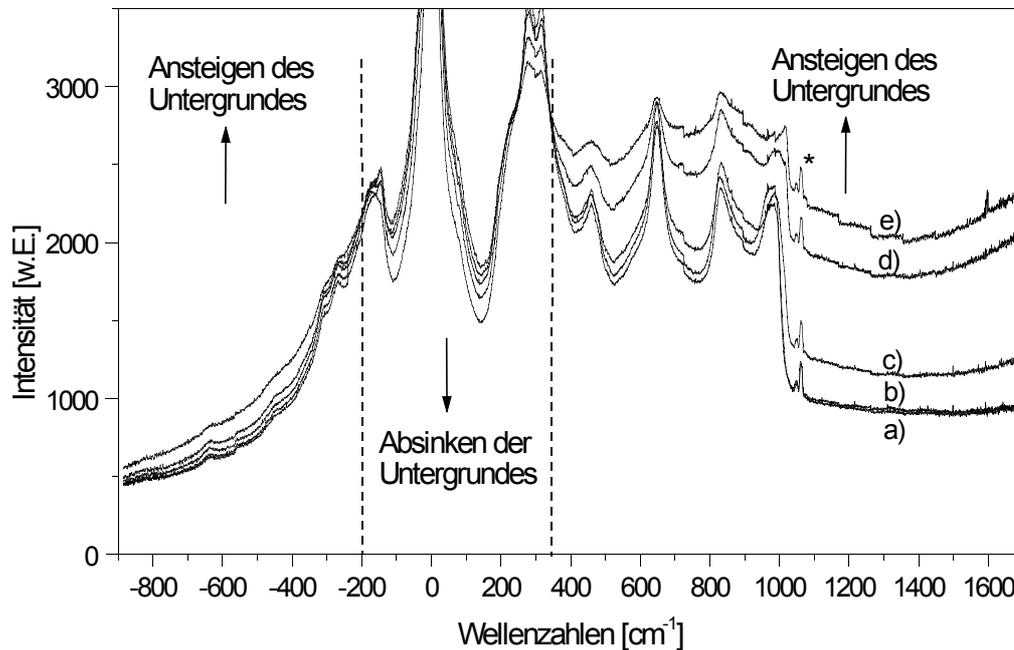


Abb. 6: Veränderung des Untergrundes bei der Erwärmung von WZ zwischen 298 K und 473 K in trockenem Sauerstoff. a) 298 K, b) 323 K, c) 373 K, d) 423 K, e) 473 K. Die Laserleistung betrug 10 mW.

einem erhöhten Untergrund, der die Detektion der Ramanbanden stört. Abb. 6 zeigt die Veränderungen des Untergrundes bei der Erwärmung von WZ in trockenem Sauerstoff bis hin zu einer Temperatur von 473 K. Es zeigt sich, daß in der Nähe der Rayleighlinie der Untergrund mit zunehmender Temperatur absinkt, während er oberhalb von 350 cm^{-1} auf der Stokes-Seite und parallel dazu oberhalb von 200 cm^{-1} auf der Antistokes-Seite deutlich steigt und die Detektion der Ramanbanden erschwert. Die Anwesenheit des erhöhten Untergrundes auf der Antistokes-Seite sowie dessen annähernd exponentielles Abfallen mit zunehmenden relativen Wellenzahlen spricht dafür, daß es sich bei dem erhöhten Untergrund nicht um Fluoreszenz handelt, sondern

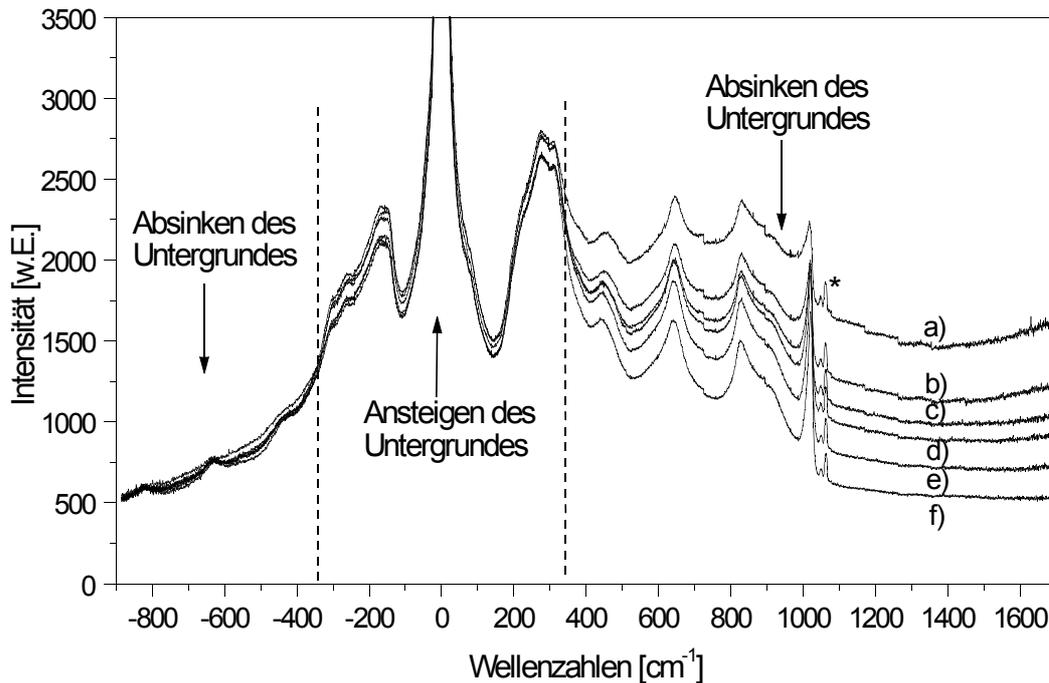


Abb. 7: Veränderung des Untergrundes bei der Erwärmung von WZ zwischen 523 K und 773 K in trockenen Sauerstoff. a) 523 K, b) 573 K, c) 623 K, d) 673 K, e) 723 K f) 773 K. Die Laserleistung betrug 10 mW.

möglicherweise um einen ramanähnlichen Streuprozeß. Das Absinken des Untergrundes bei niedrigen relativen Wellenzahlen kann durch eine Abschwächung der Rayleighlinie erklärt werden, die durch den neuen intensiven Streuprozeß an Intensität verliert. Somit verringert sich das durch die Rayleighlinie hervorgerufene typische Ansteigen der Basislinie bei niedrigen Wellenlängen.

Ab einer Temperatur von 473 K kehrt sich der Effekt um (Abb. 7), und der Untergrund oberhalb von 350 cm^{-1} auf der Stokes- und Antistokes-Seite verringert sich mit zunehmender Temperatur. Parallel dazu wird die Rayleighlinie wieder intensiver, was zum entgegengesetzten Ansteigen des Untergrundes bei niedrigen relativen Wellen-

zahlen führt. Das Verschwinden des Untergrundes ist irreversibel; darauf folgendes Abkühlen auf niedrigere Temperaturen hat keinen Einfluß mehr auf den Untergrund.

Speziell bei den verwendeten sulfatierten Zirkondioxid-Proben ist der Effekt der Untergrundausbildung extrem ausgeprägt. Dies führt dazu, daß beim Erhitzen in trockenem Sauerstoff oder Inertgas ab 373 K ein extrem starker Untergrund alle Raman-signale verschwinden läßt. Erst durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 773 K verschwindet der Untergrund und es lassen sich Ramanspektren aufnehmen.

FTIR-Spektroskopie an Katalysatoren auf Zirkondioxidbasis unter analogen Bedingungen hat ergeben, daß selbst bei 573 K Hydroxylgruppen sowie molekulares Wasser auf der Oberfläche vorhanden sind. Es wird daher angenommen, daß das beobachtete Verhalten ähnlich dem in der Literatur^{81,82,83,85} beschriebenen Streueffekt an Wasser bzw. Hydroxylgruppen ist. Letztendlich sind die experimentellen Fakten aber nicht ausreichend, um den Effekt eindeutig einer Ursache zuzuordnen. Ungeklärt ist daher auch, warum mit steigender Temperatur der erhöhte Untergrund ein Maximum durchläuft. Dieses Verhalten wurde beschrieben^{80,81}, aber nicht erläutert. Das irreversible Verschwinden des Untergrundes bei thermischer Behandlung spricht aber für eine chemische Veränderung während der Behandlung wie z.B. Dehydratisierung oder Verbrennen organischer Verbindungen.

Einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der Temperatur hat die Verwendung höherer Laserleistungen. Messungen mit verschiedenen Laserleistungen haben ergeben, daß der Effekt der Untergrundbildung bei Laserleistungen <10 mW besonders ausgeprägt ist. An der WZ-Probe hat sich z.B. gezeigt, daß bei einer Laserleistung von 10 mW die Probe etwa 20 min auf 673 K gehalten werden muß, bevor der erhöhte Untergrund verschwindet, während bei 50 mW der Effekt der Untergrundbildung schwächer ausgeprägt ist und nur bei Temperaturen zwischen 373 und 473 K beobachtet wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß, um den störenden Effekt der Untergrundbildung zu eliminieren, vor jedem *in situ* Ramanexperiment an Katalysatoren auf Zirkondioxidbasis die Probe auf Temperaturen oberhalb 673 K erhitzt werden sollte. Da die Untergrundbildung möglicherweise mit dem Hydratisierungsgrad der Probe zu tun hat, sollte hierbei mit getrockneten Gasen gespült werden.

3.8.4. Durchführung der Experimente

Die Spektren an Luft wurden in einem Edelstahl-Probenträger und bei einer Laserleistung von 3 mW aufgenommen.

Um die Proben dehydratisiert zu messen, wurden die Proben unter fließendem Sauerstoff für 20 min auf 573 K erhitzt. Anschließend wurden unter diesen Bedingungen die Spektren aufgenommen.

Bei den Experimenten zur Reduktion mit Wasserstoff wurde die Probe unter fließendem Sauerstoff (30 ml/min) bei 673 K für 1 h vorbehandelt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde die *in situ* Zelle für 20 min mit He (30 min) gespült. Die Probe wurde dann unter fließendem Wasserstoff auf 373 K, 473 K, 573 K und 673 K erhitzt und die jeweilige Temperatur 30 min lang konstant gehalten, bevor ein Spektrum aufgenommen wurde.

Für jedes *in situ* Experiment wurden 200 mg Probe verwendet (300 mg für das *in situ* Experiment an sulfatierten Zirkondioxid). Vor jedem *in situ* Experiment wurden die jeweiligen Proben in fließendem Sauerstoff (30 ml/min) bei 673 K vorbehandelt (773 K bei sulfatisierten Zirkondioxid), unter Sauerstoff auf die jeweilige Reaktionstemperatur abgekühlt und 20 min mit He (30 ml/min) gespült. 1 min nach dem Start der Reaktion wurde die Spektrenakkumulation gestartet, wobei durchgehend SMT-Spektren im Abstand von ca. 8 min aufgenommen wurden. Für jedes einzelne SMT-Spektrum

wurden 10 Einzelspektren im Abstand von 10 cm^{-1} aufgenommen, was einen spektralen Bereich zwischen 890 bis 1770 cm^{-1} abdeckte. Für die Reaktionen wurde eine Mischung aus $1\text{ Vol}\%$ *n*-Pentan und He (10 ml/min) verwendet.

Die Produktanalyse wurde mit Hilfe eines Online-Gaschromatographen (HP6580), der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einer Siloxansäule von 15 m Länge ausgerüstet war, durchgeführt. Die erste Injektion erfolgte nach 5 min TOS (time on stream), die folgenden während $2,5\text{ h}$ synchron mit den SMT-Ramanspektren in Abständen von 8 min .

4. Der unpromotierte WO_3/ZrO_2 -Katalysator

(WZ)

4.1. Charakterisierung des WZ-Katalysators

4.1.1. DTA-TG Untersuchungen

Um die Kristallisation des amorphen Zirkonhydroxids sowie den auftretenden Massenverlust während des Kalzinierungsschritts zu beobachten, wurde eine DTA-TG Messung sowohl an der unkalzinierten WZ-Vorstufe als auch an dem für die Synthese verwendeten Zirkonhydroxid durchgeführt. In der Literatur wird angegeben, daß die Kristallisation des reinen, amorphen Zirkonhydroxids zu monoklinem Zirkondioxid bei etwa 690 K erfolgt und ein stark exothermer Prozeß ist, der in der DTA-Kurve als scharfes Signal sichtbar ist^{92,93,94,95} (Abb. 8.2(a)). In einer vorhergehenden Arbeit von Scheithauer *et al.*⁹ konnte gezeigt werden, daß am WO_3/ZrO_2 System mit zunehmender Wolfram-Beladung die Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben wird, wobei die tetragonale Hochtemperaturmodifikation entsteht^{9,96}. Das DTA-Signal der WZ-Probe in Abb. 8.2(b) zeigt das scharfe, stark exotherme Signal der Zirkonhydroxid-Kristallisation bei 847 K. Dies liegt leicht unter dem von Scheithauer⁹ angegebenen Wert von 876 K für eine Probe mit einer etwas höheren Beladung (19 Gew% WO_3). Bisher noch nicht beobachtet wurde die Schulter des Signals (Abb. 8.2(b)) bei niedrigeren Temperaturen zwischen 400 und 700 K. Dies könnte auf eine Inhomogenität des Trägers hinweisen⁹.

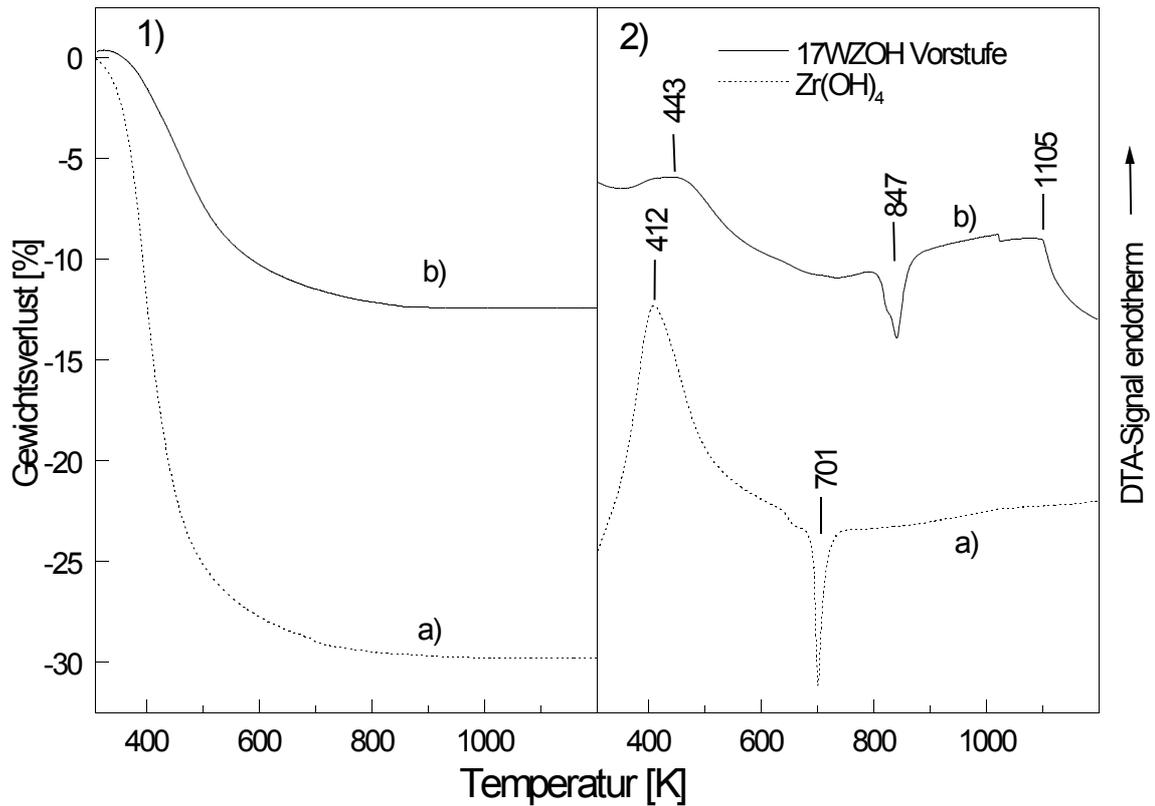


Abb. 8: 1) TG- sowie 2) DTA-Kurven des verwendeten Zirkonhydroxids sowie der unkalzinierten WZ-Vorstufe.

Die TG-Kurve der WZ-Probe zeigt zwischen 350 und 800 K einen Wasserverlust von insgesamt etwa 10 Gew% (Abb. 8.1(b)). Zwischen 400 und 500 K, wo der Wasserverlust besonders groß ist, ist ein breites, endothermes Signal mit einem Maximum bei etwa 443 K sichtbar. Dieses Signal wird daher dem Ausscheiden von Wasser zugeordnet. Die unkalzinierte WZ-Vorstufe zeigt einen geringeren Wasserverlust, da sie bereits 16 h bei 383 K getrocknet wurde.

Das exotherme Signal, das bei Temperaturen ab 1105 K beobachtet wird, wurde bereits vorher bei Wolfram Beladungen > 8 Gew.% beobachtet¹⁵ und ist wahrscheinlich auf das

Sintern des Trägers bei gleichzeitiger Bildung von kristallinem WO_3 zurückzuführen¹⁵, was bei Temperaturen oberhalb 1100 K eintritt.

4.1.2. Ramanspektroskopische Charakterisierung

Die Ramanbanden des kristallinen Zirkondioxids erscheinen in der Region zwischen 150 - 700 cm^{-1} und können dazu benutzt werden, zwischen den verschiedenen Zirkondioxidmodifikationen zu unterscheiden. Die in der Literatur^{97,98} angegebenen Ramanfrequenzen der monoklinen Tieftemperaturmodifikation sowie der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2: Raman-Frequenzen der verschiedenen Zirkondioxidmodifikationen aus Literaturdaten.

| Modifikation | Ramanbanden [cm^{-1}] | Lit. |
|--------------|---|------|
| monoklin | 102, 148, 179, 190, 222, 305, 334, 348, 381, 476, 500, 534, 556, 615, 637 | 97 |
| tetragonal | 149, 272, 319, 464, 647 | 98 |

Um zwischen der monoklinen und der durch Dotierung mit Wolfram stabilisierten tetragonalen Modifikation zu unterscheiden, eignen sich insbesondere die für die monokline Phase charakteristischen intensiven Banden bei 179, 190, 381 und 476 cm^{-1} , da diese sich nicht mit den Banden der tetragonalen Phase überschneiden. Die tetragonale Phase hingegen ist leicht anhand der charakteristischen Banden bei 272 cm^{-1} und 647 cm^{-1} zu identifizieren. Abb. 9 zeigt das Ramanspektrum des WZ-Katalysators in der Region zwischen 150 - 700 cm^{-1} im Vergleich zu dem Spektrum von reinem monoklinem Zirkondioxid.

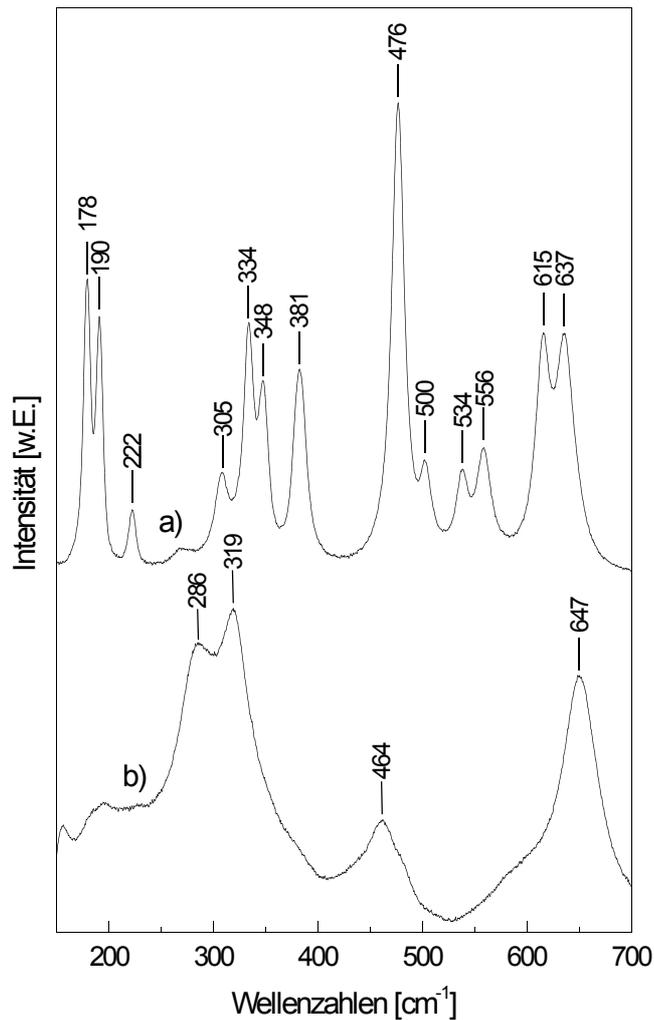


Abb. 9: Ramanspektrum a) monoklinen Zirkondioxids b) des WZ-Katalysators

Deutlich ist zu sehen, daß das Spektrum der WZ-Probe (Abb. 9b) keinerlei Banden der monoklinen Phase aufweist, dafür aber 4 breite Banden bei 286, 319, 464 und 647 cm^{-1} zeigt, die mit Ausnahme der Bande bei 286 cm^{-1} den in der Literatur⁹⁸ angegebenen Frequenzen der tetragonalen Phase entsprechen. Es wird daher angenommen, daß der Zirkondioxid-Träger des WZ-Katalysators ausschließlich die tetragonale Modifikation aufweist. Die Verschiebung des Signals bei 286 cm^{-1} gegenüber dem Literaturwert von 272 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf die Wolframdotierung zurückzuführen. Da bisher keine Hinweise gefunden werden konnten, daß bei den verwendeten Kalzinierungs-

temperaturen Wolfram in den Träger eindiffundiert, ist anzunehmen, daß die Verschiebung auf den Einfluß der Wolframspezies auf der Oberfläche des Trägers zurückzuführen ist. Das Fehlen der in der Literatur⁹ beschriebenen Bande bei 149 cm^{-1} ist vermutlich auf die Verwendung des Notchfilters zur Unterdrückung der Rayleighstrahlung zurückzuführen, der die Raman-Strahlung unter 190 cm^{-1} abschwächt. Scheithauer *et al.*⁹ konnten unter Verwendung eines Gittermonochromators bei vergleichbaren Proben diese Bande detektieren. Auffallend ist, daß die Banden des WZ-Trägers (Abb. 9(b)), verglichen mit den Banden der monoklinen Referenz (Abb. 9(a)), deutlich breiter sind, was darauf hindeutet, daß der Träger schlecht auskristallisiert ist. Die Region oberhalb von 700 cm^{-1} ist frei von Banden des Zirkondioxid-Trägers. Dies ermöglicht die Detektion der hochfrequenten Banden tetraedrischer bzw. oktaedrischer Wolframate, die auf der Oberfläche der Zirkondioxidkristallite vorliegen⁹⁹.

Abb. 10 zeigt die Ramanspektren sowohl der hydratisierten (a) als auch der dehydratisierten WZ-Probe (b) in der Region zwischen 700 und 1100 cm^{-1} . Kristallines Wolframtrioxid zeigt ein charakteristisches Ramanspektrum mit intensiven Banden bei 807 , 715 und 274 cm^{-1} . Da keine dieser Banden beobachtet werden kann, kann das Vorhandensein von kristallinem Wolframtrioxid ausgeschlossen werden. Die Spektren (a) und (b) zeigen, daß auf der Oberfläche der Probe die für diesen Katalysator typischen und in der Literatur^{9,100,101,102} beschriebenen Wolframate entstehen. Im dehydratisierten Zustand zeigt das Spektrum (b) eine intensive Bande bei 1020 cm^{-1} , die W=O-Gruppen zugeordnet werden kann, sowie eine breite Bande bei 830 cm^{-1} , deren Frequenz in den typischen Bereich für W—O—W-Streckschwingungen fällt⁹⁹. Die Schulter bei 910 cm^{-1} liegt nicht im Bereich der W—O—W-Streckschwingungen⁹⁹ zwischen $800 - 870\text{ cm}^{-1}$ und wird daher Zr—O—W-Streckschwingungen zugeordnet. Im hydratisierten Zustand kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem adsorbierten Wasser und den W=O-Gruppen, was zu einer starken

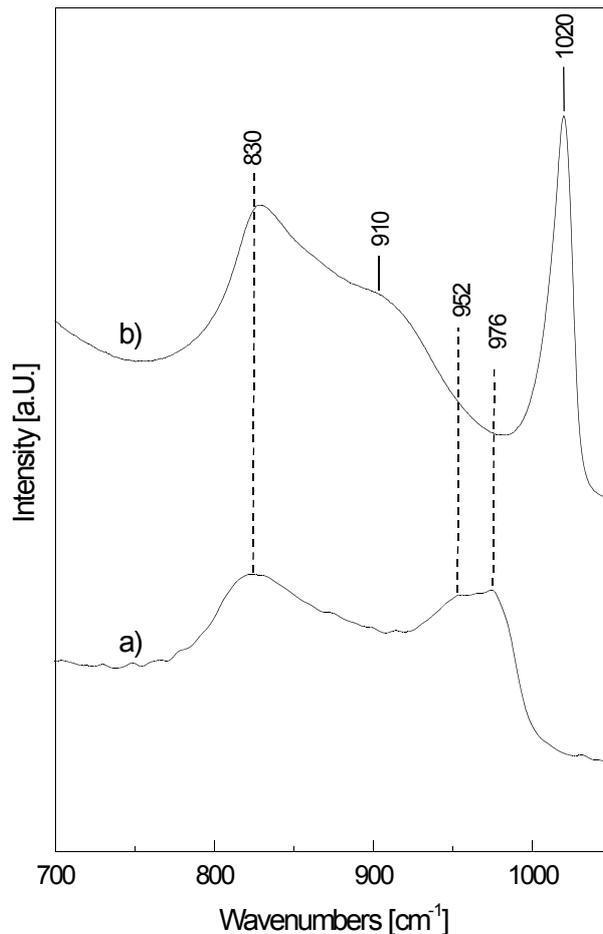


Abb. 10: Ramanspektren der hochfrequenten Banden der Wolframoxoverbindungen der WZ-Probe: a) An Luft; b) Bei 573 K im O₂ Strom.

Verschiebung der Bande bei 1020 cm⁻¹ sowie zu einer Aufspaltung in die zwei breiten, sich überlappenden Banden bei 952 und 976 cm⁻¹ führt. Die Bande bei 830 cm⁻¹ wird durch das adsorbierte Wasser nicht beeinflusst, was darauf hindeutet, daß die W—O—W-Bindungen nicht mit Wasser wechselwirken, während die Bande bei 910 cm⁻¹ vermutlich von den anderen Banden überdeckt wird (Abb. 10(a)). Die Breite der beobachteten Banden legt nahe, daß es sich um amorphe Wolframat-Spezies mit einer breiten Verteilung verschiedener geometrischer Strukturen und Bindungsordnungen handelt⁹.

Das Fehlen von kristallinem Wolframtrioxid sowie das ausschließliche Vorhandensein der amorphen Wolframate steht im Einklang mit vorhergehenden Untersuchungen⁹ zur Synthese von WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren. Danach ist bei einer Wolfram-Beladung von 19 Gew% bei einer Kalzinierungstemperatur von 923 K die Oberfläche voll mit den charakteristischen Wolframatoren bedeckt. Erst bei höheren Beladungen oder Kalzinierungstemperaturen wird aus überschüssigem Wolfram Wolframtrioxid gebildet⁹. Es wird daher angenommen, daß bei der verwendeten Wolfram-Beladung von 17,7 Gew% und der verwendeten Kalzinierungstemperatur von 923 K die Oberfläche weitgehend mit amorphen Wolframatoren bedeckt ist, ohne daß kristallines Wolframtrioxid gebildet wird.

Barton *et al.*¹⁰³ haben das Intensitätserhältnis der W—O—W und W=O-Streckschwingungsbanden $I_{\text{W=O}}/I_{\text{W-O-W}}$ untersucht und zu dem Ergebnis gekommen, daß dieses Verhältnis mit zunehmender Belegung annähernd linear ansteigt. Die Autoren folgerten daraus, daß es sich bei den W=O-Gruppen um terminale Gruppen an den Rändern der Wolframate handelt. Obwohl in der Literatur^{11,13,103} für die W-Atome eine überwiegend oktaedrische Koordination angegeben wird könnte dies bedeuten, daß die Wolframatome möglicherweise eine 5-fache Koordination aufweisen und die Valenzen durch Ausbildung von W=O-Gruppen abgesättigt wird.

4.1.3. UV-vis-Spektroskopie

Abb. 11 zeigt das UV-vis-Spektrum des WZ-Katalysators zusammen mit monoklinem Zirkondioxid und Wolframtrioxid als Referenzen. Die Spektren werden als Absorption $(1 - R_\infty)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt, wobei R_∞ der Reflexion bei unendlicher Probendicke entspricht. Es werden jeweils die Wendepunkte der Absorptionskanten angegeben. Die monokline Zirkondioxidreferenz zeigt in

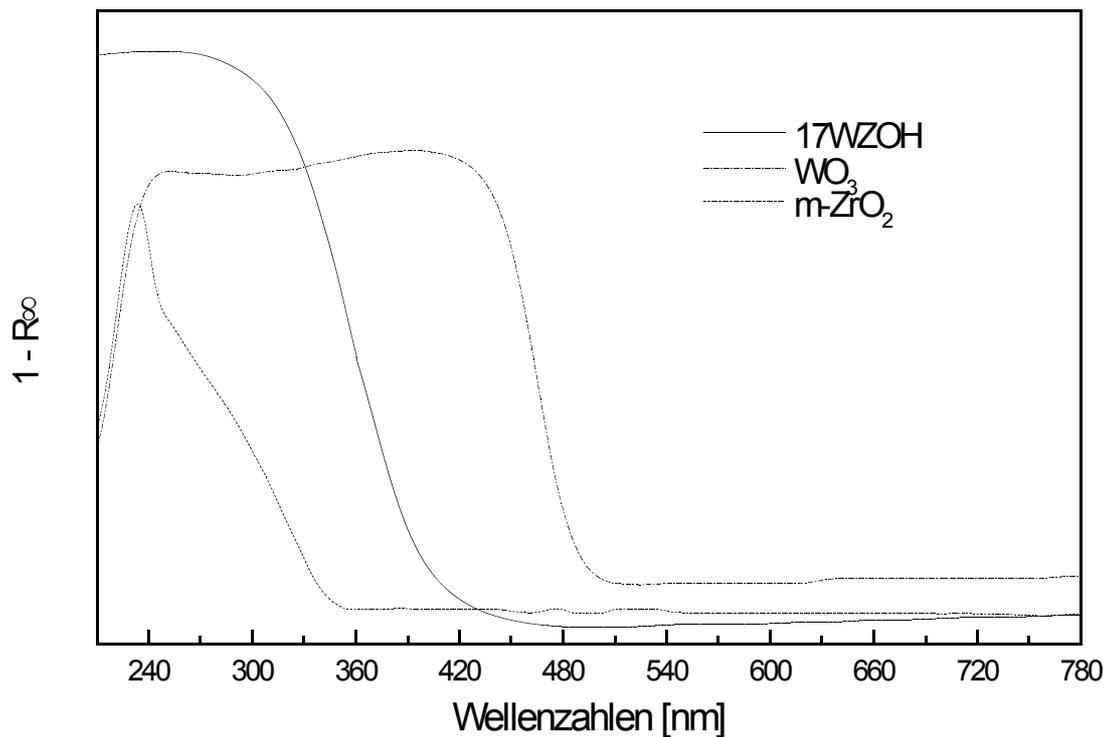


Abb. 11: UV-vis Spektren a) der monoklinen Zirkondioxid-Referenz; b) der kristallinen Wolframtrioxid-Referenz und c) des WZ-Katalysators.

Übereinstimmung mit der Literatur^{39,104,105} eine scharfe Absorptionskante bei 241 nm (5,14 eV) sowie eine zusätzliche bei niedrigeren Energien bei ca. 330 nm (3,76 eV). Die Absorptionskante bei 241 nm ist auf „Charge –Transfer“ Übergänge der Sauerstoff-Zirkon-Bindung zurückzuführen, was einer Anregung von Elektronen des Valenzbandes (O 2p Charakter) in das Leitungsband (Zr 4d Charakter) entspricht¹⁰⁴. Die flacher ansteigende Absorption bei niedrigeren Energien ist wahrscheinlich auf Fremdatome oder Fehlstellen im Zirkondioxidgitter zurückzuführen^{39,104}. In der Literatur wird für die optische Bandlücke des tetragonalen Zirkondioxid ein ähnlicher Wert zwischen 4,96 und 5,2 eV (240-250 nm) angegeben¹⁰⁵. Auch scheint die Zirkondioxid-Partikelgröße wenig Einfluß auf die Lage der Absorptionskante zu haben¹⁰³. Es ist daher anzunehmen, daß

das Spektrum des monoklinen Zirkondioxids eine brauchbare Referenz darstellt. Das Spektrum der WZ-Probe weist eine Absorptionskante mit einem Wendepunkt bei 355 nm (3,50 eV) auf. Dies stimmt mit dem an analog synthetisierten Katalysatoren bestimmten Wert überein^{9,11}. Dieser liegt unter dem Wert von 466 nm (2,67 eV), der für die reine kristalline Wolframtrioxid-Referenz beobachtet wurde. Unterschreitet die Kristallitgröße halbleitender Materialien wie WO₃ 10 nm, so nimmt die Bandlücke zwischen dem Valenzband (O 2p Charakter) und dem Leitungsband (W 5d Charakter) deutlich zu¹⁰⁶. Dies führt zu einer Verschiebung der Bandkante zu niedrigeren Wellenlängen. Im Extremfall von isolierten WO₄²⁻-Spezies ist die Absorptionskante bei 254 nm (4,89 eV)¹⁰³ sichtbar. Die Lage der Absorptionskante der WZ-Probe liegt zwischen den beiden Extremwerten des kristallinen WO₃ und isolierter WO₄²⁻-Spezies, was im Einklang mit den ramanspektroskopischen Untersuchungen steht, wonach zwar kein kristallines Wolframtrioxid vorliegt, die Wolframatome aber hochgradig vernetzt sind.

Von Weber¹⁰⁷ stammt ein empirisch gefundener Zusammenhang, wonach bei Mo-O-Verbindungen und getragenen MoO_x-Proben der kleinste Energieabstand innerhalb der Bandlücke (E_{edge}) proportional zur mittleren Anzahl der nächsten Mo-Nachbarn (N_{Mo}) ist. E_{edge} wird hierbei bestimmt, indem $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2$ gegen hv aufgetragen wird und die Null-Absorption durch eine lineare Extrapolation ermittelt wird. $F(R_{\infty})$ ist hierbei die Kubelka-Munk-Funktion (siehe Abschnitte 3.6 und 3.8.3.1).

Iglesia *et al.*¹¹ sowie Barton *et al.*^{13,103} haben diese Methode auf W—O-Verbindungen übertragen und auf das WO₃/ZrO₂ System angewandt. Eine lineare Regression der von diesen Autoren publizierten Daten¹¹ führt zu der Beziehung $N_{\text{W}} = -3,321[\text{eV}^{-1}] \cdot E_{\text{edge}} + 15,459$. Neuere Untersuchungen^{108,109} haben gezeigt, daß es sich bei den beobachteten Übergängen nicht um direkte, sondern um indirekte (phononengekoppelte) Übergänge handelt und daher für die Bestimmung von N_{W} statt

$[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$, die Funktion $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2}$ benutzt werden sollte¹⁰⁹. Um mit Hilfe dieser Beziehung N_w für WZ zu bestimmen, wurde daher E_{edge} anders als bei Weber¹⁰⁷ über eine lineare Regression der $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2}$ Funktion bestimmt. Sie liegt bei 336 nm (3,69 eV). Für N_w ergibt sich damit ein Wert von 3,20, was mit an analog synthetisierten WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren ermittelten Werten übereinstimmt¹¹. Das empirische Verfahren bestätigt die ramanspektroskopischen Untersuchungen, wonach die auf der Oberfläche der WZ-Probe vorliegenden Wolframate stark über W—O—W-Brücken verknüpft sind.

4.1.4. TPR-Untersuchungen

TPR mit Wasserstoff wurde verwendet, um anhand des Reduktionsverhaltens des Katalysators strukturelle Information zu erhalten. Da sich Zirkondioxid nur bei Temperaturen weit oberhalb 1270 K stöchiometrisch reduzieren lässt¹¹⁰, können Signale, die auf die Reduktion des Trägers zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden, da nur bis auf maximal 1000 K aufgeheizt wurde. Alle beobachtbaren Signale sind daher auf die Reduktion der amorphen Wolframate zurückzuführen.

Bei TPR-Experimenten an reinem Wolframtrioxid sind drei Signale beschrieben und identifiziert worden¹¹¹:

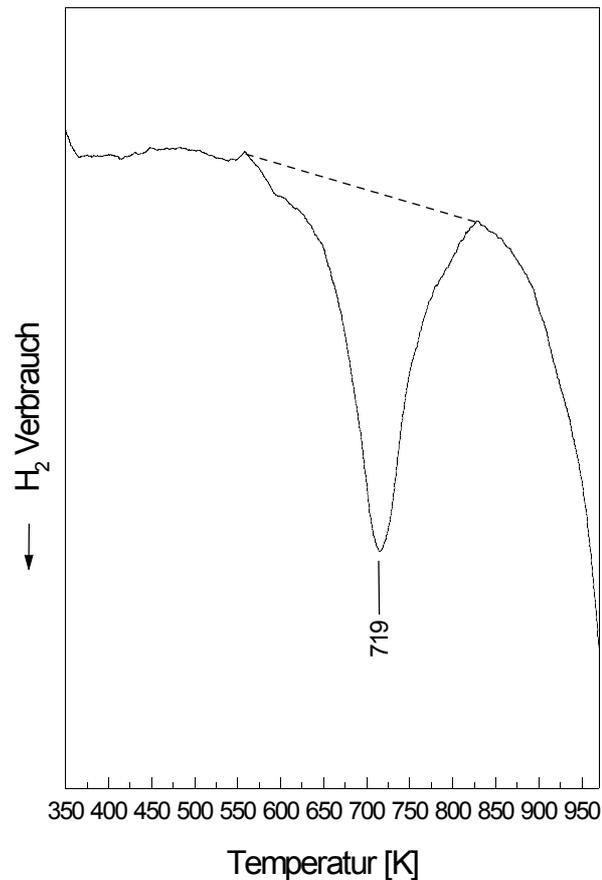


Abb. 12: TPR Spur des WZ Katalysators

- Eine Schulter bei 911 K, die der Reduktion von WO_3 zu $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ entspricht.
- Ein scharfes Signal bei 1038 K, das der weiteren stöchiometrischen Reduktion zu WO_2 zugeordnet wurde.
- Bei höheren Temperaturen ein Signal, das die Totalreduktion zu elementarem Wolfram anzeigt.

Die TPR-Spur der WZ-Probe ist in Abb. 12 gezeigt. Es weist ein Maximum des H_2 -Verbrauchs bei 719 K auf. Bei höheren Temperaturen oberhalb 900 K kommt es zu einem verstärkten Wasserstoffverbrauch. Die TPR-Spur von WZ zeigt keine der in der Literatur für Wolframtrioxid angegebenen Signale¹¹¹. Dies steht im Einklang mit der ramanspektroskopischen Untersuchung, wonach WZ keinerlei kristallines Wolframtrioxid

aufweist. Der Wasserstoffverbrauch des Signals bei 719 K wurde auf $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol Wasserstoff bei einer Einwaage von 197 mg berechnet. Bei insgesamt $7.50 \cdot 10^{-5}$ mol vorhandenen Wolframatomen entspricht dies einem H_2/W -Verhältnis von 0,07. Dies liegt deutlich unter dem erwarteten Wert von 0,5 der bei einer stöchiometrischen Reduktion zur nächsten Oxidationsstufe V auftreten würde. Der auftretende Wasserstoffverbrauch bei höheren Temperaturen (> 800 K) hingegen könnte von einer stöchiometrischen Reduktion zu Wolfram(V) oder Wolfram(IV) herrühren.

4.1.5. Hochtemperatur FTIR (HT-FTIR)

Das Infrarot-Spektrum der WZ-Probe bei Raumtemperatur an Luft zeigt adsorbiertes Wasser, ersichtlich an der breiten Absorption im OH-Streckschwingungsbereich zwischen 3700 und 2900 cm^{-1} sowie an der bei 1610 cm^{-1} sichtbaren Bande (nicht gezeigt). Die bereits ramanpektroskopisch nachgewiesene $W=O$ -Streckschwingung (vgl. Abb. 10(b)) ist schwach bei 986 cm^{-1} zu beobachten. Wird die Probe in einem Fluß Wasser von trockenem Sauerstoff erwärmt, verschiebt sich die Frequenz der $W=O$ -Schwingung ab einer Temperatur von ca. 373 K auf 1022 cm^{-1} . Dieser bereits ramanpektroskopisch beobachtete Effekt (siehe Abschnitt 4.1.2) beruht auf der Zerstörung von Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers zu dem Sauerstoff der $W=O$ Bindungen während der Dehydratisierung. Zusätzlich wird ein Oberton der $W=O$ -Streckschwingung bei 2023 cm^{-1} sichtbar. Das Hochtemperatur-FTIR-Spektrum der WZ-Probe bei 573 K zeigt neben einer breiten Absorption im OH-Bereich zwischen 3650 und 3100 cm^{-1} immer noch deutlich eine Bande bei 1610 cm^{-1} . Das bedeutet, daß auch bei hohen Temperaturen (573 K) in getrockneten Gasen molekulares Wasser präsent ist. Dieses molekular adsorbierte Wasser läßt sich erst durch Evakuieren bei Temperaturen > 573 K entfernen, wobei gleichzeitig die breite OH-Absorption bedeutend

schwächer wird. Es ist daher anzunehmen, daß zumindest ein Teil der bei hohen Temperaturen in getrocknetem Gas beobachteten OH-Absorption auf molekular adsorbiertes Wasser zurückzuführen ist, dessen OH-Banden durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verbreitert sind.

4.1.6. ESR-spektroskopische Charakterisierung

ESR-Spektroskopie wurde verwendet, um am kalzinierten und 1 h in Sauerstoff bei 673 K vorbehandelten WZ-Katalysator paramagnetische Spezies nachzuweisen. Abb. 13 zeigt das bei Raumtemperatur in Stickstoffatmosphäre aufgenommene Spektrum. Es können zwei schwache ESR-Signale bei $g = 4,24$ sowie bei $g = 2,02$ beobachtet werden. Bei dem Signal mit $g = 4,24$ handelt es sich um Eisen(III)-Verunreinigungen, die in das Zirkondioxidgitter eingebaut sind³⁹. In der Literatur^{112,113} wird von Eisen(III)-Ionen mit vergleichbaren g -Werten in oktaedrischer oder tetraedrischer Umgebung mit stark rhombischer Verzerrung berichtet. Das Signal ist auch in reinem monoklinem Zirkondioxid aus derselben Vorstufe beobachtbar, erscheint aber wegen der niedrigeren Symmetrie der monoklinen Modifikation als Signalgruppe mit $g_1 = 4,70$, $g_2 = 4,23$ $g_3 = 3,66$ ³⁹. Vermutlich handelt es sich daher um Eisen-Verunreinigung der verwendeten Zirkonhydroxidvorstufe.

Der Ursprung des breiten Signals mit $g = 2,02$ ist unklar; es tritt aber immer parallel zu dem Eisen(III)-Signal auf. In der Literatur wird von ähnlichen Signalen berichtet^{114,115}, die mit Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid-Verunreinigungen in Zusammenhang stehen.

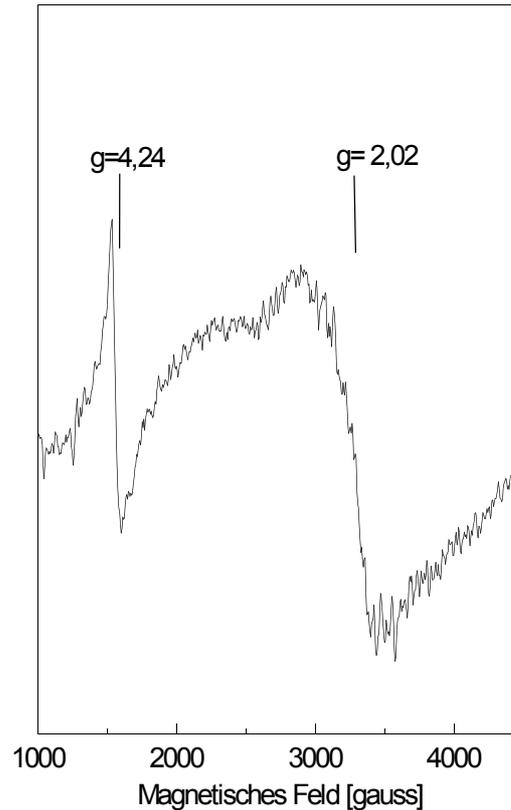


Abb. 13: ESR-Spektrum des bei 673 K in O₂ oxidierten WZ Katalysators bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre.

Im Gegensatz zu reinem, monoklinem Zirkondioxid (nicht abgebildet) können am oxidierten WZ Katalysator keine Zr³⁺- oder F-Zentren nachgewiesen werden.

4.1.7. Zusammenfassung

DTA-TG der unkalzinierten Vorstufe der WZ-Probe zeigt im Vergleich zur reinen unkalzinierten Zirkonhydroxid-Vorstufe die typische Verschiebung⁹ der Kristallisation hin zu höheren Temperaturen (von 701 auf 847 K), hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit der Wolframdotierung. Zwischen 400 und 800 K kommt es bei der

unkalzinierten WZ-Vorstufe wie bei der unkalzinierten Zirkonhydroxid-Vorstufe zu Wasserverlust.

Ramanspektroskopie zeigt, daß der Zirkondioxid-Träger des auskristallisierten WZ-Katalysators in der tetragonalen Modifikation vorliegt. Es kann kein kristallines Wolframtrioxid detektiert werden, gleichzeitig sind aber Banden sichtbar, die auf das Vorhandensein von W=O, W—O—W und W—O—Zr-Bindungen schließen lassen. Die Breite der Banden spricht hierbei für weitgehend amorphe Wolframate. In Einklang hierzu läßt die Lage der Bandkante in den UV-vis-Spektren auf hochgradig verknüpfte Wolframatome schließen. Die mittlere Anzahl der nächsten Nachbarn nach der Methode von Weber¹⁰⁷ errechnet sich hierbei zu $N_W=3,20$. TPR zeigt keine für WO_3 typische Reduktion. Es läßt sich aber eine nichtstöchiometrische Reduktion mit einem Maximum bei 719 K beobachten, wobei ein H_2/W Verhältnis von 0,07 berechnet wurde. Hochtemperatur-FTIR-Spektroskopie bestätigt das Vorhandensein von W=O-Banden und zeigt, daß trotz Dehydratisierung in trockenem Sauerstoff bei 573 K molekulares Wasser auf dem Katalysator verbleibt. ESR-Spektroskopie an der oxidierten WZ-Probe zeigt, abgesehen von Fe^{3+} -Verunreinigungen, die im Zirkondioxid-Träger lokalisiert sind, keinerlei paramagnetische Spezies.

Insgesamt bestätigt die Charakterisierung der WZ-Probe die in der Literatur beschriebenen Strukturmodelle^{9,11,96,103} bei ähnlich synthetisierten WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren. Die Wolframphase liegt nicht als kristallines Wolframtrioxid vor, sondern als amorphe Wolframate, wobei die Wolframatome weitgehend verzerrt oktaedrisch koordiniert sind und über W—O—W-Brücken untereinander verknüpft sind. Diese Spezies sind über W—O—Zr-Brücken mit dem tetragonalen Zirkondioxid-Träger verbunden. Die Valenzen der W-Atome an den Rändern der Wolframate sind durch W=O-Bindungen abgesättigt wobei diese wahrscheinlich nur 5-fach koordiniert sind.

4.2. Die Wechselwirkung des WZ-Katalysators mit Wasserstoff

4.2.1. Einleitung

Die Anwesenheit von Wasserstoff, insbesondere wenn Pt als Promotor vorhanden ist, hat enormen Einfluß auf Selektivität und Aktivität des Katalysators (siehe Abschnitt 5.3.1). Diese Effekte wurden von Iglesia *et al.*^{11,116} sowie Barton *et al.*^{103,117} auf eine leichte Reduktion der Wolframat-Oberflächenspezies zurückgeführt.

Es wurde vorgeschlagen, daß unter Reaktionsbedingungen Wasserstoff den Katalysator reduziert und es zur Ausbildung von W^{5+} -Zentren sowie von OH-Gruppen kommt, wobei vermutlich W^{5+} -OH-Gruppen^{11,13,103,116,117} entstehen. Ferner wurde postuliert, daß der so im System gespeicherte Wasserstoff, die Desorption der auf der Oberfläche vorliegenden Carbeniumionen (Hydridübertragung) beschleunigt, was den enormen Einfluß auf die Aktivität erklärt, da dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist^{11,13,103,116,117}. Die beschleunigte Desorption führt andererseits zur Unterdrückung von unerwünschten Nebenprodukten, was wiederum die Selektivität erhöht^{11,13,103,116,117}.

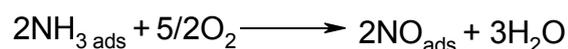
Durch Titration mit basischen Molekülen wie Pyridin am reduzierten Katalysator konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß neue OH-Gruppen entstehen¹¹⁸ und diese azide Eigenschaften besitzen. Santiesteban *et al.*¹¹⁸ schreiben diesen Brønsted-aziden Zentren eine wichtige Funktion bei der Isomerisierung von Alkanen zu. Bisher konnten aber weder die W^{5+} -Zentren noch die OH-Gruppen direkt spektroskopisch nachgewiesen werden.

In diesem Abschnitt soll die Wechselwirkung des unpromotierten WZ-Katalysators mit Wasserstoff mit Hilfe von optischer und Schwingungs-Spektroskopie (UV-vis, Raman, FTIR) und ESR-Spektroskopie untersucht werden.

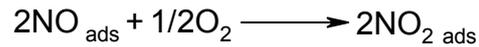
4.2.2. ESR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator

Um das Reduktionsverhalten der WZ-Probe mit Hilfe der ESR-Spektroskopie zu untersuchen, wurde im Wasserstoffstrom reduziert, und die Probe anschließend unter Wasserstoffatmosphäre bei 77 K und 298 K vermessen. Die ESR-Spektren der bei 473, 573 und 673 K reduzierten Proben sind in Abb. 14 -17 gezeigt.

Insgesamt konnten am reduzierten Katalysator drei verschiedene Typen von Signalen detektiert werden. Der bei 473 K reduzierte Katalysator zeigt bei $g = 2,00$ ($=g_e$) ein Signal, das bei 77 K, (Abb. 14, Spektrum a)) nicht aber bei 298 K (Abb. 14, Spektrum b)) sichtbar ist. Dieses Signal ist nur bei dem bei 473 K reduzierten Katalysator erkennbar, während bei den bei höheren Temperaturen reduzierten Katalysatoren (gezeigt in Abb. 15, und 16) das Signal nicht auftritt. Eine mögliche Erklärung sind Verunreinigungen paramagnetischer Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die von dem bei Synthese verwendete Ammoniummetawolframat-Salz stammen oder als Verunreinigung durch den technischen Herstellungsprozess im verwendeten Zirkonhydroxid enthalten sind. Bei der technischen Herstellung des Zirkonhydroxids fällt $ZrCl_4$ bzw. $ZrOCl_2$ an, das mit Hilfe von NH_3 zu Zirkonhydroxid hydrolysiert wird. Bei der Synthese von TiO_2 mit Hilfe von Ammonium-Salzen wurde nachgewiesen, daß Ammoniumionen Ostwald-artige Reaktionen eingehen¹⁹:



Das durch Oxidation erhaltene NO reagiert in folgender Weise weiter:



Insbesondere wenn alle drei paramagnetischen Spezies NO, NO₂, NO₂²⁻ gleichzeitig vorhanden sind, kommt es zu komplexen Spektren, da durch den Kernspin I=1 des ¹⁴N

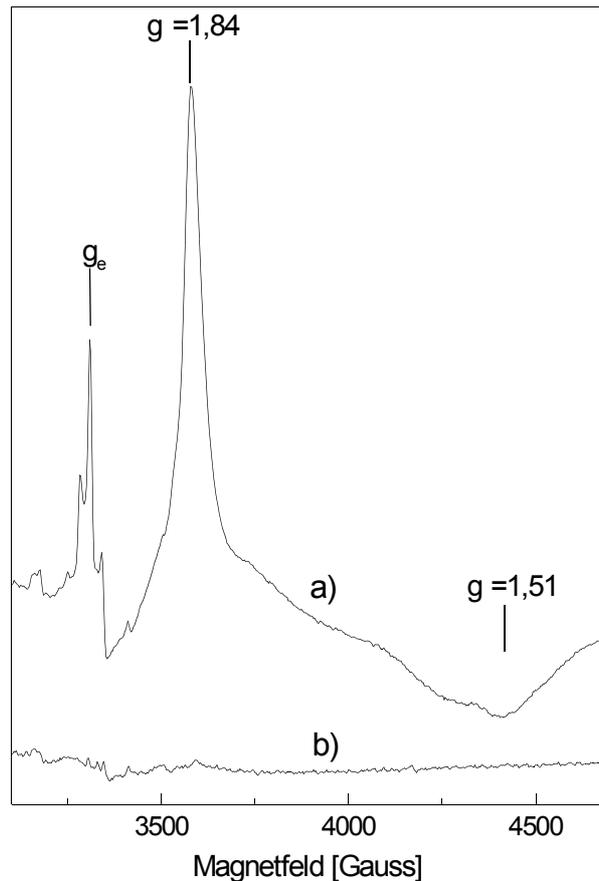


Abb. 14: ESR-Spektren des bei 473 K mit Wasserstoff reduzierten WZ-Katalysators, aufgenommen bei a) 77 K und b) 273 K.

Isotops Hyperfeinwechselwirkungen auftreten¹¹⁹.

Bei höheren Reduktionstemperaturen ist das Signal mit $g \approx g_e$ nicht sichtbar, da vermutlich die beschriebenen paramagnetischen Stickstoff-Sauerstoff-Verunreinigungen bei höheren Temperaturen zu Stickstoff oder Ammoniak reduziert werden.

Mit steigenden Reduktionstemperaturen kommt ein zweites Signal mit wahrscheinlich axialer Symmetrie zum Vorschein, das insbesondere bei Reduktionstemperaturen oberhalb 473 K gut sichtbar ist, da das komplexe Signal in diesem Bereich ($g \approx g_e$) fehlt

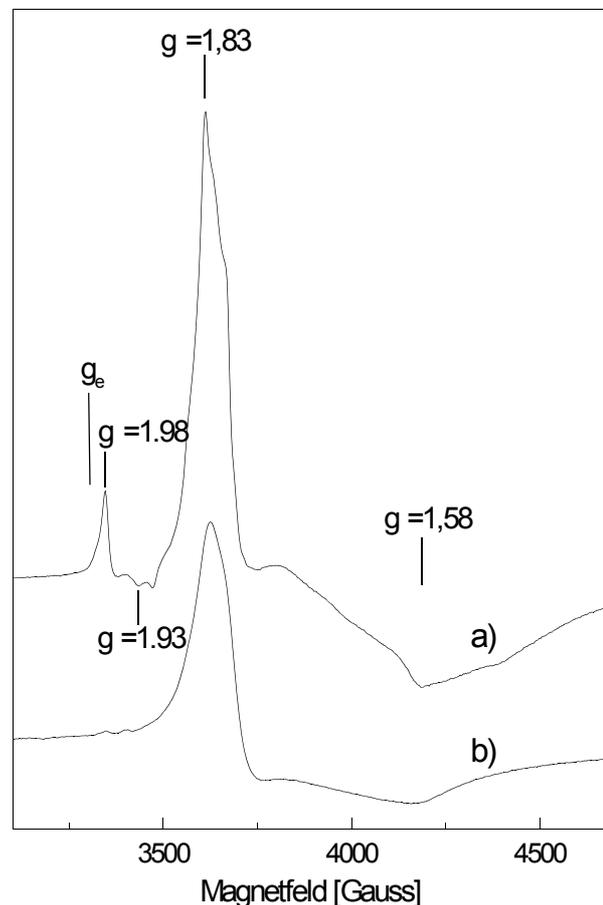


Abb. 15: ESR-Spektren des bei 573 K mit Wasserstoff reduzierten WZ-Katalysators, aufgenommen bei a) 77 K und b) 273 K.

(Abb. 15(a) und 16(a)). Die g -Tensor-Komponenten liegen bei $g = 1,98$ und $g = 1,93$. Eine orthorhombische Symmetrie oder das Vorhandensein mehrerer Signale kann aber nicht ausgeschlossen werden, da das Signal bei höherem Feld möglicherweise mit einem anderen Signal überlappt. Bei 77 K ist das Signal gut sichtbar, verliert aber bei 298 K bedeutend an Intensität, was sich durch eine kurze T_1 -Relaxationszeit der entsprechenden paramagnetischen Spezies erklären lässt.

Ähnliche ESR-Signale wurden in der Literatur^{120,121} für Zirkondioxid beschrieben. Torralvo *et al.*¹²⁰ beobachteten ein axiales Signal mit $g = 1,981$ und $g = 1,956$, das wegen der beobachteten Insensibilität gegenüber Sauerstoff bei Raumtemperatur Zr^{3+} -Zentren im

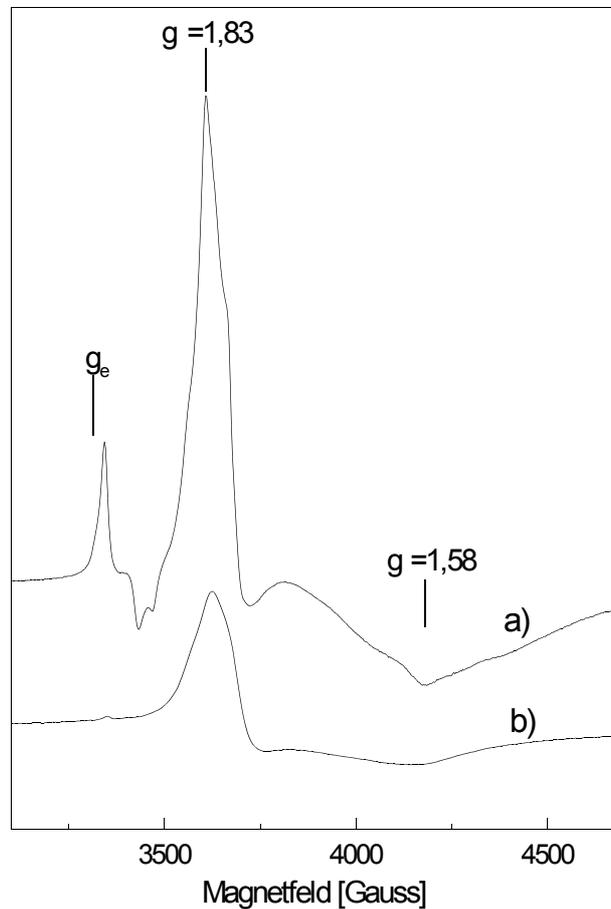


Abb. 16: ESR-Spektren des bei 673 K mit Wasserstoff reduzierten WZ-Katalysators, aufgenommen bei a) 77 K und b) 273 K.

Inneren des Zirkondioxidgitters zugeordnet wurde. Morterra *et al.*¹²¹ haben ein Signal mit $g = 1,981$ und $g = 1,956$ (zusammen mit einer anderen g -Komponente bei 1,975) beobachtet, das sie wegen der reversiblen Verbreiterung des Signals bei der Adsorption / Desorption von Sauerstoff oberflächennahen koordinativ ungesättigten Zr^{3+} -Zentren zugeordnet haben. Da das hier beobachtete Signal mit $g = 1,98$ und $g = 1,93$ erst bei

der Reduktion entsteht, wird angenommen, daß es sich um oberflächennahe Zr^{3+} -Zentren handelt.

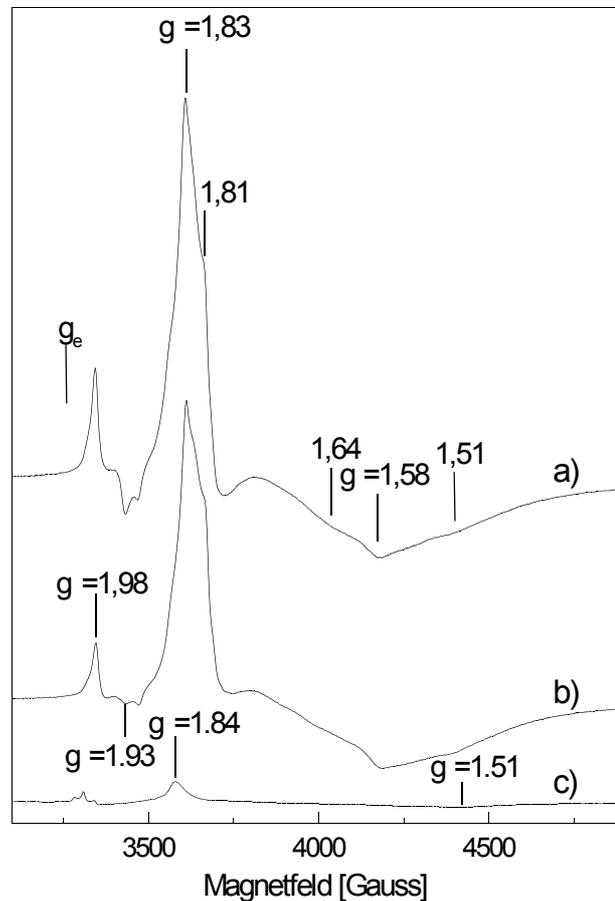


Abb. 17: Bei 77 K aufgenommene ESR-Spektren des bei a) 673 K, b) 573 K, und c) 473 K mit Wasserstoff reduzierten WZ-Katalysators.

Das dritte, jeweils stärkste Signal erscheint bei höherem Feld und ist wahrscheinlich ein zusammengesetztes Signal, da sich, wie bei dem Vergleich der Spektren in Abb. 14 - 16 in dargestellt, die Form in Funktion der Reduktionstemperatur deutlich ändert. Zur Verdeutlichung sind die bei den verschiedenen Reduktionstemperaturen erhaltenen und bei 77 K aufgenommenen Spektren in Abb. 17 zusammengestellt. Bei einer Reduktionstemperatur von 473 K läßt sich das Signal mit $g = 1.84$ und $g = 1.51$ nur bei 77 K beobachten, während bei höheren Reduktionstemperaturen das Signal auch

bei 298 K sichtbar ist und deutlich an Intensität gewinnt. Vermutlich werden bei einer Reduktionstemperatur von 473 K nur oberflächennahe, koordinativ ungesättigte Spezies reduziert, die zu dem entsprechenden Signal führen. Bei höheren Reduktionstemperaturen hingegen werden auch tieferliegende Spezies in den Wolframaten reduziert, was zu der Überlagerung mehrerer Komponenten führt. Neben der stärksten Komponente mit $g = 1.83$ und $g = 1.58$ sind schwächere Komponenten bei $g = 1.84$ und 1.81 sowie $g = 1.64$ und 1.51 sichtbar (Abb. 17(a)). Wird das Signal bei 298 K beobachtet, kommt es zu einer Abschwächung des Signals sowie zu einer Verbreiterung aller Komponenten.

ESR-Spektroskopie an W^{5+} in oder auf einer Oxid-Matrix ist in der Literatur nur spärlich aufgeführt^{122,123,124,125,126}. Wird mit naszierendem Wasserstoff reduziert, werden die sogenannten Wolframbronzen H_xWO_3 erhalten, deren Struktur von x abhängt¹²⁷. Normalerweise kann an diesen Wolframbronzen kein W^{5+} durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da entweder die Spin-Konzentration zu niedrig ist oder die Mobilität der Elektronen zu hoch ist¹²⁸. Schirmer und Salje¹²² konnten jedoch durch Bestrahlung mit Licht W^{5+} -Zentren ESR-spektroskopisch beobachten.

Die ESR-Spektren von W^{5+} -Zentren in verschiedenen Oxid-Matrizen wie WO_3 ¹²², TiO_2 ¹²³, SnO_2 ¹²⁴ und GeO_2 ¹²⁵ wurden von Bravo *et al.*¹²⁶ zusammengefaßt. Die g -Tensor-Komponenten oktaedrisch koordinierter W^{5+} -Zentren liegen zwischen 1,4 und 1,8 und liegen damit deutlich niedriger als bei anderen isoelektronischen d^1 -Ionen wie V^{4+} oder Mo^{5+} , was durch eine starke Spin-Bahn Kopplung erklärt wird¹²⁶.

Auf der Basis dieser Untersuchungen über ESR-Spektroskopie an WO_6^{7-} -Komplexen wird das beobachtete zusammengesetzte Signal mit den g -Werten 1,84 und 1,51 W^{5+} -Zentren zugeschrieben. In Tab. 3 sind die verschiedenen g -Komponenten für W^{5+} -Zentren, die in der Literatur sowie in dieser Arbeit beschrieben sind, zusammengefaßt.

Tab. 3: *g*-Werte von W^{5+} -Zentren in verschiedenen Oxid-Matrizen und in WO_3/ZrO_2

| Oxid- matrix | Komplex | g^b | g_x^a | g^b | g_y^a | g_z^a | Lit. |
|--------------|-------------|-------------------|---------|-------------------|---------|---------|------|
| WO_3 | WO_6^{7-} | | 1.554 | | 1.685 | 1.566 | 122 |
| TiO_2 | WO_6^{7-} | | 1.473 | | 1.443 | 1.594 | 124 |
| SnO_2 | WO_6^{7-} | | 1.671 | | 1.500 | 1.732 | 125 |
| GeO_2 | WO_6^{7-} | | 1.708 | | 1.554 | 1.791 | 126 |
| WO_3/ZrO_2 | WO_x^{n-} | 1.51 ^c | | 1.84 ^c | | | |
| WO_3/ZrO_2 | WO_x^{n-} | 1.58 ^d | | 1.83 ^d | | | |

^aOrthorhombische *g*-Tensor-Komponenten

^bAxiale *g*-Tensor-Komponenten

^c*g*-Tensor-Komponenten oberflächennaher koordinativ ungesättigter W^{5+} -Zentren

^d*g*-Tensor-Komponenten der Mehrzahl der beobachteten W^{5+} -Zentren die möglicherweise zum Teil in oktaedrischer Umgebung vorliegen.

Da die W^{5+} -Zentren durch thermische Reduktion mit Wasserstoff entstanden sind, ist anzunehmen, daß diese zunächst an der Oberfläche gebildet werden und hierbei koordinativ ungesättigte Spezies der Art WO_x^{n-} mit $x < 6$ entstehen. Bei der Signalgruppe mit $g = 1,84$ und $g = 1,51$ handelt es sich daher wahrscheinlich um oberflächennahe W^{5+} -Zentren, während die Hauptkomponente bei hohen Reduktionstemperaturen mit $g = 1,83$ und $g = 1,58$ von tiefergelegenen W^{5+} -Zentren herrührt.

Um dies zu belegen, wurde Sauerstoff bei Raumtemperatur (400 mbar) adsorbiert und die Zelle anschließend mit Stickstoff gespült, um eine Linienverbreiterung durch den Einfluß des paramagnetischen Sauerstoffs zu verhindern. (b) zeigt das so erhaltene Spektrum im Vergleich zu dem des bei 673 K reduzierten Katalysators (a). Zusammen mit dem Auftreten eines neuen Signals mit $g_z = 2.028$, $g_y = 2.008$ und $g_x = 2.002$ kommt es zunächst zur Erosion des W^{5+} -Signals mit den Komponenten $g = 1.84$ und $g = 1.51$. Bei der Adsorption größerer Mengen Sauerstoff kommt es schließlich zum vollständigen Verschwinden des W^{5+} -Signals. Das neugebildete Signal ist charakteristisch für O_2^- -

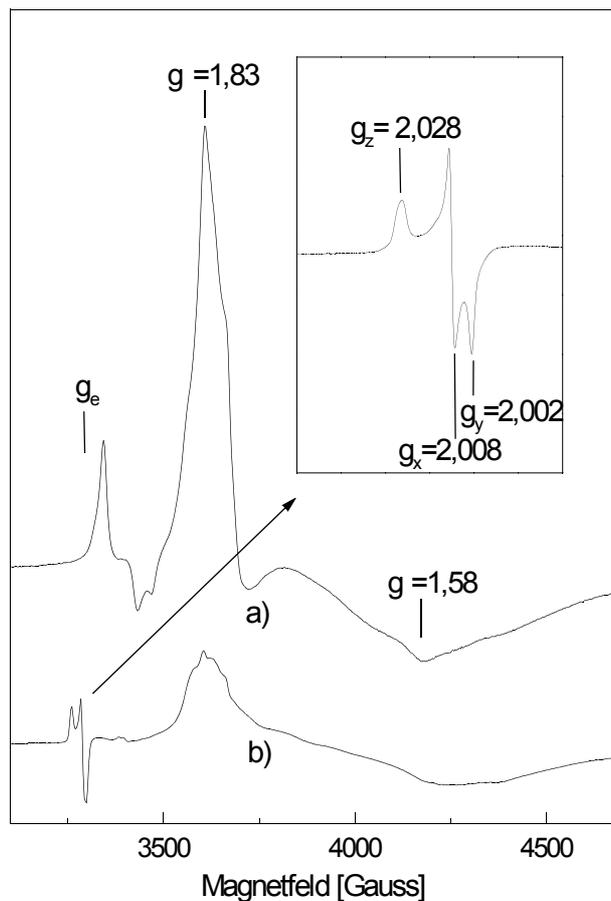
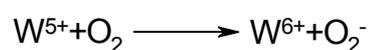


Abb. 18: a) Bei 673 K reduzierter Katalysator b) nach der Sauerstoffadsorption (400 mbar).

Ionen (Hyperoxidionen), die durch die Einelektronenoxidation von W^{5+} -Zentren gebildet werden:



Das beobachtete Verhalten läßt darauf schließen, daß zunächst die W^{5+} -Zentren nahe der Oberfläche mit den g-Werten $g = 1.84$ und $g = 1.51$ oxidiert werden, die direkt vom Sauerstoff erreichbar sind.

Der g_z Wert des O_2^- -Ions (2.028) läßt darauf schließen, daß die O_2^- -Ionen nicht an W^{6+} -Zentren stabilisiert werden, sondern an Zr^{4+} -Ionen des Trägers. Ein analoges

Verhalten wurde bereits für $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von Spiridonov *et al.*¹²⁹ und für WO_3/SiO_2 von Howe¹³⁰ beschrieben.

4.2.3. UV-vis-Spektroskopie am reduzierten Katalysator

Um die Reduktion des WZ-Katalysators mit Hilfe von UV-vis-Spektroskopie zu untersuchen, wurde die Probe 1 h bei 673 K in Sauerstoff vorbehandelt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen jeweils 1 h mit Wasserstoff behandelt. Abb. 19(b)-(g) zeigt die so erhaltenen UV-vis-Spektren im Vergleich zu dem UV-vis-Spektrum, das nach der Vorbehandlung mit Sauerstoff (Abb. 19(a)) erhalten wurde. Die

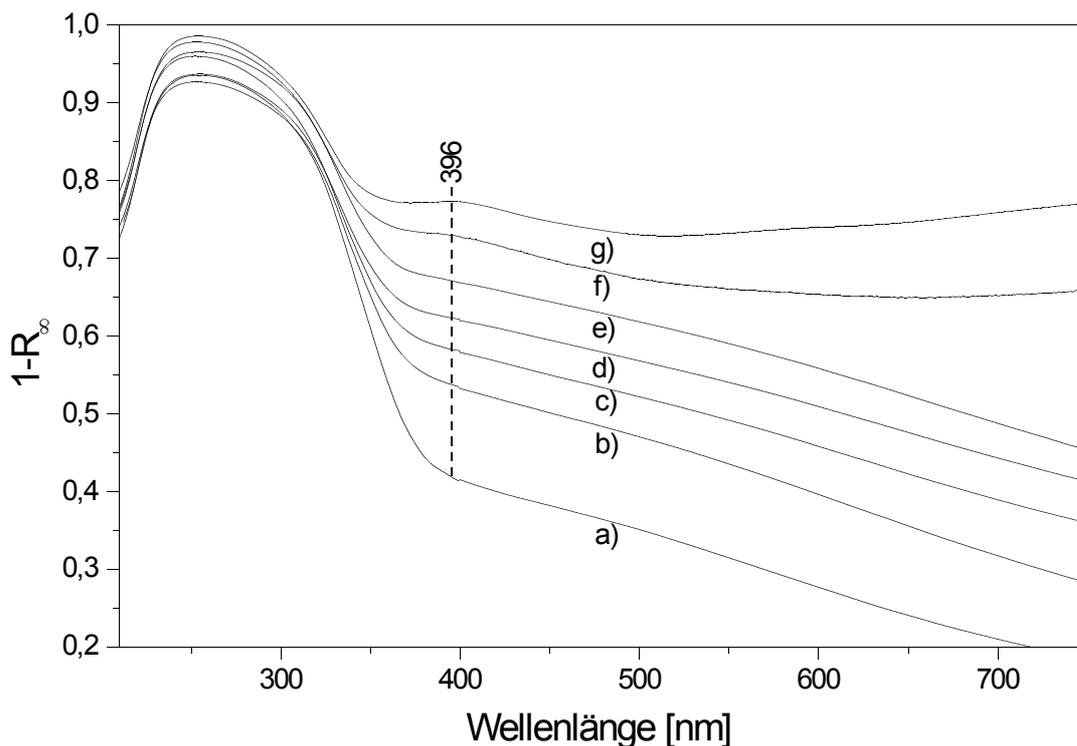


Abb. 19: UV-vis-Spektren des bei 673 K a) oxidierten sowie des bei b) 373, c) 473, d) 523, e) 573, f) 623 und g) 673 K reduzierten WZ-Katalysators .

Reduktion führt allgemein zu einer erhöhten Absorption im sichtbaren Bereich d.h. bei Wellenlängen oberhalb 350 nm was in etwa der Bandkante entspricht. Im Vergleich zum UV-vis-Spektrum des nicht reduzierten Katalysators (a) führt bereits eine Reduktionstemperatur von 373 K zu einer deutlich erhöhten Absorption in diesem Bereich (b). Bis zu einer Reduktionstemperatur von 573 K (e) steigt die Absorption an, ohne daß sich die Form der Spektren ändert. Ab einer Reduktionstemperatur oberhalb von 573 K erhöht sich die Absorption im Bereich unterhalb 500 nm stärker als in der Region zwischen 350 und 500 nm. Zusätzlich zeigt sich bei Reduktionstemperaturen oberhalb 573 K eine Bande mit einem Maximum bei 396 nm (f),(g). In Analogie zu den Wolframbronzen vom Typ H_xWO_3 führt die Reduktion der Oberflächen-Wolframate mit H_2 zur Insertion von Elektronen in das durch d-Orbitale gebildete LUMO-Band, womit d-d Übergänge ermöglicht werden die sich optisch im Sichtbaren anregen lassen¹⁰³.

Zusätzlich wurden *in situ* Hochtemperatur UV-vis Spektren aufgenommen, um die zeitliche Entwicklung der Reduktion mit H_2 zu verfolgen (nicht abgebildet). Es zeigt sich, daß bei 523 K die komplette Ausbildung der beobachteten Effekte aus Abb. 19 erst nach etwa 40 min beendet ist. Die bei 523 K aufgenommenen *in situ* Spektren stimmen hierbei gut mit den nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgenommenen Spektren überein.

ESR-spektroskopisch wurde gezeigt, daß ab einer Reduktionstemperatur von 523 K W^{5+} -Zentren entstehen (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Abnahme der Reflektivität unterhalb von 523 K ist vermutlich auf physikalische Effekte (z.B. Änderung des Brechungsindex), die die Reflektivitätskonstante beeinflussen, zurückzuführen. Möglicherweise spielt auch die Bildung von Wasser eine Rolle. Die bei der Reduktion der Wolframate verhältnismäßig niedrige Intensität der Bande bei 396 nm läßt sich dadurch erklären, daß die (verzerrt) oktaedrische Umgebung der Wolframatome zu einer niedrigen d-d-Übergangswahrscheinlichkeit führt.

4.2.4. Ramanspektroskopie am reduzierten Katalysator

Bei der Reduktion des WZ-Katalysators mit H_2 kommt es ab einer Reduktionstemperatur von etwa 523 K zu einer leichten Reduktion der Wolframate auf der Oberfläche der Probe, während der Zirkondioxid-Träger weitgehend unbeeinflusst bleibt. Dies geht einher mit einer deutlichen Verfärbung der Probe im Sichtbaren. UV-vis spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß es bereits ab einer Reduktionstemperatur von 373 K zu eine Abnahme der Reflektivität im Sichtbaren kommt (siehe Abschnitt 4.2.3). Abb. 21.1 zeigt die Ramanspektren bei verschiedenen Reduktionstemperaturen in einer Wasserstoffatmosphäre.

Da bei Reduktionstemperaturen unterhalb 673 K die Wolframate nur zu kleinem Anteil (molares Verhältnis umgesetztes H_2 / W-Atome auf der Probe < 0.07) und der Zirkondioxidträger überhaupt nicht reduziert werden, kommt es zu keiner beobachtbaren Veränderung der Ramanbanden. Allerdings verlieren die Ramanspektren durch die zunehmende Verfärbung im Sichtbaren mit steigender Reduktionstemperatur stark an Intensität. Um eine Intensitätskorrektur durchzuführen, wurde R_∞ mit Hilfe der Intensität der eingekoppelten Plasmalinie bei 1057 cm^{-1} (514 nm) abgeschätzt.

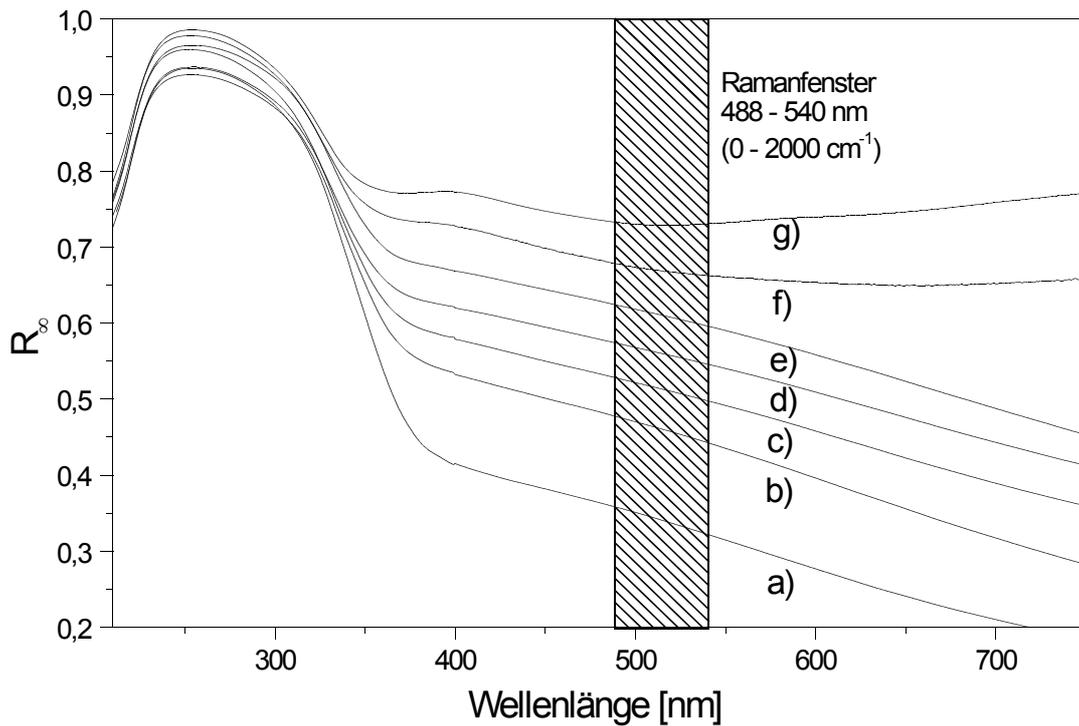


Abb. 20: Reflektivität in dem für die Ramanspektroskopie benutzten Wellenlängenbereich vor und nach der Reduktion mit Wasserstoff. a) bei 673 K in Sauerstoff oxidierte Probe. b)-g) zwischen 373 K und 673 K reduzierte WZ-Probe .

Tab. 4: Die bei verschiedenen Reduktionstemperaturen mit Hilfe der Plasmalinie bei 514 nm abgeschätzten Werte für R_{∞} , sowie die mit der Funktion $G(R_{\infty})$ abgeschätzten relativen Ramanintensitäten. Mit Hilfe des Korrekturfaktors wurden die Spektren in Abb. 21.2 korrigiert.

| Bedingung | $R_{\infty}(514 \text{ nm})$ | $G(R_{\infty})$ | Korrekturfaktor: $9,93 \cdot G(R_{\infty})^{-1}$ |
|----------------|------------------------------|-----------------|---|
| 298 K in O_2 | 0,84 ^a | 9.93 | 1 |
| 373 K in H_2 | 0.76 | 6.57 | 1.51 |
| 473 K in H_2 | 0.58 | 3.64 | 2.73 |
| 573 K in H_2 | 0.43 | 2.07 | 4.79 |

^a Wert durch *in situ* UV-vis Spektroskopie ermittelt.

Hierzu wurde die Intensität der Plasmalinie des oxidierten Katalysators bei 298 K gleich dem unter gleichen Bedingungen durch *in situ* UV-vis-Spektroskopie gefundenen R_{∞} -Wert von 0,84 gesetzt (Die in Abb. 19 und Abb. 20 gezeigten quasi *in situ* UV-vis

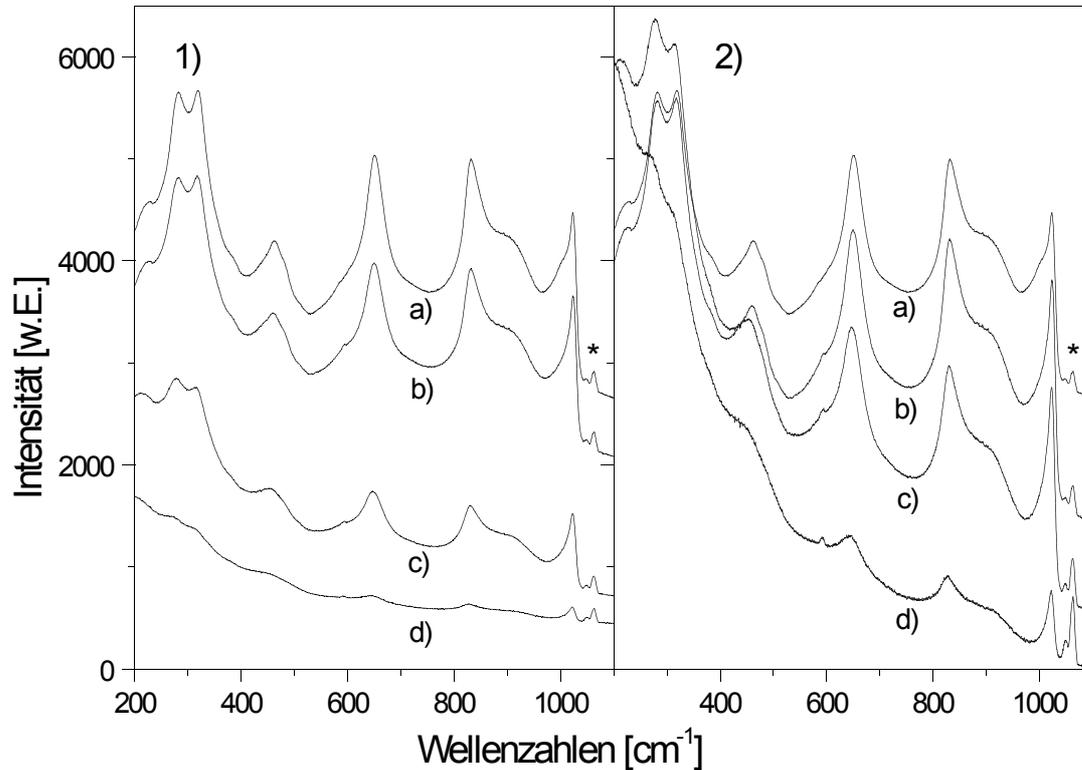


Abb. 21: Ramanspektren von WZ bei a) 298 K in O_2 b) 373 K c) 473 K d) 573 K in H_2
 1) unkorrigierte Spektren 2) Mit Hilfe von $G(R_{\infty})$ korrigierte Spektren.* zeigt die Plasmalinie bei 1057 cm^{-1} an.

Spektren geben die absoluten Reflektivitäten nur ungenau wieder). Mit Hilfe der in Abschnitt 3.8.3.1 erläuterten Methode wurde mit Hilfe der R_{∞} Werte ein Intensitätskorrekturfaktor für die Spektren errechnet. Tab. 4 zeigt die abgeschätzten R_{∞} -Werte bei 514 nm sowie den sich daraus errechneten Faktor, der zur Korrektur der Spektren in

Abb. 21.2 verwendet wurde. Deutlich ist zu erkennen, daß durch die Korrektur der Intensitätsverlust bis zu einer Reduktionstemperatur von 473 K korrekt ausgeglichen wird. Bei einer Reduktionstemperatur von 573 K erscheinen die Intensitäten des korrigierten Spektrums zu schwach. Dies liegt daran, daß bei zu kleinen R_{∞} , die anfangs gemachten Näherungen für die Gültigkeit von Gleichung 22 (siehe S. 29) zu Fehlern führen. Möglicherweise verändert sich durch die Reduktion der Wolframate zwischen 200-300 K die Reflektivitätskonstante k des Materials, so daß die Annahme, daß diese konstant bleibt, nicht mehr gültig ist.

4.2.5. FTIR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator

Für die Tieftemperatur-Experimente wurde der 19WZOH Katalysator verwendet, der aber hinreichend ähnlich dem WZ-Katalysator ist, so daß die Ergebnisse übertragbar sind. Wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, zeigt der hydratisierte Katalysator eine sehr breite Bande im OH-Bereich, die von molekular adsorbiertem Wasser herrührt. Um den völlig dehydratisierten Katalysator zu erhalten, muß bei hoher Temperatur (673 K) evakuiert werden.

Abb. 22(a) zeigt das FTIR-Spektrum des Katalysators nach der Dehydratisierung bei 673 K in fließendem Sauerstoff und anschließender Evakuierung auf 10^{-3} mbar bei 673 K. Es kommt zur typischen, bei der Dehydratisierung auftretenden charakteristischen Verschiebung der W=O-Streckschwingung auf 1022 cm^{-1} . Das Fehlen der Bande bei 1610 cm^{-1} zeigt an, daß keinerlei molekulares Wasser mehr vorhanden ist. Obwohl der Katalysator vollständig dehydratisiert ist, sind immer noch zwei schwache Banden im OH-Streckschwingungsbereich zu sehen. Neben einer scharfe Bande bei 3738 cm^{-1} charakteristisch für ZrOH-Gruppen, ist eine breite Bande nahe 3620 cm^{-1} zu sehen, die bei reinem Zirkondioxid nicht beobachtet werden kann. Es wird daher

angenommen, daß es sich hierbei um WOH-Gruppen handelt.

Um die Bildung von OH-Gruppen bei der Reduktion in Wasserstoff zu beobachten,

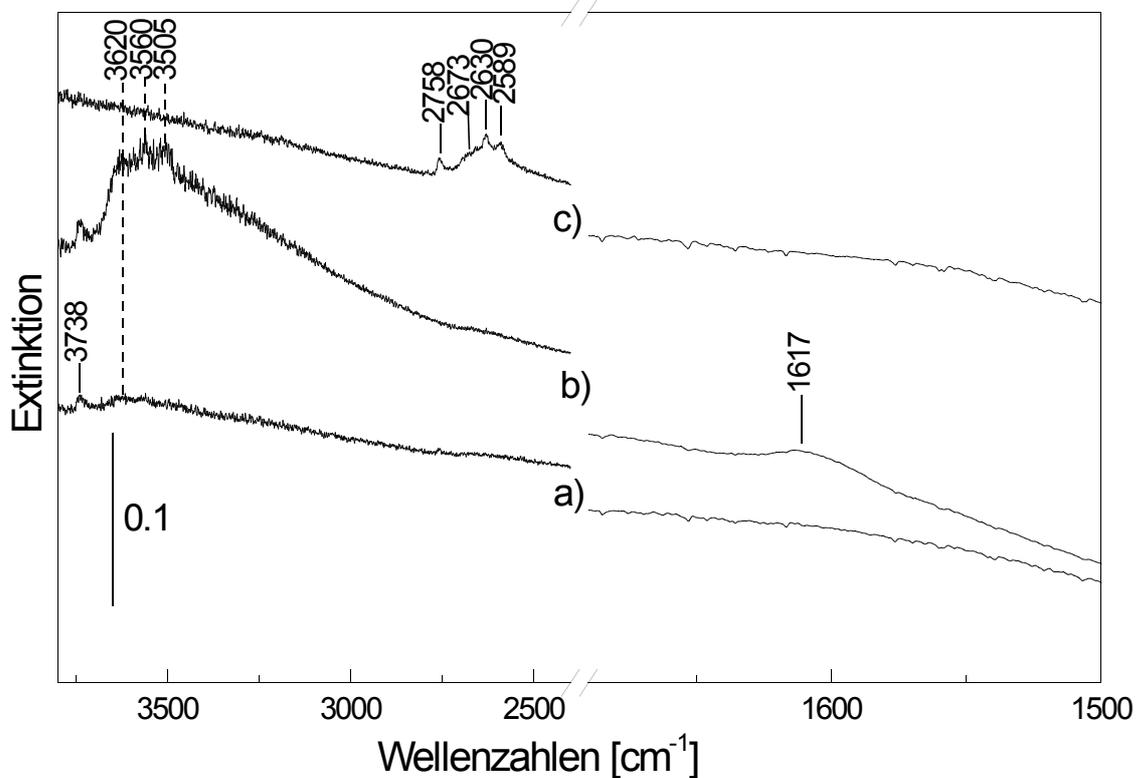


Abb. 22: Bei Raumtemperatur aufgenommene Spektren a) des dehydratisierten Katalysators; b) des mit fließendem Wasserstoff reduzierten und c) des schrittweise mit Deuterium reduzierten Katalysators.

wurde die Probe bei 673 K in fließendem Wasserstoff behandelt, was zu dem in Abb. 22(b) gezeigten, bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum führte. Deutlich sichtbar ist eine breite Bande im OH-Streckschwingungsbereich zwischen 3640 - 3100 cm^{-1} mit drei Maxima bei 3620, 3560 und 3505 cm^{-1} . Die Banden bei 3560 und 3505 cm^{-1} wurden vor der Reduktion nicht beobachtet und sind in der Literatur nicht beschrieben. Es wird daher angenommen, daß die Banden charakteristisch für durch

Reduktion entstandene OH-Gruppen sind. Die Bande bei 1617 cm^{-1} zeigt an, daß bei der Reduktion auch Wasser entstanden ist, das auf der Oberfläche der Probe adsorbiert bleibt und die breite Absorption zwischen 3650 und 3100 cm^{-1} verursacht. Das schlechte Signal / Rausch-Verhältnis kann auf die allgemein hohe Absorption im OH-Streckschwingungsbereich zurückgeführt werden. Das Signal / Rausch-Verhältnis kann aber verbessert werden, indem Deuterium statt Wasserstoff verwendet wird, da OD-Streckschwingungen bei tieferen Frequenzen auftreten und damit in einem Bereich liegen, in dem die Absorption der Probe geringer ist. Die Reduktion mit Deuterium wurde statisch bei einem Druck von 4 kPa mehrmals durchgeführt. Nach jedem 20 min langen Reduktionsschritt bei 673 K wurde die Probe 5 min bei dergleichen Temperatur evakuiert. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis bei der Reduktion mit Deuterium keinerlei molekulares Deuteriumoxid mehr entstand. (Ersichtlich am vollständigen Fehlen der D—O—D-Deformationsbande bei 1194 cm^{-1}). Spektrum (c) in Abb. 22 zeigt den O—D-Streckschwingungsbereich des so erhaltenen Spektrums. Neben einer schwachen Bande bei 2758 cm^{-1} ist eine breite Bande zwischen 2730 cm^{-1} und 2560 cm^{-1} sichtbar, die von zwei scharfen Banden bei 2630 cm^{-1} und 2589 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 2673 cm^{-1} überlagert wird.

Die Banden im OD-Streckschwingungsbereich bei 2758 , 2673 , 2630 und 2589 cm^{-1} entsprechen den in Abb. 22(b) gezeigten Banden im OH-Streckschwingungsbereich bei 3738 , 3620 , 3560 und 3505 cm^{-1} . Das jeweilige Verhältnis zwischen den Frequenzen der OH- und OD-Banden ist $1,35$ und damit nahe an dem theoretischen, nach der Näherung eines zweiatomigen harmonischen Oszillators erwarteten Wert von $1,41$.

Um die Azidität der durch Reduktion gebildeten OD-Gruppen zu messen, wurde ein CO-Tieftemperatur-Adsorptionsexperiment durchgeführt.

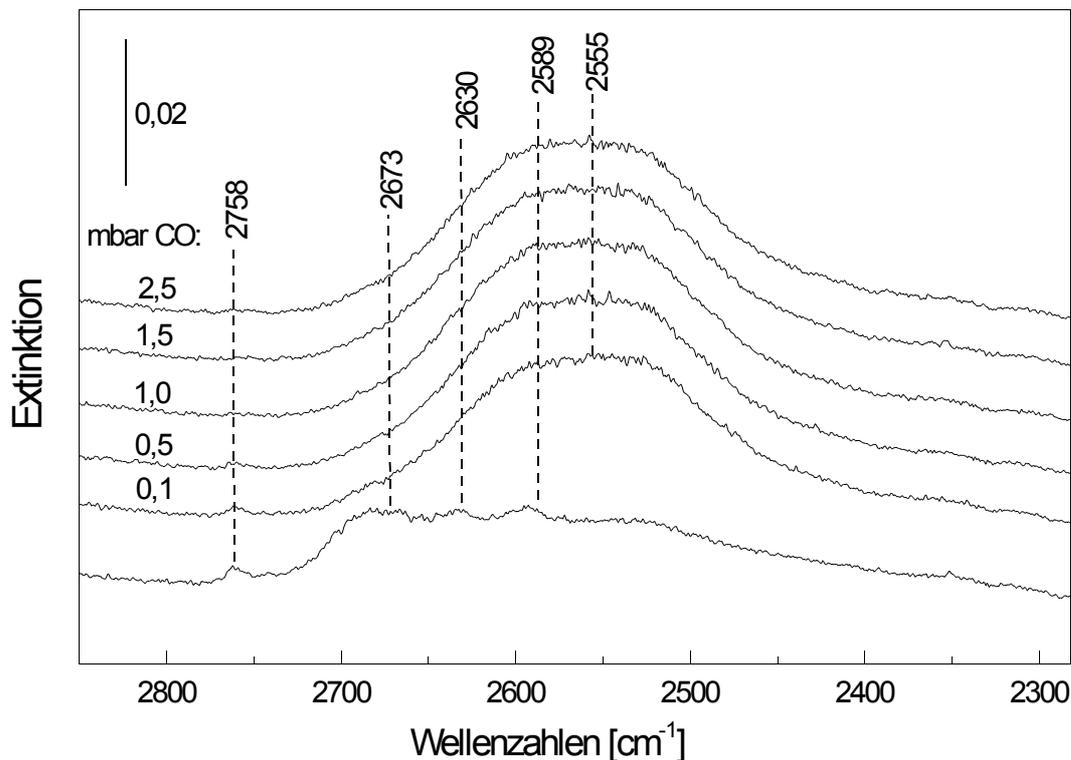


Abb. 23: Tieftemperatur FTIR Spektrum des OD-Streckschwingungsbereiches des mit Deuterium reduzierten WZ Katalysators vor und nach der Adsorption von CO.

Abb. 23 zeigt den OD-Streckschwingungsbereich bei 85 K vor und nach der Adsorption von CO bei Drücken zwischen 0 und 2,5 mbar. Die OD-Gruppen wechselwirken über OD-CO-Wasserstoffbrückenbindungen mit dem CO, wobei die Verschiebung ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung und damit der Azidität der OD-Gruppen ist. Wegen der Breite der Banden konnte keine genaue Verschiebung ermittelt werden. Sie liegt aber unter 100 cm^{-1} was einer Verschiebung von etwa 140 cm^{-1} für OH-Gruppen entsprechen würde. Tieftemperatur CO-Adsorptionsexperimente an einer vergleichbaren oxidierten WZ-Probe haben hingegen eine Verschiebung von 170 cm^{-1} ergeben. Dies zeigt, daß die Azidität der neu gebildeten OD- (bzw. OH)-Gruppen

geringer ist als die der Brønsted-aziden Zentren, die vor der Reduktion vorhanden sind. Es wird daher angenommen, daß durch die Reduktion des WO_3/ZrO_2 Katalysators keine starken Brønsted-aziden Zentren entstehen.

Der CO-Streckschwingungsbereich vor und nach der CO-Adsorption bei tiefer Temperatur ist in Abb. 24 gezeigt. Es können drei Banden von adsorbiertem CO bei

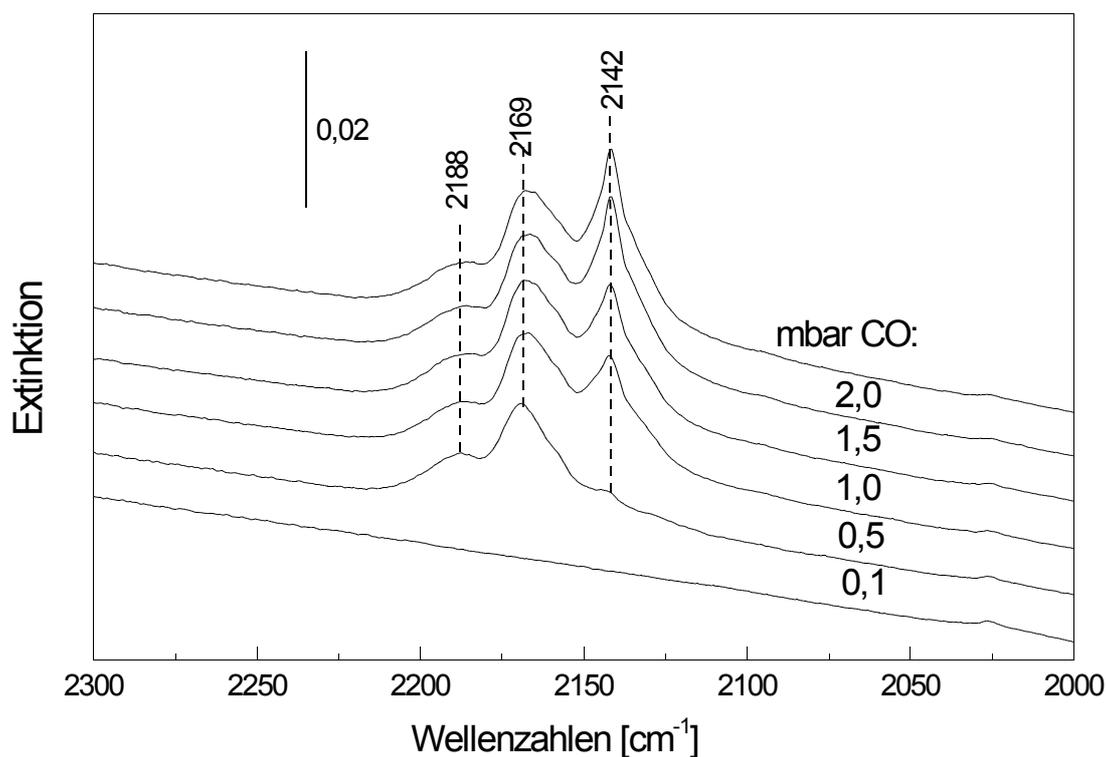


Abb. 24: Tieftemperatur-FTIR-Spektrum des CO-Streckschwingungsbereiches des mit Deuterium reduzierten WZ-Katalysators vor und nach der Adsorption von CO.

2188, 2169 und 2142 cm^{-1} beobachtet werden. Die Banden bei 2188 und 2169 cm^{-1} sind bereits bei einem CO-Druck von 0,1 mbar sichtbar, während die Bande von physisorbiertem CO bei 2142 cm^{-1} mit zunehmendem CO-Druck intensiver wird. Es wurde gezeigt, daß die intensivere Bande bei 2169 cm^{-1} charakteristisch für CO ist, das über Wasserstoffbrückenbindungen zu Brønsted-aziden Zentren gebunden ist⁹, während

die Bande bei 2188 cm^{-1} typisch für an Lewis-Zentren koordiniertes CO ist¹³¹. Insgesamt entspricht der CO-Bereich des reduzierten Katalysators weitgehend dem des vorher bei der CO-Adsorption am oxidierten Katalysator beobachteten.

Die Beobachtung der durch Reduktion neu gebildeten OH-Gruppen bei Raumtemperatur wirft die Frage auf, ob diese auch bei hohen Temperaturen vorhanden sind oder ob es eventuell zur Desorption von Wasser kommt, wobei koordinativ ungesättigte W^{5+} -Zentren zurückbleiben. Um dies zu klären, wurde Hochtemperatur FTIR-Spektroskopie während der Reduktion mit Wasserstoff bei 573 K durchgeführt. Beim Aufheizen der Probe in fließendem Wasserstoff kam es zunächst zur Bildung großer Mengen an Wasser, sichtbar an der breiten Bande zwischen 3750 und 3000 cm^{-1} , und einer starken Bande bei 1617 cm^{-1} . Weiteres Heizen führte zur weitgehenden Desorption des molekularen Wassers, aber selbst bei 573 K blieb molekulares Wasser auf der Probe adsorbiert. Weiteres Reduzieren bei 573 K führt zu keiner weiteren Änderung. Das Hochtemperaturspektrum (nicht abgebildet) des reduzierten Katalysators zeigt keinerlei Banden, die auf durch Reduktion entstandene OH-Gruppen hinweisen würden, da wegen der Anwesenheit von molekularem Wasser der OH-Bereich verdeckt ist. Es ist daher nicht möglich, anzugeben, ob bei hohen Temperaturen durch Reduktion entstandene Brønsted-azide Zentren präsent sind.

4.2.6. Zusammenfassung

ESR-Spektroskopie zeigt, daß bei Temperaturen oberhalb von 473 K in Anwesenheit von Wasserstoff, die aus verknüpften W-Atomen bestehenden amorphen Oberflächenwolframate der WZ-Probe reduziert werden, wobei W^{5+} -Zentren entstehen. Es können mehrere W^{5+} -Zentren unterschieden werden, wobei ein O_2 -Adsorptionsexperiment nahelegt, daß zum einen koordinativ ungesättigte oberflächennahe W^{5+} -Zentren

entstehen ($g = 1,84$ $g = 1,51$) und zum anderen tiefergelegene W^{5+} -Zentren (intensivstes Signal bei $g = 1,83$ und $g = 1,58$). Während bei einer Reduktionstemperatur von 473 K nur koordinativ ungesättigte, oberflächennahe W^{5+} -Zentren entstehen, werden bei höheren Temperaturen (573 K) auch tiefergelegene Wolframatome reduziert. In weit geringerem Maße entstehen bei der Wechselwirkung der WZ-Probe mit Wasserstoff auch Zr^{3+} -Zentren, deren Konzentration mit zunehmender Reduktionstemperatur steigt. UV-vis-Spektroskopie am reduzierten Katalysator zeigt starke Verfärbung im gesamten sichtbaren Bereich und ab einer Reduktionstemperatur von 573 K eine Bande (396 nm), die W^{5+} -Zentren zugeordnet wurde. Ramanspektroskopie am mit Wasserstoff reduzierten Katalysator zeigt keine nennenswerten Veränderungen der Banden der Wolframat-Phase, was darauf zurückzuführen ist, daß bei den verwendeten Reduktionstemperaturen nur eine partielle Reduktion eintritt. Die zunehmende Verfärbung der Probe im Sichtbaren mit zunehmender Reduktionstemperatur führt zu starken Intensitätsverlusten. FTIR-Spektroskopie am mit Wasserstoff bzw. Deuterium reduzierten Katalysator zeigt die Entstehung von neuen OH- bzw. OD-Gruppen. Tieftemperatur CO-Adsorption läßt darauf schließen, daß die durch die Reduktion gebildeten OH-Gruppen weniger azide sind als die OH-Gruppen, die vor der Reduktion vorhanden sind. Insgesamt läßt sich sagen, daß die in der Literatur postulierte Bildung von W^{5+} -Zentren^{11,13,103,116,117} und OH-Gruppen^{11,13,103,116,117,118} durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff voll bestätigt werden kann.

4.3. Katalyse am WZ-Katalysator

4.3.1. Einleitung

Üblicherweise wird angenommen, daß die Isomerisierung von linearen Alkanen an Säuren über Carbeniumion-Zwischenstufen¹³² erfolgt. Während bei der Isomerisierung von Alkanen in flüssigen Säuren freie Carbeniumionen nachgewiesen wurden^{132,133,134}, nimmt man bei oxidischen Feststoffsäuren an, daß Carbeniumionen immer an basische Sauerstoffatome gebunden sind, d.h. als „Alkoxygruppen“ vorliegen^{135,136}. Die in flüssigen Säuren gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten freier Carbeniumionen lassen sich daher nicht voll auf die verwandten Reaktionen an festen oxidischen Säuren übertragen. Obwohl es keinerlei direkte Hinweise gibt, daß Carbeniumionen als Zwischenstufen auf Oberflächen fester Säuren vorliegen, lassen sich die formalen Regeln der Carbeniumionen-Chemie auch auf feste Säuren übertragen^{137,138}. Somit läßt sich die Produktverteilung bei der Isomerisierung an festen Säuren oft durch typische Carbeniumion-Mechanismen, wie sie in flüssigen Säuren gefunden wurden, erklären. Theoretische Berechnungen von Frash und van Santen¹³⁵ und von Kazansky¹³⁹ an strukturell sehr gut untersuchten sauren Zeolithen scheinen zu bestätigen, daß die adsorbierten „Alkoxyde“ an festen Säuren Carbeniumionen in flüssigen Säuren entsprechen und vergleichbare Reaktivität zeigen^{135,139}. Während die Alkoxyde stabile Zwischenstufen darstellen, ähneln die Übergangszustände bei Isomerisierungs und Crack-Reaktionen an festen Säuren Carbokationen, was die ähnlichen Reaktivitäten erklärt^{135,139}.

Die Isomerisierung von Alkanen an Säuren wird üblicherweise als Kettenreaktion beschrieben^{140,141,142}. Abb. 25 zeigt am Beispiel der Isomerisierung von *n*-Pentan die elementaren Einzelreaktionen der Kettenreaktion, die im einzelnen diskutiert werden sollen:

Initiierung (Bildung der Carbeniumionen):

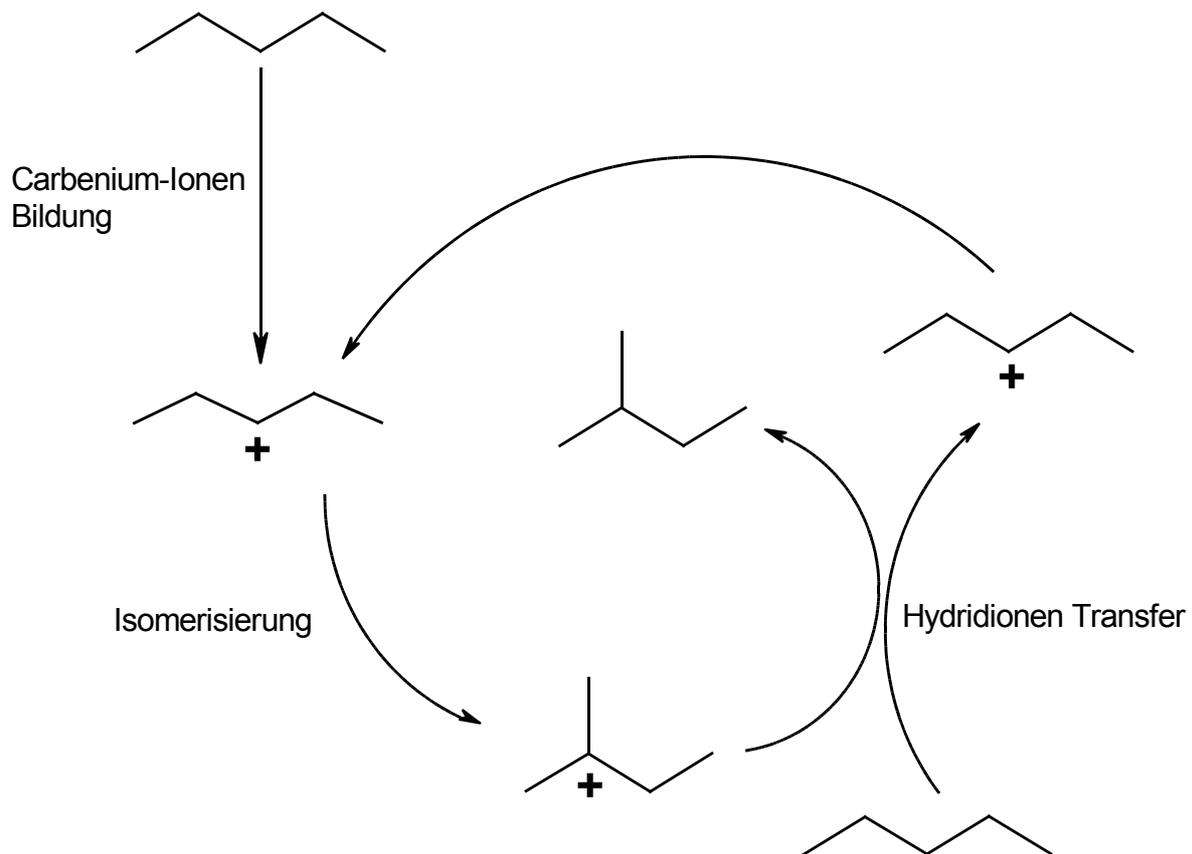


Abb. 25: Vereinfachtes Schema des für die Isomerisierung von *n*-Pentan beschriebenen Mechanismus an Säuren.

Für die Bildung eines Carbeniumions aus einem Alkan müssen formal zwei Elektronen und ein Proton entfernt werden. Folgende Möglichkeiten der Bildung von Carbeniumionen wurden diskutiert bzw. zum Teil nachgewiesen:

Protonierung des Alkans: Sehr starke Säuren sind in der Lage, die sehr schwach basischen Alkane zu protonieren und Carboniumionen als Zwischenstufen zu bilden. In

einer anschließenden Eliminierung von Wasserstoff wird schließlich das Carbeniumion gebildet. Diese Art der Carbeniumionen-Bildung wurde insbesondere bei sehr starken flüssigen¹⁴³ und festen Säuren nachgewiesen^{144,145,146}.

- Dehydrierung zum Alken mit anschließender Protonierung: An festen Säuren wurde vorgeschlagen, daß Dehydrierungsfunktionen zu Alkenen führen^{116,147,148}. Die viel stärker basischen Alkene können durch Brønsted-azide Zentren zu einem Carbeniumion protoniert werden. Z. B. wird die verbesserte Aktivität bei der Alkanisomerisierung zeolithischer Säuren wie H-ZSM-5 oder Mordenit in der Anwesenheit von Pt durch die Olefinbildung am Pt erklärt⁴. Dieser Mechanismus wird auch als bifunktionelle Katalyse bezeichnet^{44,116,149}, da sowohl Dehydrierungsfunktionen als auch Brønsted-azide Zentren vorhanden sein müssen. Diskutiert wird auch, daß Alken- Verunreinigungen in den eingesetzten Alkanen protoniert werden und auf diese Weise die Reaktion initiieren¹³⁷.
- Hydridionenabstraktion: Dieser Mechanismus wurde an protonenfreien, flüssigen Säuren nachgewiesen¹⁴² und wird auch an festen Säuren diskutiert^{150,151,152}. Carbeniumionen entstehen hierbei durch die Abstraktion eines Hydridions vom Alkan durch ein Lewis-azides Zentrum.

Gerüstumlagerung:

Die positive Ladung der Carbeniumionen werden in der Reihenfolge tertiär, sekundär, primär zunehmend schwächer stabilisiert^{133,142}. Thermodynamische Triebkraft der Isomerisierung ist die Umwandlung eines sekundären linearen Carbeniumions in ein energetisch günstigeres verzweigtes tertiäres¹⁴². Bei diesen Umlagerungen werden abgesehen von seltenen Ausnahmen nur intramolekulare Wanderungen von Alkylgruppen und beobachtet¹⁴². Die Übertragung z.B. eines Methyl-Kations bzw. Anions wäre in Wirklichkeit ein Mechanismus mit hoher Aktivierungsenergie, da als ungünstige

polare Fragmente ein Methyl-Kation (elektrophile Wanderung) oder ein primäres *n*-Butyl-Kation (nukleophile Wanderung) sowie die dazugehörigen Carbanionen als Zwischenstufen entstehen würden.

Von Condon¹⁵³ und Brouwer¹⁵⁴ stammt der Vorschlag, daß die Gerüstumlagerung

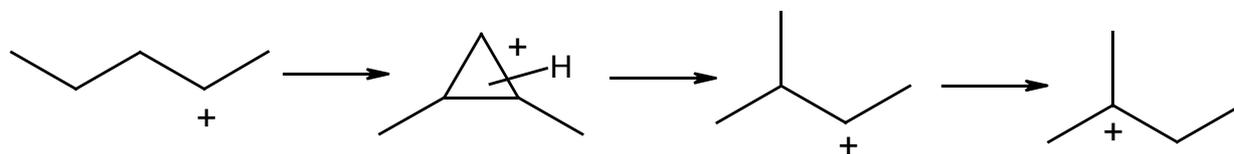


Abb. 26: Methylgruppenwanderung über ein protoniertes Dialkylcyclopropan (PCP Mechanismus).

sekundärer linearer Carbeniumionen zu verzweigten Isomeren über die Bildung von protonierten Dialkylcyclopropanen als Zwischenstufen erfolgt (PCP-Mechanismus). Durch die Ausbildung des viel besser stabilisierten Cyclopropylions wird die ungünstige heterolytische Umlagerung vermieden. Abb. 26 veranschaulicht die Umlagerung des sekundären Pentyl-Carbeniumions in ein tertiäres Pentyl-Carbeniumion. Nach der Gerüstumlagerung über die Cyclopropylion-Zwischenstufe und der anschließenden Ringöffnung zum verzweigten sekundären Carbeniumion kommt es zu einer Hydridwanderung, aus der das tertiäre Carbeniumion resultiert.

Ein starkes Argument für die Isomerisierung über die PCP-Zwischenstufe ist die Beobachtung, daß Pentan im Gegensatz zu Butan in flüssigen Supersäuren bereits bei sehr milden Bedingungen isomerisiert wird¹⁴². Der Grund hierfür wird durch Abb. 27 veranschaulicht. Nur die Ringöffnung (a) des Methyl-Cyclopropylions würde zu dem verzweigten Produkt führen, wobei aber ein ungünstiges, primäres Kation entstehen müßte. Die Ringöffnungen (b) und (c) hingegen führen zwar zu sekundären Carbeniumionen, aber nicht zu verzweigten Produkten. Ringöffnung (b) führt allerdings zur Vertauschung der Kohlenstoffatome 1 und 2. Dafür, daß das Cyclopropylkation tatsächlich gebildet wird und Ringöffnungen (b) und (c) im Gegensatz zu (a) tatsächlich

ablaufen, sprechen ^{13}C -Markierungsexperimente¹⁴². Obwohl bei der Reaktion mit *n*-Butan kein Isobutan entsteht, werden die Kohlenstoffatome mit einer Rate vertauscht, die vergleichbar der Isomerisierungsrate von *n*-Pentan unter ähnlichen Bedingungen ist¹⁵⁵.

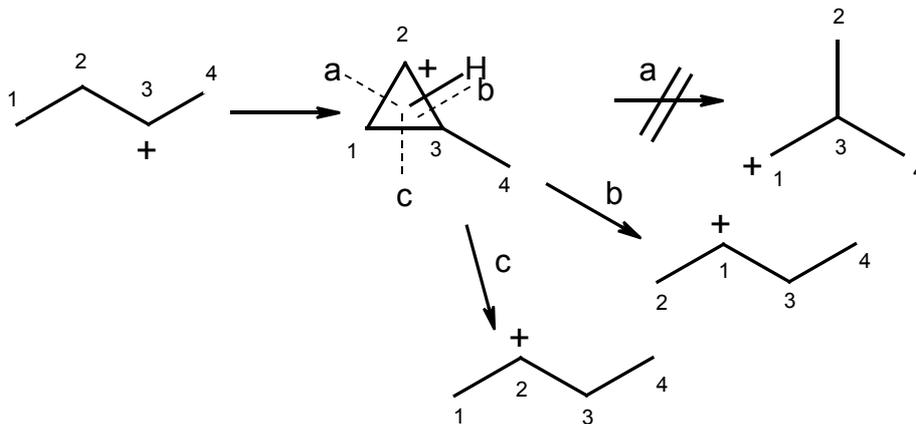


Abb. 27: Mögliche Ringöffnungen des Methyl-Cyclopropylions.

n-Butan isomerisiert generell bei gegebenen Bedingungen erst bei höheren Temperaturen als die längerkettigen Alkane, wobei ein bimolekularer Mechanismus angenommen wird^{137,156}. Ein sekundäres Butyl-Carbeniumion reagiert hierbei mit einem Buten, das durch Dehydrierung oder durch Deprotonierung eines Carbeniumions gebildet wurde, zu einem C_8 -Carbeniumion (vgl. Abb. 28(a)). Das gebildete C_8 -Carbeniumion kann dann leichter Gerüstumlagerungen eingehen (b) und schließlich in ein tertiäres Butyl-Carbeniumion und in ein Buten zerfallen^{137,156} (c). Während das tertiäre Butyl-Carbeniumion durch Hydridübertragung als Isobutan desorbiert, kann das Buten weitere sekundäre Butyl-Carbeniumionen umsetzen, desorbieren^{137,156} oder wieder zurück zu einem Carbeniumion reagieren. Dieser in Abb. 28 gezeigte bimolekulare Mechanismus ist auch für die Isomerisierung von *n*-Pentan von Bedeutung, da er vermutlich teilweise mit dem monomolekularen Mechanismus konkurriert¹³⁸.

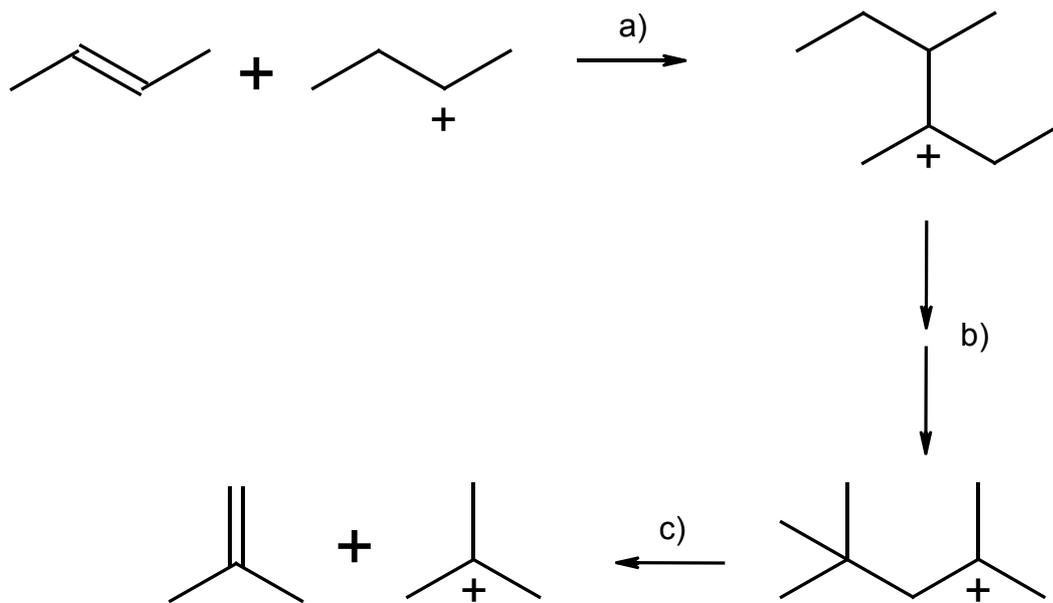


Abb. 28: Bimolekulare Gerüstumlagerung eines sekundären Butyl-Carbeniumions.

Nebenreaktionen:

Als Nebenprodukte entstehen neben Alkylierungsprodukten hauptsächlich kürzerkettige Crack-Produkte. Der allgemein akzeptierte Crack-Mechanismus ist die sogenannte β -Spaltung. Hierbei bricht die Bindung in der β -Position zur positiven Ladung, wobei ein Carbeniumion sowie ein Alken entstehen (Abb. 29). Die Triebkraft dieser Reaktion ist üblicherweise die Bildung eines günstigeren tertiären Carbeniumions¹⁴¹. Im Falle eines sekundären Pentyl-Carbeniumions erscheint daher eine β -Spaltung zwar nicht als unmöglich, aber als ungünstig, da aus dem sekundären Carbeniumion wieder ein sekundäres Propyl-Carbeniumion neben Ethen entstehen kann (Abb. 29(a)). Andere β -Spaltungs-Mechanismen sind hingegen noch unwahrscheinlicher, da sie zwangsläufig, wie in Abb. 29(b) und (c) veranschaulicht, zu den ungünstigen primären Carbeniumionen führen würden.

Die erhöhte Produktion von Crackprodukten bei der Isomerisierung von linearen Alkanen mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen wird dadurch erklärt, daß nach dem Gerüstum-

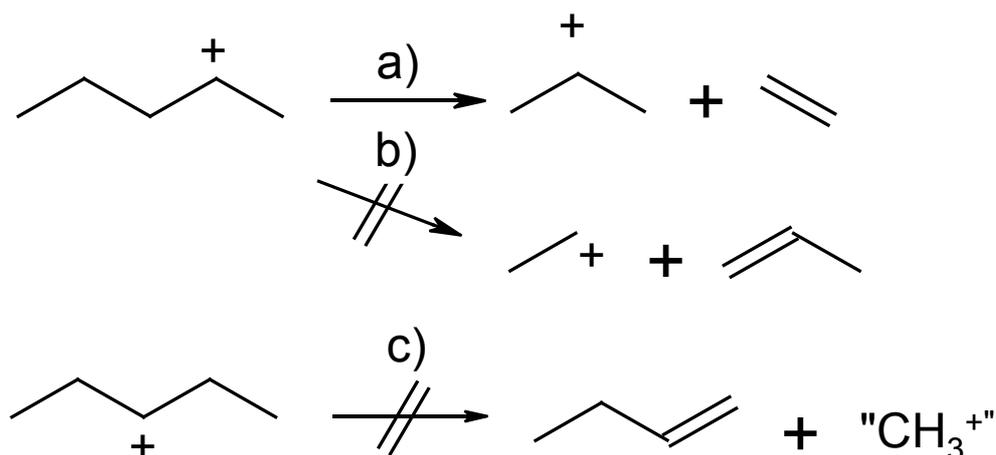


Abb. 29: Denkbare β -Spaltungsmechanismen an sekundären *n*-Pentylcarbeniumionen

lagerungsschritt durch die β -Spaltung des verzweigten Gerüstes tertiäre Carbeniumionen entstehen können. Bei linearen Alkanen mit weniger als sieben Kohlenstoffatomen hingegen können durch β -Spaltung nur sekundäre Carbeniumionen entstehen¹⁵⁷. Pentan und Hexan zeigen daher im Vergleich zu längerkettigen Alkanen erhöhte Selektivität bei der Isomerisierung. Sie lassen sich aber wiederum leichter isomerisieren als Butan¹⁵⁸.

Das Auftreten von Crackprodukten bei der Isomerisierung von Butan, Pentan und Hexan kann aber auch durch den bimolekularen Mechanismus erklärt werden. Das durch die Alkylierung eines Alkens gebildete C₈ (C₁₀, C₁₂) Carbeniumion kann umlagern und dann durch β -Spaltung in kleinere Fragmente zerfallen.

Das Entstehen kürzerkettiger Alkane als Propan kann durch die β -Spaltung nicht erklärt werden, da die Bildung eines primären Ethyl bzw. Methyl-Carbeniumions ungünstig ist. Dennoch wurden diese Crackprodukte auch bei der Reaktion von Alkanen mit sehr starken Säuren nachgewiesen. Haag und Dessau¹⁴⁴ konnten zeigen, daß bei der Reaktion von *n*-Hexan an starken zeolithischen Säuren wie H-ZSM-5 alle denkbaren Alkan-Crackprodukte (neben Alkenen und höheren Alkanen) entstehen, und führten dies

auf eine protolytische Spaltung des Alkans zurück. Bei diesem sogenannten Haag-Dessau Mechanismus¹⁵⁹ wird das Alkan zum Carboniumion protoniert, das danach in ein niedrigeres Alkan sowie in ein Carbeniumion zerbricht.

Kettenfortpflanzung (Hydridübertragung):

Wesentlich für die Fortpflanzung der Kettenreaktion und der damit verbundenen Möglichkeit, Alkane mit Säuren zu isomerisieren, ist die Hydridübertragung von einem Alkan auf ein tertiäres Carbeniumion, wobei ein sekundäres Carbeniumion sowie das verzweigte Alkan entsteht. Diese Reaktion wurde von Brouwer¹⁶⁰ in flüssigen Säuren untersucht, und die erhaltenen kinetischen Daten legen nahe, daß dieser Schritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung ist. Zwar existieren bei festen Säuren keine detaillierten Daten über die einzelnen Reaktionsschritte, es wird aber angenommen, daß auch bei der Isomerisierung an festen Säuren die Hydridübertragung bzw die Umwandlung der Carbeniumionen in Alkane der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist⁴⁴. Im Falle fester Säuren ist über den genauen Mechanismus der Hydridübertragung zwischen den Kohlenwasserstoffen wenig bekannt. Denkbar ist sowohl eine direkte Übertragung zwischen einem Alkan und einem Carbeniumion als auch eine zwischenzeitliche Reduktion des Katalysators, wobei formal zwei Elektronen und ein Proton zunächst auf den Katalysator übertragen werden und anschließend das Carbeniumion in ein Alkan umwandeln.

Kettenabbruch:

Es wird angenommen, daß der Kettenabbruch bei Isomerisierungsreaktionen durch die Hydridübertragung statt von einem Alkan von einem Alken auf ein Carbeniumion stattfindet, wobei ein stabiles ungesättigtes Carbeniumion bzw. ein Allylkation entsteht,

das ein Brønsted-azides Zentrum blockiert. Häufig wurde bei der Isomerisierung beobachtet, daß mit zunehmender Reaktionszeit zunehmend Polyene sowie ausgedehnte polyaromatische Systeme, die als „Coke“ bezeichnet werden, entstehen. Dieser Coke blockiert bei festen Katalysatoren die Oberfläche, was zu zunehmender Desaktivierung führen kann. Durch Untersuchungen an H_2SO_4 sowie an sulfatiertem Zirkondioxid haben Sommer *et al.*¹⁶¹ die Coke-Bildung untersucht. Vermutlich entsteht aus einem längerkettigen Carbeniumion über mehrere Hydridübertragungen und Deprotonierungen ein Polyenyl-Kation, das zu einem Cycloalkenylkation umlagert. Durch weitere Umlagerungen und Hydridübertragungen entstehen schließlich ausgedehnte aromatische Systeme.

Unpromotiertes WO_3/ZrO_2 (WZ) zeigt um Größenordnungen geringere Aktivität für die Isomerisierung leichter Alkane als mit Platin promotiertes WZ. In der Literatur wird daher vor allem die Katalyse an mit Platin promotiertem WZ unter Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom behandelt, da insbesondere dann hohe Aktivität beobachtet wird^{11,12,13,44,103,116,117,118,162,163}.

Für mechanistische Untersuchungen zur Aktivität der WZ-Katalysatoren ist aber gerade die Isomerisierung reiner Alkane an unpromotierten Proben interessant, da hier die strukturellen Betrachtungen einfacher sind.

Vorhergehende Arbeiten an analog synthetisierten Katalysatoren haben gezeigt, daß die Katalyse an WZ ähnlich wie bei sulfatiertem Zirkondioxid (SZ) stark laufzeitabhängig ist^{10,164,165}. Bei kurzen Laufzeiten läßt sich analog wie bei SZ-Katalysatoren eine Induktionsperiode, gefolgt von einem Aktivitätsmaximum und einer anschließenden Desaktivierung beobachten¹⁰.

Die Aktivität der WZ-Probe gegenüber in Stickstoff verdünntem *n*-Pentan wurde bei 523 K beobachtet, und alle Produkte wurden analysiert. Um den Einfluß von Wasserstoff zu beobachten, wurde die Katalyse auch zum einen unter Zugabe von Wasserstoff und zum anderen am mit Wasserstoff vorreduzierten Katalysator durchgeführt.

4.3.2. *n*-Pentanisomerisierung am WZ-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff

Abb. 30 zeigt die Rate des Pentanumsatzes sowie die Selektivität der Isomerisierung bei 523 K als Funktion der Laufzeit (TOS: Time on Stream). Nach einer Induktionsphase von ca. 20 min wird ein Konversionsmaximum mit einer Rate von $8,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2$

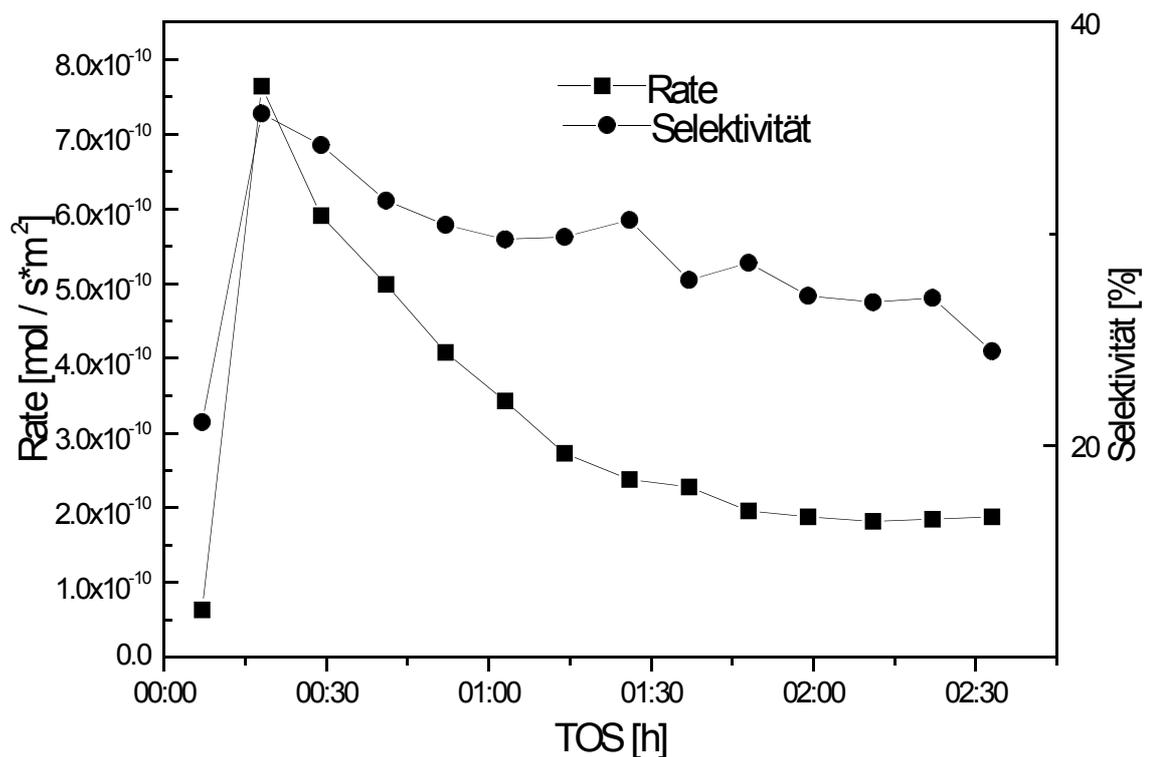


Abb. 30: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und der Selektivität für Isopentan des WZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit.

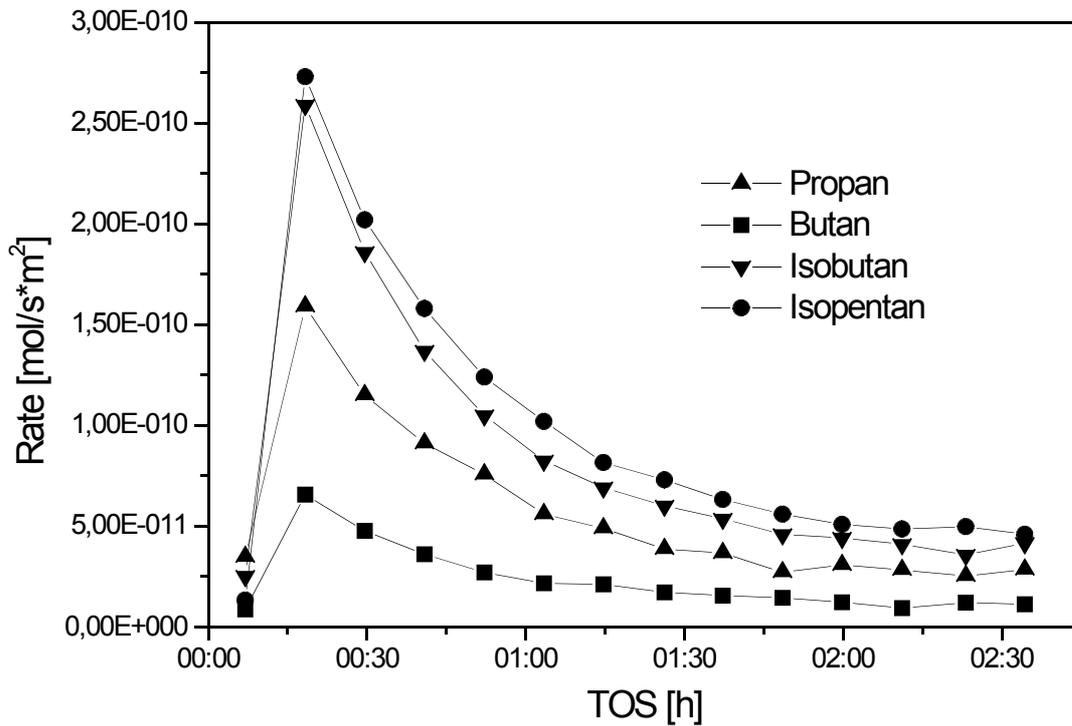


Abb. 31: Bildungsraten der Alkan-Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit.

erreicht. Innerhalb einer Stunde kommt es zur Desaktivierung und anschließender Stabilisierung auf ca. $2,0 \cdot 10^{-10}$ mol/s·m². Die Abhängigkeit der *n*-Pentan-Konversion der WZ-Probe von der Laufzeit entspricht qualitativ der in vorhergegangenen Untersuchungen von Scheithauer *et al.*¹⁰ unter vergleichbaren Bedingungen beschriebenen.

Allerdings ist die maximale Rate etwa um den Faktor 10 höher als von Scheithauer *et al.*¹⁰ angegeben. Dies erklärt das in dieser Arbeit beobachtete schnellere Erreichen des Aktivitäts-Maximums sowie die raschere Desaktivierung. Die Selektivität zu Isopentan erreicht parallel zur Aktivität nach ca. 20 min ein Maximum bei 30% und fällt dann langsam innerhalb der nächsten 2 h auf ca. 20% zurück. Die Selektivität ist bedeutend kleiner als in vorangegangenen Untersuchungen¹⁰, was durch die erhöhte Aktivität

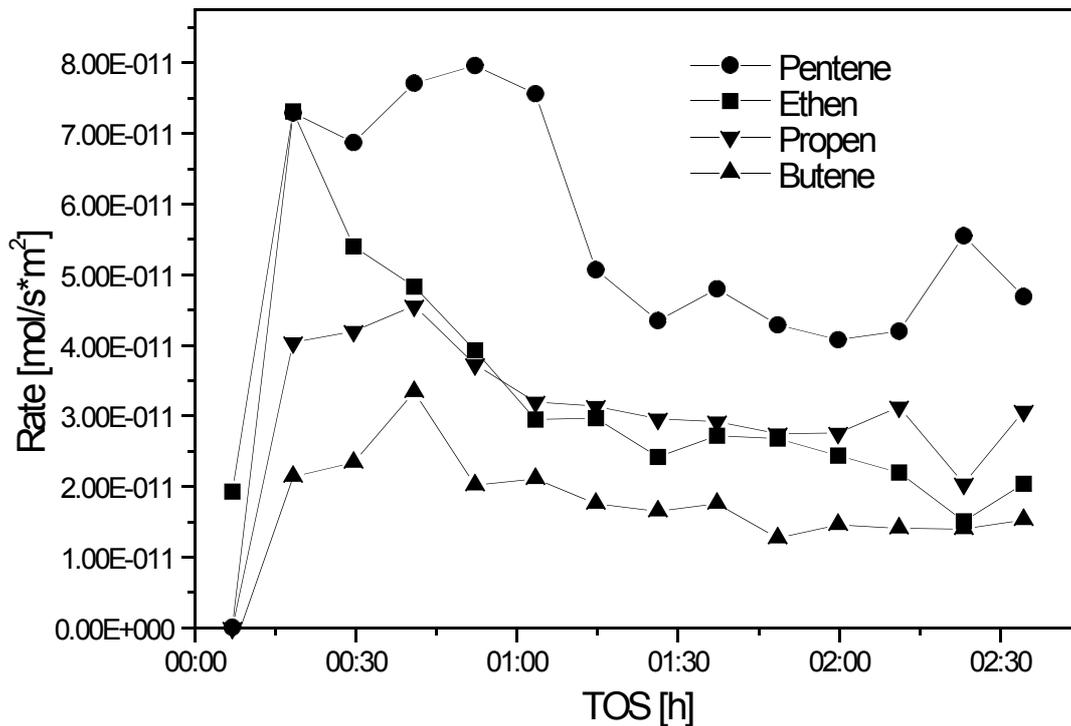


Abb. 32: Bildungsraten der Alken-Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit.

erklärt werden kann. Das Experiment ist gut reproduzierbar, wobei der Fehler der einzelnen Meßpunkte während der Induktionsperiode sowie während des Aktivitätsmaximums auf etwa 10% geschätzt wird. Bei längeren Laufzeiten nach der Stabilisierung der Aktivität auf ein fast konstantes Niveau ($2,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2$) lassen sich die Meßpunkte noch besser Reproduzieren und der Fehler wird dann auf etwa 5% geschätzt.

Als Nebenprodukte werden neben gesättigten Crack-Produkten auch ungesättigte Crack-Verbindungen sowie Pentene identifiziert. Hauptnebenprodukte sind die gesättigten Crack-Produkte Isobutan, Propan und *n*-Butan. Insbesondere Isobutan wird fast mit ähnlich hoher Selektivität wie Isopentan gebildet. Neopentan, Methan und Ethan entstehen hingegen nur in Spuren. Abb. 31 zeigt die Abhängigkeit der Bildungsraten von

Isopentan sowie der gesättigten Nebenprodukte von der Laufzeit. Deutlich zu erkennen ist, daß sich die Alkan-Nebenprodukte zeitlich parallel zu Isopentan entwickeln. Das Mengenverhältnis zwischen Isopentan und Isobutan, *n*-Butan und Propan bleibt während des beobachteten Zeitraumes konstant und beträgt 1 : 0,9 : 0,2 : 0,6.

Die Laufzeitabhängigkeit der Bildungsraten der ungesättigten Nebenprodukte Ethen, Propen sowie der Butene und Pentene sind in Abb. 32 dargestellt, wobei die verschiedenen isomeren Butene und Pentene jeweils zusammengefaßt wurden. Auch die ungesättigten Nebenprodukte zeigen ein Maximum in ihrer Bildungsrate, das aber nur im Falle von Ethen mit dem bei den gesättigten Produkten beobachteten Maximum zusammenfällt. Bei den anderen ungesättigten Verbindungen tritt erst nach ca. 45 min ein Maximum in der Bildungsrate auf.

4.3.3. *n*-Pentanisomerisierung am WZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff

Um den Einfluß von Wasserstoff auf die Pentanisomerisierung am WZ-Katalysator zu untersuchen, wurde zum einen Katalyse unter Beigabe von Wasserstoff als auch am mit Wasserstoff vorreduzierten Katalysator unternommen. Abb. 33 zeigt die Rate der *n*-Pentan-Konversion sowie die Selektivität für Isopentan als Funktion der Laufzeit bei der Isomerisierung von *n*-Pentan bei 523 K unter gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff. Die *n*-Pentan-Umsatzrate zeigt wie in Abwesenheit von Wasserstoff ebenfalls eine Induktionsperiode, die aber schwächer ausgeprägt ist. Die beobachtete maximale Rate wird erst nach ca. 30 min erreicht und liegt mit $3,0 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²] deutlich unter dem Maximum, das ohne Zugabe von Wasserstoff beobachtet wurde ($8,0 \cdot 10^{-10}$ mol/s·m²). Die *n*-Pentan Konversion stabilisiert sich nach ca. 1 h auf einem Niveau von $2,0 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²]. Die Selektivität ist zu Anfang der Reaktion kurzzeitig sehr hoch (85%) und fällt dann zunächst auf 40%. Nachfolgend steigt die Selektivität von 40% auf 60%

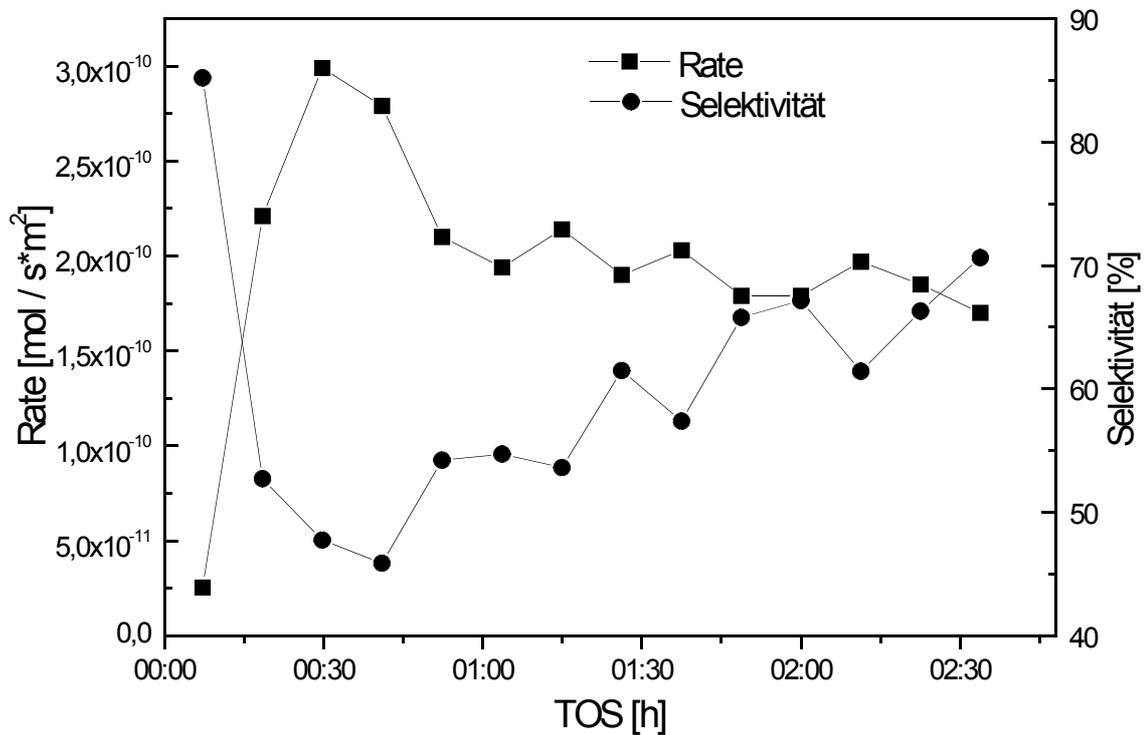


Abb. 33: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes-und der Selektivität für Isopentan des WZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom.

und liegt damit deutlich über den beobachteten Selektivitäten bei Abwesenheit von Wasserstoff von ca. 30%.

Abb. 34 zeigt die Bildungsraten des Isopentans sowie die der Hauptnebenprodukte als Funktion der Laufzeit. Die Isopentan-Bildungsrate folgt der beobachteten Induktionsperiode der *n*-Pentan-Konversion, steigt aber mit zunehmender TOS leicht an. Währenddessen nimmt die Bildungsrate der Nebenprodukte ab, was zu dem beobachteten Selektivitätsanstieg für Isopentan führt. Als Nebenprodukte entstehen in erster Linie die gesättigten Alkane Isobutan > Propan > Butan, deren Bildungsraten qualitativ die gleichen Induktionsperioden aufweisen wie Isopentan, aber mit

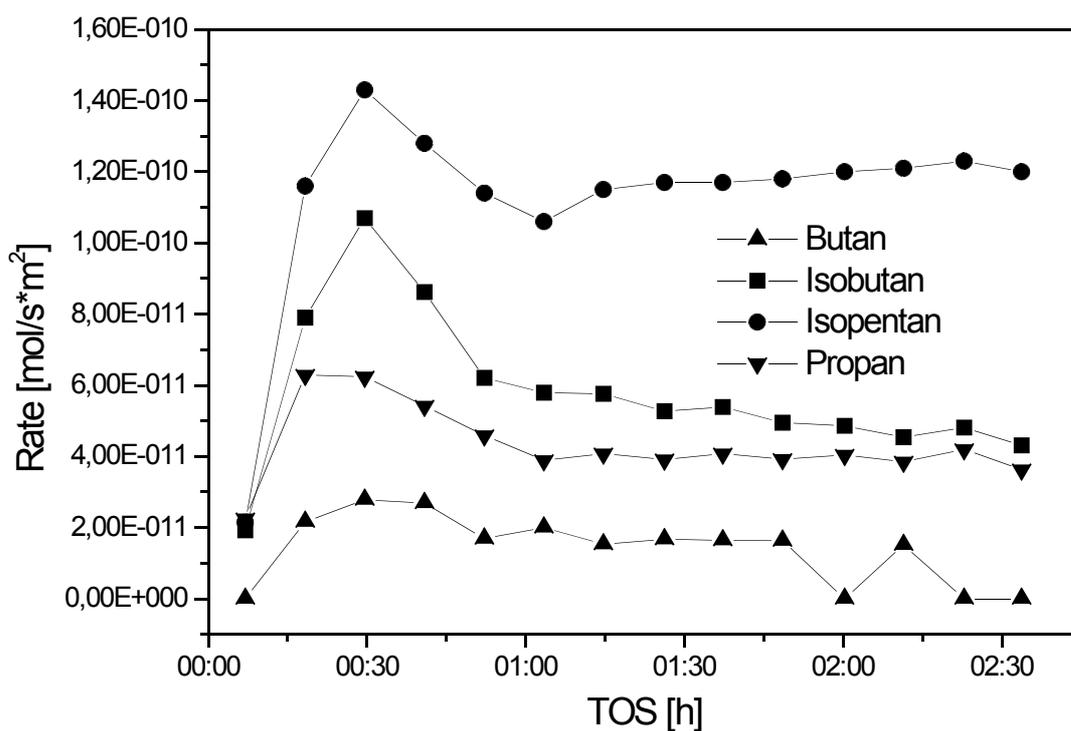


Abb. 34: *Bildungsraten der Alkan-Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit.*

zunehmender TOS langsam abnehmen. Die ungesättigten Nebenprodukte Ethen, Propen sowie die Butene und die Pentene konnten während der gesamten Laufzeit nur in Spuren nachgewiesen werden, ebenso wie Methan, Ethan und Neopentan.

Abb. 35 zeigt die beobachtete *n*-Pentan-Umsatzrate und die Selektivität für Isopentan bei der Pentanisomerisierung ohne Zugabe von Wasserstoff am bei 673 K mit Wasserstoff vorreduzierten WZ-Katalysator. Die Umsatzrate zeigt keine Induktionsperiode, sondern ist von Anfang an mit ca. $5,1 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²] maximal und fällt mit zunehmender Laufzeit kontinuierlich ab. Die Selektivität bleibt während der gesamten Laufzeit konstant zwischen 50 und 60%. Abb. 36 zeigt die Laufzeitabhängigkeit der Bildungsraten des Hauptproduktes Isopentan sowie der Alkan-Nebenprodukte. Das Hauptprodukt Isopentan zeigt seine maximale Bildungsrate zu Beginn der Reaktion mit $3,2 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²], während sie mit zunehmender Laufzeit

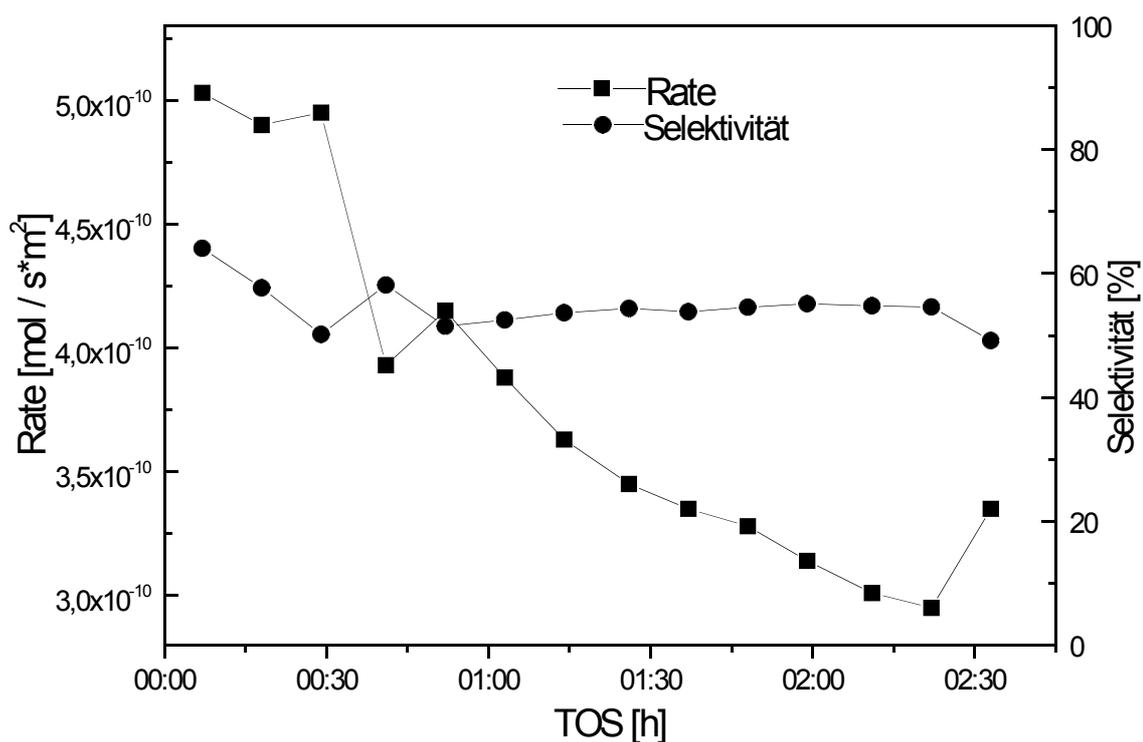


Abb. 35: *n*-Pentan Umsatzrate und Selektivität für Isopentan an dem bei 673 K mit Wasserstoff vorreduzierten WZ-Katalysator als Funktion der Laufzeit.

annähernd exponentiell abnimmt, um sich nach ca. 2,5 h bei $1,6 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²] zu stabilisieren. Als Nebenprodukte entstehen hauptsächlich Isobutan > Propan > Butan sowie Ethen und Penten(e). Die Bildungsrate von Isobutan sowie Propan zeigen eine sehr schwach ausgeprägte Induktionsperiode, nehmen anschließend mit zunehmender Laufzeit leicht ab und stabilisieren sich dann bei etwa $8 \cdot 10^{-11}$ [mol/s·m²]. Butan hingegen weist eine annähernd konstante Bildungsrate von $2 \cdot 10^{-11}$ [mol/s·m²] auf. Verschiedene Butene und Pentene weisen während der gesamten Laufzeit eine annähernd konstante Bildungsrate von $2 \cdot 10^{-11}$ [mol/s·m²] bzw. $7 \cdot 10^{-11}$ [mol/s·m²] auf (nicht abgebildet). Propen und Ethen konnten nicht nachgewiesen werden.

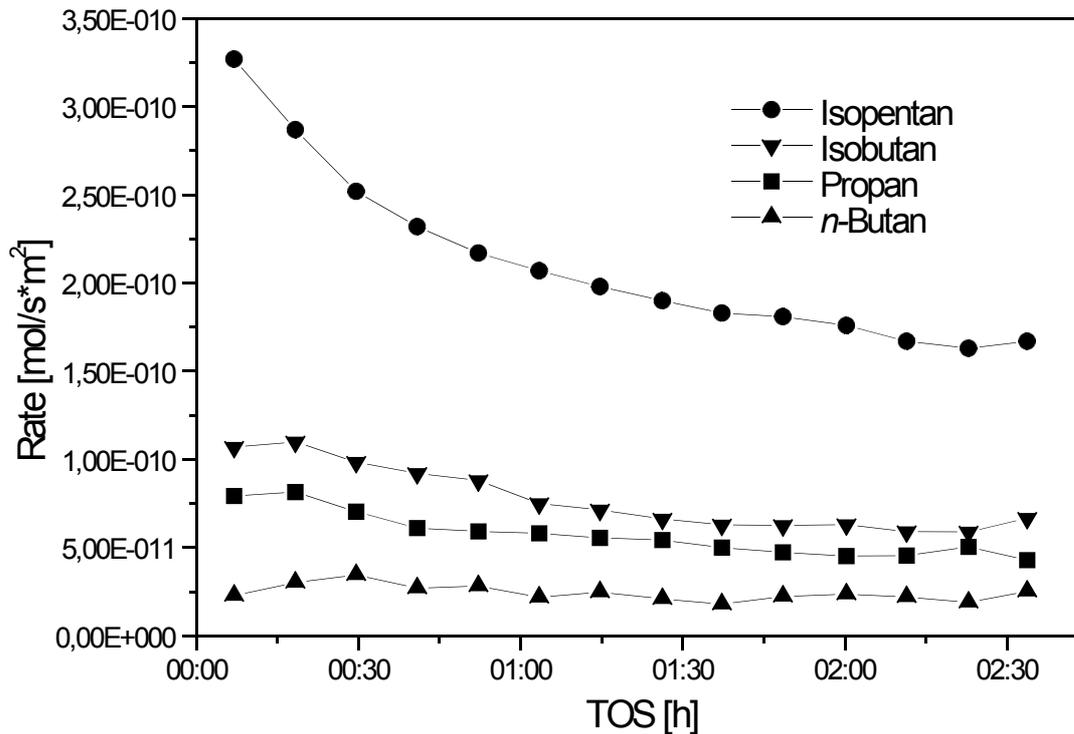


Abb. 36: Bildungsraten der Alkan-Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit des bei 673 K mit Wasserstoff vorreduzierten WZ-Katalysators.

4.3.4. Die Hydrierung von Propen am WZ-Katalysator

Bei der Isomerisierung von *n*-Pentan entstehen neben Alkan-Nebenprodukten auch nicht zu vernachlässigende Mengen an Alkenen. Um zu überprüfen, ob unpromotiertes WO_3/ZrO_2 Dehydrierungs-/Hydrierungsfunktionen besitzt, wurden Versuche zur Rückreaktion, d.h. der Hydrierung von Propen, gemacht. Neben Propan entstehen hierbei große Mengen an höhermolekularen Produkten, darunter hauptsächlich Isobutan. Die zeitliche Entwicklung von Isobutan verläuft hierbei unterschiedlich von der des Propans. Während bei niedrigen Laufzeiten das Verhältnis Propan / Isobutan < 1 ist, kehrt sich das Verhältnis im Laufe der Reaktion um.

Die Hydrierung von Propen am vorreduzierten Katalysator verläuft ähnlich, aber mit höherer Aktivität. Auch hier verläuft die zeitliche Entwicklung von Propan anders als die von Isobutan. Analog der Hydrierung ohne Wasserstoff kehrt sich das Propan / Isobutan Verhältnis von anfangs < 1 auf > 1 um.

4.3.5. Diskussion der Katalyse-Experimente am WZ-Katalysator

Bei der Pentanisomerisierung ohne Wasserstoff entstehen neben Isopentan große Mengen der Crackprodukte Isobutan, Propan und Butan. An starken zeolithischen Säuren wurde die Entstehung von Crackprodukten durch den Haag-Dessau-Mechanismus erklärt¹⁵⁹. Das völlige Fehlen von Methan sowie das nur in Spuren nachzuweisende Ethan bei der Reaktion von *n*-Pentan mit WZ sprechen aber gegen diesen Mechanismus, da diese bei der protolytischen Spaltung von *n*-Pentan nachzuweisen sein müssten^{144,159}. Ein Haag-Dessau-Mechanismus kann daher ausgeschlossen werden.

In vorangegangenen Untersuchungen an sulfatiertem Zirkondioxid, konnte oftmals eine unterschiedliche zeitliche Entwicklung verschiedener Produkte beobachtet werden¹⁵⁶. Bei der Isomerisierung von Butan wurde beispielsweise eine unterschiedliche zeitliche Entwicklung von Pentan und Propan als typische Produkte der bimolekularen Disproportionierung einer C₈-Zwischenstufe gegenüber dem Hauptprodukt Isobutan¹⁵⁶ gefunden. Dies wurde als Argument für das Vorliegen eines bimolekularen sowie eines monomolekularen Mechanismus gewertet, deren Anteil als Funktion der Laufzeit variiert¹⁵⁶. Garin *et al.*¹⁶⁶ konnten anhand von ¹³C-Markierungsexperimenten zeigen, daß bei der Isomerisierung von Butan an sulfatiertem Zirkondioxid sowohl der monomolekulare als auch der bimolekulare Mechanismus abläuft. Welcher Mechanismus dominiert, scheint hierbei von den gewählten Bedingungen abzuhängen.

In Einklang mit der niedrigeren Aktivierungsenergie des bimolekularen Mechanismus, der ohne die Bildung eines primären Carbeniumions abläuft, ist dieser bei tiefen Temperaturen begünstigt, während bei höheren Temperaturen auch der monomolekulare Mechanismus möglich erscheint¹⁶⁶.

Bei der Isomerisierung an WZ bleibt ab TOS ≥ 15 min das Verhältnis der Bildungsraten der gesättigten Produkte zueinander konstant. Obwohl die Entstehungsraten in Abhängigkeit der Laufzeit variieren, ergibt sich ein konstantes Verhältnis von 0,9 : 0,2 : 0,6 für die Bildungsraten von Isobutan, *n*-Butan, Propan gegenüber Isopentan. Dies zeigt, daß bei der Isomerisierungsreaktion vermutlich nur ein einziger Mechanismus und nicht mehrere konkurrierende Mechanismen vorliegen.

Ein monomolekularer Mechanismus erscheint hierbei ausgeschlossen. Die Entstehung von Crackprodukten durch die β -Spaltung des C₅-Carbeniumions ist wenig begünstigt, da dieser Mechanismus erst ab Carbeniumionen mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen günstige tertiäre Carbeniumionen als Zwischenstufen bildet (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Entstehung von Propan und Ethen könnte zwar durch einen monomolekularen Crack-Mechanismus erklärt werden, aber die Entstehung von C₄-Alkanen, die den größten Teil der Nebenprodukte ausmachen, läßt sich nur durch einen intermolekularen Mechanismus erklären. Das Zerschneiden eines C₅-Carbeniumions in Methan und ein C₄-Fragment erscheint als extrem ungünstig und kann außerdem ausgeschlossen werden, da keinerlei Methan nachgewiesen wurde.

Ein bimolekularer Mechanismus, wie er z.B. bei sulfatiertem Zirkondioxid beobachtet wurde, erscheint ebenfalls unwahrscheinlich. Bei der Isomerisierung von *n*-Pentan an sulfatiertem Zirkondioxid wurde der große Anteil an C₄- und C₆-Alkanen Nebenprodukten auf einen bimolekularen Mechanismus über eine C₁₀-Zwischenstufe zurückgeführt^{137,156,167,168}.

Für WO₃/ZrO₂ gibt es bisher keine Untersuchungen, die einen analogen Schluß zulassen würden. Anders als bei der Katalyse mit sulfatiertem Zirkondioxid wurden weder Hexan

noch andere längerkettige Alkane beobachtet, was gegen einen bimolekularen Mechanismus spricht. Für sulfatiertes Zirkondioxid wurde ein weiteres sekundäres Cracken von eventuell gebildetem Hexan postuliert¹⁶⁷, um zu erklären, daß Butane und Hexane nicht im Verhältnis 1:1 entstehen, wie es ein reiner bimolekularer Mechanismus fordern würde. Die im Vergleich zum sulfatierten Zirkondioxid höhere Reaktionstemperatur könnte bei WO_3/ZrO_2 dazu führen, daß längerkettige Produkte gegenüber kürzerkettigen Crack-Produkten thermodynamisch benachteiligt sind, und somit bei WO_3/ZrO_2 gebildetes Hexan durch sekundäres Cracken quantitativ in kürzerkettige Produkte zerfällt. Die zu geringe Menge an gebildetem Propan spricht aber gegen diese Möglichkeit und anhand der beobachteten Produkte kann daher nicht auf die Bildung einer C_{10} -Zwischenstufe geschlossen werden. Ein bimolekularer Mechanismus erscheint daher ebenfalls unwahrscheinlich.

Die beobachtete Produktverteilung kann nicht durch die klassische Carbokationen-Chemie, wie sie in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wird, erklärt werden. Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ schlagen bei der Isomerisierung von *n*-Hexan an Trifluormethanschwefelsäure einen komplizierteren Crack-Reaktionsweg vor. Ihren Beobachtungen nach treten nach einer Induktionsperiode zusätzlich zu den eigentlichen Isomerisierungsprodukten (2-Methyl-Pentan und 3-Methyl-Pentan) große Mengen an Crack-Produkten auf, deren Entstehen nicht mehr durch einen einfachen mono- oder bimolekularen Mechanismus erklärt werden kann. Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ machen hierfür eine Crack-Nebenreaktion („Crack Mode“) verantwortlich, die parallel zur eigentlichen Isomerisierung abläuft und abhängig von den Bedingungen zur Hauptreaktion wird. Charakteristisch für diesen Crack-Mechanismus ist eine Induktionsperiode sowie eine hohe Selektivität gegenüber verzweigten Alkanen, so daß bei der Isomerisierung von *n*-Hexan neben Isobutan und Isopentan auch verzweigte Hexane entstehen. Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ machen für das Auftreten dieses Crack-

Mechanismus die Bildung organischer „Initiatoren“¹⁶⁹ verantwortlich, die zunächst eine „kritische Konzentration“ erreichen müssen, was die Induktionsperiode erklärt. Als Initiatoren werden cyclische sowie acyclische Polyalkenyl-Spezies vorgeschlagen, an denen Crack- wie auch Disproportionierungsreaktionen ablaufen, wobei möglicherweise radikalische Zwischenstufen eine Rolle spielen¹⁶⁹. Die Polyalkenyl-Spezies bilden sich hierbei über Umlagerungen von Alken-Zwischenstufen, die durch oxidative Dehydrierung unter Reduktion der Säure entstehen¹⁶⁹. Folgereaktionen wie Polymerisation, Umlagerungen sowie weitere Dehydrierungsschritte führen dann zu den beobachteten Polyalkenyl-Spezies¹⁶⁹. Die Bildung dieser Spezies konnte UV-vis spektroskopisch beobachtet werden und steht in Korrelation mit der Induktionsperiode¹⁶⁹. Dieser von Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ beschriebene Crack-Mechanismus zeigt einige wichtige Parallelen zu der Isomerisierung von *n*-Pentan an WZ. So tritt wie bei der Katalyse an WZ bei diesem Crack-Mechanismus eine Induktionsperiode auf. Analog dem beschriebenen Crack-Mechanismus, der neben Isomerisierungs-Produkten hauptsächlich verzweigte Crack-Produkte erzeugt, entsteht bei der Isomerisierung von *n*-Pentan an WZ neben Isopentan als Hauptnebenprodukt Isobutan. Die mit diesem Mechanismus in Verbindung gebrachten Polyalkenyle lassen sich an der WZ-Probe nicht direkt nachweisen, da deren Absorptionsbanden alle unterhalb 300 nm und damit unterhalb der Bandkante der WZ-Probe liegen. Dennoch lassen sich mehrere Arten von Ablagerungen darunter auch längerkettige Polyalkenyl-Spezies mit Absorptionen oberhalb 350 nm, spektroskopisch an der WZ-Probe nachweisen, die möglicherweise mit dieser Reaktion in Zusammenhang stehen (siehe Abschnitt 4.4.1). Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ schlagen für die Bildung der Polyalkenyl-Spezies Alken-Zwischenstufen vor, die durch oxidative Dehydrierung unter Reduktion der Säure entstehen. An der WZ-Probe kann durch *in situ* ESR-Spektroskopie gezeigt werden, daß der Katalysator tatsächlich durch das Alkan während der Reaktion reduziert wird, und somit

möglicherweise die Reaktion initiiert (siehe Abschnitt 4.4.3). Die Experimente zur Hydrierung von Propen zeigen, daß die Rückreaktion der Dehydrierung des Alkans nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität möglich ist, d.h. die Bildung von Alken-Zwischenstufen an der WZ-Probe realistisch ist. Außerdem werden bei der Reaktion von *n*-Pentan an WZ Pentene nachgewiesen, die möglicherweise direkt durch Dehydrierung entstanden sind. Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ halten einen radikalischen Mechanismus für wahrscheinlich, da Ein-Elektronen-Akzeptoren wie Eisen- und Kupfersalze Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben¹⁶⁹. *in situ* ESR-spektroskopische Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, daß bei der Isomerisierung von *n*-Pentan an der WZ-Probe organische Radikale entstehen (siehe Abschnitt 4.4.3) die möglicherweise auf den beschriebenen „Crack-Mode“ zurückzuführen sind. Aufgrund dieser Übereinstimmungen wird davon ausgegangen, daß die Reaktion von *n*-Pentan an WZ ohne Zugabe von Wasserstoff durch den Einfluß organischer Ablagerungen, bei denen es es sich wahrscheinlich um Polyalkenyl-Spezies handelt, abläuft, und nicht über einen klassischen Carbeniumionen-Reaktionsweg. Die Polyalkenyl-Spezies fungieren hierbei möglicherweise als Sekundärkatalysatoren ihre genaue Wirkungsweise ist aber nicht bekannt. Dieser Reaktionsweg („Crack Mode“), der über den Einfluß organischer Ablagerungen verläuft, produziert neben den Crack-Produkten Isobutan, *n*-Butan, Propan auch Isopentan. Eine mögliche Erklärung für das konstante Verhältnis der Entstehungsraten wäre, daß alle Produkte aus der gleichen Zwischenstufe entstehen wie in Abb. 37 symbolisiert. Da die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionswege, die zu den verschiedenen Produkten führen, bei gegebener Reaktionstemperatur konstant bleiben, hängen die absoluten Größen der Entstehungsraten von der Konzentration dieser Zwischenstufe ab. Die sich mit der Laufzeit ändernde Konzentration der Zwischenstufe ändert die absoluten Größen der Entstehungsraten der beobachteten Produkte. Dies führt zu der beobachteten Induktionsperiode sowie dem

anschließenden Abfallen der Aktivität. Das Verhältnis der Entstehungsraten zueinander bleibt aber konstant da sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht ändern.

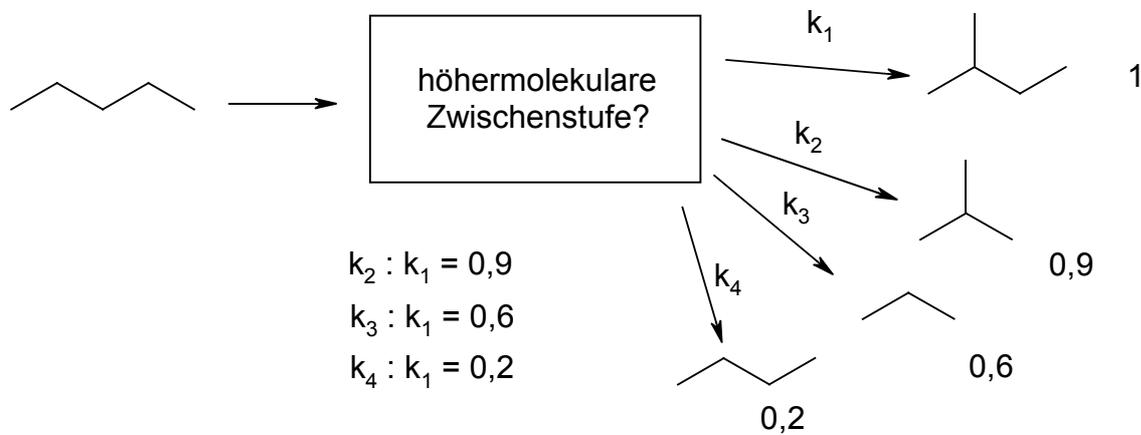


Abb. 37: Schematische Darstellung des Reaktionswegs A.

Völlig unklar ist hingegen, um welche Zwischenstufe es sich hierbei handelt bzw. wie die Entstehung der einzelnen Produkte mechanistisch erklärt wird. Nachdem eine einfache monomolekulare sowie eine bimolekulare Zwischenstufe ausgeschlossen sind, handelt es sich wahrscheinlich um eine höhermolekulare Zwischenstufe. Dieser Reaktionsweg der über eine höhermolekulare Zwischenstufe abläuft soll im weiteren als Reaktionsweg A bezeichnet werden.

Die rasche Desaktivierung nach Erreichen eines Aktivitätsmaximums wird üblicherweise der Bildung von ausgedehnten aromatischen Systemen („Coke“) zugeschrieben¹⁷⁰. Die postulierten Polyalkenyl-Spezies gelten als Vorstufe für diese ausgedehnten aromatischen Systeme¹⁶¹, die auch bei der Reaktion von *n*-Pentan an WZ nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.4.2). Diese Ablagerungen könnten im Verlauf der Reaktion die Oberfläche blockieren und somit zu Erniedrigung der Konzentration der Zwischenstufe führen. Es wird daher davon ausgegangen, daß die übermäßige Bildung von organischen Ablagerungen ein wichtiger Grund für die schnelle Desaktivierung ist.

Die Zugabe von Wasserstoff führt generell zu höherer Selektivität. Es treten in erster Linie Alkan-Nebenprodukte auf, da durch die Anwesenheit von Wasserstoff ungesättigte Produkte hydriert werden. Die gesättigten Nebenprodukte gleichen denen, die bei der Reaktion ohne Wasserstoff erhalten wurden, wobei Isobutan das Hauptnebenprodukt ist. Es ist daher anzunehmen, daß der im vorigen Abschnitt postulierte und in Abb. 37 dargestellte Reaktionsweg A auch bei Zugabe von Wasserstoff erhalten bleibt. Es fällt aber auf, daß das Verhältnis der Nebenprodukte zu dem Hauptprodukt Isopentan nicht konstant bleibt und die Selektivität für Isopentan im Laufe der Reaktion sogar zunimmt, was dafür spricht, daß das Hauptprodukt Isopentan nicht mehr nur allein durch den bisher beschriebenen Reaktionsweg über eine höhermolekulare Zwischenstufe (Reaktionsweg A), sondern über einen weiteren Reaktionsweg entsteht.

Es wird vorgeschlagen, daß die Zugabe von Wasserstoff zusätzlich zu dem bisher diskutierten Reaktionsweg A einen monomolekularen Reaktionsweg B eröffnet, der mit hoher Selektivität zu Isopentan führt. Bei diesem Reaktionsweg B könnte es sich um eine klassische monomolekulare Carbeniumionen-Umlagerung handeln, wie sie in der Literatur^{11,12,13,44,116,117,118,162,163} an mit Platin promotierten WO_3/ZrO_2 beschrieben wird (siehe auch Abschnitt 4.3.1). In der Literatur^{11,12,13,44,116,117,118,162,163} ist die Frage wie die Carbeniumionen gebildet werden bzw. zurück zum Alkan reagieren nicht eindeutig geklärt. In dieser Arbeit wird vorgeschlagen, daß Entstehung der Carbeniumionen sowie die Rückreaktion zum Alkan über Alken-Zwischenstufen, die durch Dehydrierung gebildet werden, erfolgt. Die Desorption der Alken-Zwischenstufen als Alkane erfolgt hingegen umgekehrt durch Hydrierung. Für diesen Reaktionsweg sprechen die Experimente zur Hydrierung von Propen, die gezeigt haben, daß prinzipiell auch Bildung von Alkenen durch Dehydrierung möglich ist. Reaktionsweg A und B sind in Abb. 38 dargestellt.

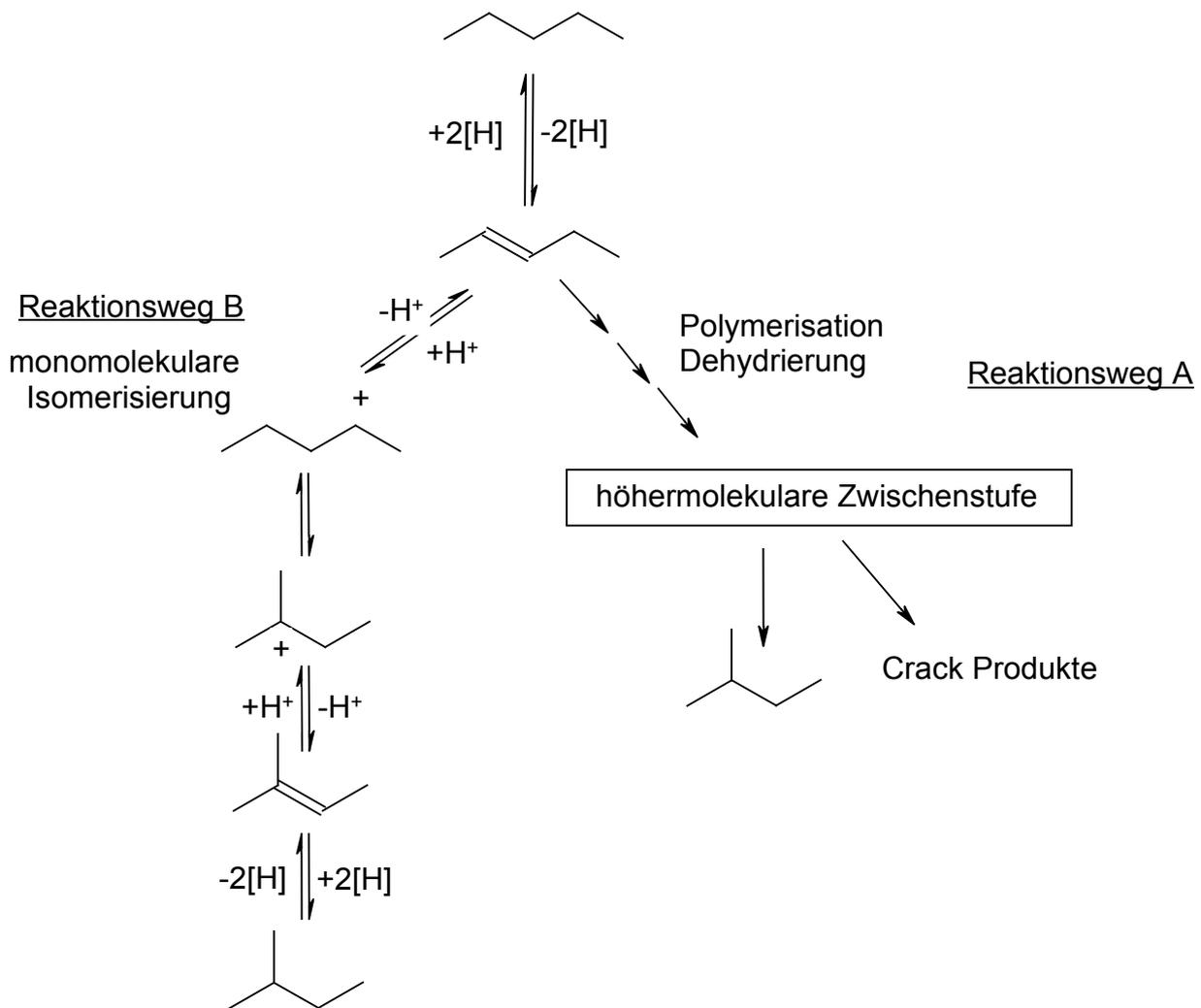


Abb. 38: Schematische Darstellung des monomolekularen Reaktionswegs B sowie des über eine höhermolekulare Zwischenstufe ablaufenden Reaktionswegs A.

Die Beobachtung, daß der monomolekulare Mechanismus (Reaktionsweg B) im Gegensatz zum unselektiveren Reaktionsweg A nur durch die Zugabe von Wasserstoff möglich ist, ist durch die Reduktion der Wolframate durch den Wasserstoff zu begründen. Der in den Wolframate gespeicherte Wasserstoff führt zur verstärkten Hydrierung der Alkene. Das Alken / Alkan-Gleichgewicht wird somit auf die Seite der Alkane verschoben. Dies führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer sowie der Konzentration der auf der Oberfläche vorliegenden Alkene bzw. Carbeniumionen. Diese zeigen daraufhin eine geringere Tendenz zu polymerisieren, und die mit Reaktionsweg

A assoziierten höhermolekularen Zwischenstufen zu bilden. Statt dessen gehen die Carbeniumionen eine Gerüstumlagerung ein und desorbieren rasch. Da die Konzentration der Alkene bzw. Carbeniumionen auf der Oberfläche niedriger ist, bauen sich die höhermolekularen Zwischenstufen langsamer auf, was zu einer verlangsamten Induktionsperiode führt.

Die Dehydrierung/Hydrierung erfolgt, wie in Abb. 39 veranschaulicht wahrscheinlich

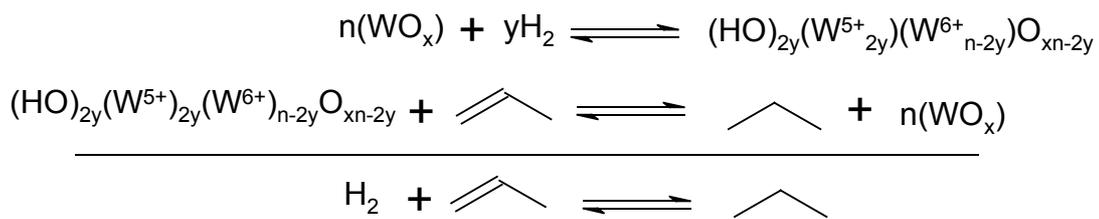


Abb. 39: Schematische Darstellung der Katalyse der Hydrierung des Propens durch Oberflächenwolframate.

durch Reduktion / Oxidation der Wolframate des Katalysators, wobei das $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ -Redoxsystem ausgenutzt wird. Ein weiteres Indiz dafür, daß die Dehydrierung/Hydrierung über das $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ -Redoxsystem der Wolframate abläuft, ist, daß die Vorreduktion des Katalysators insbesondere bei niedrigen Laufzeiten zur höheren Aktivität bei der Hydrierung des Propens führt. Zugabe von Wasserstoff bei Temperaturen $> 473 \text{ K}$ führt, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, zu W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen. Der durch die Vorreduktion in den Wolframaten gespeicherte Wasserstoff führt somit zur effektiveren Hydrierung des Propens.

Vorreduktion bei 673 K führt zu einer stärkeren Reduktion der Wolframate; der Effekt ist aber in Abwesenheit von Wasserstoff nicht von Dauer. Durch die hohe Wasserstoffkonzentration und die daraus resultierende geringe Lebensdauer bzw. Konzentration der Alkene wird der selektive und schnelle monomolekulare Reaktionsweg B ermöglicht, was zu der erhöhten Selektivität und Aktivität bei niedrigen Laufzeiten

führt. Durch den stetigen Verlust von Wasserstoff beginnen die Alkene zu polymerisieren und Folgereaktionen einzugehen. Durch die Bildung von höhermolekularen Zwischenstufen gewinnen die typischen Crack-Nebenprodukte an Bedeutung. Daher zeigt die Entstehungsrate des Isopentans keine Induktionsperiode, sondern fällt stetig ab, während die Nebenprodukte, darunter hauptsächlich Isobutan, eine Induktionsperiode aufweisen, die aber wegen der verlangsamten Bildung der Zwischenstufen im Vergleich zu der Katalyse am oxidierten Katalysator schwach ausgeprägt ist.

Promotierung mit Platin sowie die gleichzeitige Zugabe von Wasserstoff führt zu einer enormen Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung (siehe Abschnitt 5.3.1). Es wird in dieser Arbeit gezeigt, daß die Platinpromotierung effektiv die Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff katalysiert, wobei W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen entstehen (siehe Abschnitt 5.2). Es wird davon ausgegangen, daß durch die reduzierten Wolframate die Hydrierung der Alken-Zwischenstufen stark beschleunigt wird. Die Lebensdauer der Alkene auf der Oberfläche wird dadurch so kurz, daß diese überhaupt nicht mehr polymerisieren und Folgereaktionen wie weitere Dehydrierung und Umlagerungen eingehen, so daß nur noch der effektivere Reaktionsweg B abläuft. Gleichzeitig kommt es durch den naszierenden Wasserstoff zur Hydrierung eventuell gebildeter Ablagerungen, so daß Reaktionsweg A, der mit organischen Ablagerungen in Verbindung steht, vollständig unterdrückt wird.

In der Literatur^{11,12,13,44,116,117,118,162,163} wird wegen der hohen Selektivitäten und Aktivitäten in erster Linie von der Alkan-Isomerisierung an mit Platin promotierten WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren unter Zugabe von Wasserstoff berichtet. Das in dieser Arbeit gegebene Bild wird hierbei bestätigt. Wegen der hohen Selektivität wird generell von einem monomolekularen Mechanismus ausgegangen^{11,12,13,44,116,117,162,163}. Ein möglicherweise durch Dehydrierung und anschließende Protonierung^{12,44} gebildetes lineares sekundäres Carbeniumion geht eine Gerüstumlagerung ein, und desorbiert anschließend durch die

„Neutralisation“ durch atomaren Wasserstoff^{11,12,13,44,116,117}. Die hohe Selektivität dieses Mechanismus, der durch die Anwesenheit von Platin und Wasserstoff ermöglicht wird, wird hierbei auf „die schnellere Wasserstoff Übertragungsrate“ („Hydrogen transfer rates“)¹¹ zurückgeführt. Dies führt „zu niedriger Oberflächenlebensdauer, niedriger Carbokationen-Bedeckung und zur Desorption der Carbokationen vor Eintreten von β -Spaltungs-Nebenreaktionen“¹¹. Die erhöhte Aktivität erklärt sich dadurch, daß die Desorption („Neutralisation“) des Carbeniumions normalerweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierungsreaktion ist^{11,13,116,117}. Durch die effektivere Desorption durch den aktivierten Wasserstoff wird genau dieser Schritt beschleunigt^{11,13,116,117}. Die gleichen Autoren^{11,13,116,117} gehen auch davon aus, daß die „Neutralisation“ der Carbeniumionen durch W^{5+} -Zentren erfolgt, die durch Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff gebildet werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß diese Reduktion tatsächlich stattfindet und durch Platin sehr effektiv katalysiert wird (siehe Abschnitt 5.2).

4.3.6. Zusammenfassung

WZ besitzt Aktivität für die Isomerisierung von *n*-Pentan zu Isopentan, wobei aber nur eine Selektivität von 30 % erreicht wird. Es wird der typische, bereits in vorhergehenden Arbeiten beschriebene Aktivitätsverlauf beobachtet. Nach einer Induktionsperiode und einem Aktivitätsmaximum kommt es zur Desaktivierung und Stabilisierung auf niedrigem Aktivitätsniveau. Als Nebenprodukte werden nur kürzerkettigte (C_5) Alkane sowie Alkene und Pentene gefunden. Die Hauptnebenprodukte sind Isobutan, *n*-Butan und Propan; sie werden über den gesamten Beobachtungszeitraum im konstanten Verhältnis zum Hauptprodukt Isopentan gebildet. Ein Haag-Dessau-Cracking-Mechanismus kann anhand der Produktverteilung ausgeschlossen werden (Fehlen von Methan und Ethan).

Die Produktverteilung spricht weder für einen monomolekularen Mechanismus noch für einen bimolekularen Mechanismus. Eine mögliche Erklärung für das konstante Verhältnis der Entstehungsraten wäre, daß alle Produkte aus der gleichen höhermolekularen Zwischenstufe entstehen, und somit alle Nebenprodukte sowie das Hauptprodukt Isopentan über den gleichen Reaktionsweg (Reaktionsweg A) gebildet werden. Dieser Reaktionsweg steht wahrscheinlich mit höhermolekularen organischen Ablagerungen in Zusammenhang, bei denen es sich möglicherweise um Polyalkenyl-Spezies handelt.

Die unpromotierte WZ-Probe zeigt Aktivität für die Hydrierung von Propen. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erscheint eine Aktivierung der Alkane durch Dehydrierung an den Wolframaten möglich, wobei das W^{5+}/W^{6+} -Redoxsystem ausgenutzt wird. Das Zusammenlagern der Alken-Zwischenstufen führt möglicherweise zu den höhermolekularen organischen Ablagerungen, deren langsame Bildung eine Erklärung für die Induktionsperiode wäre.

Die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom hat auf die Katalyse am unpromotierten Katalysator nur einen geringen Effekt. Generell nimmt die Selektivität für Isopentan zu. Im Unterschied zur Katalyse ohne Wasserstoff werden weniger ungesättigte Nebenprodukte gefunden. Die gesättigten Nebenprodukte sind wie bei der Katalyse ohne Wasserstoff Isobutan, Propan, *n*-Butan. Die erhöhte Selektivität ist möglicherweise durch die zusätzliche Ermöglichung eines monomolekularen Reaktionsweges (Reaktionsweg B) zu erklären. Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff im Eduktstrom führt möglicherweise zur effektiveren Desorption der Alken-Zwischenstufen die zwar noch isomerisieren können, aber wegen der verringerten Lebensdauer / Konzentration eine geringere Tendenz zeigen, sich zu höhermolekularen Ablagerungen zusammenzuschließen. Dies könnte auch eine Erklärung für die weniger stark ausgeprägte Induktionsperiode sein. Es wird vorgeschlagen, daß bei diesem

monomolekularen Reaktionsweg B die Desorption über die Hydrierung des verzweigten Alkens an den Wolframaten geschieht. Die Desorption läuft somit über den umgekehrten Weg der Aktivierung des linearen Alkans (Dehydrierung) ab.

Ähnlich wie die Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom führt Vorreduktion generell zu niedrigerer Aktivität und höherer Selektivität. Es wird keine Induktionsperiode der Gesamtaktivität beobachtet, obwohl die Bildungsraten der Nebenprodukte eine Induktionsperiode aufweisen. Möglicherweise dominiert bei niedrigen Laufzeiten, bei denen die Induktionsperiode auftritt, der monomolekulare Mechanismus (Reaktionsweg B). Der Einfluß des über höhermolekulare organische Ablagerungen ablaufende und eine Induktionsperiode aufweisende Reaktionsweg A, ist aber zu gering, als daß sich die Induktionsperiode auf die Gesamtaktivität auswirken würde.

4.4. in situ Experimente am WZ-Katalysator

4.4.1. in situ UV-vis-Experimente

In einer *in situ* Hochtemperatur-UV-vis-Zelle wurde die Pentanisomerisierung unter ähnlichen Bedingungen wie im katalytischen Testreaktor durchgeführt, wobei kein Wasserstoff in den Reaktionsstrom eingespeist wurde. Hierbei wurde der Produktstrom gaschromatographisch alle 16 min analysiert und parallel dazu UV-vis Spektren im zeitlichen Abstand von ca. 3 min aufgenommen.

Abb. 40 zeigt die erhaltene Konversion und Selektivität bei einer Reaktionstemperatur von 523 K. Die Konversion stimmt gut mit der im katalytischen Testreaktor beobachteten überein (siehe Abschnitt 4.3.2), und zeigt das typische Aktivitätsmaximum nach etwa 20 min. Es folgt die zunehmende Desaktivierung, wobei die Selektivität generell etwas höher ist als bei dem analogen Experiment im katalytischen Testreaktor und mit

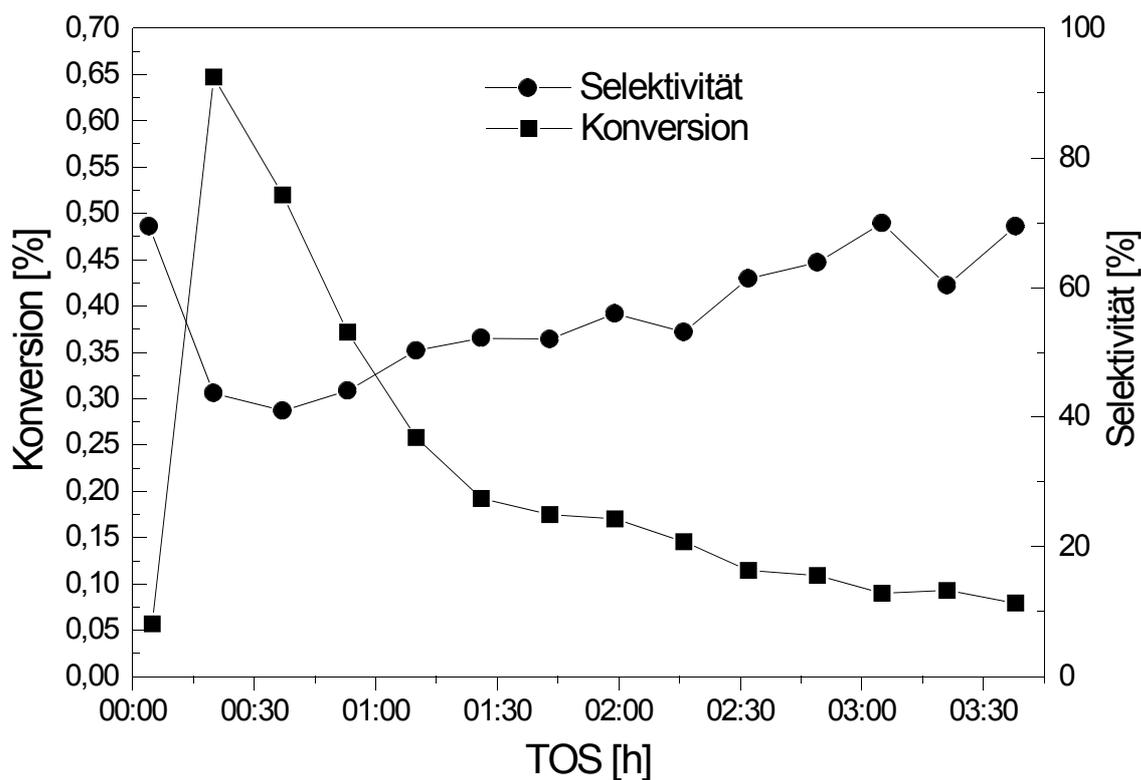


Abb. 40: Konversion und Selektivität für Isopentan bei der *n*-Pentan Isomerisierung in der *in situ* UV-vis Zelle bei einer Reaktionstemperatur von 523 K als Funktion der Laufzeit.

zunehmender Laufzeit von ca. 45% auf ca. 70% bei 3:45 h TOS ansteigt. Die Produktverteilung entspricht ebenfalls qualitativ der im katalytischen Testreaktor erhaltenen (Abschnitt 4.3.2), wobei als Hauptnebenprodukte kürzerkettige Alkane in der Reihenfolge Isobutan > Propan > Butan auftreten. Wie bei der Reaktion im katalytischen Testreaktor weisen diese Nebenprodukte ein konstantes Verhältnis zueinander und zum Hauptprodukt Isopentan auf.

Abb. 41 zeigt die während der Isomerisierungsreaktion erhaltenen UV-vis-Differenzspektren im Wellenlängenbereich oberhalb der Bandkante bei 355 nm. Allgemein nimmt die Absorption im gesamten Bereich annähernd exponentiell mit der Zeit zu. Bereits in

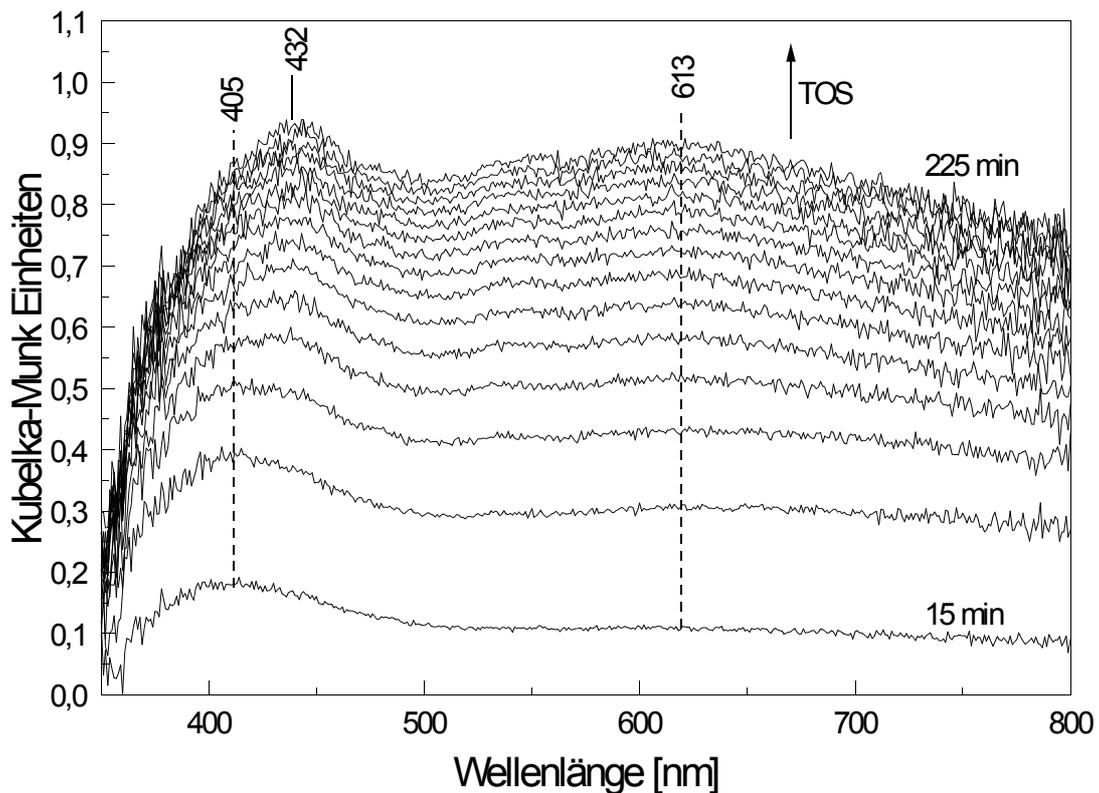


Abb. 41: *in situ* UV-vis Differenzspektren als Funktion der Laufzeit bei einer Reaktionstemperatur von 523 K. Der zeitliche Abstand zwischen den Spektren beträgt ca. 15 min.

den ersten Minuten der Reaktion bildet sich eine Bande bei 405 nm aus. Ab etwa 40 min Laufzeit verschiebt sich diese Bande immer weiter zu größeren Wellenlängen und erreicht nach 3½ h 432 nm. Parallel bildet sich mit zunehmender Laufzeit ein sehr breites Maximum bei 613 nm aus, das sich über den Bereich zwischen 500 und 800 nm erstreckt.

In der Literatur sind bisher keine *in situ* UV-vis-Experimente an WO_3/ZrO_2 -Katalysatoren während der Reaktion mit Alkanen beschrieben. Problematisch bei diesem System ist die bei relativ niedrigen Wellenlängen liegende Bandkante (355 nm) der Oberflächen-Wolframate, die die Detektion von Banden bei Wellenlängen unterhalb 400 nm

verhindert. Ein Vergleich mit *in situ* UV-vis-Experimenten die an flüssigen Säuren¹⁶⁹ sowie an sulfatiertem Zirkondioxid^{171,172,173} während der Isomerisierung von Alkanen durchgeführt wurden, wird hierdurch erschwert, da hierbei Banden unterhalb 400 nm detektiert wurden.

Im Abschnitt 4.3.5 wurde festgestellt, daß die Katalyse am unpromotierten Katalysator ohne die Zugabe von Wasserstoff über einen komplizierten Reaktionsweg abläuft, bei dem die Produkte aus einer gemeinsamen höhermolekularen Zwischenstufe entstehen (Reaktionsweg A). Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ berichten bei der Isomerisierung an flüssigen Säuren über einen ähnlichen Reaktionsweg („Cracking Mode“) und beobachteten hierfür ebenfalls eine Induktionsperiode. Es konnte festgestellt werden daß sich in parallel zur Induktionsperiode Banden bei 270 sowie 300 nm entwickelten, die cyclischen oder acyclischen polysubstituierten Polyalkenyl-Spezies zugeordnet wurden¹⁶⁹. Es wird daher angenommen, daß Polyalkenyl Spezies in direktem Zusammenhang mit der beobachteten Reaktion stehen. Ihre genaue Rolle ist aber weiterhin unklar¹⁶⁹.

Ganz ähnliche Spezies wurden bei *in situ* UV-vis-Experimenten an sulfatierten Zirkondioxid detektiert. Es wurden Banden bei 310 sowie 370 nm zusammen mit einer breiten Schulter bei 400 nm detektiert^{171,172,173}. Während die Bande bei 310 nm Allylkationen zugeordnet wurden^{173,174}, wurden die Banden bei 370 nm und 400 nm Polyenyl-Kationen zugeordnet^{173,175}.

Möglicherweise entstehen im Falle des WO_3/ZrO_2 -Systems ähnliche organische Spezies, wobei aber nur die Bande bei 405 nm detektiert werden kann, da Banden unterhalb 400 nm durch die erhöhte Absorption in diesem Bereich nicht mehr sichtbar sind. Die mit zunehmender Laufzeit auftretende Verschiebung zu höheren Wellenlängen könnte mit einer zunehmenden Kettenlänge der Polyalkenylkationen erklärt werden. Die Bande könnte aber auch von polyaromatischen Spezies stammen, für die ebenfalls eine

Bande bei 400 nm berichtet wird¹⁷⁶. Beide Spezies könnten direkt mit dem in Abschnitt 4.3.5 postulierten Reaktionsweg A in Zusammenhang stehen, von dem angenommen wird, daß dessen Auftreten mit organischen Ablagerungen wie Polyalkenyl-Spezies in Verbindung steht.

Die breite Bande bei 613 nm ist bisher nicht beschrieben worden. Es könnte sich hierbei um eine Vielzahl verschiedener großer konjugierter Systeme handeln, was zu der beobachteten Absorption bei hoher Wellenlänge führt (613 nm).

Im Gegensatz zu den Experimenten in flüssiger Säure¹⁶⁹ sowie an sulfatiertem Zirkondioxid^{171,172,173} kann kein direkter Zusammenhang zwischen der Lage und Intensität der UV-vis-Banden und den katalytischen Daten festgestellt werden. Ein Grund hierfür könnte sein, daß im Gegensatz zu sulfatiertem Zirkondioxid mit zunehmender Laufzeit die Absorption im gesamten Bereich oberhalb 350 nm zunimmt, und damit die Intensitätsverhältnisse nicht mehr korrekt wiedergegeben werden. Grund hierfür könnten sowohl zunehmende Reduktion als auch die Bildung ausgedehnter aromatischer Systeme bzw. prägraphitischer Teilchen am WO_3/ZrO_2 sein.

4.4.2. *in situ* Ramanexperimente

Die Isomerisierungsreaktion in der *in situ* Ramanzelle wurde unter ähnlichen Bedingungen wie die katalytischen Testreaktionen durchgeführt und der Produktstrom gaschromatographisch alle 8 min analysiert. Da die *in situ* Ramanzelle kein vollwertiger Reaktor ist, sind die bei 523 K im Testreaktor gewonnenen Ergebnisse nicht vollständig

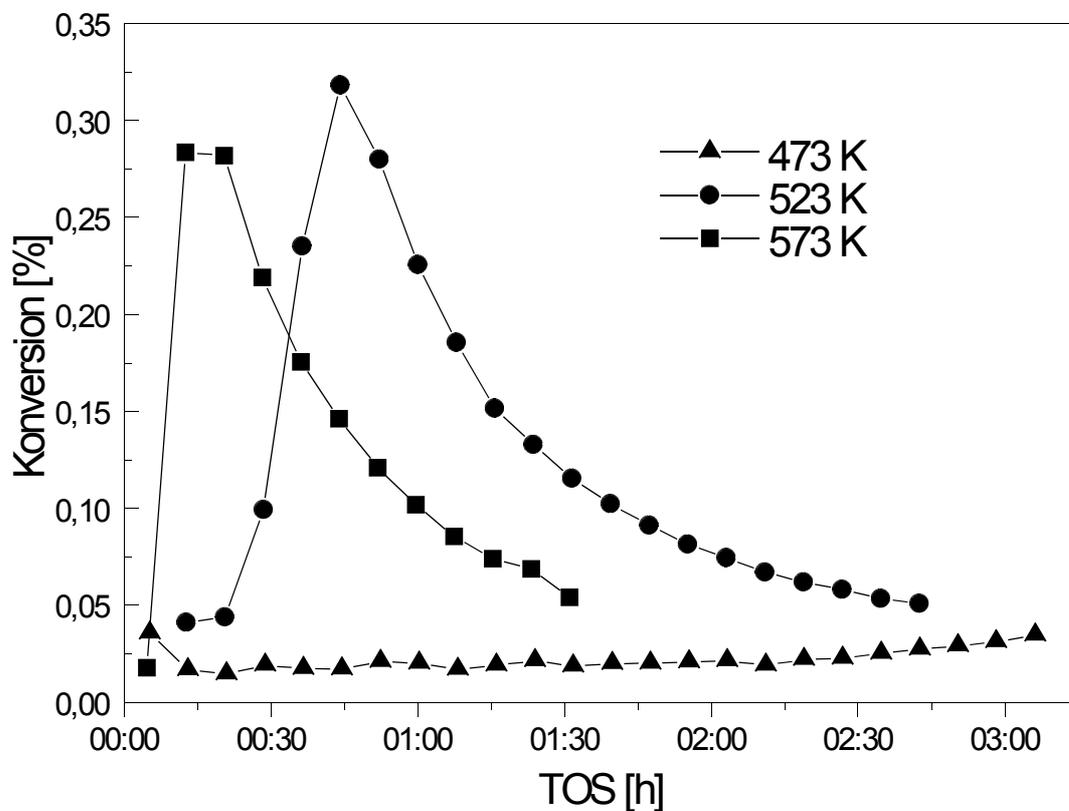


Abb. 42: Konversion der *n*-Pentan Isomerisierung in der *in situ* Ramanzelle als Funktion der Laufzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

mit den Ergebnissen im Testreaktor identisch. Die Aktivität des Katalysators konnte ab einer Reaktionstemperatur von 473 K festgestellt werden. Abb. 42 zeigt die Konversion

als Funktion der Laufzeit bei den Reaktionstemperaturen 473, 523 und 573 K. Die Zeitabhängigkeit der Konversion ist offensichtlich stark von der Temperatur abhängig. Bei einer Reaktionstemperatur von 473 K steigt die Konversion nur sehr langsam an, und erreicht auch nach 3 h kein Aktivitätsmaximum. Bei 523 K wird nach einer

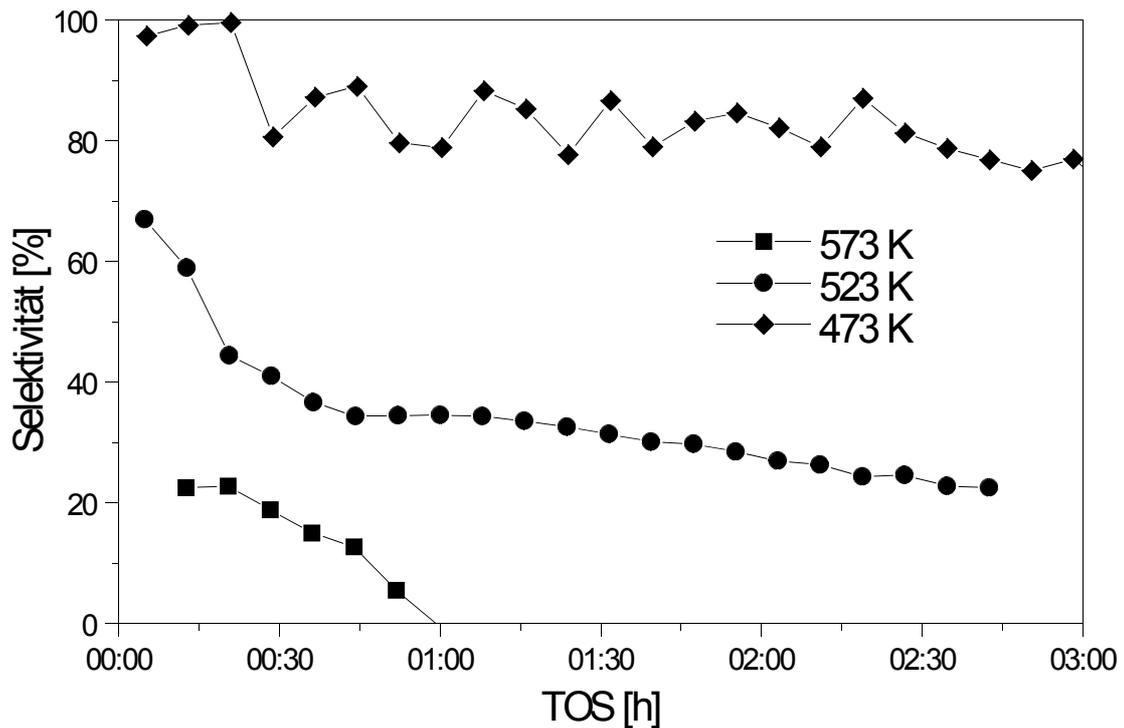


Abb. 43: Selektivität der *n*-Pentan Isomerisierung in der *in situ* Ramanzelle als Funktion der Laufzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Induktionsperiode von 45 min ein Konversionsmaximum von 0,3% erreicht, gefolgt von einer Desaktivierung auf 0,05%. Der Verlauf der Konversion entspricht qualitativ der im Testreaktor beobachteten (vergleiche Abschnitt 4.3.2). Bei einer Reaktionstemperatur von 573 K wird das Aktivitätsmaximum bereits nach etwa 15 min erreicht und ist ähnlich hoch wie bei 523 K. Die darauf folgende Desaktivierung erfolgt ebenfalls schneller auf ein ähnliches Niveau wie bei 523 K.

Abb. 43 zeigt die bei diesen Experimenten erhaltenen Selektivitäten gegenüber dem Hauptprodukt Isopentan. Bei 473 K stabilisiert sich die Selektivität bei etwa 85% und bleibt konstant. Die beobachtete Selektivität bei 523 K entspricht, abgesehen von den ersten 30 min, ungefähr den im katalytischen Testreaktor bei der gleichen Temperatur gefundenen Werten. In den ersten Minuten liegt die Selektivität bei über 60% fällt dann aber rasch ab und fällt während der beobachteten Meßzeit auf 25% (Abb. 43). Wird die Katalyse bei 573 K durchgeführt, errechnen sich Selektivitäten < 0 . Dies kann dadurch erklärt werden, daß im verwendeten Edukt bereits Isopentan vorhanden war. Ein Reagieren des im Eduktstrom vorhandenen Isopentans zu Crackprodukten führt dann zu negativen Selektivitäten. Die Selektivität steigt nach 15 min auf 20%, fällt dann zusammen mit der Aktivität rasch ab und sinkt nach 1 h dauerhaft unter 0.

Die Selektivitäten nehmen allgemein mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Eine Analyse der Produkte ergab, daß mit zunehmender Temperatur Crackprodukte immer mehr an Bedeutung gewinnen. Außerdem führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur zu immer kürzerkettigen Crackprodukten, die bei hohen Reaktionstemperaturen thermodynamisch begünstigt sind. Bei 523 K ergab sich eine ähnliche Produktverteilung wie im Testreaktor (vergleiche Abschnitt 4.3.2), wobei Isobutan mit fast ebenso hoher Selektivität wie Isopentan gebildet wurde. Bei 573 K hingegen entstanden neben Isobutan bedeutend mehr kürzerkettige Crackprodukte ($< C_4$), die nicht näher identifiziert werden konnten.

Parallel zur Katalyse wurden Ramanspektren im Takt von 8 min aufgenommen. Die Meßzeit von 8 min erlaubte hierbei nur eine spektrale Breite von etwa 900 cm^{-1} . Abb. 44.1 zeigt das Ramanspektrum in He vor der Reaktion sowie die darauf folgenden *in situ* Ramanspektren am arbeitenden Katalysator im Bereich zwischen $900 - 1800\text{ cm}^{-1}$. Insgesamt können 3 Effekte beobachtet werden:

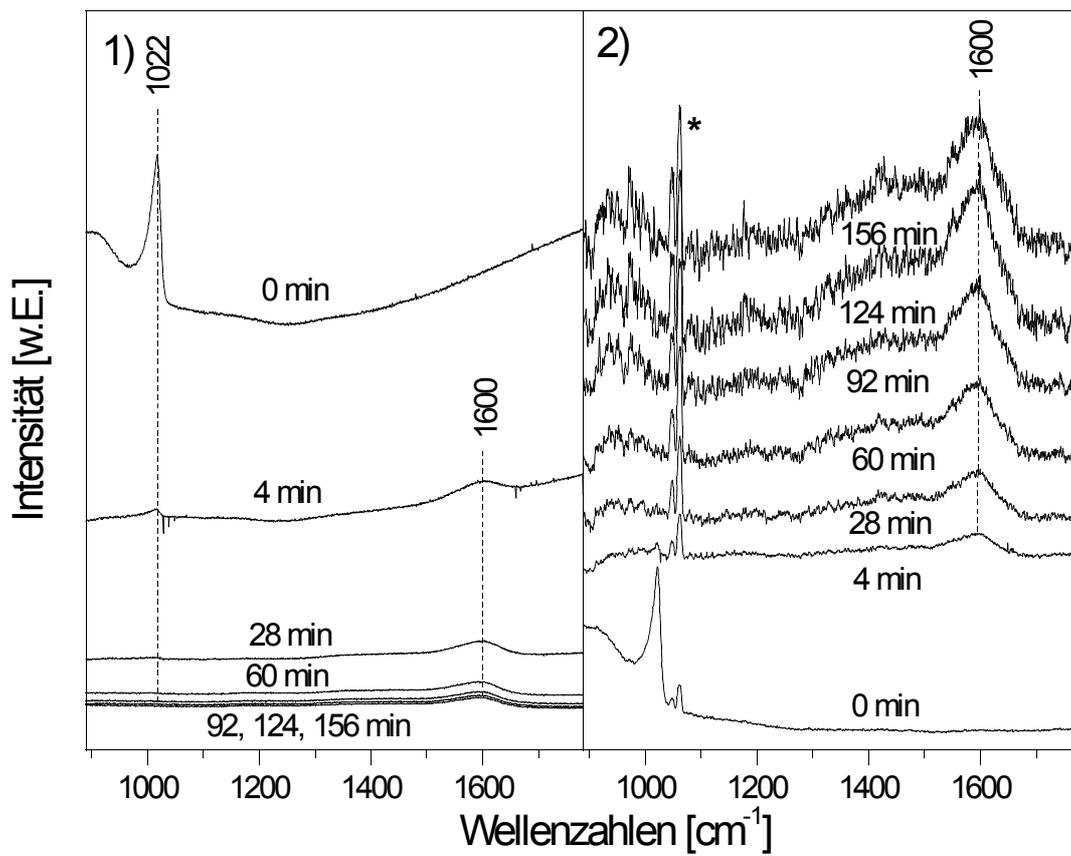


Abb. 44: *in situ* Ramanspektren am bei 523 K arbeitenden Katalysator in Abhängigkeit von der Laufzeit. 1) unkorrigierte Spektren; 2) Mit Hilfe der eingekoppelten Plasmalinie korrigierte Spektren. * zeigt die Plasmalinie bei 1057 cm⁻¹ an. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal verschoben.

- Der hohe Untergrund des Ramanspektrums erniedrigt sich mit zunehmender Laufzeit.
- Die Banden der Wolframate bei 910 (W—O—Zr) sowie bei 1022 cm⁻¹ (W=O) beginnen sofort nach Reaktionsbeginn zu erodieren. Nach etwa 15 min sind diese Banden fast vollständig verschwunden und sind im weiteren nur noch sehr schwach sichtbar. Andere *in situ* Ramanexperimente haben gezeigt, daß auch alle anderen Banden des WZ-Katalysators sowohl der Wolframate sowie des Zirkondioxid-Trägers gleichermaßen verschwinden bzw. nur noch ganz schwach sichtbar sind.

- Bei 1590 cm^{-1} entsteht sofort nach Reaktionsbeginn eine breite Bande mit einer Schulter zwischen 1300 und 1550 cm^{-1} sowie eine sehr schwache Bande bei 1182 cm^{-1} . Eine Analyse der einzelnen SMT-Spektren zeigt, daß diese Banden bereits in den ersten Minuten nach Reaktionsbeginn entstehen.

Die rasche Abnahme des Untergrundes sowie das Verschwinden der Ramanbanden des Katalysators werden durch die Verfärbung des Katalysators mit zunehmender Laufzeit verursacht. Um die zeitliche Entwicklung der beobachteten Banden richtig zu interpretieren wurde eine Intensitätskorrektur mit Hilfe der eingekoppelten Plasmalinien bei 514 nm durchgeführt (siehe Abschnitt 3.8.3.1). Die hierzu benötigte Reflektivität (514 nm) der WZ-Probe bei 523 K in Helium nach der Vorbehandlung bei 673 K in Sauerstoff wurde durch *in situ* UV-vis Spektroskopie ermittelt und liegt bei $R=0,80$. Die so erhaltenen in Abb. 44.2 gezeigten Spektren zeigen, daß die Intensität der Bande bei 1590 cm^{-1} sowie der Schulter zwischen 1300 und 1550 cm^{-1} mit zunehmender Laufzeit stetig zunimmt.

Bei Reaktionstemperaturen von 473 und 573 K sind die gleichen Effekte erkennbar, zeigen aber eine unterschiedliche zeitliche Entwicklung. Sowohl die Erosion der Katalysatorbanden ($<1050\text{ cm}^{-1}$) als auch der Abfall des Untergrundes erfolgt mit zunehmender Temperatur rascher. Abb. 45 zeigt die Spektren des arbeitenden Katalysators nach ca. 1 h bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen (473 , 523 und 573 K). Es zeigt sich, daß mit zunehmender Reaktionszeit die *in situ* Ramanspektren, die bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen aufgenommen wurden, immer ähnlicher werden. Bei 473 K verschwindet die W=O-Streckschwingungsbande (1022 cm^{-1}) allerdings nicht vollständig, sondern ihre Intensität erreicht nach 2 h ein konstant niedriges Niveau. Hingegen führt eine Reaktionstemperatur von 573 K zum vollständigen Verschwinden der W=O-Bande. *in situ* Ramanexperimente unterhalb von 473 K zeigen, daß die Intensität der Katalysatorbanden während der Reaktion mit

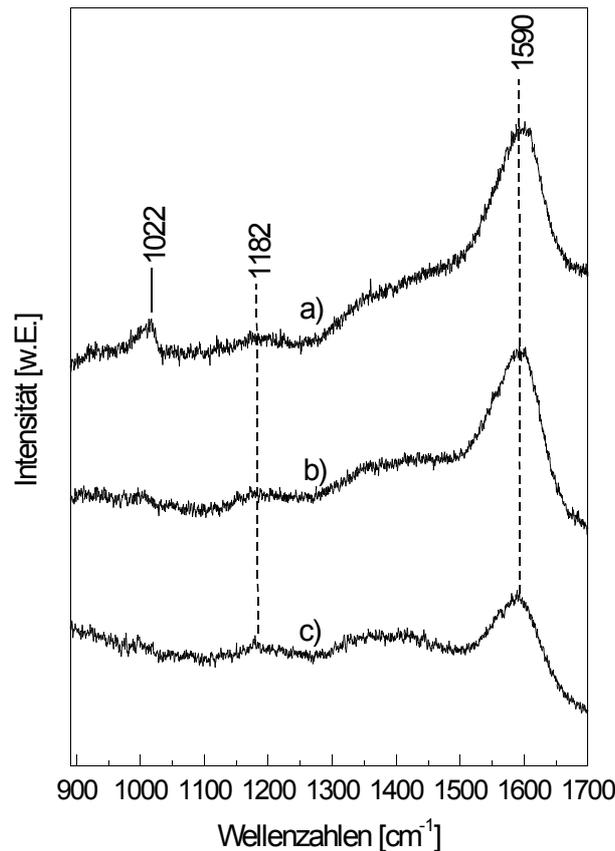


Abb. 45: *in situ* Raman Spektren während der Isomerisierung bei a) 473; b) 523 und c) 573 K nach ca. 1 h.

abnehmender Temperatur zunehmend höher wird. Die Variation der Reaktions-temperatur hat keinerlei Einfluß auf die Lage der Bande bei 1590 cm^{-1} sowie auf deren Schulter. Bei 573 K scheint aber die Bande bei 1590 cm^{-1} gegenüber der Schulter zwischen 1300 und 1550 cm^{-1} an Intensität zu verlieren.

Das Abbrechen der Reaktion durch Spülen des Reaktors mit He bei Reaktions-temperaturen führt zu keinerlei Veränderung im Spektrum. Erhitzen in He oder Wasserstoff auf 673 K führt ebenfalls zu keinerlei Veränderungen. Wird hingegen mit Sauerstoff bei 523 K gespült, erhält man sofort die Banden des Zirkondioxid-Trägers sowie der Wolframate zurück, während die Bande bei 1590 cm^{-1} und die Schulter zwischen 1350

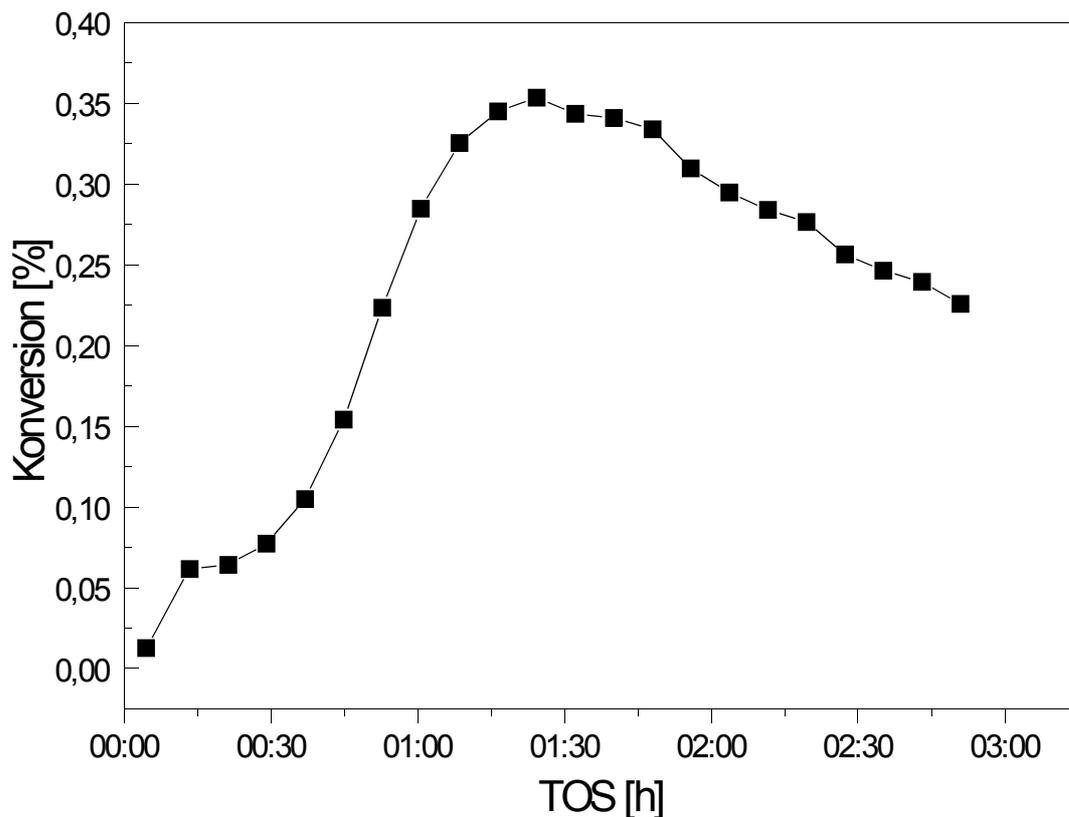


Abb. 46: Beobachtete Konversionen als Funktion der Laufzeit am WZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 523 K.

und 1550 cm^{-1} sofort verschwinden. Das so erhaltene Spektrum ist identisch mit dem vor der Reaktion erhaltenen Spektrum unter Sauerstoffatmosphäre.

Um den Einfluß von Wasserstoff zu untersuchen, wurde die Isomerisierung unter Zugabe von Wasserstoff, sowie am in Wasserstoff bei 673 K vorreduzierten Katalysator in der *in situ* Ramanzelle durchgeführt. Die erhaltene Konversion bei der Isomerisierung unter Zugabe von Wasserstoff ist in Abb. 46 dargestellt. Es zeigt sich eine ausgeprägte Induktionsperiode mit einem Konversionsmaximum bei 1 h 20 min, gefolgt von zunehmender Desaktivierung. Die erhaltene Zeitabhängigkeit der Konversion unterscheidet sich somit von der im Testreaktor erhaltenen (vergleiche Abschnitt 4.3.3),

wo eine weniger ausgeprägte Induktionsperiode und nach dem Aktivitätsmaximum näherungsweise eine Stabilisierung der Konversion eintrat. Der Konversionsverlauf des vorreduzierten Katalysators entspricht hingegen qualitativ der im Testreaktor (nicht abgebildet).

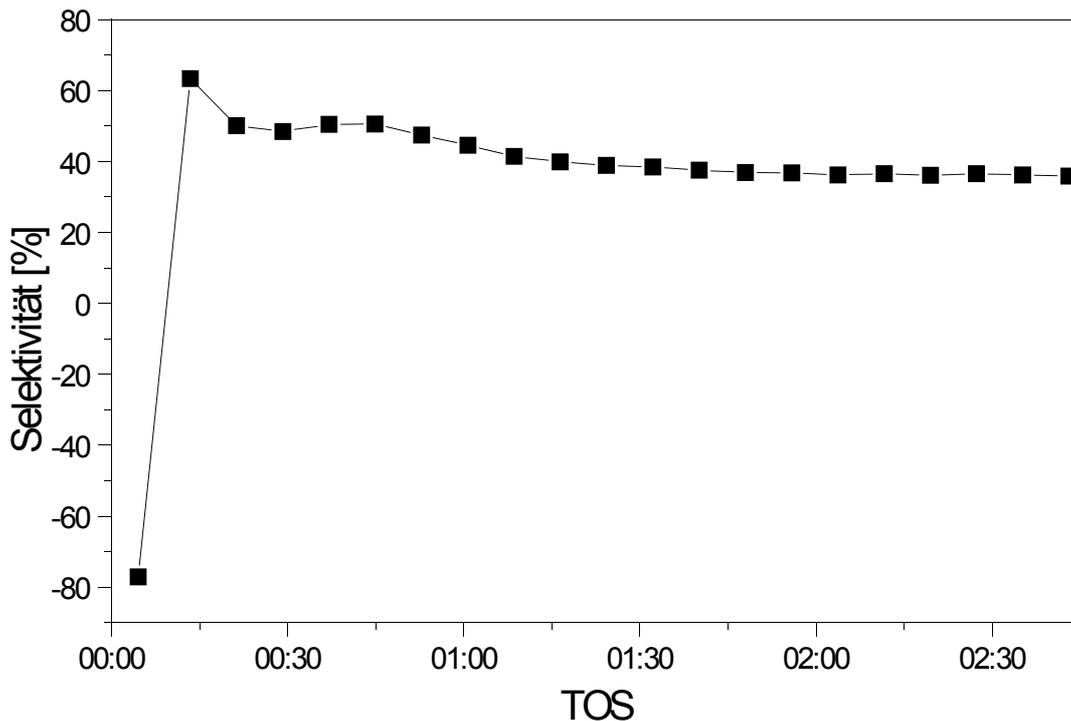


Abb. 47: Beobachtete Selektivitäten als Funktion der Laufzeit am WZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 523 K.

In Abb. 47 ist die bei dem Katalyse-Experiment unter Zugabe von Wasserstoff beobachtete Selektivität gezeigt. Analog zu dem Experiment im Testreaktor führt die Zugabe von Wasserstoff zu höherer Selektivität. Die Selektivität erreicht nach 20 min 50% und stabilisiert sich nach etwa 1 h bei ca. 40%. Vorreduktion führt zu Selektivitäten wie im Testreaktor (nicht abgebildet).

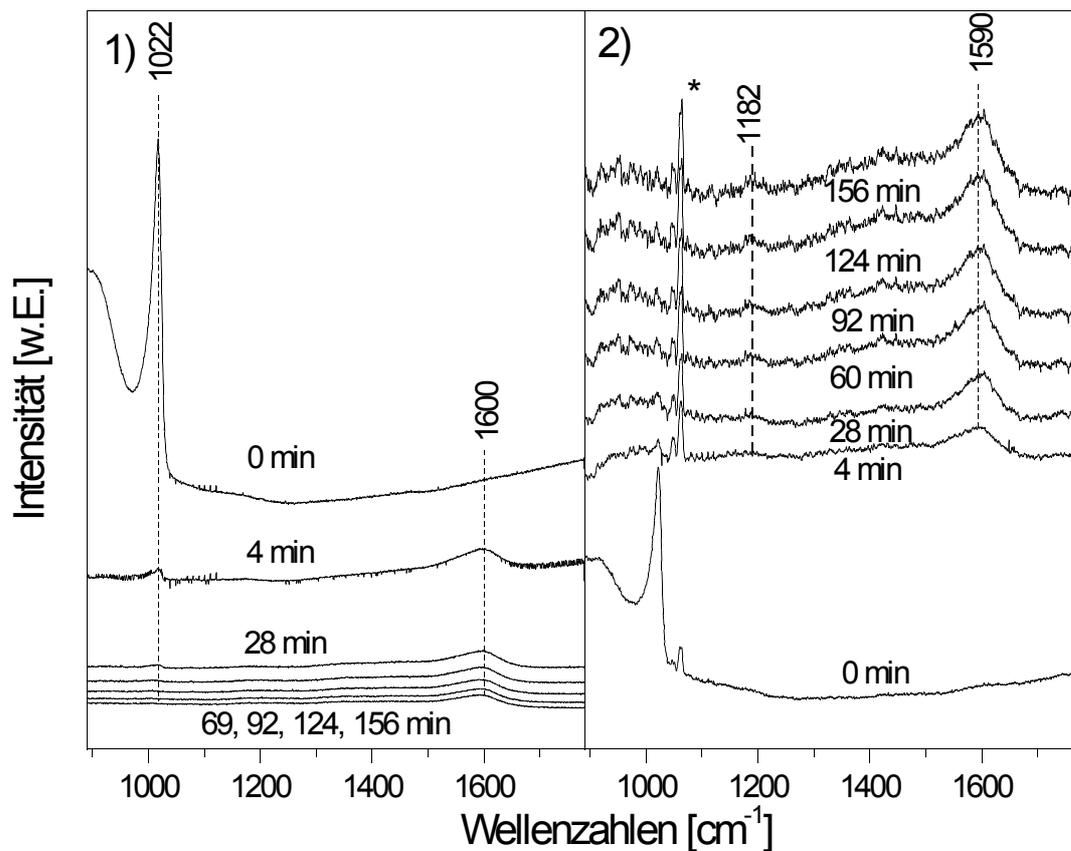


Abb. 48: *in situ* Ramanspektren am arbeitenden Katalysator in Abhängigkeit von der Laufzeit unter Zugabe von Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 523 K. 1) Unkorrigierte Spektren; 2) Mit Hilfe der eingekoppelten Plasmalinie korrigierte Spektren. * zeigt die Plasmalinie bei 1057 cm⁻¹ an. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal verschoben.

Abb. 48 zeigt die *in situ* Ramanspektren des bei einer Reaktionstemperatur von 523 K arbeitenden Katalysators unter Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom. Es sind die gleichen Effekte wie bei der Isomerisierung ohne Wasserstoff zu beobachten. Auch deren zeitliche Entwicklung weist keine wesentlichen Unterschiede auf. Das Verschwinden der W=O-Schwingung bei 1022 cm⁻¹ sowie aller anderen Banden des Katalysators erfolgt in etwa 30 min. In der ersten Minute der Reaktion entsteht eine

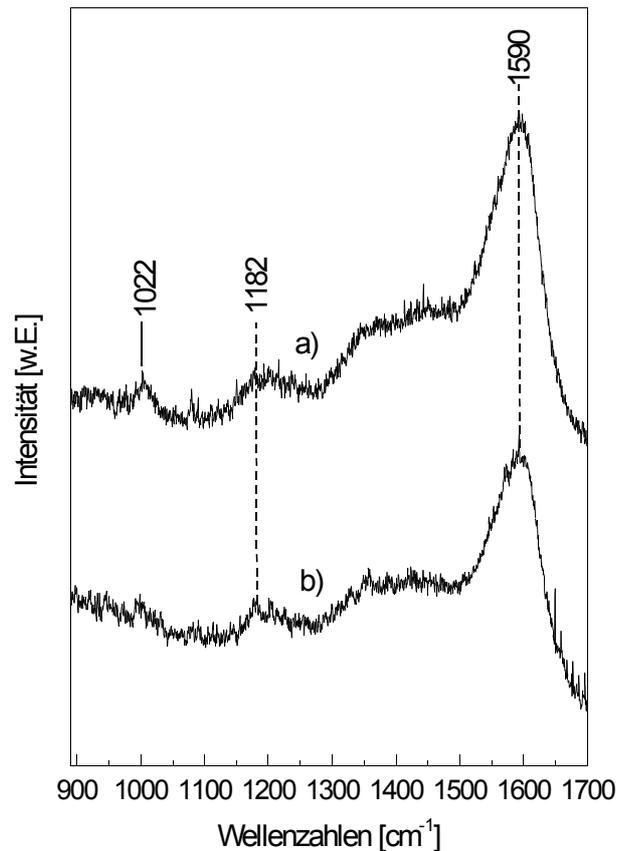


Abb. 49: *in situ* Raman-Spektren während der Isomerisierung bei 523 K nach ca. 1 h. a) unter Zugabe von Wasserstoff; b) Am vorreduzierten Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff.

breite Bande bei 1590 cm^{-1} zusammen mit einer breiten Schulter zwischen 1300 und 1550 cm^{-1} sowie eine sehr schwache Bande bei 1182 cm^{-1} . Lage und Intensität der Banden erscheinen weitgehend identisch dem bei Abwesenheit von Wasserstoff beobachteten Banden.

Im Falle des vorreduzierten Katalysators sind die Banden des Katalysators bereits vor Reaktionsbeginn durch die Reduktion kaum mehr sichtbar. Auch der Untergrund ist entsprechend erniedrigt. Wie in Abb. 49 gezeigt, scheint Vorreduktion ebenfalls keinen

nennenswerten Einfluß weder auf die Entstehung noch auf die Lage und Intensitäten der Banden zu haben.

Die oberhalb 1100 cm^{-1} beobachteten Banden stammen von organischen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Banden zwischen 1580 und 1635 cm^{-1} wurden von zahlreichen Autoren bei der Umsetzung fester Säuren mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ramanpektroskopisch beobachtet^{174,177,178,179,180,181,182,183}. Sie wurden C=C-Streckschwingungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe zugeordnet. Vorgeschlagen wurden Olefine^{177,178}, Polyolefine¹⁷⁷, aromatische Verbindungen¹⁷⁹, polyaromatische Verbindungen bzw. prägraphitische „Coke“ Ablagerungen^{174,180,181,182}. Zusätzlich wurden häufig Banden im Bereich zwischen 1380 und 1340 cm^{-1} gefunden, die C—H-Deformationsschwingungen¹⁷⁷ oder im Falle prägraphitischer bzw. graphitischer Ablagerungen Defekten zugeordnet werden^{180,184}.

Tab. 5: C=C und C-H-Streckschwingungs-Ramanbanden organischer Spezies auf festen Säuren und Oxidkatalysatoren.

| Spezies | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\delta(\text{C}-\text{H})$ | Lit. |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Olefine | 1653,1626 | 1450-1300 ^a | 177,178 |
| Polyolefine | 1625 | 1375 | 177 |
| Aromaten | 1615-1517 | 1380 | 174,177,179 |
| (Oligo-) Polyaromaten (2-10 Ringe) | 1630-1350 ^{a,b} | 1350 ^b | 185,186 |
| prägraphitische Teilchen (Coke) | 1580-1605 | 1450, 1357-1360 | 180,182,187,188 |
| Graphit ^d | 1575-1582 | 1350 ^c | 174,184,186,189,190,191 |

^aZahlreiche Banden in diesem Bereich.

^bAn isolierten Verbindungen gemessen.

^c Auf Defekte zurückzuführen

^dReiner Graphit

Die verschiedenen organischen Spezies weisen ein ähnliches Ramanspektrum auf und lassen sich nur anhand leichter Verschiebungen der Ramanfrequenzen unterscheiden. Tab. 5 faßt die verschiedenen an diversen festen Säuren und Oxidkatalysatoren beobachteten und identifizierten ungesättigten organischen Spezies zusammen. Die C=C-Streckschwingung von Olefinen und Polyolefinen liegt generell bei etwas höheren Frequenzen als die C=C-Streckschwingungen aromatischer Systeme, was insbesondere bei ausgedehnten aromatischen Systemen als Unterscheidungsmerkmal dienen kann.

Die in den *in situ* Ramanexperimenten beobachtete Bande bei 1590 cm^{-1} sowie deren Schulter zwischen 1300 und 1550 cm^{-1} stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Ramanspektren prägraphitischer Teilchen (Coke) überein^{180,182,187,188}. Die außerordentliche Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und der Behandlung mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen spricht ebenfalls für prägraphitische Teilchen, da anzunehmen ist, daß reine Olefine, kleinere Polyolefine bzw. (Oligo-) Polyaromaten bei hohen Temperaturen desorbier-¹⁷⁷ bzw. hydrierbar sein sollten. Die durch *in situ* UV-vis-Spektroskopie identifizierten Polyolefine sind in den Ramanspektren nicht sichtbar. Dies liegt möglicherweise an zu geringer Sensitivität der Ramanspektroskopie oder daran, daß die Banden der Polyolefine von denen der prägraphitischen Teilchen verdeckt werden. Die in der Ramanspektroskopie detektierten prägraphitischen Teilchen tragen hingegen wesentlich zu der mit *in situ* UV-vis-Spektroskopie beobachteten Abnahme der Reflektivität im Sichtbaren bei.

Anhand der beobachteten Banden kann zusätzliche Information über die Art der Ablagerungen erhalten werden. Im Extremfall des ideal auskristallisierten Graphits existieren nur 3 ramanaktive Fundamentalmoden¹⁹¹. Eine Interschicht Mode bei 42 cm^{-1} sowie zwei entartete Intraschicht Moden bei etwa 1580 cm^{-1} der Symmetrierausrichtung E_{2g} ^{184,191}. Prägraphitischer Kohlenstoff zeigt eine weitere breite, zusammengesetzte Bande bei etwa 1355 cm^{-1} , deren Entstehung mit Defekten¹⁹⁰, Randeffekten¹⁹⁰ bzw. dem

Wegfallen des Symmetrieverbotes bei kleinen Kristalliten zusammenhängt, was dazu führt, daß diese Mode ramanaktiv wird. Die empirische Beobachtung, daß das Verhältnis I_{1355}/I_{1580} mit der Größe der Graphit-Kristallite bzw. mit der mittleren Ausdehnung des aromatischen Systems korreliert, stammt ursprünglich von Tuinstra und Koenig¹⁸⁴ und wurde von zahlreichen Autoren aufgegriffen^{186,187,190,191,192}. Bei kleinen Kristalliten wurden theoretisch weitere Banden bei 1580, 1530 und 1450 cm^{-1} durch den Wegfall des Ausschlußprinzips vorhergesagt¹⁹³ und auch ramanspektroskopisch beobachtet¹⁹⁴. Desweiteren wurde bei kleinen prägraphitischen Kristalliten eine starke Linienverbreiterung vorhergesagt¹⁹⁴ und beobachtet. Die Breite der beobachteten Banden läßt daher nicht zwangsläufig auf eine große Variation verschiedener Teilchengrößen schließen, sondern kann auch durch eine kleine Kristallitgröße erklärt werden. Eine Überlagerung der theoretisch vorhergesagten verschiedenen Banden bei 1350, 1450, 1530, 1580 und 1620 cm^{-1} würde die breite Bande bei 1590 sowie die breite Schulter zwischen 1300 und 1550 erklären, so daß anzunehmen ist, daß es sich bei den in den Ramanspektren beobachtbaren Spezies um prägraphitischen Kohlenstoff handelt. Eine Änderung der Kristallitgröße sollte sich in einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der Banden (I_{1355}/I_{1580}) niederschlagen. Dies konnte aber weder mit zunehmender Laufzeit noch durch den Einfluß von Wasserstoff bzw. Vorreduktion beobachtet werden. Erhöhung der Temperatur auf 573 K hingegen scheint das Intensitätsverhältnis der Schulter zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} und der Bande bei 1590 cm^{-1} leicht zu erhöhen (vergleiche Abb. 45), was auf eine Verkleinerung der Domänen mit zunehmender Temperatur schließen läßt.

Die Bildung der ramanspektroskopisch beobachtbaren Ablagerungen ist nicht mit der Aktivität des Katalysators korrelierbar. In den ersten Minuten, in denen die Aktivität gering ist, gewinnen die Ramanbanden der prägraphitischen Teilchen am meisten an Intensität und steigen im weiteren Verlauf der Reaktion annähernd linear an.

Offensichtlich entsteht in den ersten Minuten der Reaktion ein Großteil des prägraphitischen Kohlenstoffes, während dessen Bildungsrate im weiteren auf einem konstant niedrigen Niveau bleibt. Die Bande bei 1590 cm^{-1} ist selbst bei einer Reaktionstemperatur von 373 K sichtbar, obwohl bei dieser Temperatur keinerlei Aktivität beobachtet wird. In Abschnitt 4.3.5 wurde die katalytische Aktivität der WZ-Probe auf verschiedene Reaktionswege zurückgeführt. Neben dem monomolekularen Reaktionsweg B der nur bei Zugabe von Wasserstoff ermöglicht wird läuft immer Reaktionsweg A ab, der über höhermolekulare Zwischenstufen abläuft und der mit organischen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche in Zusammenhang steht. Da die Entstehung der ramanspektroskopisch beobachtbaren prägraphitischen Teilchen nicht zeitlich mit der Aktivität des Katalysators korrelierbar ist, handelt es sich bei diesen Spezies nicht um die höhermolekularen Ablagerungen die mit Reaktionsweg A in Verbindung stehen. Dies ist auch mit dem Vorschlag im Einklang wonach Polyalkenyl-Spezies diese Rolle übernehmen (siehe Abschnitt 4.3.5). Hingegen könnte es sein, daß die beobachteten prägraphitischen Teilchen durch Umlagerungen aus Polyalkenyl-Spezies entstehen¹⁶¹ und somit ein Nebenprodukt des Reaktionsweges A darstellen. Möglich wäre aber auch daß die Bildung völlig unabhängig von den diskutierten Reaktionswegen abläuft.

All dies spricht dafür, daß es sich bei den ramanspektroskopisch beobachtbaren Ablagerungen um ein Nebenprodukt handelt, das nicht direkt mit der Isomerisierungsreaktion in Verbindung steht. Die Desaktivierung des Katalysators durch die Bildung prägraphitischer Teilchen kann nicht ausgeschlossen werden, nachdem aber auch die Desaktivierung des Katalysators nicht direkt mit dessen Bildung korrelierbar ist, ist dies wahrscheinlich nicht die einzige Ursache für die Desaktivierung des Katalysators.

4.4.3. *in situ* ESR-Spektroskopie

Um während der Reaktion gebildete paramagnetische Zentren nachzuweisen, wurde der Katalysator vor und nach der Reaktion mit *n*-Pentan ESR-spektroskopisch in einer *in situ* ESR-Zelle charakterisiert. Hierzu wurde ein zu einem Durchflußreaktor umgebautes ESR-Röhrchen verwendet. Der Katalysator wurde bei 673 K in Sauerstoff vorbehandelt und anschließend 20 min lang mit einer 1 Vol% *n*-Pentan / Stickstoff-Mischung durchströmt. ESR-Spektren wurden sowohl vor der Reaktion am mit Sauerstoff vorbehandelten als auch nach der Reaktion am gebrauchten Katalysator jeweils bei 298 K und 80 K aufgenommen.

Mit Ausnahme des bereits erwähnten (siehe Abschnitt 4.1.6) Fe^{3+} -Signals konnte nach der Sauerstoff Vorbehandlung kein weiteres Signal beobachtet werden. Nach der Reaktion mit *n*-Pentan hingegen zeigt das in Abb. 50a gezeigte Raumtemperaturspektrum ein symmetrisches Signal mit $g = 2,00$. Für in Sauerstoffvakanz des ZrO_2 gefangene Elektronen (F-Zentren) wird in der Literatur¹²⁰ ein anisotropes Signal mit $g = 2,004$ und $g = 2,002$ angegeben. Da das Signal mit keinerlei anderen paramagnetischen Spezies des ZrO_2 oder der Wolframate in Einklang gebracht werden kann, wird angenommen, daß es sich um organische Radikale handelt, die während der Reaktion gebildet werden. Das bei 80 K aufgenommene Tieftemperaturspektrum (Abb. 50b) des gebrauchten Katalysators zeigt ein Signal bei $g = 1,84$ und $g = 1,51$, das exakt dem Signal gleicht, das bei der Reduktion mit Wasserstoff bei 470 K erhalten wurde und das oberflächennahen W^{5+} -Zentren zugeordnet wurde (siehe Abschnitt 4.2.2).

In Abschnitt 4.3.5 wurde für die Reaktion am unpromotierten WZ ein komplizierter Mechanismus (Reaktionsweg A) vorgeschlagen der mit organischen Ablagerungen wie Polyalkenyl-Spezies in Verbindung steht. In dieser Arbeit wird vorgeschlagen, daß die Aktivierung der Alkane sowohl bei dem über höhermolekulare Zwischenstufen ab-

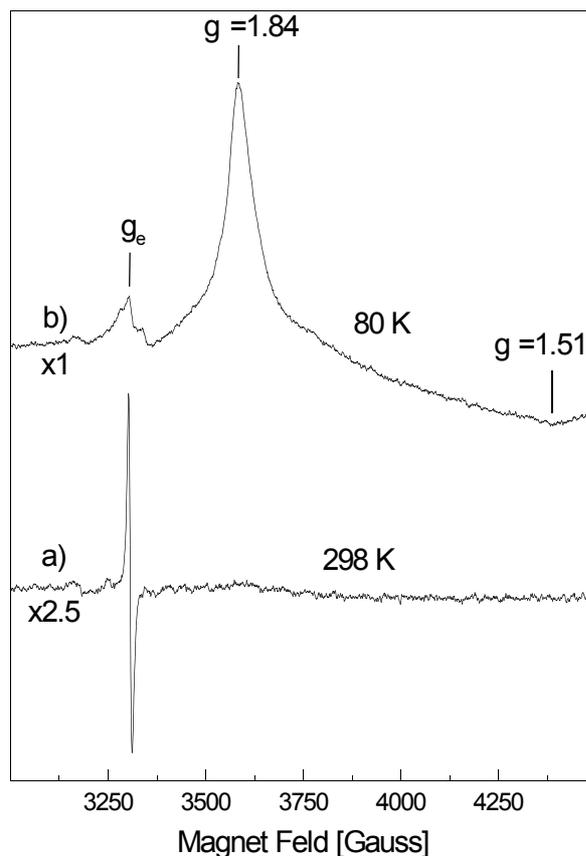


Abb. 50: ESR-Spektren des bei einer Reaktionstemperatur von 523 K gebrauchten Katalysators nach 20 min Reaktionszeit bei a) 298 K und b) 80 K.

laufenden Reaktionsweg A als auch dem monomolekularen Reaktionsweg B über Alken-Zwischenstufen erfolgt, die durch Dehydrierung an den Wolframaten gebildet werden (siehe Abschnitt 4.3.5). Die Dehydrierung/Hydrierung erfolgt, wie in Abb. 39 veranschaulicht wahrscheinlich durch Reduktion / Oxidation der Wolframate des Katalysators, wobei das W^{6+}/W^{5+} -Redoxsystem ausgenutzt wird. Das *in situ* ESR-Experiment bestätigt dies insofern, als bei der Wechselwirkung von *n*-Pentan mit der WZ-Probe tatsächlich W^{5+} -Zentren entstehen, die nur durch Oxidation des Alkans entstanden sein können. Das Auftreten organischer Radikale könnte hierbei ein Indiz dafür sein, daß die Dehydrierung schrittweise abläuft, wobei durch einen Ein-Elektronen-

Transfer Schritt zum W^{6+} bzw. einer homolytischen Spaltung einer C—H-Bindung, zunächst ein freies Radikal entsteht. Durch einen weiteren anlogenen Oxidationsschritt wird das freie Radikal zum Alken oxidiert.

Eine andere mögliche Erklärung wäre, daß die auf der Oberfläche gebildeten organischen Ablagerungen paramagnetische Zentren aufweisen. Da es sich bei den organischen Ablagerungen vermutlich um stark ungesättigte Verbindungen handelt, könnten diese durch Ein-Elektronen-Transfer Schritte (zum W^{6+}) stabile Radikale ausbilden. Wie in Abschnitt 4.3.5 beschrieben, schlagen Farcasiu und Lukinskas¹⁶⁹ bei flüssigen Säuren einen Reaktionsweg vor („Cracking Mode“), der Ähnlichkeit mit dem an der unpromotierten WZ-Probe ablaufenden Reaktionsweg A aufweist. Hierbei wird berichtet, daß freie Radikale bei den Crack bzw. Disproportionierungsreaktionen möglicherweise eine Rolle spielen¹⁶⁹. Möglicherweise spielen bei dem Reaktionsweg A der über höhermolekulare Zwischenstufen abläuft freie Radikale ebenfalls eine Rolle.

4.4.4. Zusammenfassung

in situ UV-vis-Spektroskopie zeigt, daß sich die WZ-Probe während der Reaktion mit *n*-Pentan stark verfärbt. Dies wird zum einen auf die Bildung organischer Ablagerungen („Coke“) sowie auf die Reduktion des Katalysators durch das Alkan zurückgeführt. Es lassen sich Banden organischer Ablagerungen detektieren (405, 432, 613 nm), die mit zunehmender Laufzeit stärker werden. Es handelt sich wahrscheinlich um Polyalkenylkationen sowie möglicherweise um polyaromatische Spezies. Die Kettenlänge der Polyalkenylkationen scheint sich mit zunehmender Laufzeit zu vergrößern.

in situ Ramanspektroskopie zeigt die Bildung prägraphitischer Ablagerungen. Deren Bildung ist in den ersten Minuten der Reaktion maximal und bleibt im folgenden auf

konstant niedrigem Niveau. Zunehmende Laufzeit, die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom sowie Vorreduktion des Katalysators hat keinerlei Einfluß auf die Art der Ablagerungen. Erhöhung der Reaktionstemperatur scheint die prägraphitischen Teilchen zu verkleinern. Es kann keinerlei Zusammenhang zwischen der beobachteten Aktivität / Selektivität und der Bildung der prägraphitischen Teilchen beobachtet werden. Die beobachteten prägraphitischen Teilchen stehen mit der Isomerisierungsreaktion nicht in Zusammenhang, sondern sind ein Nebenprodukt. Sie tragen möglicherweise, aber nicht ausschließlich, zur Desaktivierung des Katalysators bei. Die mit *in situ* UV-vis-Spektroskopie beobachtete Abdunkelung der Probe bei der Reaktion mit *n*-Pentan wird zum Teil auf die Bildung der prägraphitischen Teilchen zurückgeführt.

in situ ESR-Spektroskopie zeigt die Bildung von organischen Radikalen sowie von oberflächennahen W^{5+} -Zentren nach der Reaktion mit *n*-Pentan. Die Aktivierung des Alkans erfolgt durch Oxidation (sowie Reduktion des Katalysators unter Ausbildung von W^{5+}), wobei vermutlich eine Alken Zwischenstufe entsteht. Die Bildung von organischen Radikalen ist möglicherweise ein Hinweis auf eine schrittweise Oxidation zum Alken. Möglicherweise sind die beobachteten Radikale aber auch auf höhermolekulare ungesättigte organische Ablagerungen zurückzuführen.

5. Der mit Platin promotierte Pt/WO₃/ZrO₂ -Katalysator (PtWZ)

5.1. Einleitung

Iglesia *et al.*¹¹ haben zum erstenmal berichtet, daß die Promotierung des WO₃/ZrO₂-Systems mit kleinen Mengen an Edelmetall bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff Aktivität und Selektivität der Alkanisomerisierung drastisch verbessert. Seither ist in der Literatur^{11,12,13,44,103,116,117,118,162,163} in erster Linie über die Katalyse an mit Platin promotiertem System berichtet worden, da dieses System einen vielversprechenden Kandidaten für den industriellen Einsatz darstellt.

In Abschnitt 4.3.5 wurde auf die mögliche Bedeutung der Platinpromotierung bereits eingegangen, und es wurde erwähnt, daß durch die gleichzeitige Anwesenheit von Platin und Wasserstoff ein sehr selektiver und schneller monomolekularer Reaktionsweg (Reaktionsweg B) ermöglicht wird. Platinpromotierung sowie die Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom führt zur Anwesenheit von aktiviertem Wasserstoff, so daß es zu einer beschleunigten Desorption der Alken-Zwischenstufen bzw. Carbeniumionen kommt, die somit zwar isomerisieren können, aber keine weiteren unerwünschten Folgereaktionen wie Dehydrierung und Polymerisation mehr eingehen. Der ansonsten bei der Isomerisierung von WZ ohne Zugabe von Wasserstoff ablaufende komplizierte Reaktionsweg A (siehe Abschnitt 4.3.5) wird hingegen vollständig unterdrückt, da dieser Reaktionsweg mit hochmolekularen ungesättigten organischen Ablagerungen darunter wahrscheinlich Polyalkenyl-Spezies, in Zusammenhang steht. Die Bildung dieser Ablagerung über Alken-Zwischenstufen wird aber vollständig durch den aktivierten Wasserstoff unterdrückt, so daß nur noch der effektive Reaktionsweg B abläuft.

In diesem Abschnitt soll mit Hilfe spektroskopischer Methoden sowie mit Hilfe katalytischer Testreaktionen auf die Rolle des Platins eingegangen werden. Da die Hydrierung der Alken-Zwischenstufen, wie in Abschnitt 4.3.5 vorgeschlagen, an den Wolframaten abläuft, liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Einfluß der Platin-promotierung auf die Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff. Für die Untersuchungen wurde der mit Platin imprägnierte WZ-Katalysator aus Abschnitt 4 verwendet.

Optische Spektroskopie an dem Platin-promotierten Katalysator ist generell stark erschwert, da selbst bei niedrigen Platingehalten die Katalysatoren stark verfärbt sind. Dies betrifft in erster Linie die Spektroskopie im Sichtbaren d.h. UV-vis- und Raman-spektroskopie, aber auch die FTIR-Experimente. Diese Techniken haben daher meistens keine verwertbaren Ergebnisse gebracht.

5.2. Die Wechselwirkung des PtWZ-Katalysators mit Wasserstoff

5.2.1. ESR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator

Um das Reduktionsverhalten der PtWZ-Probe mit ESR-Spektroskopie zu untersuchen, wurde im Wasserstoffstrom reduziert, und die Probe anschließend unter Wasserstoffatmosphäre bei 77 K und 298 K vermessen. Die bei 77 K aufgezeichneten ESR-Spektren der bei 298, 373, 473 und 673 K reduzierten Proben sind in Abb. 51 gezeigt.

Bei jeder Reduktionstemperatur zeigt sich ein intensives komplexes W^{5+} -Signal, das dem bei Reduktion des WZ-Katalysators erhaltenen weitgehend gleicht (siehe Abschnitt 4.2.2). Es können die gleichen Komponenten mit $g = 1,83$, $g = 1,81$ und $g = 1,64$ $g = 1,51$ $g = 1,58$ identifiziert werden. Das Signal ist selbst bei der Reduktion bei

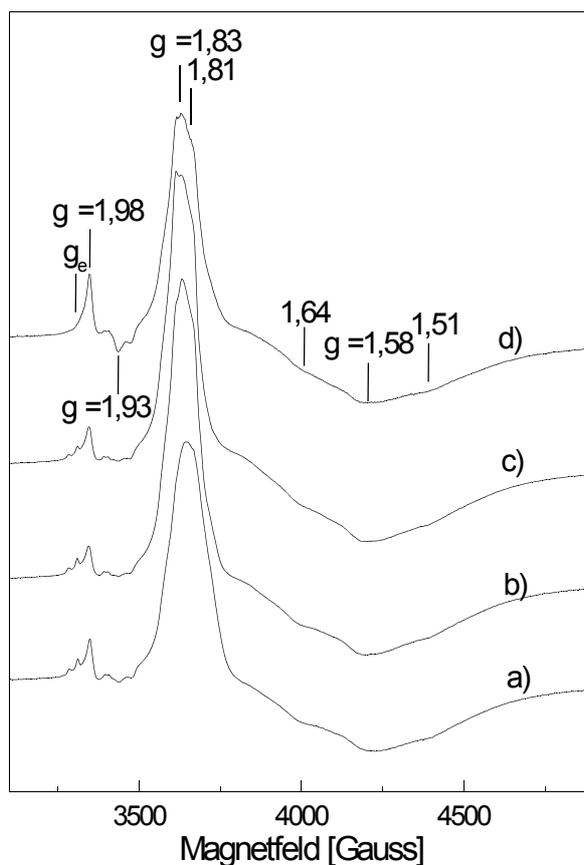


Abb. 51: ESR-Spektren des bei a) 298 K; b) 373 K; c) 473 K und d) 673 K mit Wasserstoff reduzierten PtWZ-Katalysators, aufgenommen bei 77 K.

Raumtemperatur mit einer ähnlichen Intensität zu beobachten, wie es am un-promotierten Katalysator erst bei einer Reduktionstemperatur von 673 K beobachtet wurde. Unterschiede in der Form des Signals sind auf unterschiedliche Intensitäts-verhältnisse der einzelnen Komponenten zurückzuführen. Bei dem Erhöhen der Reduktionstemperatur bis auf 673 K verändert sich die Form und Intensität des Signals nur wenig, so daß anzunehmen ist, daß es zu keiner weiteren Reduktion kommt. Das Signal mit $g = 1.84$ und $g = 1.51$, das auf oberflächennahe W^{5+} -Zentren zurückzuführen ist, ist vorhanden, kann aber nur aufgrund der Komponente bei $g = 1.51$ identifiziert werden.

Bei den Tieftemperatur-Spektren des reduzierten Katalysators ist zusätzlich zu dem W^{5+} -Signal noch ein axiales Signal mit den g-Werten $g = 1,98$ und $g = 1,93$ sowie ein komplexes Signal mit der stärksten Komponente bei $g = 2,00$ ($=g_e$) detektierbar. Beide Signale wurden bereits bei der Reduktion des unpromotierten Katalysators beschrieben und als Zr^{3+} -Spezies sowie paramagnetische Stickstoffverunreinigungen wie NO , NO_2 , NO_2^{2-} identifiziert. Das Zr^{3+} -Signal ($g = 1,98$ und $g = 1,93$) tritt bereits bei der Reduktion bei Raumtemperatur auf, gewinnt aber erst bei einer Reduktionstemperatur über 573 K deutlich an Intensität. Im Gegensatz dazu wird das komplexe Signal ($g = 2,00$), das wahrscheinlich auf paramagnetische Stickstoffverbindungen zurückzuführen ist, mit zunehmender Reduktionstemperatur zunehmend schwächer und ist bei einer Reduktionstemperatur von 673 K fast nicht mehr zu erkennen. Dies ist vermutlich auf eine zunehmende Reduktion dieser Spezies zu Stickstoff oder NH_3 zurückzuführen. Platin hat einen enormen Einfluß auf die Reduzierbarkeit der Wolframate des Katalysators. Die bereits am unpromotierten Katalysator beobachtete Reduktion unter Ausbildung von W^{5+} -Zentren wird durch die Platinpromotierung bereits bei niedrigen Reduktionstemperaturen bis hin zur Raumtemperatur in einem Umfang ermöglicht wie er bei dem unpromotierten Katalysator erst bei Temperaturen > 573 K möglich ist. Diese effektive Reduktion am promotierten Katalysator bereits bei niedrigen Temperaturen zeigt, daß die Reaktion bei dem unpromotierten Katalysator kinetisch gehemmt ist, obwohl sie thermodynamisch möglich wäre. Das Ermöglichen der ansonsten gehemmten Reduktion ist zweifellos auf eine dissoziative Spaltung des Wasserstoffs auf der Platinoberfläche und auf das anschließende Übertreten des atomaren Wasserstoffs auf die Wolframat-Phase („Spillover“) zurückzuführen.

5.2.2. FTIR-Spektroskopie am reduzierten PtWZ-Katalysator

Für die Tieftemperatur-Experimente wurde der PtWZ-Katalysator mit 19 Gew.% WO_3 verwendet, der aber hinreichend ähnlich dem PtWZ-Katalysator mit 17 Gew.% ist, so daß die Ergebnisse übertragbar sind. Ähnlich wie der unpromotierte Katalysator zeigt der hydratisierte Katalysator eine sehr breite Bande im OH-Bereich, die von molekular adsorbiertem Wasser herrührt. Um den vollständig dehydratisierten Katalysator zu erhalten, muß bei hoher Temperatur evakuiert werden. Nach der Dehydratisierung bei 673 K in fließendem Sauerstoff und anschließender Evakuierung auf 10^{-3} mbar bei 673 K kommt es wie bei dem unpromotierten Katalysator zur charakteristischen Verschiebung der W=O-Streckschwingung auf 1022 cm^{-1} (nicht abgebildet). Das Fehlen der Bande bei 1610 cm^{-1} zeigt an, daß keinerlei molekulares Wasser mehr vorhanden ist. Im Gegensatz zur unpromotierten Probe sind im OH-Bereich nach dieser Behandlung keine Banden mehr zu sehen. Dies ist aber möglicherweise auf das schlechtere Signal / Rausch-Verhältnis der promotierten Probe, insbesondere im OH-Bereich zurückzuführen. Wie bei der unpromotierten Probe (siehe Abschnitt 4.2.5) führt die Reduktion mit Wasserstoff zur Bildung großer Mengen an Wasser, die die Bildung von durch die Reduktion entstandenen OH-Gruppen verdeckt. Um dieses Problem zu umgehen und um ein besseres Signal / Rausch-Verhältnis zu bekommen, wurde die in Abschnitt 4.2.5 beschriebene schrittweise Reduktion mit Deuterium durchgeführt, bis keine D—O—D-Deformationsbande bei 1194 cm^{-1} mehr vorhanden ist. Bei der Reduktion mit Deuterium entstehen neue OD-Gruppen, die in Abb. 52 gezeigt sind. Neben einer schwachen Bande bei 2758 cm^{-1} ist eine breite Bande zwischen 2730 und 2560 cm^{-1} sichtbar. Die breite Bande wird von schwächeren Banden bei 2673 , 2630 und 2589 cm^{-1} überlagert. Die Wellenzahlen der Banden entsprechen den vorher am unpromotierten WZ-Katalysator beobachteten OD-Gruppen (siehe Abb. 22). Die Intensitäten der Banden

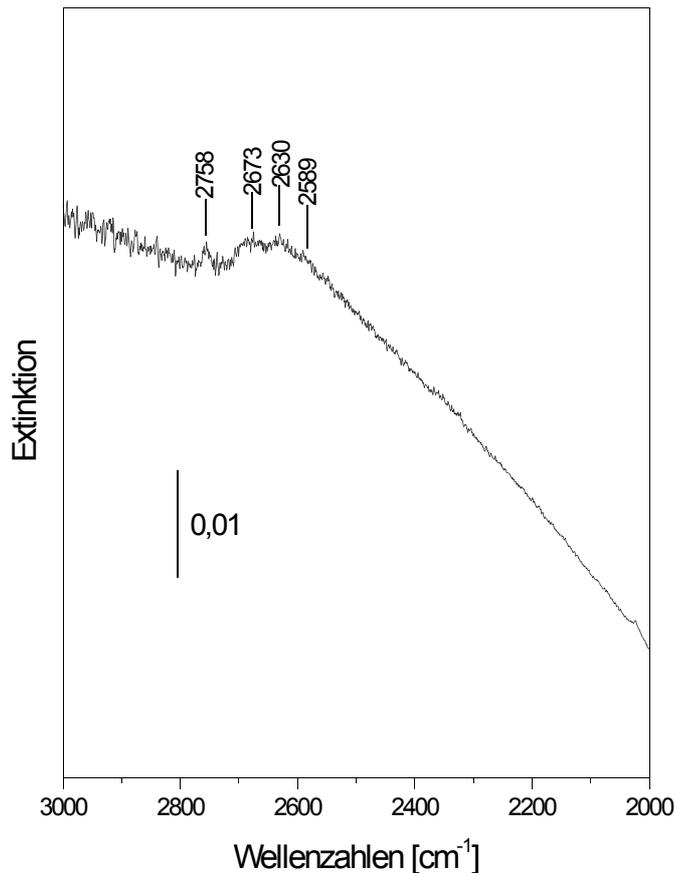


Abb. 52: Bei Raumtemperatur aufgenommenes Spektrum des schrittweise mit Deuterium reduzierten PtWZ-Katalysators.

entsprechen in etwa denen am reduzierten unpromotierten Katalysator, was mit dem Ergebnis der ESR-spektroskopischen Untersuchungen übereinstimmt, wonach bei einer Reduktionstemperatur von 673 K der unpromotierte Katalysator etwa im gleichen Maße wie der promotierte reduziert wird.

Auch die Tieftemperatur-CO-Adsorption bringt ein ähnliches Ergebnis wie im Falle des unpromotierten Katalysators. Selbst bei dem niedrigsten CO-Druck entsteht durch die Wechselwirkung mit den OD-Gruppen eine breite Bande zwischen 2700 und 2430 cm⁻¹ mit einem Maximum bei etwa 2580 cm⁻¹ (nicht abgebildet). Eine genaue Verschiebung läßt sich nicht feststellen, diese liegt aber sicherlich unter 100 cm⁻¹, was etwa einer

Verschiebung von 140 cm^{-1} für OH-Gruppen entspricht. Scheithauer *et al.*¹⁵ hat für einen analog synthetisierten PtWZ-Katalysator im oxidierten Zustand eine Verschiebung von 170 cm^{-1} bestimmt. Die OD (OH)-Gruppen, die durch Reduktion entstehen, sind damit deutlich weniger azide als die am oxidierten Katalysator vorhandenen.

Im CO-Streckschwingungsbereich konnten die für die Koordination von CO an Brønsted- sowie Lewis-azide Zentren typischen Banden bei 2188 , 2167 und 2142 cm^{-1} beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.2.5). Die Banden bei 2188 und 2167 cm^{-1} sind bereits bei einem CO-Druck von $0,1\text{ mbar}$ sichtbar, während die Bande von physisorbiertem CO bei 2142 cm^{-1} mit zunehmendem CO-Druck intensiver wird. Insgesamt entspricht der CO-Bereich des reduzierten Katalysators weitgehend dem des vorher bei der CO-Adsorption am oxidierten Katalysator beobachteten¹⁵.

5.2.3. Zusammenfassung

ESR-Spektroskopie zeigt, daß die PtWZ-Probe selbst bei Raumtemperatur durch Wasserstoff unter Ausbildung von W^{5+} -Zentren reduziert wird. Alle bei 673 K reduzierbaren Zentren werden auch bei Raumtemperatur reduziert. Die Reduktion ist bei Raumtemperatur thermodynamisch möglich, aber bei der unpromotierten WZ-Probe kinetisch gehemmt. Pt katalysiert die Reduktion, wobei der Wasserstoff dissoziativ auf der Platinoberfläche adsorbiert wird und auf die Wolframate übertritt („Spillover“).

FTIR-Spektroskopie am mit Wasserstoff bzw. Deuterium reduzierten Katalysator zeigt die Entstehung von neuen OH- bzw. OD-Gruppen. Tieftemperatur CO-Adsorption läßt darauf schließen, daß die durch die Reduktion gebildeten OH-Gruppen weniger azide sind als die OH-Gruppen, die vor der Reduktion vorhanden sind. Die in der Literatur postulierte erleichterte Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff bei der An-

wesenheit von Platin unter Bildung von W^{5+} -Zentren^{11,13,103,116,117} und OH-Gruppen^{11,13,103,116,117,118} kann bestätigt werden.

5.3. Katalyse am PtWZ-Katalysator

5.3.1. *n*-Pentanisomerisierung am PtWZ-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff

Abb. 53 zeigt die Rate des *n*-Pentan-Umsatzes sowie die Selektivität zu Isopentan bei der Isomerisierung am PtWZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit (TOS: Time on Stream). Die Reaktion wurde bei 523 K durchgeführt, wobei kein Wasserstoff in den Stream).

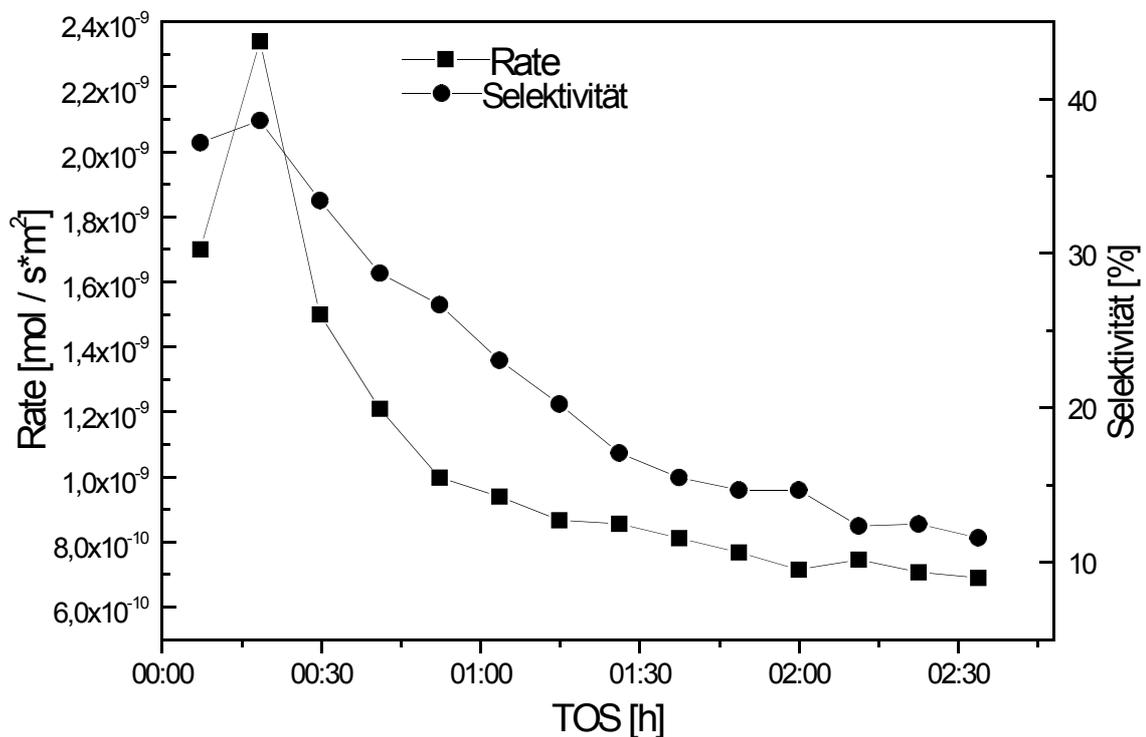


Abb. 53: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und der Selektivität für Isopentan des PtWZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit ohne Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom.

Eduktstrom hinzugegeben wurde. Nach einer Induktionsphase von ca. 20 min wird ein Konversionsmaximum mit einer Rate von $2,4 \cdot 10^{-9} [\text{mol/s} \cdot \text{m}^2]$ erreicht, worauf es innerhalb von 2 Stunden zur Desaktivierung und anschließenden Stabilisierung auf ca.

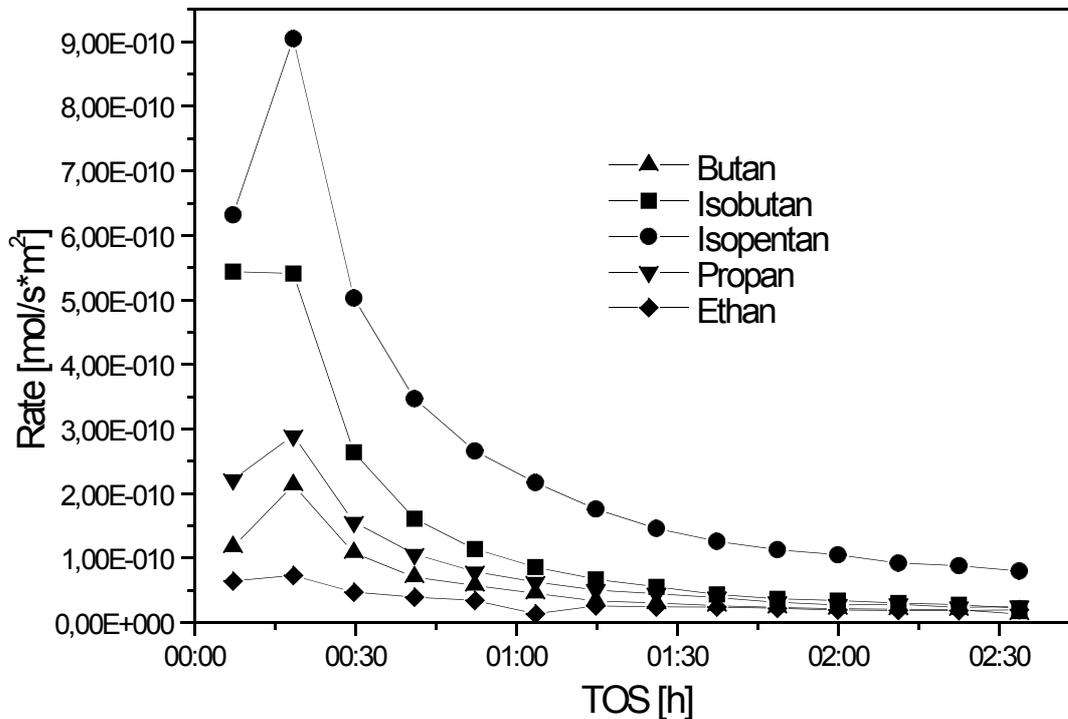


Abb. 54: *Bildungsraten der Alkan-Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit.*

$7,00 \cdot 10^{-10} [\text{mol/s} \cdot \text{m}^2]$ kommt. Die zeitliche Abhängigkeit der Aktivität ist qualitativ ähnlich der unpromotierten Probe, die maximale Aktivität sowie die Aktivität nach 2 h Laufzeit ist aber ca. dreimal so hoch wie bei der unpromotierten Probe. Die Selektivität erreicht parallel zur Aktivität nach ca. 20 min ein Maximum bei 35% und fällt dann zusammen mit der Desaktivierung auf ca. 15% ab.

Als Nebenprodukte werden neben gesättigten Crack-Produkten auch ungesättigte Crack-Verbindungen sowie Pentene identifiziert. Hauptnebenprodukte sind neben Isobutan und Propan verschiedene Pentene. Die Bildungsraten der gesättigten Neben-

produkte sowie die von Isopentan sind in Abb. 54 gezeigt. Wie bei dem unpromotierten Katalysator ist das wichtigste Alkannebenprodukt Isobutan, gefolgt von Propan und *n*-Butan. Methan und Ethan kommen hingegen nur in Spuren vor. Im Unterschied zum analogen Experiment am unpromotierten Katalysator, wo Isopentan und Isobutan fast dieselbe Entstehungsrate aufweisen, entsteht an PtWZ deutlich mehr Isopentan als Isobutan.

Die Raten der ungesättigten Nebenprodukte verhalten sich anders als die der gesättigten Nebenprodukte (nicht abgebildet). Im Vergleich zum unpromotierten Katalysator sind die Bildungsraten wesentlich höher, wobei vor allem Pentene, gefolgt von Butenen und Propen, gebildet werden. Die Bildungsraten dieser ungesättigten Produkte, folgen nicht der zeitlichen Entwicklung der gesättigten Produkte sondern bleiben nach einer kurzen Induktionsphase konstant hoch.

5.3.2. *n*-Pentanisomerisierung am PtWZ-Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff

Um den Einfluß von Wasserstoff auf die Pentanisomerisierung am PtWZ-Katalysator zu untersuchen, wurde zum einen Katalyse unter Beigabe von Wasserstoff und zum anderen am mit Wasserstoff vorreduzierten Katalysator durchgeführt. Abb. 55 zeigt die Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und die Selektivität zu Isopentan als Funktion der Laufzeit bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom. Wie bereits erwähnt, führt dies bei dem mit Platin promotierten Katalysator zu einem enormen Aktivitäts- und Selektivitätsanstieg. Nach einer Induktionsphase von etwa 30 min wird ein Aktivitätsniveau von $4,8 \cdot 10^{-8}$ [mol/s·m²] erreicht, das den ganzen Beobachtungszeitraum über gehalten wird. Die Aktivität der PtWZ-Probe ist somit 60 mal größer als die maximale Aktivität der unpromotierten WZ-Probe unter gleichen Bedingungen. Die Selektivität liegt

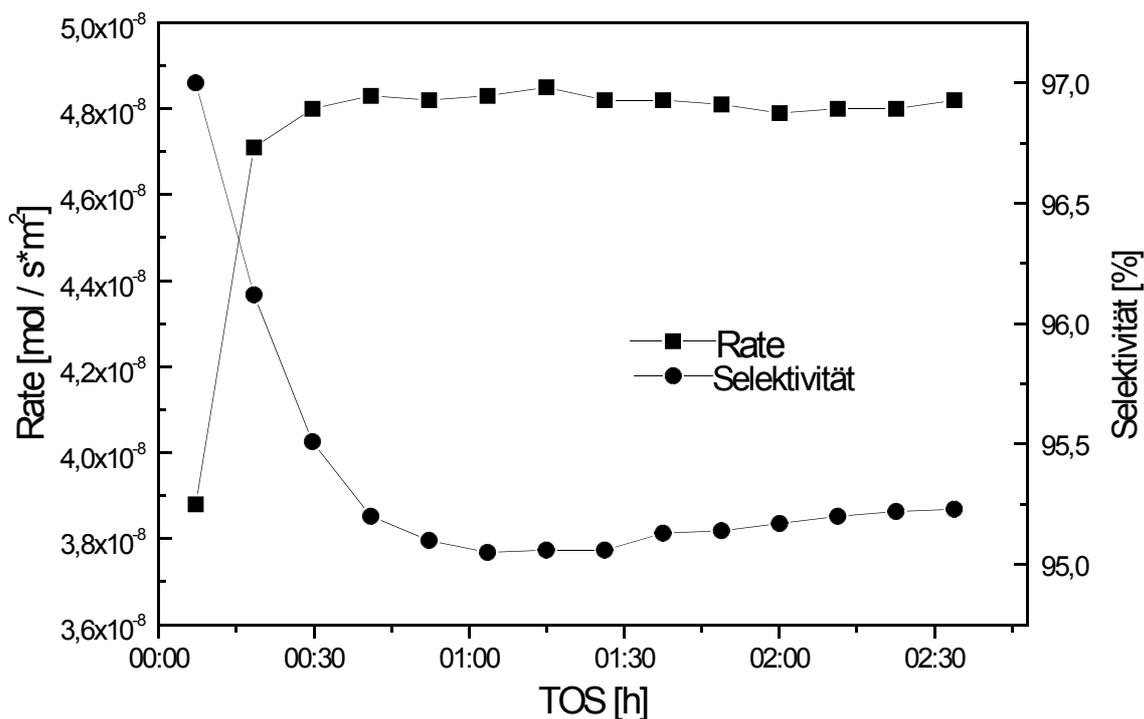


Abb. 55: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und Selektivität für Isopentan des PtWZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom.

generell über 95% und variiert nur um wenige Prozent. Kurz nach Reaktionsbeginn liegt sie bei 97% und fällt nach einer Stunde TOS auf 95% ab, um im folgenden langsam wieder anzusteigen. Eine Wiederholung des Experiments ergab eine gute Reproduzierbarkeit, wobei die Aktivität auf etwa 10^{-9} [mol/s·m²] und die Selektivität auf etwa 0,5% reproduziert werden konnte.

Die Verteilung der Nebenprodukte fällt völlig anders aus als bei den Testreaktionen am unpromotierten Katalysator oder bei der Testreaktion am promotierten Katalysator ohne Wasserstoffzugabe. Es konnten als Nebenprodukte nur Alkane und keine Alkene identifiziert werden. Abb. 56 zeigt die Bildungsraten der verschiedenen Alkan-Nebenprodukte sowie die Rate des Hauptproduktes Isopentan als Funktion der

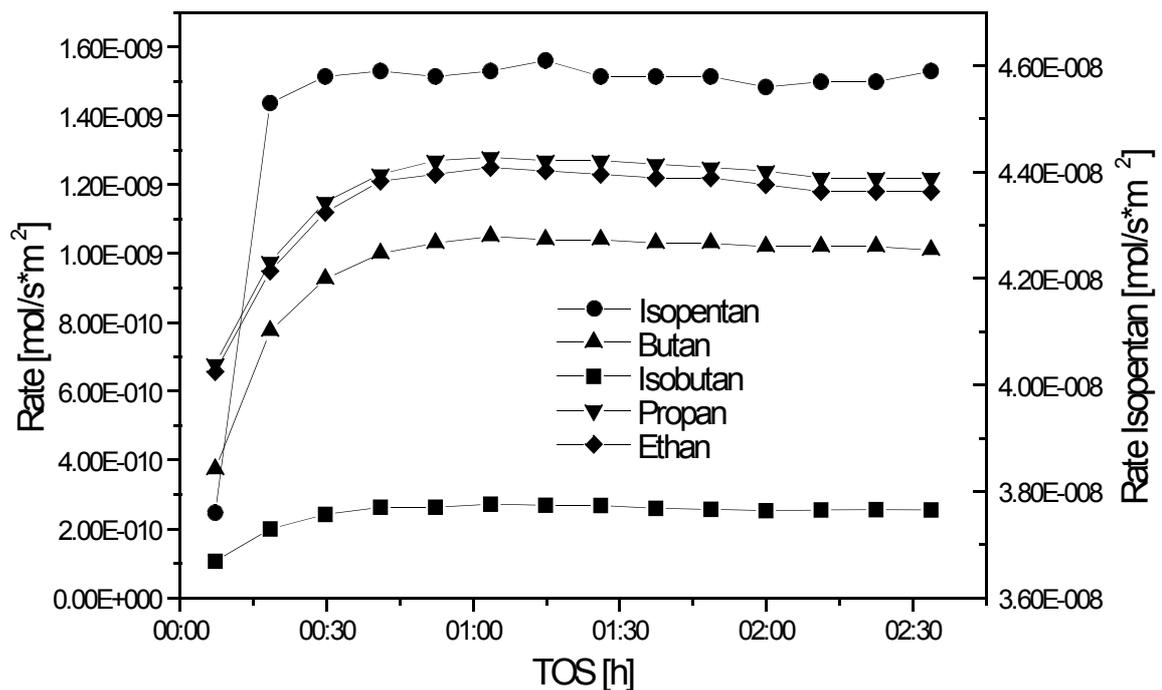


Abb. 56: *Bildungsraten der Nebenprodukte als Funktion der Laufzeit.*

Laufzeit. Ethan und Propan sind die wichtigsten Nebenprodukte, gefolgt von Methan (nicht gezeigt), *n*-Butan und in weitaus geringerem Maße Isobutan. Die Bildungsraten der Nebenprodukte bleiben mit zunehmender Laufzeit in einem konstanten Verhältnis. Hierbei fällt auf, daß Propan und Ethan im Verhältnis 1:1 entstehen. Spätere Experimente haben gezeigt, daß auch Methan etwa im gleichen Maße wie *n*-Butan und Isobutan gebildet wird. Im Gegensatz zu der zeitlichen Entwicklung der Isopentan-Rate, die nach ca. 30 min ein konstantes Niveau erreicht, erreichen die Nebenprodukte eine maximale Bildungsrate erst nach 1h und nehmen dann leicht ab. Durch diese leicht unterschiedliche zeitliche Entwicklung kommt es zu dem Selektivitätsminimum nach etwa 1 Stunde.

Abb. 57 zeigt die Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und die Selektivität des bei 673 K im Wasserstoffstrom vorreduzierten PtWZ-Katalysators. Die Aktivität ist kurz nach

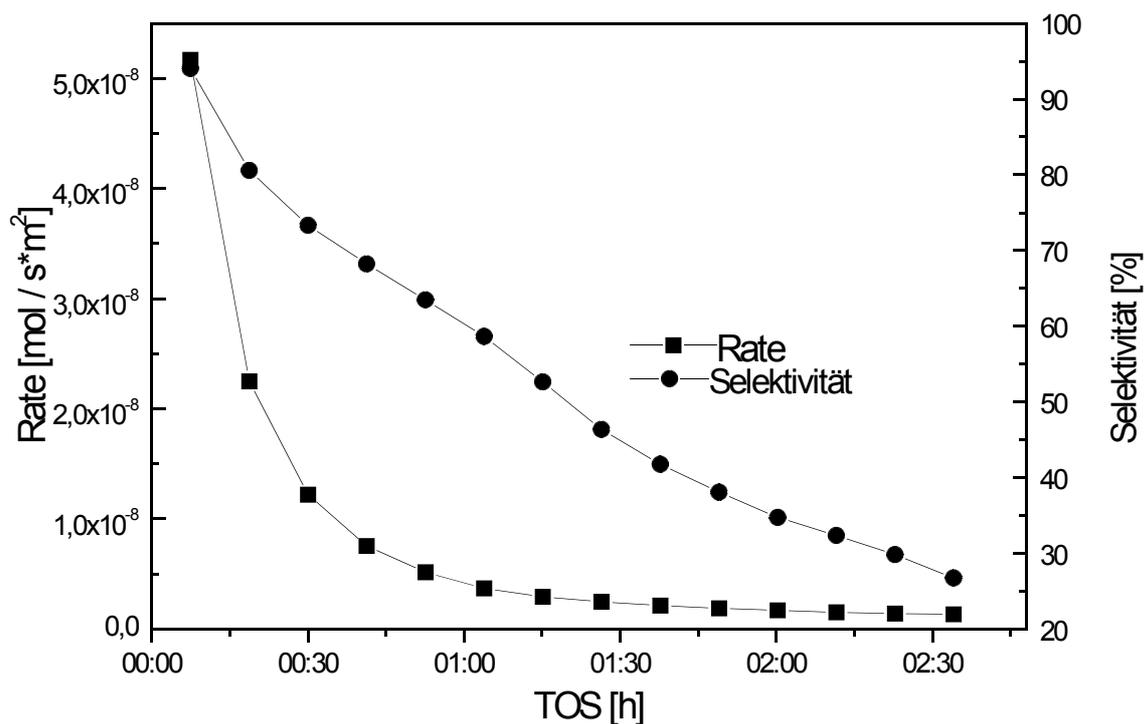


Abb. 57: *n*-Pentan-Umsatzrate und Selektivität für Isopentan des bei 673 K mit Wasserstoff vorreduzierten PtWZ-Katalysators als Funktion der Laufzeit.

Reaktionsbeginn maximal ($5 \cdot 10^{-8}$ [mol/s·m²]), nimmt im folgenden exponentiell ab und liegt nach 2:30 h bei $1,30 \cdot 10^{-9}$ [mol/s·m²]. Die Selektivität hingegen nimmt mit zunehmender Laufzeit annähernd linear von über 90% auf 25% im beobachteten Zeitraum ab.

Als Nebenprodukte entstehen in erster Linie Pentene und Butene und erst in geringerem Maße Alkane, deren Bildungsrate $1 \cdot 10^{-10}$ [mol/s·m²] nicht übersteigt. Abb. 58 zeigt die zeitliche Entwicklung der gesättigten Nebenprodukte im Vergleich zur zeitlichen Entwicklung der Bildungsrate des Hauptproduktes Isopentan. Wie bei der Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom entwickelt sich die Bildungsrate des Hauptproduktes Isopentan unabhängig von denen der anderen Alkan-Produkte. Während die Isopentanrate zu Anfang maximal ist, und insbesondere in der ersten Stunde abfällt,

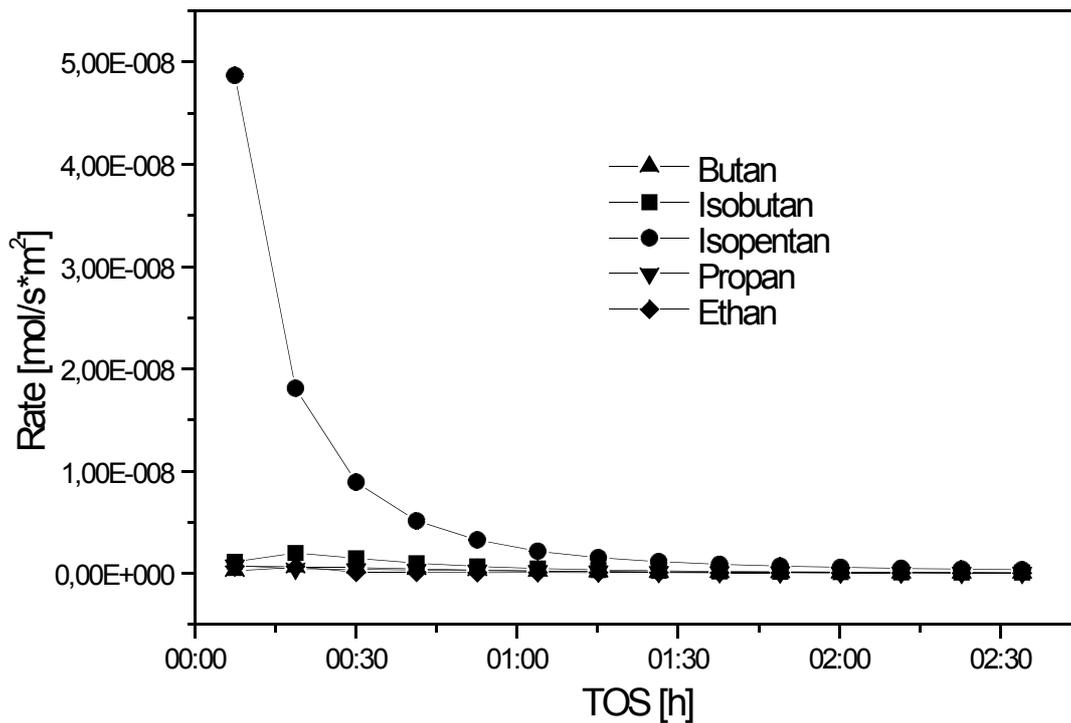


Abb. 58: *Bildungsraten der Alkan-Nebenprodukte am vorreduzierten PtWZ-Katalysator als Funktion der Laufzeit.*

zeigen die gesättigten Nebenprodukte eine schwach ausgeprägte Induktionsperiode nach etwa 20 min und fallen im weiteren nur schwach ab. Als ungesättigte Nebenprodukte entstehen in erster Linie Pentene und Butene, in geringerem Maße Propen. Die zeitliche Entwicklung der Bildungsrate der ungesättigten Produkte ist in Abb. 59 dargestellt. Während die Bildungsrate der Pentene im beobachteten Zeitraum leicht abnehmen, nehmen die der Butene und die von Propen mit zunehmender Laufzeit linear zu. Die Bildungsraten der Butene und Pentene zeigen im Gegensatz zu der des Propens in den ersten 20 min eine Induktionsphase.

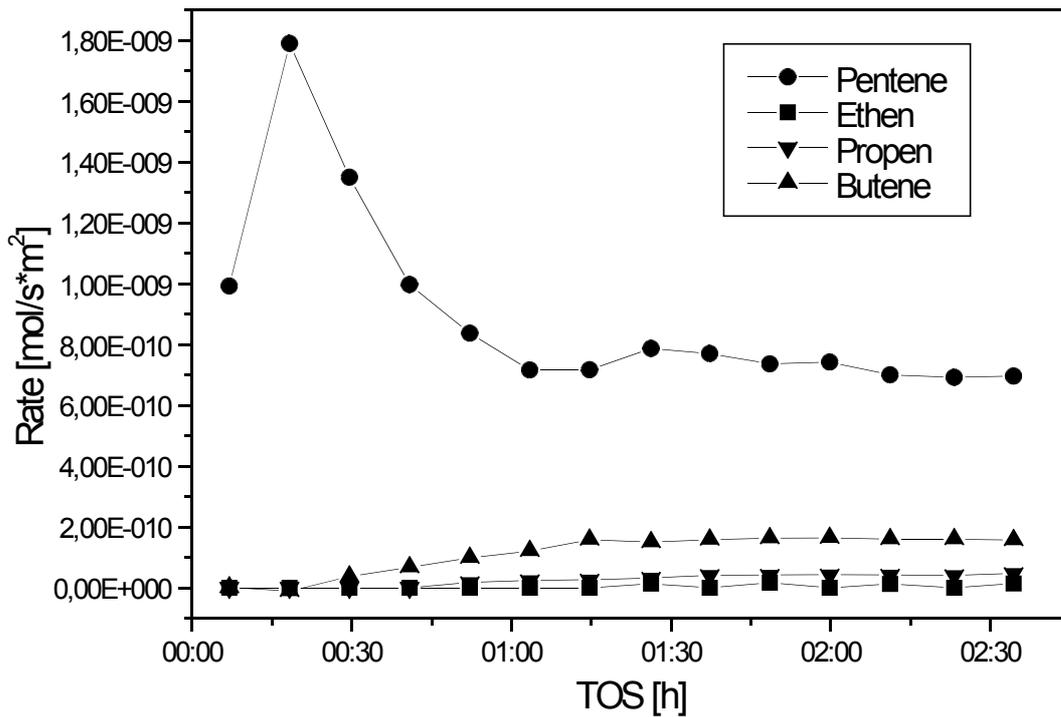


Abb. 59: Bildungsraten der Alken-Nebenprodukte am vorreduzierten PtWZ-Katalysator als Funktion der Laufzeit.

5.3.3. Diskussion der Katalyse-Experimente am PtWZ-Katalysator

Wird die Katalyse am mit Platin promotierten PtWZ-Katalysator ohne die Zugabe von Wasserstoff durchgeführt, so erhält man einen ähnlichen Aktivitäts- und Selektivitätsverlauf wie bei dem analogen Experiment am unpromotierten WZ-Katalysator. Auch die Produktverteilung fällt ähnlich aus, und wie bei der Katalyse an WZ entstehen Isobutan > Propan > Butan. Es ist daher anzunehmen, daß wie bei der unpromotierten WZ-Probe in erster Linie der unselektive in Abschnitt 4.3.5 beschriebene Reaktionsweg A abläuft. Im Unterschied zur Katalyse an der unpromotierten WZ-Probe ist die Gesamtaktivität etwa dreimal so hoch, und es zeigt sich eine hohe Penten-Entstehungsrate.

Tiefemperatur-FTIR-CO-Adsorption hat gezeigt, daß nach der Kalzinierung und Vorbehandlung bei 673 K in Sauerstoff das Platin als PtO_x vorliegt¹⁵ und somit keinen positiven Einfluß auf die Katalyse haben sollte. Dies wird auch durch XPS-Untersuchungen von Arribas *et al.*¹⁹⁵ bestätigt, die die Oxidationszahlen von Pt nach der Kalzinierung untersuchten. Es wurden für Pt nur Oxidationszahlen von +2 und +4 beobachtet, aber kein Pt in der Oxidationsstufe 0. Es ist aber möglich, daß durch die Anwesenheit des Alkans unter den Reaktionsbedingungen die PtO_x -Partikel partiell reduziert werden und unter Reaktionsbedingungen metallische Funktionen zur Verfügung stehen. Durch den möglichen Einfluß des metallischen Platins läßt sich die gegenüber der unpromotierten Probe etwa dreimal so hohe Aktivität sowie die hohe Bildungsrate der Alkene und hierbei insbesondere der Pentene verstehen. Es ist bekannt, daß auf der Oberfläche von metallischem Platin neben Dehydrierungs-/Hydrierungsreaktionen auch Crack- und Isomerisierungsreaktionen möglich sind^{12,165}. Eine plausible Erklärung für die beobachteten Effekte ist, daß an partiell reduzierten Pt-Partikeln zusätzlich zu den Reaktionen an den Wolframaten *n*-Pentan isomerisiert als auch Dehydrierungs- und Crack- Reaktionen eingeht. Diese Nebenreaktion wird im folgenden als Reaktionsweg C bezeichnet.

Die in der Literatur beschriebene¹¹ außergewöhnlich hohe Aktivität und Selektivität bei der Isomerisierung am mit Platin promotierten WO_3/ZrO_2 unter Zugabe von Wasserstoff kann voll bestätigt werden. Die Aktivität der PtWZ-Probe ist 60mal größer als die maximale Aktivität der unpromotierten WZ-Probe unter gleichen Bedingungen, wobei die Selektivität generell über 95% liegt. In Abschnitt 4.3.5 wurde in Übereinstimmung mit der Literatur^{11,12,13,44,116,117} die hohe Aktivität und Selektivität der mit Platin promotierten Probe auf die Ermöglichung eines monomolekularen Mechanismus zurückgeführt, der in dieser Arbeit als Reaktionsweg B bezeichnet wurde.

Es werden hierbei für die Promotor-Wirkung des Platins zwei verschiedene mögliche Interpretationen angegeben:

- Von einigen Autoren^{12,44} wird die promotierende Wirkung des Platins auf dessen Dehydrierungseigenschaft zurückgeführt. Die Alkane werden an den Platinpartikeln durch Dehydrierung aktiviert und anschließend an einem Brønsted-aziden-Zentrum der Wolframate isomerisiert. Da Alkene weitaus basischer als Alkane sind, ist eine Protonierung der Alkene durch die nicht außergewöhnlich sauren Brønsted-aziden Zentren der Wolframate möglich. Die Desorption der verzweigten Alkene erfolgt umgekehrt über Hydrierung an den Platinpartikeln. Dieser Mechanismus wird auch als bifunktionelle Katalyse^{44,116,158} bezeichnet, da zusätzlich zur Säurefunktion eine Dehydrierungsfunktion eingeführt wird. Parallel zur Reaktion der Alkane wird der hinzugegebene Wasserstoff an den Platinpartikeln homolytisch gespalten und hat die Funktion, die Desorption der Alkene zu beschleunigen. Außerdem kann der aktivierte Wasserstoff eventuelle ungesättigte organische Ablagerungen, die zur Desaktivierung führen, durch Hydrierung abbauen.
- Eine andere Version des bifunktionellen Mechanismus schlagen Iglesia *et al.*^{11,116}, sowie Barton *et al.*^{13,117} vor, wonach die Rolle der Platinpromotierung ausschließlich in der Aktivierung des zugegebenen Wasserstoffes liegt. Der Wasserstoff wird durch die Pt-Funktion homolytisch gespalten und tritt auf die Oberflächenwolframate über („Hydrogen Spillover“), worauf es zu einer Reduktion unter Ausbildung von W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen kommt. Dieser in den Wolframaten gespeicherte Wasserstoff führt dazu, daß die gebildeten Carbeniumionen zu Alkanen umgewandelt werden, wobei formal 2 Elektronen und ein Proton übertragen werden. Das adsorbierte Carbeniumion wird hierbei durch ein Proton ersetzt. Die hohe Selektivität dieses Mechanismus, der durch die Anwesenheit von Platin und Wasserstoff ermöglicht wird, wird hierbei auf „die schnellere Wasserstoff-Übertragungsrate“

(„Hydrogen transfer rates“)¹¹ zurückgeführt. Dies führt „zu niedriger Oberflächenlebensdauer und Bedeckung der Carbokationen und zur Desorption der Carbokationen vor Eintreten von β -Spaltungs-Nebenreaktionen“¹¹. Die erhöhte Aktivität erklärt sich dadurch, daß die Desorption („Neutralisation“) des Carbeniumions normalerweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierungsreaktion ist^{11,13,116,117}. Durch die effektivere Desorption durch den aktivierten Wasserstoff wird genau dieser Schritt beschleunigt^{11,13,116,117}.

Beide Alternativen ähneln sich stark und unterscheiden sich im Prinzip nur darin, daß die Alkane entweder an den Platinpartikeln oder an den Wolframaten aktiviert und desorbiert werden. Eine experimentelle Unterscheidung ist deshalb schwierig, da bei beiden Reaktionswegen jeweils ähnliche Zwischenstufen auftreten (Alkene, Carbeniumionen). Für beide Möglichkeiten wird daher eine ähnliche Produktverteilung erwartet, so daß anhand katalytischer Experimente schwer einer der beiden Mechanismen ausgeschlossen werden kann. Möglicherweise laufen sogar beide Reaktionswege gleichzeitig ab. Dennoch spricht die Tatsache, daß der unpromotierte Katalysator überhaupt eine katalytische Aktivität besitzt, eher für eine Aktivierung sowie Desorption an den Wolframaten, wie es von Iglesia *et al.*^{11,116} sowie Barton *et al.*^{13,117} postuliert wird, da dies zeigt, daß eine Aktivierung auch ohne metallische Funktionen direkt an den Wolframaten möglich ist. Eine zentrale Rolle bei diesem Bild spielt die Reduktion der Wolframate durch den an den Platinpartikeln homolytisch gespaltenen Wasserstoff. Die genannten Autoren^{11,13,116,117} haben aber die Reduktion der Wolframate nur postuliert bzw. indirekt durch die Titration mit Probenmolekülen nachgewiesen. In dieser Arbeit konnten die entstandenen W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen direkt spektroskopisch nachgewiesen werden (Abschnitt 4.2 und Abschnitt 5.2). Während die genannten Autoren^{11,13,116,117} keine Angaben über die Bildung der Carbeniumionen machen, konnte durch die in Abschnitt 4.3.4 gemachten Experimente gezeigt werden, daß der un-

promotierte Katalysator auch ohne metallische Funktion prinzipiell in der Lage ist, Alkane zu dehydrieren bzw. Alkene zu hydrieren. Die Aktivierung der Alkane verläuft somit, möglicherweise genau umgekehrt wie die Desorption, über die Dehydrierung zu Alken-Zwischenstufen. Auch wenn eine Aktivierung / Desorption an den Platinpartikeln nicht ausgeschlossen werden kann, so sprechen diese Argumente dafür, daß Reaktionsweg B über die Aktivierung / Desorption der Alkane an den Wolframaten abläuft.

Die Produktverteilung bei der Isomerisierung am mit Platin promotierten Katalysator unter Zugabe von Wasserstoff ist völlig anders als bei allen bisher in dieser Arbeit beschriebenen Katalyse-Experimenten. Es entstehen ausschließlich gesättigte Nebenprodukte, und hierbei hauptsächlich Propan und Ethan jeweils im Verhältnis 1:1 sowie Methan und *n*-Butan / Isobutan ebenfalls etwa im Verhältnis 1:1. Die Produkte deuten auf eine Hydrogenolyse von Pentan hin, wie sie an zahlreichen Pt/MO_x-Systemen (M = Al^{196,197,198,199}, Si^{200,201}, Mg²⁰², Ti²⁰³, Ce/Ti²⁰⁴) berichtet wurde. Es wird daher vorgeschlagen, daß Ethan und Propan bzw. Methan und *n*-Butan / Isobutan direkt durch Hydrogenolyse auf den Platinpartikeln ohne den Einfluß des Wolframats entstehen. Dies wurde bereits von Yori *et al.*¹² vorgeschlagen und von den gleichen Autoren wird berichtet, daß das Pt/ZrO₂-System im Gegensatz zum Pt/WO₃/ZrO₂ eine hohe Selektivität gegenüber Hydrogenolyse-Produkten zeigt. Für die direkte Hydrogenolyse als Nebenreaktion auf den Platinpartikeln spricht auch die unterschiedliche zeitliche Entwicklung dieser Produkte im Gegensatz zum Hauptprodukt Isopentan (siehe Abb. 56) sowie die hohe Selektivität für *n*-Butan im Vergleich zu Isobutan. Im Gegensatz zu dem Reaktionsweg A der bei allen bisher diskutierten Katalyse-Experimenten für das Auftreten der Nebenprodukte verantwortlich ist, ist dieser Reaktionsweg selektiver gegenüber *n*-Butan als gegenüber Isobutan. Dieser Reaktionsweg läuft als Nebenreaktion unabhängig von der eigentlichen Isomerisierung (Reaktionsweg B) ab und wird im

folgenden als Reaktionsweg D bezeichnet. An Pt/MO_x-Systemen wurde parallel zur Hydrogenolyse immer auch Isomerisierung beobachtet, deren Anteil in Abhängigkeit der Proben und der Reaktionsbedingungen variiert^{196,197,198,199,202,203,204}. Es wird daher angenommen, daß der postulierte Reaktionsweg D neben den typischen Hydrogenolyse-Produkten möglicherweise auch Isopentan produziert. Da Reaktionsweg D nur in Kombination mit dem für Isopentan hochselektiven Reaktionsweg B auftritt, kann dies nicht geklärt werden.

Tab. 6 zeigt eine Übersicht der an den WZ- und PtWZ-Proben postulierten Reaktionswege. Während an WZ nur die Reaktionswege A und B auftreten, können an PtWZ zusätzlich die Reaktionswege C und D auftreten. Es wird vorgeschlagen, daß sich bei jedem Katalyse-Experiment an den WZ- oder PtWZ-Proben die Produktverteilung durch eine Kombination dieser Reaktionswege ergibt. Die Bedeutung eines jeden Reaktionsweges ist hierbei von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Wasserstoffzugabe usw.) abhängig. Während an WZ ohne Zugabe von Wasserstoff nur Reaktionsweg A abläuft, tritt bei Zugabe von Wasserstoff zusätzlich Reaktionsweg B auf. PtWZ zeigt ohne Zugabe von Wasserstoff die Reaktionswege A und C. Zugabe von Wasserstoff bewirkt, daß beide Reaktionswege von den Reaktionswegen B und D abgelöst werden.

Die Vorreduzierung des Katalysators bei 673 K im Wasserstoffstrom führt dazu, daß die PtO_x-Partikel zu Beginn der Reaktion weitgehend zu metallischem Platin reduziert sind. Würde die Funktion des Wasserstoffes nur darin bestehen, durch Reduktion metallisches Platin zu produzieren, so wäre eine konstante Aktivität und Selektivität vergleichbarer Höhe wie unter gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoff zu erwarten gewesen.

Tab. 6: An WZ sowie PtWZ postulierte Reaktionswege.

| Reaktion sweg | Reaktionstyp | Produkte |
|------------------|--|--|
| A | Komplizierte Reaktion die mit höhermolekularen organischen Ablagerungen in Verbindung steht. | Isopentan, Isobutan, Propan und <i>n</i> -Butan im Verhältnis (1 : 0,9 : 0,6 : 0,2) ^a sowie ungesättigte Crack-Produkte |
| B | monomolekulare Isomerisierung | Hauptsächlich Isopentan |
| C | Dehydrierung, Isomerisierung sowie Crack-Reaktionen an Pt-Partikeln | Pentene, gesättigte sowie ungesättigte Crack-Produkte sowie Isopentan |
| D | Hydrogenolyse bzw. möglicherweise Isomerisierung an Pt-Partikeln | Methan und Butan sowie Ethan und Butane jeweils im Verhältnis 1:1, möglicherweise auch Isopentan ^b . |

^a Bei einer Reaktionstemperatur von 523 K

^b Reaktionsweg D tritt bei PtWZ nur zusammen mit Reaktionsweg B auf. Isopentanbildung durch diesen Reaktionsweg erscheint wahrscheinlich kann aber experimentell nicht erfaßt werden.

Beobachtet wird hingegen ein exponentieller Abfall der Aktivität und ein kontinuierlicher Abfall der Selektivität mit zunehmender Laufzeit. Durch die Wasserstoffreduktion bei 673 K wird Wasserstoff sowohl auf den Platinpartikeln in atomarer Form, als auch in den Wolframaten in Form von W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen gespeichert. Der zunehmende Verbrauch des gespeicherten Wasserstoffs durch Desorption führt zur Akkumulation reaktiver Zwischenstufen (Alkene) auf den Wolframaten, was zu einer zunehmenden Ablösung des selektiven Reaktionsweges B sowie des Reaktionsweges D durch die unselektiveren Reaktionsmechanismen A und C kommt. Bei der ersten Injektion nach 7 min Reaktionszeit ist die Aktivität auch nur noch ein Drittel so groß wie bei der

Katalyse unter Zugabe von Wasserstoff. Offensichtlich ist der im System gespeicherte Wasserstoff zu diesem Zeitpunkt schon zum größten Teil aufgebraucht.

Als Hauptnebenprodukte entstehen mit konstanter Rate Pentene, die direkt durch Dehydrierung an den metallischen Platinpartikeln entstehen (Reaktionsweg C). Da bei niedrigen Laufzeiten bereits Reaktionsweg A, B, C und D konkurrieren, ist die Verteilung der Nebenprodukte ein komplexes Gemisch aller möglichen Produkte und im einzelnen nicht mehr nachvollziehbar. Mit zunehmender Laufzeit gleichen die Nebenprodukte immer mehr einer Kombination der Produkte des Reaktionsweges A (Isobutan > Propan > Butan) sowie des Reaktionsweges C (Pentene > diverse gesättigte und ungesättigte Crack-Produkte).

5.3.4. Zusammenfassung

PtWZ zeigt bei der Isomerisierung von *n*-Pentan ohne Wasserstoff eine leicht erhöhte Aktivität. Aktivitätsverlauf sowie Produktverteilung sind ähnlich der am unpromotierten Katalysator beobachteten, es treten jedoch verstärkt Alkene auf. Dies wurde auf eine Nebenreaktion an den durch das Alkan partiell reduzierten PtO_x-Partikeln zurückgeführt (Reaktionsweg C).

Die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom bei der Isomerisierung von *n*-Pentan führt zu einer ca. 60 mal höheren Aktivität im Vergleich zur maximalen Aktivität von WZ sowie zu Selektivitäten für Isopentan von ca. 95%. Erhöhte Aktivität und Selektivität werden auf das hauptsächliche Vorliegen des selektiv und schnell ablaufenden monomolekularen Reaktionsweges (Reaktionsweg B) zurückgeführt. Die hohe Selektivität ergibt sich aus der beschleunigten Desorption der Alken-Zwischenstufen, die wegen ihrer geringen Konzentration / Lebensdauer nur noch schnelle Isomerisierungen eingehen können, während Nebenreaktionen wie β-Spaltungen, weitere Dehydrierungen

sowie Polymerisierungen unwahrscheinlich werden. Die hohe Aktivität dieses Reaktionsweges erklärt sich dadurch, daß die Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, und die Beschleunigung dieses Schrittes damit insgesamt zur Beschleunigung der Reaktion führt. Es gibt Argumente, daß auch am mit Platin promotierten Katalysator die postulierten Alken-Zwischenstufen des Reaktionsweges B an den Wolframaten durch Dehydrierung / Hydrierung, aktiviert / desorbiert werden. Dehydrierung / Hydrierung an den Platin-Partikeln kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Die Verteilung der Nebenprodukte ist völlig anders als bei allen anderen Katalyse-Experimenten (Methan, *n*-Butan und Ethan, Propan entstehen jeweils im Verhältnis 1:1). Die Nebenprodukte entstehen wahrscheinlich durch Hydrogenolyse des *n*-Pentans an den Platinpartikeln (Reaktionsweg D).

Vorreduktion führt zur maximalen Aktivität und Selektivität zu Anfang der Reaktion. Mit zunehmender Laufzeit fällt sowohl die Aktivität als auch die Selektivität durch den zunehmenden Verlust des im System gespeicherten Wasserstoffes ab. Das Experiment bestätigt, daß die Rolle des zugegebenen Wasserstoffs nicht nur in der Reduktion der PtO_x-Partikel zu metallischem Platin besteht, sondern daß Wasserstoff eine aktive Rolle bei der Isomerisierung spielt. Bei niedrigen Laufzeiten kommt es zum gleichzeitigen Ablaufen aller vier diskutierten Reaktionswege (A,B,C und D) und damit zu einer sehr komplizierten Produktverteilung. Durch den Verlust des im System gespeicherten Wasserstoffes werden die Reaktionswege B und D, die an PtWZ in Anwesenheit von Wasserstoff ablaufen, durch die Reaktionswege A und C abgelöst, die an PtWZ in Abwesenheit von Wasserstoff ablaufen.

6. Die mit Eisen promotierten Fe/WO₃/ZrO₂- und Pt/Fe/WO₃/ZrO₂-Katalysatoren (FeWZ, PtFeWZ)

6.1. Einleitung

Hsu *et al.*⁸ berichteten zum erstenmal, daß durch die Promotierung mit Eisen- und Manganoxid eine Aktivitätssteigerung bei der *n*-Butan-Isomerisierung am sulfatierten Zirkondioxid um 2-3 Größenordnungen erreicht wird. Über die Wirkungsweise der Eisenfunktion bei der Isomerisierung ist seither viel publiziert worden. Eine Erhöhung der Azidität der Probe durch die Eisen Promotierung hat sich nicht bestätigt²⁰⁵. Möglicherweise ist der Effekt der Eisen Promotierung auf die Redox-Eigenschaften der Eisen-Spezies zurückzuführen^{205,206}. Vorgeschlagen wurde, daß Eisenoxid Dehydrierungsfunktionen zur Verfügung stellt, wobei die Bildung von Alkenen als reaktive Zwischenstufen vorgeschlagen wird^{24,205,207}. Unklar ist bisweilen auch wie das Eisen vorliegt. Diskutiert wird der Einbau in den Zirkondioxid-Träger, wobei der Einfluß auf die Katalyse auf oberflächennahe Fe³⁺-Zentren zurückgeführt wird. Möglich wäre aber auch das Vorliegen kleiner Eisenoxid-Partikel auf der Oberfläche. Während Benaissa *et al.*²⁰⁸ mittels hochauflösender Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HRTEM) keinen Hinweis für Eisenoxid-Cluster fanden und eine atomare Dispersion vorschlugen, fanden Scheithauer *et al.*²⁰⁹ in einer kombinierten UV-vis-, ESR-, Raman- und XPS-spektroskopischen Studie Hinweise für Eisenoxid-Cluster in der Größenordnung zwischen 1 und 2 nm. Vermutlich kommt in Abhängigkeit von der

Beladung beides vor, aber es ist bisweilen unklar, welche Spezies für die erhöhte katalytische Aktivität verantwortlich ist.

Die Promotierung von WO_3/ZrO_2 mit Elementen der VIII. Nebengruppe wurde patentiert^{210,211}, es gibt aber bisher nur 2 Veröffentlichungen in der wissenschaftlichen Literatur, die die Promotierung von WO_3/ZrO_2 mit Eisen beschreiben. Vartuli et al.²¹² führen die geringe Aktivitätsteigerung durch die Promotierung mit Eisen bei der Isomerisierung von *n*-Pentan unter Anwesenheit von Wasserstoff auf eine Aziditätssteigerung zurück. Scheithauer *et al.*²¹³ konnten hingegen bei der Isomerisierung von *n*-Pentan am mit Eisen promotierten WO_3/ZrO_2 Katalysator keinerlei positiven Effekte auf die Katalyse beobachten.

Bisher noch nie beschrieben wurde die Isomerisierung am mit Eisen sowie mit Platin promotierten Katalysator. Desweiteren ist bisher noch nichts über den Einfluß des zur Synthese eingesetzten Eisensalzes bekannt. Es wurden daher zwei Proben hergestellt, die durch Imprägnierung der Zirkonhydroxid-Vorstufe mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bzw. FeSO_4 , anschließender Imprägnierung mit Metawolframat und Kalzinierung hergestellt wurden (FeWZ(N), FeWZ(S)). Um die zusätzlich mit Platin promotierten Katalysatoren zu erhalten, wurden die kalzinierten FeWZ(N) und FeWZ(S) Proben zusätzlich mit Platin imprägniert (PtFeWZ(N), PtFeWZ(S)). Im ersten Abschnitt wird zunächst auf die Wechselwirkung der Proben mit Wasserstoff eingegangen. Desweiteren soll das katalytische Verhalten der Proben diskutiert werden.

6.2. Die Wechselwirkung der FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren mit Wasserstoff

6.2.1. ESR-Spektroskopie an den reduzierten FeWZ-Katalysatoren

Um das Reduktionsverhalten der FeWZ-Proben mit ESR-Spektroskopie zu untersuchen, wurden die Proben zuerst bei 673 K im Sauerstoffstrom oxidiert und anschließend bei 473 und 673 K im Wasserstoffstrom reduziert. Die oxidierten Proben wurden in einer Argon-Atmosphäre, die reduzierten Proben in einer Wasserstoffatmosphäre bei 77 K und 298 K vermessen. Die ESR-Spektren der oxidierten sowie der bei 473 und 673 K reduzierten FeWZ(N) Probe sind in Abb. 60 gezeigt. Im oxidierten Zustand (Abb. 60(a)) zeigen sich die typischen von Eisen(III) verursachten Signale bei $g = 2$ (breit) und $g = 4,25$ mit einer Schulter bei $g \approx 6$. Da bei Eisen(III)-Ionen in erster Ordnung keinerlei Spin-Bahn-Kopplung auftritt¹¹³, sollten die g -Werte der Eisen(III)-Signale nahe an dem des freien Elektrons liegen ($g = 2$). Dennoch werden für Eisen(III) neben einem Signal bei $g = 2$ mindestens zwei weitere Signale mit höheren g -Werten bei $g = 4,25$ (isotrop) und $g = 6$ (axial mit $g = 2$) beobachtet^{113,114,115}. Loveridge *et al.*¹¹³ ordneten das Auftreten der verschiedenen Signalgruppen dem Einfluß der Symmetrie der Umgebung zu. Im Falle von oktaedrisch koordiniertem Eisen(III) führt die Erniedrigung der O_h -Symmetrie (durch Verzerrung oder Substitution der Liganden) auf C_{4v} oder D_{4h} zum Auftreten des axialen Signals bei $g = 6$ und $g = 2$ ¹¹³. Weitere Symmetrierniedrigung auf C_{2v} führt zu dem isotropen Signal bei $g = 4,25$ ¹¹³. Die in den Spektren in Abb. 60(a)-(b) sichtbare Schulter bei niedrigem Feld des Signals bei 4,25 ist wahrscheinlich auf das Auftreten des in der Literatur beschriebenen axialen Signals bei $g = 6,00$ (zusammen mit $g = 2,00$) zurückzuführen. Zusätzlich ist ein schwaches Signal bei $g = 1,83$

sichtbar. Der g -Wert ist identisch mit der g -Komponente der oberflächennahen W^{5+} -Zentren (siehe Abschnitt 4.2.2). Möglicherweise werden W^{6+} -Zentren bei der Synthese durch die anwesenden Ammoniumionen oder Eisen(II)-Ionen zu W^{5+} reduziert und durch den Einfluß der Eisenionen stabilisiert.

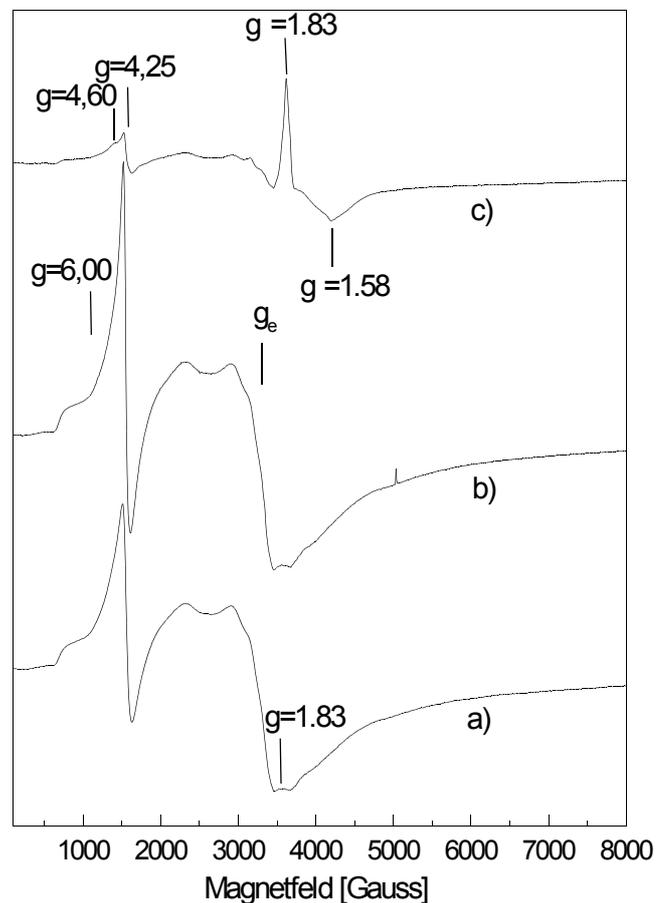


Abb. 60: ESR-Spektren des bei a) 673 K oxidierten sowie des bei b) 473 K und c) 673 K mit Wasserstoff reduzierten FeWZ(N) Katalysators. Aufgenommen bei 77 K.

Reduktion bei 473 K (Abb. 60(b)) führt zu einer Intensitätszunahme der Eisen(III)-Signale. Möglicherweise führt die Oxidation bei 673 K in trockenem Sauerstoff zu Oxidationsstufen des Eisens $> III$, die durch die Reduktion bei 473 K zu Eisen(III) umgewandelt werden. Erst bei der höchsten Reduktionstemperatur von 673 K werden die Eisen(III) Signale, bedingt durch die Reduktion zu Eisen(II) oder möglicherweise

elementarem Eisen, deutlich schwächer. Zusätzlich ist bei tiefem Feld eine zweite Eisen(III)-Spezies mit einer g-Komponente von 4,60 erkennbar (Abb. 60(c)), die im

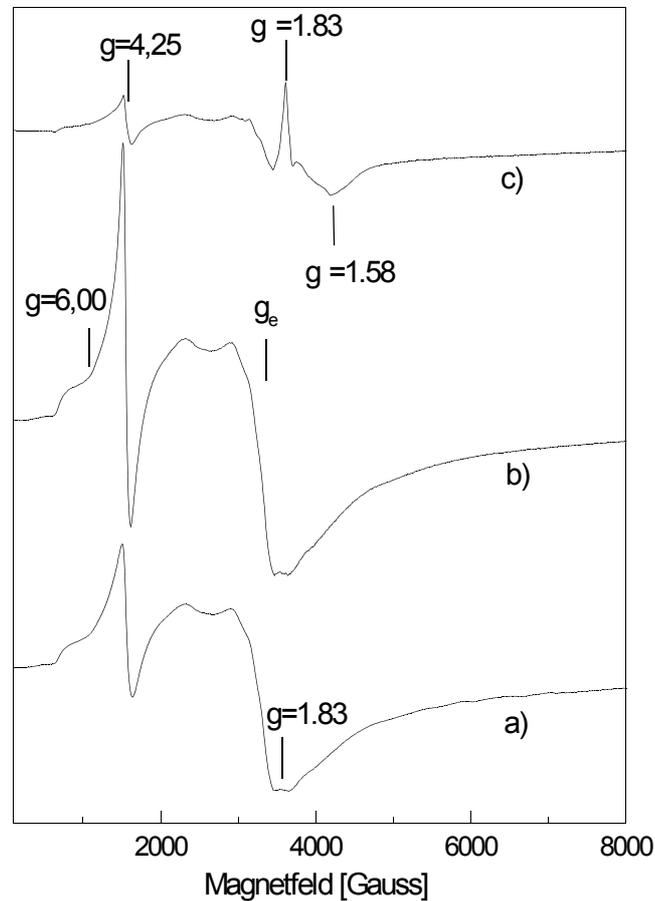


Abb. 61: ESR-Spektren des bei a) 673 K oxidierten sowie des bei b) 473 K und c) 673 K mit Wasserstoff reduzierten FeWZ(S) Katalysators. Aufgenommen bei 77 K.

oxidierten Zustand verdeckt blieb. Diese zweite Eisen(III)-Spezies ist möglicherweise schwerer zu reduzieren und kommt daher durch die Reduktion zum Vorschein. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß diese zweite Eisen(III)-Spezies tiefer liegt bzw. im Zirkondioxid-Träger eingebaut ist. Zusätzlich tritt ein komplexes W^{5+} -Signal auf (Hauptkomponenten bei $g = 1,83$, $g = 1,58$ sowie weitere bei $g = 1,81$ und $g = 1,64$ $g = 1,51$), das weitgehend identisch mit dem durch die Reduktion der unpromotierten

WZ-Probe erhaltenen ist (siehe Abschnitt 4.2.2).

Abb. 61 zeigt die entsprechenden Spektren der FeWZ(S) Probe. Das Eisen(III)-Signal der FeWZ(N)-Probe zeigt mit steigender Reduktionstemperatur ein analoges Verhalten wie das der FeWZ(S)-Probe. Bei der höchsten Reduktionstemperatur von 673 K (Abb. 61(c)) zeigt sich ein W^{5+} -Signal das mit dem bei der Reduktion des FeWZ(N) Katalysators erhaltenen identisch ist. Insgesamt zeigen sich keinerlei Unterschiede bei der Wechselwirkung mit Wasserstoff, die auf den Einfluß des zur Synthese verwendeten Eisensalzes zurückzuführen wären. Eisen scheint generell die Reduktion der Wolframate zu erschweren. Bei einer Reduktionstemperatur von 473 K ist bei der unpromotierten WZ-Probe im Gegensatz zu den mit Eisen promotierten FeWZ-Proben deutlich ein W^{5+} -Signal sichtbar. Denkbar ist hierbei sowohl ein kinetischer als auch ein thermodynamischer Effekt. Möglicherweise modifizieren die Eisenionen die Struktur der Wolframate, so daß eine Reduktion thermodynamisch erst bei höheren Temperaturen ermöglicht wird. Ebenso denkbar ist aber, daß die Eisen-Zugabe die an sich thermodynamisch mögliche Reduktion kinetisch hindert.

6.2.2. ESR-Spektroskopie an den reduzierten PtFeWZ-Katalysatoren

Um das Reduktionsverhalten der PtFeWZ-Proben mit der ESR-Spektroskopie zu untersuchen, wurden die Proben zuerst bei 673 K im Sauerstoffstrom oxidiert und anschließend bei 298 K, 473 K und 673 K im Wasserstoffstrom reduziert. Die oxidierten Proben wurden in einer Argon-Atomsphäre, die reduzierten Proben in einer Wasserstoffatmosphäre bei 77 K und 298 K vermessen. Die ESR-Spektren der oxidierten sowie der reduzierten PtFeWZ(N)-Probe sind in Abb. 62 gezeigt. Nach der Oxidation (Abb. 62(a)) zeigt sich das typische im vorigen Abschnitt erläuterte Eisen(III)-Signal sowie ein schwaches Signal bei $g = 1,84$, das an den FeWZ-Proben beobachtet

wurde und das möglicherweise von oberflächennahen W^{5+} -Zentren (siehe Abschnitt 4.2.2) stammt.

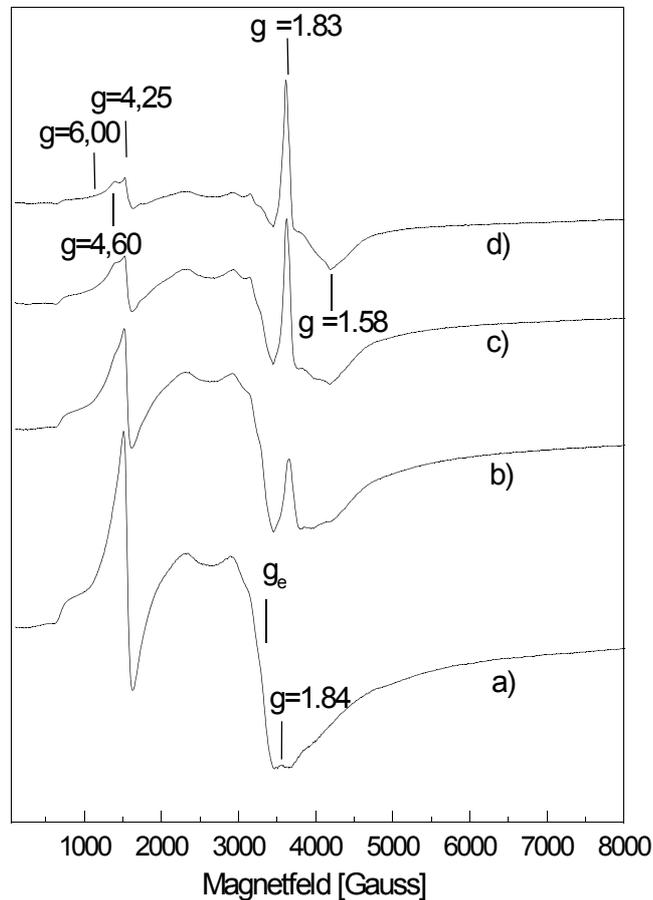


Abb. 62: ESR-Spektren des bei a) 673 K oxidierten sowie des bei b) 298 K; c) 473 K und d) 673 K mit Wasserstoff reduzierten PtFeWZ(N) Katalysators. Aufgenommen bei 77 K.

Reduktion bei Raumtemperatur führt bereits zu einer deutlichen Verkleinerung der Eisen(III)-Signale sowie zu einem zusammengesetzten W^{5+} -Signal (Hauptkomponenten bei $g = 1,83$, $g = 1,58$ sowie weitere bei $g = 1,81$ und $g = 1,64$ $g = 1,51$), das identisch mit dem W^{5+} -Signal am unpromotierten Katalysator ist (siehe Abschnitt 4.2.2). Reduktion bei höheren Temperaturen (Abb. 62(c), (d)) führt zu weiteren Verkleinerung

des Eisen(III)-Signals, wobei eine weitere Komponente bei $g = 4,60$ sichtbar wird. Dieses bereits an den FeWZ-Katalysatoren beobachtete Signal ist möglicherweise auf tiefer gelegene bzw schwerer reduzierbare Eisen(III)-Spezies zurückzuführen. Das W^{5+} -Signal ist bei einer Reduktionstemperatur von 473 K deutlich intensiver als bei der Reduktion bei Raumtemperatur. Weitere Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 673 K führt hingegen zu keiner weiteren Vergrößerung des Signals. Während bei der PtWZ-Probe bereits bei der Reduktion bei Raumtemperatur die maximale Intensität des W^{5+} -Signals erreicht wird ist bei den PtFeWZ-Proben bis zu einer Reduktionstemperatur von 473 K eine Vergrößerung des W^{5+} -Signals zu beobachten

Abb. 63 zeigt die entsprechenden Spektren der PtFeWZ(S)-Probe. Das Spektrum der PtFeWZ(S)-Probe im oxidierten Zustand (Abb. 63 (a)) entspricht weitgehend dem an der PtFeWZ(N)-Probe beobachteten. Wieder ist ein intensives Eisen(III)-Signal sowie ein sehr schwaches Signal bei $g = 1,84$ sichtbar. Es kann ein weitgehend analoges Reduktionsverhalten beobachtet werden. Bereits bei der Reduktion bei Raumtemperatur kann eine Abschwächung des Eisen(III)-Signals durch Reduktion zu niedrigeren Oxidationsstufen beobachtet werden, während gleichzeitig ein zusammengesetztes W^{5+} -Signal sichtbar wird. Mit zunehmender Reduktionstemperatur verkleinert sich das Eisen(III)-Signal kontinuierlich, während das W^{5+} -Signal nur bis zu einer Reduktionstemperatur von 473 K an Intensität gewinnt. Ähnlich wie bei den FeWZ-Proben zeigen sich keinerlei Unterschiede bei der Wechselwirkung mit Wasserstoff, die auf den Einfluß des zur Synthese verwendeten Eisensalzes zurückzuführen wären.

In Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, daß Pt die Aktivierungsenergie der Reduktion der Wolframate herabsetzt (kinetischer Effekt), wobei die Reduktion thermodynamisch bereits bei Raumtemperatur möglich ist. Für die erschwerte Reduktion durch die Eisenpromotierung sind zwei Erklärungen denkbar. Möglicherweise hat Eisen einen strukturellen Einfluß auf die Wolframate und macht im Gegensatz zu den Proben ohne

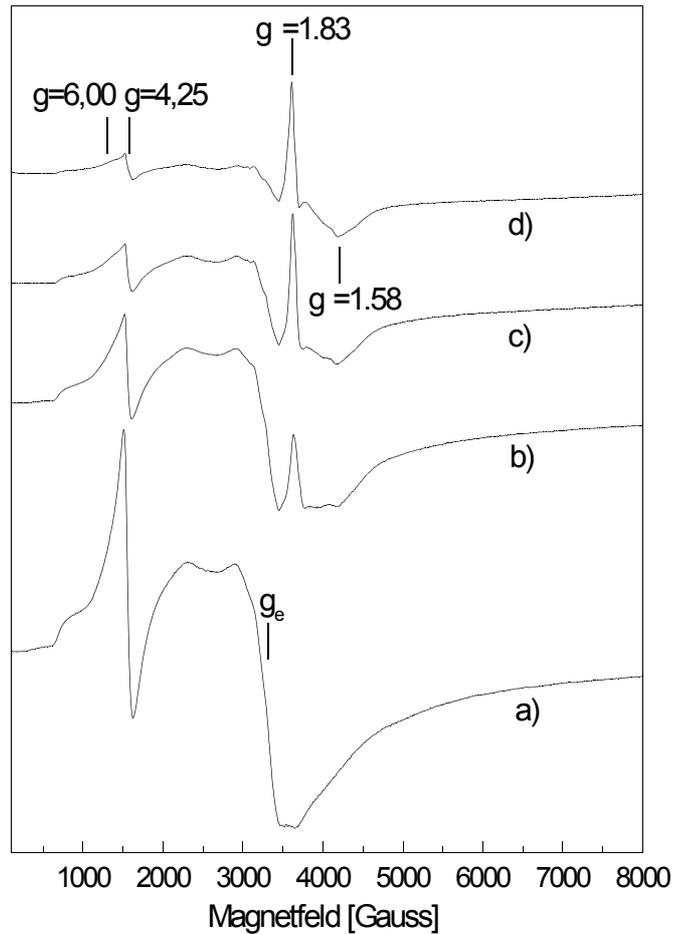


Abb. 63: ESR-Spektren des bei a) 673 K oxidierten sowie des bei b) 298 K; c) 473 K und d) 673 K mit Wasserstoff reduzierten PtFeWZ(S) Katalysators. Aufgenommen bei 77 K.

Eisenpromotierung eine Reduktion erst bei höheren Temperaturen thermodynamisch machbar (thermodynamischer Effekt). Andererseits ist es aber auch möglich, daß Eisen einen zur Platinpromotierung entgegengesetzten kinetischen Effekt hat, d.h. die Reduktion kinetisch gehemmt wird. Ein eventueller kinetischer Effekt schließt einen thermodynamischen Effekt aber nicht aus und umgekehrt.

6.2.3. Zusammenfassung

Eisenpromotierung erschwert allgemein die Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff. Die Wolframate der FeWZ-Katalysatoren zeigen im Vergleich zu den Wolframatens des unpromotierten Katalysators eine verringerte Tendenz, unter Ausbildung von W^{5+} -Zentren zu reduzieren. Für eine vergleichbare Reduktion werden höhere Temperaturen benötigt. Bei einsetzender Reduktion der Wolframate werden die Eisen(III)-Zentren zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert. Es konnten keine Unterschiede im Reduktionsverhalten zwischen der FeWZ(N) und der FeWZ(S)-Probe festgestellt werden.

Ähnliches gilt für die PtFeWZ-Katalysatoren. Im Vergleich zu dem nur mit Platin promotierten Katalysator PtWZ zeigen die Wolframate beider PtFeWZ-Katalysatoren eine verringerte Tendenz, durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff unter Ausbildung von W^{5+} -Zentren zu reduzieren. Im Gegensatz zu PtWZ, wo bereits bei Raumtemperatur die maximale Intensität des W^{5+} -Signals zu beobachten ist, vergrößert sich das Signal mit steigender Reduktionstemperatur.

Die Effekte könnten durch einen thermodynamischen Effekt erklärt werden, wobei die Eisenpromotierung Einfluß auf die Struktur der Wolframate hat und somit die Reduktion bei niedrigen Temperaturen ungünstiger wird. Möglich ist aber auch ein kinetischer Effekt, wonach die Eisenpromotierung eine der Platinpromotierung entgegengesetzten Effekt hat und die Reduktion der Wolframate kinetisch hemmt. Beide Effekte schließen sich nicht gegenseitig aus.

6.3. Katalyse an den FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren

6.3.1. *n*-Pentanisomerisierung am FeWZ(N)-Katalysator

Bei der Isomerisierung von *n*-Pentan durch den FeWZ(N) kann nur eine sehr geringe Aktivität beobachtet werden. Die erhaltenen Raten bewegen sich durchgehend unterhalb 10^{-10} [mol/s m²] und damit am Detektionslimit (nicht abgebildet). Auch die Selektivität für Isopentan ist generell niedrig und bewegt sich unterhalb 20% (Nicht abgebildet). Als wichtigste Nebenprodukte werden Ethan, Ethen und Propen detektiert.

Die Zugabe von Wasserstoff hat nur geringen Einfluß auf die Aktivität. Nach einer Induktionsperiode von 30 min wird eine konstante Rate von $1,3 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²] erreicht. Die Selektivität ist den ganzen Beobachtungszeitraum über negativ. (Im Eduktstrom ist etwa 0,02 Vol% Isopentan enthalten. Eine Reaktion des Isopentans führt rechnerisch zu negativen Selektivitäten). Als Hauptnebenprodukte entstehen Isobutan und Propan, aber keinerlei Alkene.

6.3.2. *n*-Pentanisomerisierung an den PtFeWZ-Katalysatoren ohne Zugabe von Wasserstoff

Abb. 64 zeigt die Rate der *n*-Pentan Isomerisierung sowie die Selektivität gegenüber Isopentan am PtFeWZ(N)-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom. Das Aktivitätsmaximum von $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²] wird nach ca. 20 min erreicht, danach fällt die Aktivität schnell unter $2 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²]. Die Selektivität fällt nach dem Start der Reaktion kontinuierlich ab und erreicht nach 1,5 h dauerhaft Werte unter 20%. Als Nebenprodukte entstehen sowohl gesättigte Nebenprodukte Isopentan > Isobutan > Propan > Butan als auch ungesättigte Pentene > Propen = Butene (nicht abgebildet).

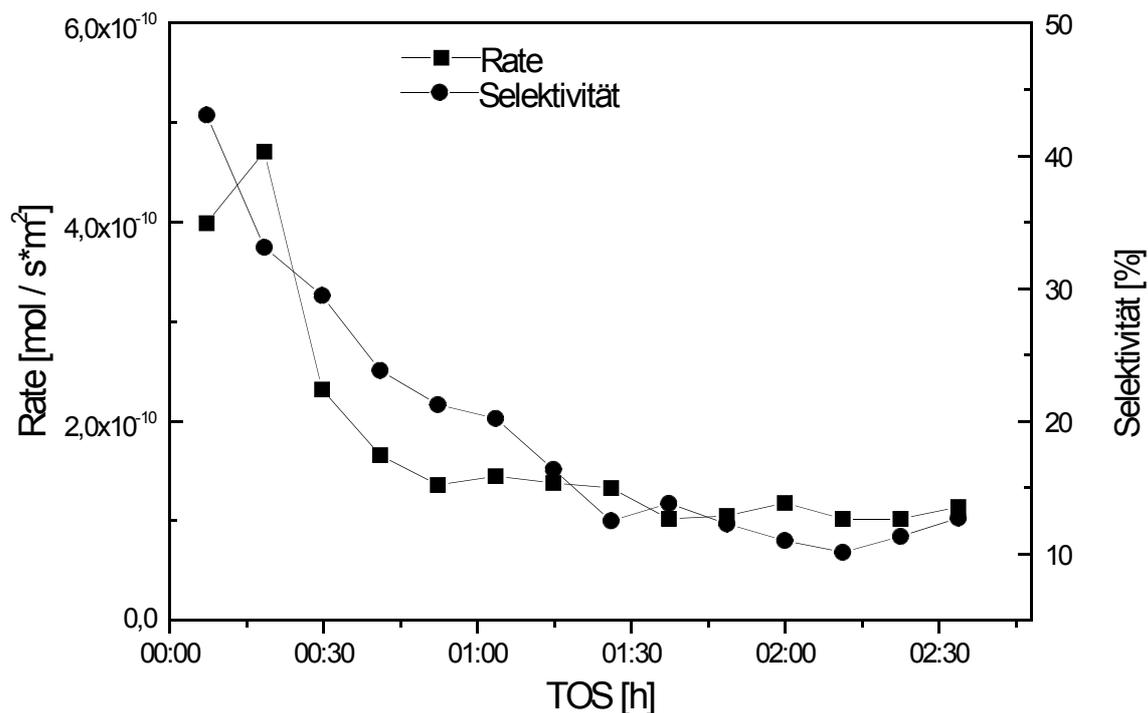


Abb. 64: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und Selektivität des PtFeWZ(N)-Katalysators als Funktion der Laufzeit ohne gleichzeitige Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom.

Bei niedrigen Laufzeiten dominieren die gesättigten Produkte, deren Bildungsraten nach ca. 30 min rasch unter Werte von $5 \cdot 10^{-11}$ [mol/s m²] fallen. Hingegen bleiben die Bildungsraten der Alkene konstant, was zu dem Abfall der Selektivität zu Isopentan führt.

Abb. 65 zeigt die entsprechende Rate der *n*-Pentan-Isomerisierung sowie die Selektivität gegenüber Isopentan am PtFeWZ(S)-Katalysator ohne Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom. Rate und Selektivität verhalten sich ähnlich wie bei dem entsprechenden Katalyse-Experiment am PtFeWZ(N)-Katalysator. Sowohl Rate als auch Selektivität sind bei niedrigen Laufzeiten maximal. Sie fallen innerhalb von ca. 1:30 h dauerhaft unter

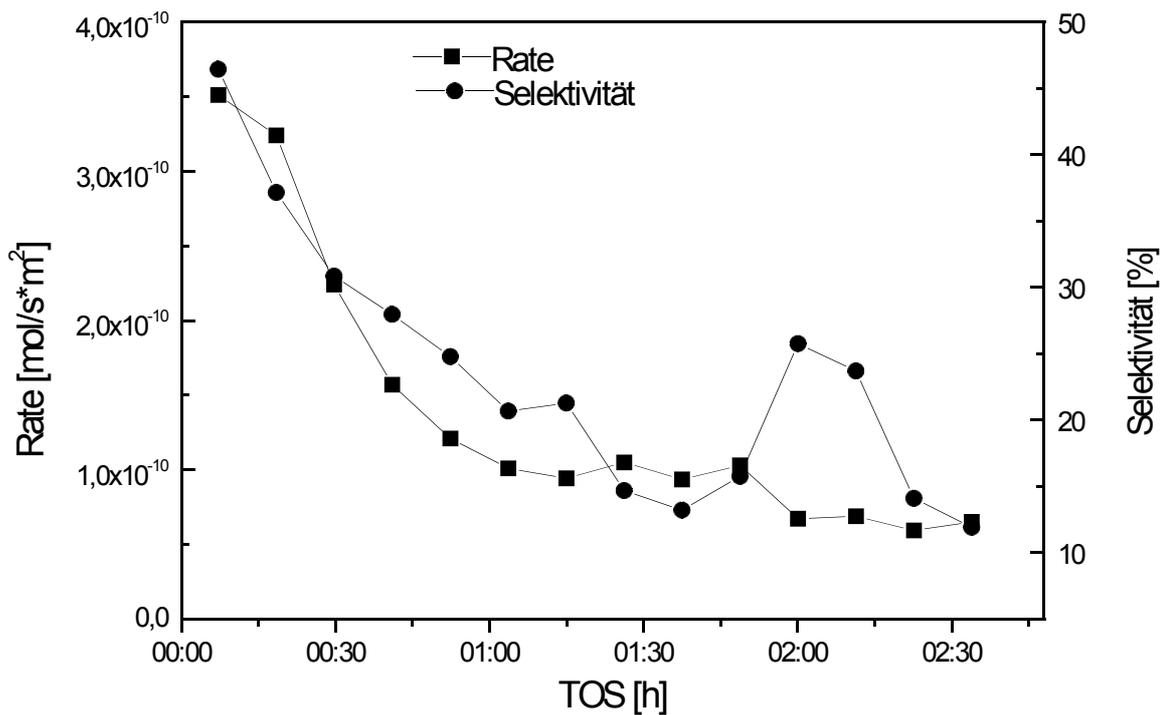


Abb. 65: Rate des *n*-Pentan-Umsatzes und Selektivität des PtFeWZ(S)-Katalysators als Funktion der Laufzeit ohne gleichzeitige Zugabe von Wasserstoff in den Eduktstrom.

Werte von $2 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²] bzw. 20%. Sowohl die Verteilung als auch die Zeitabhängigkeit der Bildungsraten der Nebenprodukte entspricht weitgehend denen, die bei dem entsprechenden Katalyseexperiment an PtFeWZ(N) beobachtet wurden. Bei niedrigen Laufzeiten dominieren die gesättigten Produkte in der Reihenfolge Isopentan > Isobutan > Propan > Butan. Deren Bildungsraten fallen aber innerhalb von 40 min stark ab ($< 5 \cdot 10^{-11}$ [mol/s m²]), während die Bildungsraten der Alkene weitgehend konstant bleiben. Dies führt zu dem beobachteten Selektivitätsabfall.

6.3.3. *n*-Pentanisomerisierung an den PtFeWZ-Katalysatoren unter Zugabe von Wasserstoff

Ähnlich wie bei der PtWZ-Probe führt die Zugabe von Wasserstoff bei der Isomerisierung von *n*-Pentan zu einer ausgeprägten Erhöhung der Aktivität sowie der Selektivität. Abb. 66 zeigt die Rate als Funktion der Laufzeit für den PtFeWZ(N)- sowie

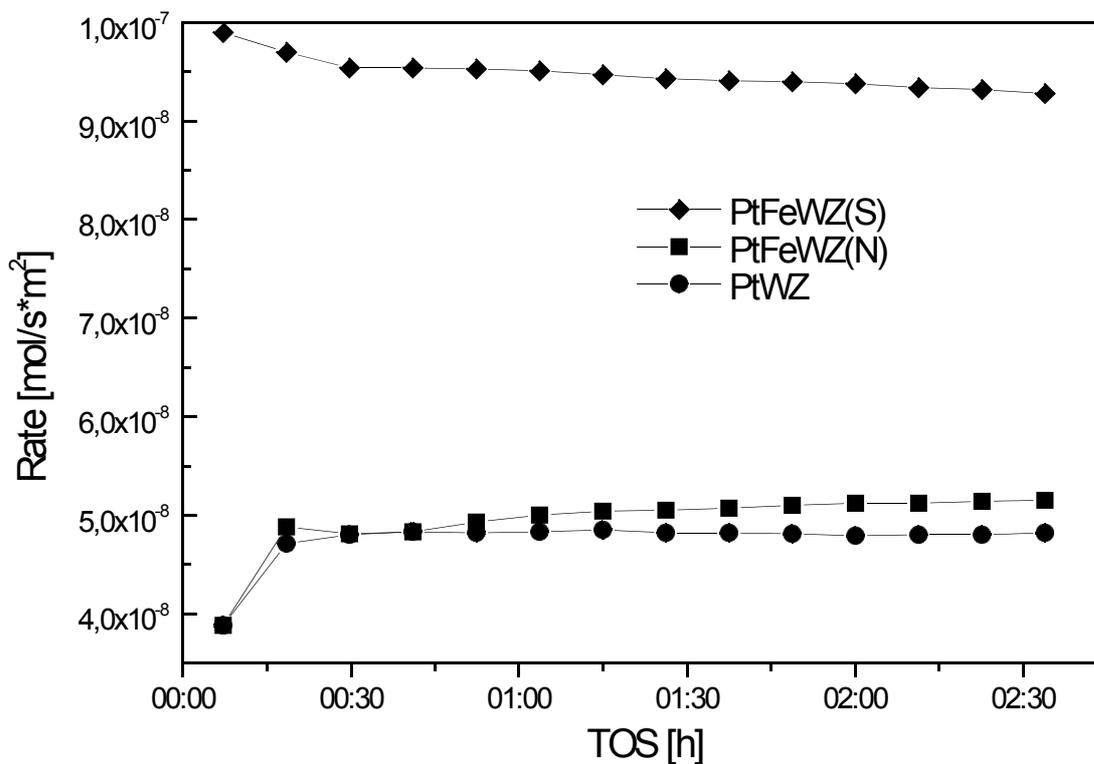


Abb. 66: *n*-Pentanisomerisierungsraten der beiden PtFeWZ-Katalysatoren im Vergleich zum PtWZ-Katalysator.

den PtFeWZ(S)-Katalysator im Vergleich zur PtWZ-Probe. Es fällt auf, daß die beobachtete Rate des PtFeWZ(N)-Katalysators fast parallel zu der des PtWZ-Katalysators verläuft. Nach einer kurzen Induktionsperiode bei niedrigen Laufzeiten zeigen beide Katalysatoren eine Rate von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ [mol/s m²]. Während die Aktivität der PtWZ-Probe konstant bleibt, ist bei der PtFeWZ(N) ein leichter Aktivitätsanstieg mit

zunehmender Laufzeit zu beobachten. Einen deutlicher Unterschied ergibt sich hingegen gegenüber dem Aktivitätsverlauf der PtFeWZ(S)-Probe. Dieser zeigt keine Induktionsperiode und weist über den gesamten Beobachtungszeitraum eine Rate von

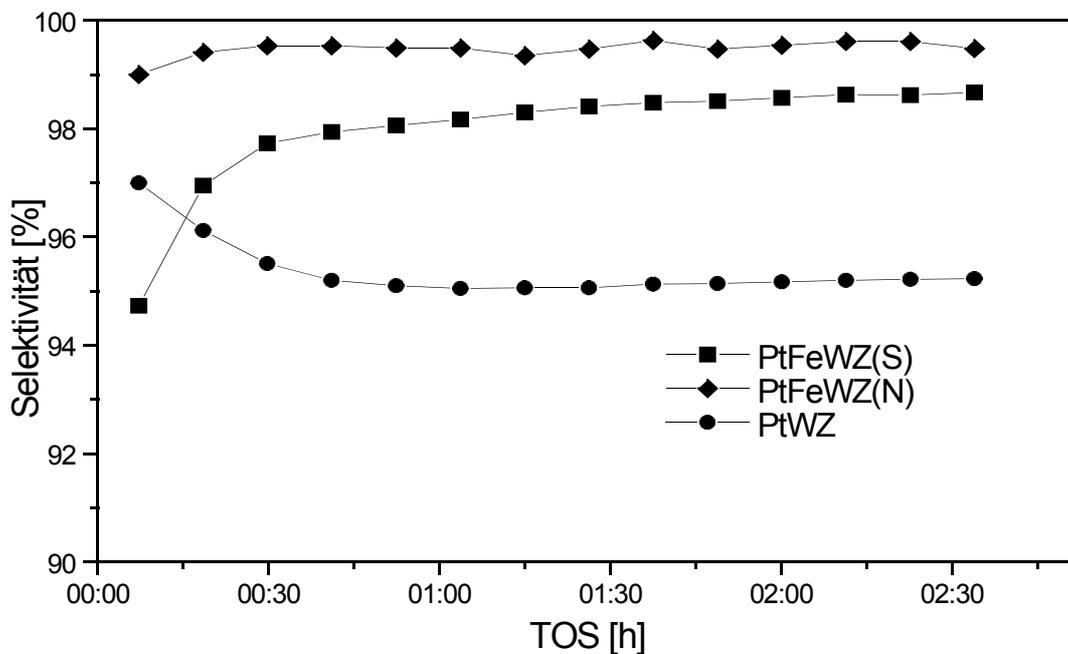


Abb. 67 Selektivitäten für Isopentan bei der *n*-Pentanisomerisierung der beiden PtFeWZ-Katalysatoren im Vergleich zum PtWZ-Katalysator.

ca. $9,5 \cdot 10^{-8}$ [mol/s m²] auf. Damit ist die Umsatzrate der PtFeWZ(S)-Probe fast doppelt so hoch wie die der anderen beiden Proben. Im Unterschied zu diesen kommt es mit zunehmender Laufzeit aber zu einer leichten Desaktivierung.

Abb. 46 zeigt die erhaltenen Selektivitäten für Isopentan als Funktion der Laufzeit der beiden PtFeWZ-Proben im Vergleich zur PtWZ-Probe. Es zeigt sich, daß die beiden PtFeWZ-Proben eine deutlich höhere Selektivität aufweisen als die PtWZ-Probe. Während sich die Selektivität der PtWZ-Probe nach anfänglichem Abfall auf bei ca. 95% einpendelt, weist die PtFeWZ(N)-Probe im gesamten Beobachtungszeitraum eine Selektivität von über 99% auf. Die Selektivität der PtFeWZ(S)-Probe ist bei niedrigen

Laufzeiten < 95%, steigt mit zunehmender Laufzeit aber kontinuierlich an und erreicht nach 2:45 min ca. 98%. Damit ist sie ebenfalls deutlich höher als die Selektivität der

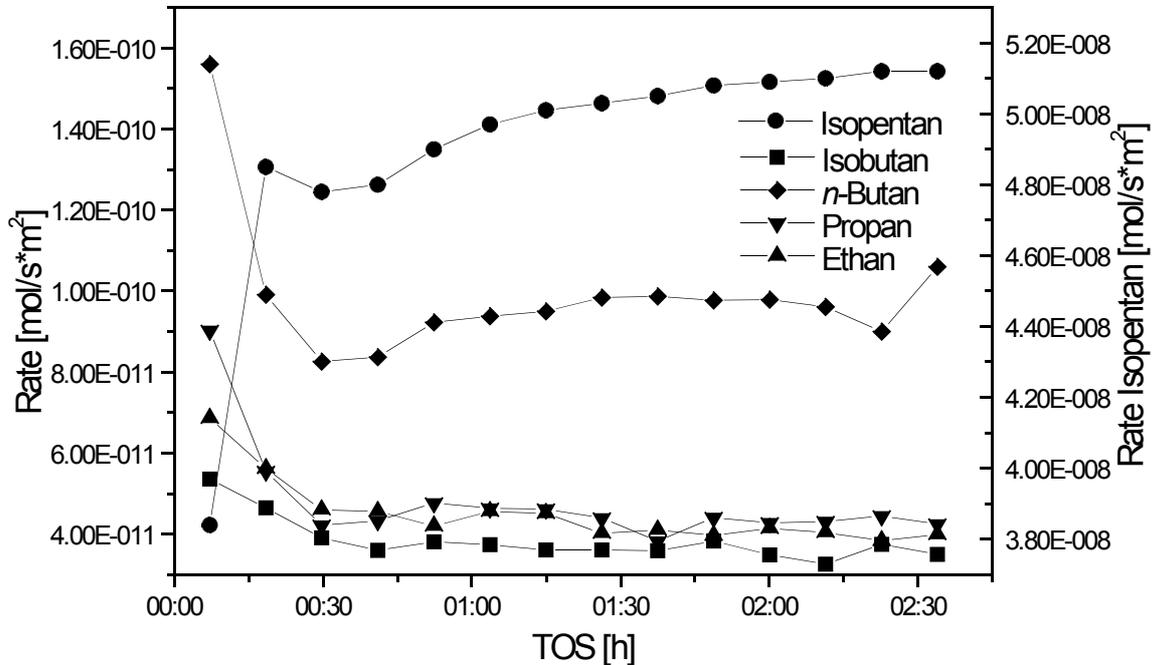


Abb. 68: Bildungsraten der Nebenprodukte in Abhängigkeit der Laufzeit bei dem Katalyse-Experiment an der PtFeWZ(N)-Probe.

PtWZ-Probe.

Als Nebenprodukte treten bei den FePtWZ-Katalysatoren wie zuvor bei dem PtWZ-Katalysator hauptsächlich Alkane und fast keine Alkene auf. Als einzige Ausnahme wird bei dem PtFeWZ(S)-Katalysator eine konstante Bildungsrate von ca. $3,5 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²] an Pentenen beobachtet (nicht abgebildet). Abb. 68 zeigt die Bildungsraten der gesättigten Produkte des PtFeWZ(N)-Katalysators als Funktion der Laufzeit. Die Bildungsraten nehmen in der Reihenfolge Butan > Propan = Ethan > Isobutan ab. Methan wurde ebenfalls detektiert; seine Bildungsrate konnte bei diesem Experiment aber nicht erfaßt werden. Folgeexperimente haben aber ergeben, daß

Methan im Verhältnis 1:1 zu den Butanen entsteht. Deutlich ist zu erkennen, daß sich

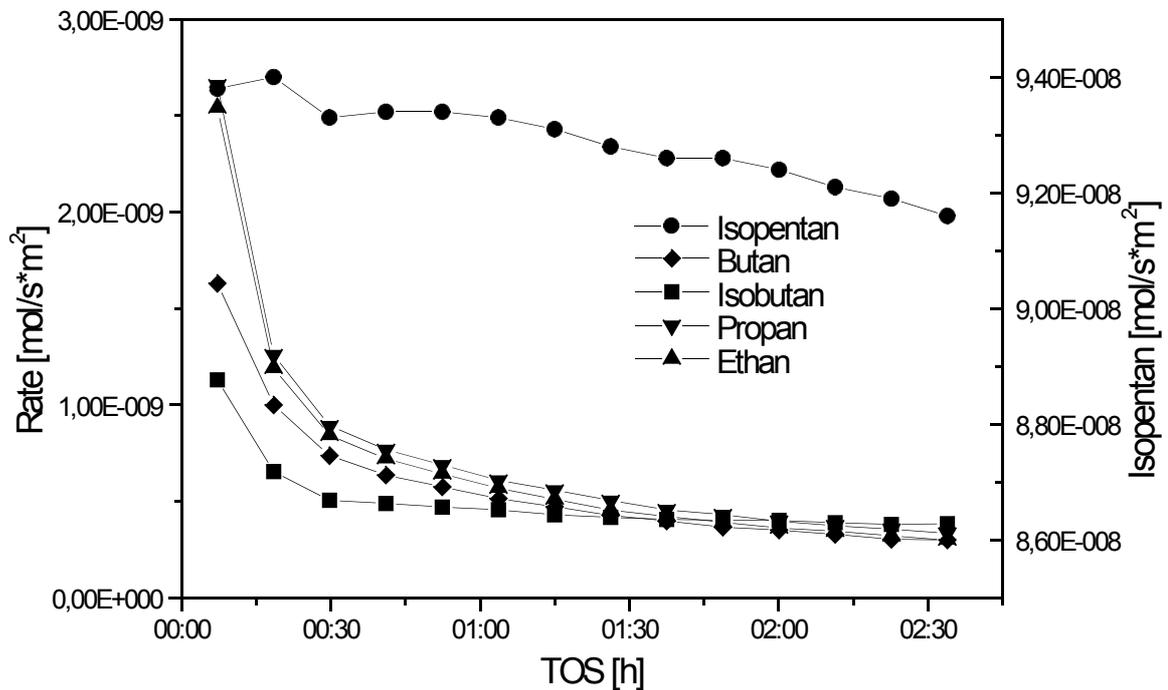


Abb. 69: Bildungsraten der gesättigten Nebenprodukte in Abhängigkeit von der Laufzeit bei dem Katalyse-Experiment an der PtFeWZ(S)-Probe.

die Bildungsraten der Nebenprodukte zeitlich anders entwickeln als die des Hauptproduktes Isopentan. Bei niedrigen Laufzeiten sind die Entstehungsraten der Nebenprodukte maximal und die des Hauptproduktes Isopentan minimal. Mit zunehmender Laufzeit fallen hingegen die Bildungsraten der Nebenprodukte stark ab, während die Bildungsrate von Isopentan innerhalb 20 min stark ansteigt und auch im weiteren Verlauf der Reaktion weiterhin leicht ansteigt.

Das zeitliche Verhalten der Bildungsraten der gesättigten Nebenprodukte bei der Katalyse am PtFeWZ(S)-Katalysator ist in Abb. 69 gezeigt. Wie beim PtFeWZ(N)-Katalysator entwickeln sich die Bildungsraten der Nebenprodukte ebenfalls zeitlich unterschiedlich, wie das bei der Bildungsrate des Hauptproduktes Isopentan der Fall ist.

Während die Bildungsrate von Isopentan mit zunehmender Laufzeit leicht abnimmt, nehmen die Bildungsraten der Nebenprodukte innerhalb der ersten 30 min stark, danach leicht ab. Die Reihenfolge der Bildungsraten ist zu Beginn der Reaktion Propan = Ethan > Butan > Isobutan. Da die Bildungsraten von Propan, Ethan sowie Butan aber stärker sinken als die von Isobutan, ist bei längeren Laufzeiten Isobutan das Hauptnebenprodukt. Methan wurde ebenfalls detektiert; seine Bildungsrate steht im Verhältnis 1:1 zu der Gesamtbildungsrate der Butane.

6.3.4. Diskussion der Katalyse-Experimente an den FeWZ- und PtFeWZ-Katalysatoren

Eisenpromotion hat nur dann einen positiven Einfluß auf die Isomerisierungsreaktion, wenn der Katalysator gleichzeitig mit Platin promotiert ist und Wasserstoff im Eduktstrom vorhanden ist. In allen anderen Fällen verringert die Eisenpromotion Aktivität und Selektivität. So ist der FeWZ(N)-Katalysator sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit von Wasserstoff im Eduktstrom quasi inaktiv. Ähnliches gilt für die mit Platin promotierten PtFeWZ-Proben, sofern kein Wasserstoff im Eduktstrom vorhanden ist. Die zusätzliche Promotierung mit Platin führt zwar zu einer Aktivitätserhöhung, die Aktivität der beiden PtFeWZ-Proben ist aber ca. 5 mal kleiner als bei dem analogen Katalyse-Experiment an der PtWZ-Probe. Der Einfluß des eingesetzten Eisensalzes scheint hierbei nur geringen Einfluß auf die Katalyse zu haben, und der Aktivitäts- und Selektivitätsverlauf der beiden PtFeWZ-Proben ist fast identisch. Die Produktverteilung ist ähnlich wie bei der Isomerisierung ohne Zugabe von Wasserstoff an der PtWZ-Probe (siehe Abschnitt 5.3.1). In Analogie zur PtWZ-Probe sind die beobachteten Produkte wahrscheinlich auf eine partielle Reduktion der PtO_x -Partikel durch das eingesetzte Alkan zurückzuführen. Somit wird der Reaktionsweg C, d.h. Dehydrierungs- und Crack-

Reaktionen auf den PtO_x-Partikeln, ermöglicht. Parallel dazu kommt es möglicherweise zur Reaktion der Alkane an den Wolframaten durch den Reaktionsweg A.

Die Zugabe von Wasserstoff führt bei den PtFeWZ-Proben zu einer drastischen Aktivitäts- sowie Selektivitätssteigerung. Die Eisenpromotierung wirkt sich hierbei positiv auf die Selektivität aus. Beide PtFeWZ-Katalysatoren zeigen eine gegenüber der PtWZ-Probe verbesserte Selektivität. Der PtFeWZ(N)-Katalysator erreicht hierbei sogar eine Selektivität von > 99%. Während bei der PtFeWZ(N)-Probe keine wesentliche Aktivitätssteigerung im Vergleich zur PtWZ-Probe zu beobachten ist, kommt es bei der PtFeWZ(S)-Probe zu einer stark ausgeprägten Erhöhung der Aktivität. Diese Aktivitätssteigerung ist wahrscheinlich auf den Einfluß des Anions des zur Synthese verwendeten Eisensalzes zurückzuführen. Während die NO₃⁻-Anionen durch den Kalzinierungsschritt weitgehend eliminiert werden, ist von der Synthese der sulfatierten Zirkondioxid-Katalysatoren bekannt, daß die SO₄²⁻-Gruppen größtenteils auf der Zirkondioxid-Oberfläche verbleiben. Möglicherweise ist die erhöhte Aktivität daher auf einen kooperativen Effekt zwischen Sulfat-Gruppen und den Wolframaten zurückzuführen, während die Eisenpromotierung nur die Selektivität der Katalysatoren verbessert.

Bei beiden PtFeWZ-Katalysatoren treten als Nebenprodukte Ethan und Propan sowie Methan und die Butane jeweils im Verhältnis 1:1 auf. Diese Produktverteilung wurde bereits bei der PtWZ-Probe beobachtet, und auf den Reaktionsweg D, d.h. Hydrogenolyse auf den Platinpartikeln, zurückgeführt. Typisch für den Reaktionsweg D ist hierbei auch, daß *n*-Butan mit höherer Selektivität als Isobutan gebildet wird (siehe Abschnitt 5.3.1). *n*-Butan / Isobutan Verhältnisse > 1 werden daher auch nur dann beobachtet, wenn die Isomerisierung an den platinieren Proben (PtWZ, PtFeWZ(N), PtFeWZ(S)) in Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wird, da nur dann Reaktionsweg D möglich wird.

Da die Nebenprodukte größtenteils durch den Reaktionsweg D, d.h. der Hydrogenolyse an den Platinpartikeln, entstehen, ist anzunehmen, daß die verbesserte Selektivität bei den PtFeWZ-Proben gegenüber der PtWZ-Probe auf die Unterdrückung des Reaktionsweges D durch die Zugabe von Eisen zurückzuführen ist. Obwohl ein Einfluß der Eisenionen auf die Wolframate nicht ausgeschlossen werden kann, wird angenommen, daß der Selektivitätsvorteil durch die Wechselwirkung des Eisenpromotors mit den Platinpartikeln entsteht.

Geträgerte bimetallische Katalysatoren der Art A/B/MO_x mit A = Pt, Pd ; B = Fe, Co, Ni, Sn und M = Si, Al stellen eine wichtige Katalysatorklasse für zahlreiche Anwendungen in der petrochemischen Industrie wie z.B. Reforming, Dehydrierungs-/Hydrierungsreaktionen dar²¹⁴. Das getragene Pt/Fe-System wurde daher ausgiebig untersucht^{200,201,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224}. Zahlreiche Autoren berichten bei diesen Systemen über die Ausbildung von Pt/Fe-Legierungen^{216,217,218,221} bzw. Pt/Fe-Verbindungen^{214,219}. Die Autoren^{216,217,218,214,219} sind sich einig, daß sich diese Legierungen bzw. Verbindungen bei dem Reduktionsschritt bilden, bei dem die nach der Kalzinierung vorliegenden Metalloxide (PtO_x, Fe_yO_x) zu den Elementen reduziert werden, die für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Dieser Reduktionsschritt wird üblicherweise mit Wasserstoff bei Temperaturen > 573 K durchgeführt. Die modifizierten katalytischen Eigenschaften der Fe/Pt-Katalysatoren gegenüber Pt-Katalysatoren werden insbesondere den elektronischen Wechselwirkungen²¹⁸ zwischen Fe und Pt sowie strukturellen Effekten zugeschrieben^{214,217,218}. Eine Reihe von Autoren^{216,217,219} führen die katalytischen Effekte zusätzlich auf eine höhere Dispersion der Metall-Cluster im Pt/Fe-System gegenüber dem Pt-System zurück. 2 Veröffentlichungen von Guzzi *et al.*^{200,201} beschäftigen sich direkt mit dem Einfluß von Eisen auf die Hydrogenolyse von Alkanen (entspricht Reaktionsweg D) am Fe/Pt/SiO₂ System. Die Hydrogenolyse-Rate verläuft bei niedrigen Eisenbeladungen durch ein Maximum und wird mit steigender

Eisenbeladung erniedrigt. Guzzi *et al.* ^{200,201} machten hierfür sowohl die Dispersion als auch elektronische Effekte, die durch die Wechselwirkung von Eisen mit Platin entstehen, verantwortlich.

Ähnlich wie bei den Pt/Fe/MO_x-Katalysatoren liegen bei den PtFeWZ-Katalysatoren sowohl Platin als auch Eisen nach der Kalzinierung in oxidischer Form vor. Wird die Reaktion unter Zugabe von Wasserstoff durchgeführt, könnte es zu der in der Literatur beschriebenen Wechselwirkung zwischen Eisen und Platin kommen. Dies könnte dazu führen, daß der (Neben-) Reaktionsweg D, d.h. die Hydrogenolyse der Alkane auf den Platinpartikeln, durch den Einfluß des Eisens effektiv unterdrückt wird. Da angenommen wird, daß die Nebenprodukte an der PtWZ-Probe hauptsächlich durch den Reaktionsweg D entstehen, würde dies die erhöhte Selektivität der PtFeWZ-Proben erklären.

ESR-Spektroskopie am reduzierten Katalysator (siehe Abschnitt 6.2.2) hat ergeben, daß durch die Eisenpromotierung die Reduktion der Wolframate im Vergleich zu PtWZ-Probe erschwert wird. An den PtFeWZ-Proben könnte der Grund hierfür die postulierte Wechselwirkung zwischen Fe und Pt sein. Es wurde vorgeschlagen, daß die Rolle des Platins darin besteht, die Reduktion der Wolframate zu katalysieren, d.h. die Aktivierungsenergie der Reduktion der Wolframate herabzusetzen. Dies geschieht durch dissoziative Adsorption des Wasserstoffs auf den Platinpartikeln und anschließendes Übertreten der Wasserstoffatome auf die Wolframate („Hydrogen Spillover“). Möglicherweise erschwert der Einfluß des Eisens auf die Platinpartikel diesen Mechanismus. Der Effekt scheint aber nicht stark genug, um unter Reaktionsbedingungen merklichen Einfluß auf die effektive Reduktion der Wolframate zu haben, so daß sich kein negativer Einfluß auf die Katalyse durch verlangsamte Desorption bzw. Aufbau höhermolekularer Ablagerungen ergibt. So zeigt die ESR-Spektroskopie an den reduzierten PtFeWZ-Katalysatoren, daß bei Temperaturen >

473 K das W^{5+} -Signal mit steigender Reduktionstemperatur nicht weiter ansteigt (siehe Abb. 62 und 63), d.h. daß analog zu der PtWZ-Probe die maximale thermodynamisch mögliche Reduzierbarkeit bei diesen Temperaturen erreicht ist (siehe Abschnitt 5.2).

6.3.5. Zusammenfassung

FeWZ(N) ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit oder ohne Zugabe von Wasserstoff nahezu inaktiv. Die beiden PtFeWZ-Proben zeigen ohne Zugabe von Wasserstoff eine deutlich niedrigere Aktivität als die PtWZ-Probe ($< 5 \cdot 10^{-10}$ [mol/s m²]), aber einen vergleichbaren Selektivitätsverlauf und eine ähnliche Produktverteilung wie bei dem analogen Experiment an der PtWZ-Probe. Es wird daher angenommen, daß neben Reaktionsweg A an den Wolframaten Reaktionsweg C, d.h. Dehydrierung und Cracking, durch partielle Reduktion von PtO_x -Partikeln ermöglicht wird. Eisen hat nur einen positiven Effekt auf die Isomerisierung von *n*-Pentan, wenn sowohl Platin vorhanden ist, als auch Wasserstoff in den Produktstrom hinzugegeben wird. Sind diese Bedingungen erfüllt, verbessert Eisenpromotierung die Selektivität der PtFeWZ-Proben im Vergleich zur PtWZ-Probe (PtFeWZ(N) > 99%, PtFeWZ(S) \approx 98%, PtWZ \approx 95%). Im Fall der Isomerisierung an PtFeWZ(S) kann zusätzlich zur verbesserten Selektivität eine deutlich erhöhte Aktivität (PtFeWZ(S) $\approx 10 \cdot 10^{-8}$ [mol/s m²] im Vergleich zu PtFeWZ(N) und PtWZ $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ [mol/s m²]) beobachtet werden. Da die Nebenprodukte, die zur Erniedrigung der Selektivität führen, wahrscheinlich durch Hydrogenolyse des *n*-Pentans auf den Platinpartikeln (Reaktionsweg D) entstehen, wird die Erhöhung der Selektivität gegenüber *n*-Pentan auf den Einfluß der Eisenpromotierung auf die Platinpartikel zurückgeführt. Möglicherweise hat die Eisenpromotierung Einfluß auf die Dispersion des Platins oder es bilden sich Fe/Pt-Legierungen bzw. -Verbindungen aus. Die erhöhte Aktivität der PtFeWZ(S)-Probe wird auf einen kooperativen Effekt zwischen den

Wolframaten und SO_4^{2-} -Spezies zurückgeführt, die nach der Synthese möglicherweise auf der Oberfläche des PtFeWZ(S)-Katalysators vorhanden sind.

7. *in situ* Ramanspektroskopie am SO₃/ZrO₂-Katalysator (SZ)

7.1. Einleitung

Das SZ-System zeigt ein ganz ähnliches katalytisches Verhalten bei der Isomerisierung von Alkanen wie WZ. Auf die Parallelen zwischen beiden Systemen wurde in dieser Arbeit insbesondere in den Kapiteln 4.3 und 4.4.1 eingegangen. Da SZ wesentlich aktiver ist, kann die Isomerisierungsreaktion jedoch bei viel niedrigeren Temperaturen nahe Raumtemperatur durchgeführt werden. Wird die Isomerisierung bei Temperaturen nahe Raumtemperatur durchgeführt, kommt es zu keiner Verfärbung der Probe im Sichtbaren. Das System eignet sich daher viel besser für *in situ* Raman-Untersuchungen als WZ. Während bei WZ durch die Verfärbung die Banden des Katalysators fast nicht mehr zu detektieren sind und nur noch die prägraphitischen Teilchen wegen ihrer hohen Ramanintensität sichtbar sind, sind am SZ-System sowohl der Zirkondioxidträger als auch die Sulfat-Spezies während der Reaktion gut zu beobachten. Weiterhin ist durch die konstante Reflektivität während der Reaktion keine Intensitätskorrektur, wie sie in Abschnitt 3.8.3.1 beschrieben wurde, mehr nötig.

Ziel dieses Kapitels ist es, nicht auf das komplizierte katalytische Verhalten und auf die strukturellen Eigenschaften des sulfatierten Zirkondioxids umfassend einzugehen, sondern anhand einer SZ-Probe die Möglichkeiten der *in situ* Ramanspektroskopie zu demonstrieren. Weiterhin soll auf Parallelen zwischen SZ und WZ hingewiesen werden, um damit Ergebnisse dieser Arbeit zu WZ zu untermauern.

7.2. *in situ* Ramanexperimente an SZ

Das in Abschnitt 3.8.3.3 an der WZ-Probe beschriebene Untergrundphänomen tritt bei der SZ-Probe äußerst intensiv auf. Wird die Probe im trockenen Sauerstoffstrom erhitzt, so kommt es ab einer Temperatur von 373 K zu einem derart stark erhöhten

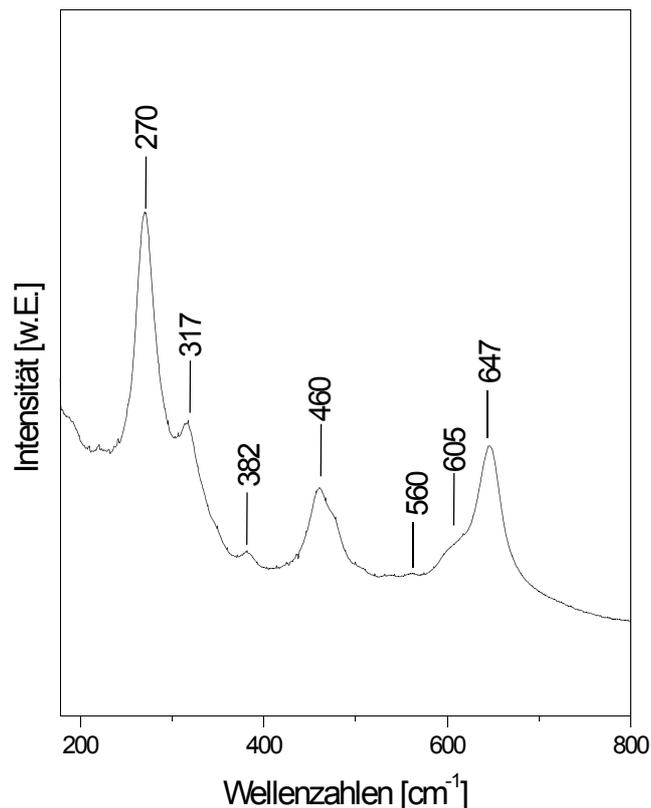


Abb. 70: Banden des Zirkondioxidträgers der SZ-Probe

Untergrund, daß keine Banden der SZ-Probe mehr identifiziert werden können und der Detektor selbst bei kürzesten Meßzeiten gesättigt ist. Wird die Probe auf über 773 K erhitzt, so verschwindet der Untergrund innerhalb von Minuten vollständig, und man erhält ein intensives Ramanspektrum. Der Effekt ist irreversibel; anschließendes Abkühlen führt nicht zur Wiederkehr des Untergrundes. Die Vorbehandlung in trockenem Sauerstoff wurde bei der SZ Probe daher immer statt bei 673 K bei 773 K durchgeführt,

da nur so ein untergrundfreies Ramanspektrum erhalten werden konnte. Längeres Messen bei Temperaturen unterhalb 373 K führt dazu, daß der Untergrund langsam wiederkehrt.

Das Ramanspektrum von SZ wurde in der Literatur bereits von mehreren Autoren beschrieben^{172,179,182,225}. Während in der Region unterhalb 700 cm⁻¹ Banden des

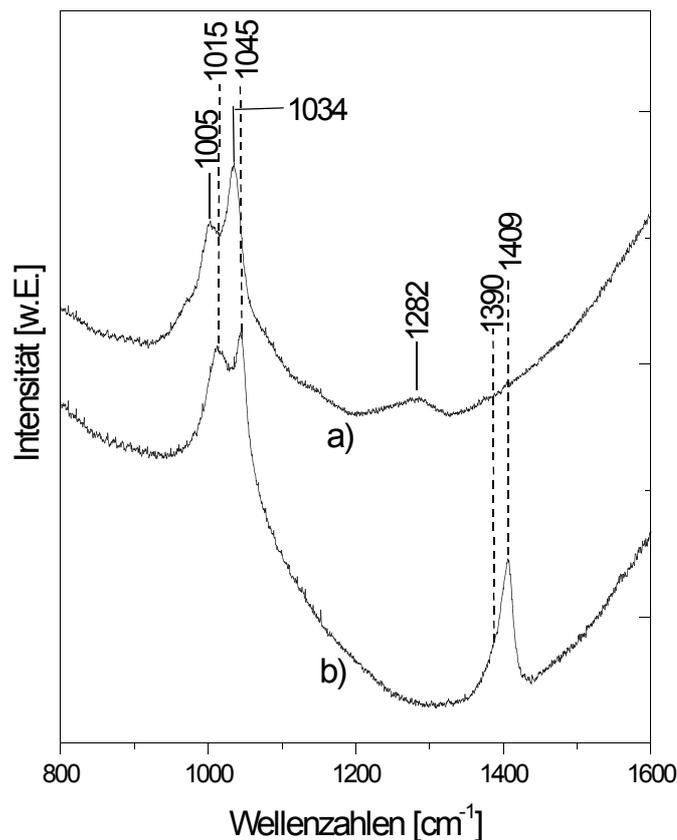


Abb. 71: Banden der Sulfat-Spezies der SZ-Probe. a) hydratisiert; b) dehydratisiert bei 473 K im Heliumstrom

Zirkondioxid-Trägers detektiert werden, sind die Banden im Bereich zwischen 900 - 1500 cm⁻¹ den Sulfat-Spezies auf der Oberfläche des Zirkondioxid-Trägers zuzuordnen^{172,179,182,225}. Abb. 70 zeigt die Banden des Zirkondioxidträgers unterhalb 700 cm⁻¹.

Es zeigt sich das typische Bandenmuster der tetragonalen Zirkondioxid-Modifikation mit starken Banden bei 270, 317, 460, 647 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 605 cm^{-1} und schwächeren Banden bei 382 und 560 cm^{-1} . Seit längerem ist bekannt, daß Sulfat-Dotierungen bei der Kristallisation des Zirkonhydroxids die Bildung der eigentlich thermodynamisch stabilen, monoklinen Phase hemmen und statt dessen die tetragonale Hochtemperatur-Phase stabilisieren^{226,227,228}. Unterschiede in der Bandenlage im Vergleich zu der durch Wolfram stabilisierten tetragonalen Zirkondioxid-Phase des WZ-Katalysators (Banden bei 286, 319, 464 und 647 cm^{-1}) sind vermutlich auf den Einfluß

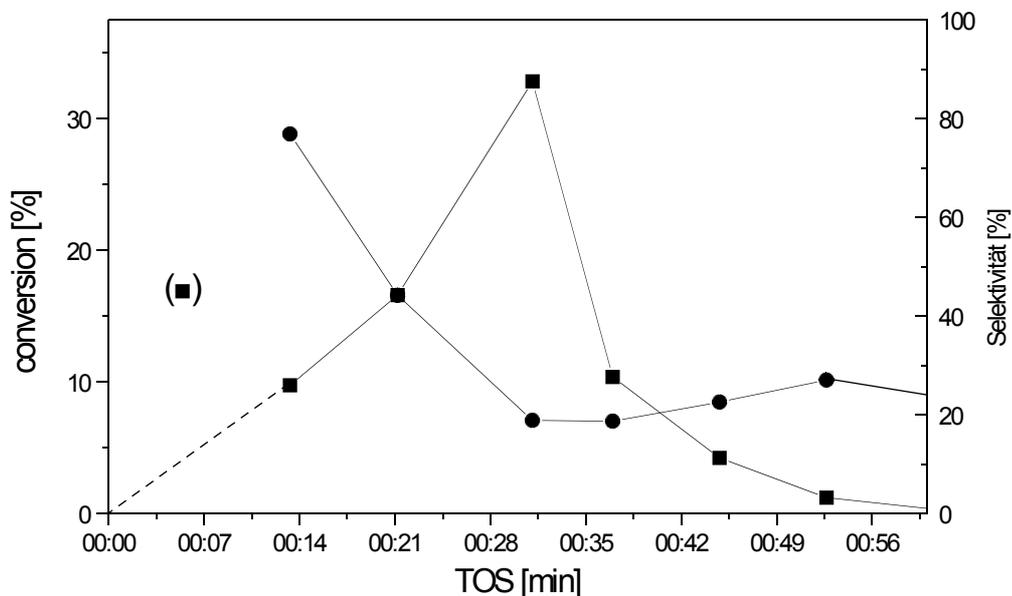


Abb. 72: Die bei dem *in situ* Ramanexperiment an der SZ-Probe erhaltene *n*-Pentankonversion bei einer Reaktionstemperatur von 323 K

der verschiedenen Dotierungen bzw. Oberflächenspezies zurückzuführen. Abb. 71 zeigt die Banden der Sulfat-Spezies sowohl im hydratisierten Zustand an Luft (Abb. 71(a)) als auch im dehydratisierten Zustand bei 473 K im Heliumstrom nach der Sauerstoffvorbehandlung (Abb. 71(b)). Im dehydratisierten Zustand sind Banden bei 1015 und

1045 cm^{-1} sowie bei 1409 mit einer Schulter bei 1390 cm^{-1} sichtbar. Während die Banden im Bereich zwischen 1000 - 1050 cm^{-1} auf Zr—O—S-Streckschwingungen zurückzuführen sind, sind die höherfrequenten Banden zwischen 1380 - 1420 cm^{-1} auf S=O-Streckschwingungen zurückzuführen. Da in beiden Regionen jeweils zwei Banden sichtbar sind, wird davon ausgegangen, daß zwei verschiedene Sulfat-Spezies vorhanden sind. Hydratisierung hat insbesondere Einfluß auf die Bandenlage der S=O-Streckschwingungen, viel weniger auf die Z—O—S-Streckschwingungen. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle zu den S=O-Bindungen sind diese als breite Bande zwischen 1210 - 1310 cm^{-1} sichtbar, während die Zr—O—S-Streckschwingungen leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden (1005, 1034 cm^{-1}).

Mit Ausnahme der niedrigeren Reaktionstemperaturen von 323 K wurden die *in situ* Ramanexperimente an SZ wie die in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen *in situ* Experimente an WZ durchgeführt. Parallel zur Ramanspektroskopie wurden die Produkte gaschromatographisch analysiert. Abb. 72 zeigt die während der *n*-Pentan-Isomerisierung am SZ-Katalysator erhaltene Konversion. (Nach 3 min Laufzeit kam es zu einer unrealistisch hohen Selektivität und Konversion. Spielbauer *et al.*³⁹ konnten zeigen, daß bei der Laufzeit 0 auch die Konversion 0 ist.) Es zeigt sich die typische Induktionsperiode mit einem Umsatzmaximum von 30% nach 30 min Laufzeit, gefolgt von einer raschen Desaktivierung innerhalb von 20 min. Bei der Isomerisierungsreaktion an SZ entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die nicht alle aufgetrennt werden konnten. Die Selektivität für Isopentan fällt innerhalb der Induktionsperiode auf 20% und bleibt in der darauf folgenden Desaktivierungsphase konstant bei etwa 20%. Als Nebenprodukte entstehen in erster Linie Crack-Produkte, die nicht näher identifiziert wurden. Daneben entstehen zahlreiche Alkylierungsprodukte mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen. Insgesamt

stimmen diese Ergebnisse mit vergleichbaren veröffentlichten Katalyseexperimenten bei der Isomerisierung von *n*-Pentan bei 298 K an SZ-Proben überein²²⁹.

Abb. 73 zeigt die *in situ* Spektren in der Sulfatregion zwischen 720 und 1640 cm^{-1} vor und während der Isomerisierungsreaktion mit *n*-Pentan bei 323 K. Während der Reaktion mit *n*-Pentan sind folgende Veränderungen in diesem Bereich sichtbar:

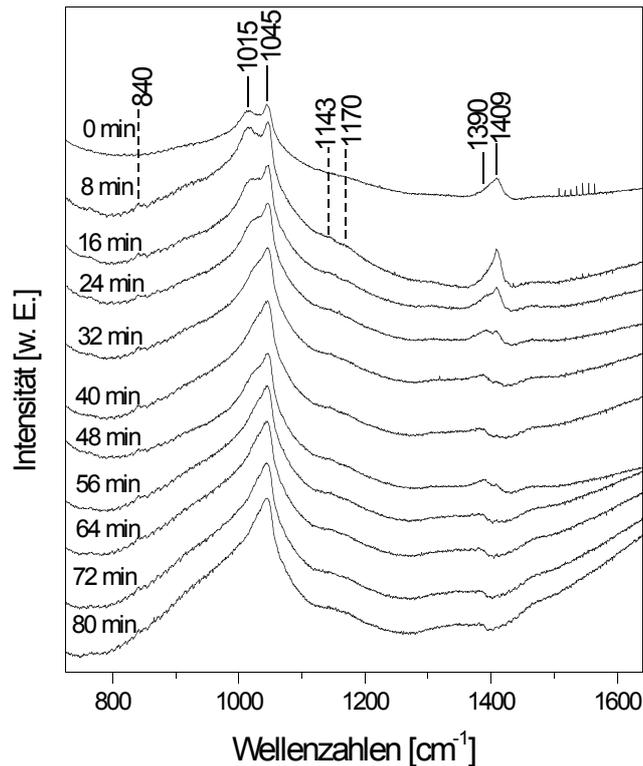


Abb. 73: Zeitabhängige *in situ* Ramanspektren der Sulfat-Spezies während der Reaktion von SZ mit *n*-Pentan.

- Sofort nach Reaktionsbeginn entstehen schwache Banden bei 840, 1143, 1170 cm^{-1} , deren Intensität mit fortschreitender TOS konstant bleiben.
- Während die Intensität der Banden bei 1045 und 1390 cm^{-1} weitgehend unverändert bleiben, verlieren die Banden bei 1015 und 1409 cm^{-1} nach einer Reaktionszeit von 8 min mit zunehmender Laufzeit an Intensität.
- Nach 30 min Laufzeit entsteht eine breite Bande zwischen 1300 und 1370 cm^{-1}

Das Verschwinden der Banden bei 1015 und 1409 cm^{-1} wird der Reduktion einer der beiden Sulfat-Spezies zugeordnet. Die Frage, ob Schwefel durch Reduktion zu H_2S oder SO_2 unter Reaktionsbedingungen verloren wird, ist in der Literatur immer noch umstritten^{6,7,8,172}. Reduktion zu niedrigeren Oxidationsstufen könnte das Verschwinden der Sulfat-Spezies erklären, da keine neuen Banden entstehen. In Übereinstimmung mit Farcasiu *et al.*⁴⁵ wird vorgeschlagen, daß die Reduktion der Sulfatgruppen durch die Oxidation der Alkane die Aktivierung zu Carbeniumionen darstellt.

Das Auftreten der sehr schwachen Banden bei 840, 1143, 1170 cm^{-1} ist nicht verstanden. Die Banden bei 1143 und 1170 cm^{-1} stammen möglicherweise von Sulfit-Spezies. Die breite Bande zwischen 1300 und 1370 cm^{-1} könnte durch die Wechselwirkung der S=O-Gruppen mit Wasser entstehen. Ähnlich wie bei der Hydratisierung des WZ-Katalysators kommt es bei dem SZ-Katalysator durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den S=O Gruppen und den Wassermolekülen zu einer Verbreiterung sowie Verschiebung der S=O-Streckschwingungsbande zu niedrigeren Wellenlängen. Das Wasser könnte durch die postulierte Reduktion des Katalysators durch das Alkan entstanden sein.

Es wurde berichtet, daß es bei der Reaktion mit Alkanen zu einer oberflächlichen Phasentransformation des tetragonalen Zirkondioxid-Trägers in die monokline Modifikation kommt²²⁵. Dies wurde als Grund für die rasche Desaktivierung des SZ-Katalysators angegeben²²⁵. Im Gegensatz zu diesem Bericht konnte bei den an SZ gemachten *in situ* Experiment keinerlei Veränderung der Banden des tetragonalen Zirkondioxid-Trägers beobachtet werden (nicht abgebildet).

Es konnten keinerlei organische Ablagerungen nachgewiesen werden. Dies sagt allerdings nichts über deren Vorhandensein aus, da Ramanspektroskopie im Vergleich zu z.B. IR-Spektroskopie gegenüber organischen Verbindungen eher unempfindlich ist. Es gibt Berichte in der Literatur, wonach ähnlich wie bei dem in dieser Arbeit an WZ

beschriebenen Reaktionsweg A bei SZ organische Ablagerungen wie polyalkenylische-Spezies für die Induktionsperiode und/oder für die zunehmende Desaktivierung des Katalysators verantwortlich sind^{173,175}. In einigen Ramanexperimenten an gebrauchten SZ-Katalysatoren wurde eine Bande bei etwa 1600 cm^{-1} beobachtet^{76,172,182,225}, vergleichbar der, die bei den *in situ* Experimenten an WZ beobachtet wurde (siehe Abschnitt 4.4.2). Einige Autoren schlagen vor, daß es sich bei dieser Bande bei 1600 cm^{-1} um derartige Ablagerungen handelt^{10,76,172}. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen in dieser Arbeit, wonach diese Bande prägraphitischen Teilchen repräsentiert, die keinerlei Bedeutung für die Isomerisierungsreaktion haben. Das hier beschriebene Ramanexperiment spricht eindrucksvoll für diese Interpretation, da auch ohne das Auftreten dieser Bande die typische Isomerisierungsreaktion abläuft und es auch zu dem typischen Aktivitätsverlauf (Induktionsperiode, Desaktivierung) kommt. Geht man davon aus, daß die Isomerisierung an SZ ähnlich wie bei WZ abläuft, ergibt sich eine Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.4.2 an WZ gemachten *in situ* Ramanexperimenten. Auch hier wurden die prägraphitischen Teilchen, die durch die Bande bei 1600 cm^{-1} repräsentiert werden, als Nebenprodukte identifiziert, denen keine direkte Bedeutung bei der Isomerisierung zukommt. Folgeexperimente haben weiterhin ergeben, daß die Bande bei 1600 cm^{-1} in ähnlicher Form auch bei der Wechselwirkung von *n*-Pentan mit reinem Zirkondioxid sowie an mit Niob dotiertem Zirkondioxid auftritt, obwohl beide Katalysatoren nur sehr geringe Aktivitäten zeigten (nicht abgebildet). Hierfür waren allerdings höhere Temperaturen als bei WZ nötig. Der Grund für das Nichtauftreten der Bande bei 1600 cm^{-1} bei dem hier beschriebenen Experiment ist vermutlich auf die niedrige Reaktionstemperatur zurückzuführen. Bei den in der Literatur^{76,172,182,225} beschriebenen Ramanexperimenten, bei denen die Bande bei 1600 cm^{-1} beobachtet wurde, wurden jeweils Reaktionstemperaturen 473 K verwendet. Dies alles spricht dafür, daß prägraphitische Teilchen generell bei der

Wechselwirkung zwischen Proben auf Zirkondioxid-Basis und Alkanen entstehen. Obwohl diese Spezies vermutlich zur Desaktivierung des Katalysators beitragen, müssen für die Desaktivierung des Katalysators andere Gründe vorhanden sein, da es bei dem gezeigten *in situ* Experiment zu einer raschen Desaktivierung kommt, obwohl keine Bande bei 1600 cm^{-1} vorhanden ist.

8. Gesamtzusammenfassung

Verfärbt sich die Probe während eines *in situ* Ramanexperimentes, wird die gemessene Ramanintensität stark abgeschwächt. Um einen Intensitätsvergleich zwischen den zu verschiedenen Zeitpunkten erhaltenen Ramanspektren zu ermöglichen, muß daher der Zusammenhang zwischen der Absorption der Proben und der gemessenen Ramanintensität berücksichtigt werden. Für die Abhängigkeit der Ramanintensität ψ_∞ und der Reflektivität R_∞ der Probe gilt näherungsweise:

$$= \frac{I(0)}{s} \frac{R (1 - R)}{(1 - R)} = \frac{I(0)}{s} G(R)$$

(ρ = Ramanstreukoeffizient, s = Reflektivitätskonstante, $I(0)$ = Eingestrahlte Lichtintensität).

Es wird vorgeschlagen, daß die Reflektivität R_∞ der Probe parallel zum *in situ* Ramanexperiment, z.B. durch Einkoppelung einer Plasmalinie des Lasers, gemessen

wird und die Ramanintensität mit Hilfe der Beziehung $G(R) = \frac{R (1 - R)}{(1 - R)}$ korrigiert

wird. Die Funktion $G(R_\infty)$ ist hierbei proportional zur beobachteten Ramanintensität.

Da der Ramanstreukoeffizient ρ proportional zu ν^4 ist, kann er durch $c \cdot \nu^4$ ersetzt werden.

Wird die Frequenzabhängigkeit von R_∞ berücksichtigt, so gibt die Funktion Ψ_∞ die Abhängigkeit des Ramanstrahlungsflusses von der verwendeten Erregerfrequenz an:

$$(\nu) = \frac{c^4 I(0)}{s} \frac{R(\nu) (1 - R(\nu))}{(1 - R(\nu))} = \frac{c I(0)}{s} G(R(\nu)) \nu^4$$

$R_\infty(\nu)$ kann direkt aus dem UV-vis-Spektrum der Probe erhalten werden. Das Maximum der Funktion $\Psi_\infty(\nu)$ zeigt die erwartete optimale Laserfrequenz an.

Zu hohe Laserleistung kann zu Veränderungen der Probe innerhalb des Laserspots führen. Um Artefakte zu vermeiden, sollte die optimale Laserleistung durch Vergleich

mehrerer *in situ* Ramanexperimente bei verschiedenen Laserleistungen ermittelt werden.

Zirkondioxid-Proben neigen zu erhöhtem Untergrund in den Ramanspektren. Die physikalischen Ursachen dafür sind weitgehend ungeklärt, es könnte sich aber um einen Streuprozess handeln, der mit dem Hydratisierungsgrad der Probe zu tun hat. Um erhöhten Untergrund zu vermeiden, sollten diese Proben vor jedem Ramanexperiment bei Temperaturen zwischen 673 und 773 K in trockenem Sauerstoff vorbehandelt werden.

Die Charakterisierung durch DTA-TG, Ramanspektroskopie, UV-vis, TPR und FTIR am unpromotierten WO_3/ZrO_2 -Katalysator (WZ) bestätigt die in der Literatur beschriebenen Strukturmodelle^{9,11,96,103}. Die Wolframphase liegt nicht als kristallines Wolframtrioxid, sondern als amorphe Oberflächenwolframate vor, wobei die Wolframatome weitgehend verzerrt oktaedrisch koordiniert und über W—O—W-Brücken untereinander verknüpft sind. Diese Spezies sind über W—O—Zr-Brücken mit dem tetragonalen Zirkondioxid-Träger verbunden. W=O-Gruppen kommen ebenfalls vor und sättigen möglicherweise die Valenzen an den Rändern der Oberflächenwolframate. Hochtemperatur-FTIR-Spektroskopie zeigt, daß trotz Dehydratisierung in trockenem Sauerstoff bei 573 K molekulares Wasser auf dem Katalysator verbleibt. ESR-Spektroskopie an der oxidierten WZ-Probe zeigt, abgesehen von Fe^{3+} -Verunreinigungen, die im Zirkondioxid-Träger lokalisiert sind, keinerlei paramagnetische Spezies.

ESR-Spektroskopie und UV-vis-Spektroskopie zeigen, daß unter Reaktionstemperaturen (> 473 K) durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff die WZ-Probe reduziert wird, wobei W^{5+} -Zentren entstehen. Es können mehrere W^{5+} -Zentren unterschieden werden, wobei ein O_2 -Adsorptionsexperiment nahelegt, daß zum einen koordinativ ungesättigte oberflächennahe W^{5+} -Zentren und zum anderen tiefergelegene W^{5+} -Zentren entstehen. Mit steigender Reduktionstemperatur werden zunehmend

tiefgelegene W^{5+} -Zentren reduziert. In weit geringerem Maße entstehen bei der Reduktion auch Zr^{3+} -Zentren. Ramanspektroskopie am mit Wasserstoff reduzierten Katalysator zeigt keine nennenswerten Veränderungen, da bei den verwendeten Reduktionstemperaturen nur eine partielle Reduktion eintritt. FTIR-Spektroskopie am mit Wasserstoff bzw. Deuterium reduzierten Katalysator zeigt die Entstehung von neuen OH- bzw. OD-Gruppen. Tieftemperatur-CO-Adsorption läßt darauf schließen, daß die durch die Reduktion gebildeten OH-Gruppen weniger azide sind als die OH-Gruppen, die vor der Reduktion vorhanden sind. Insgesamt läßt sich sagen, daß die in der Literatur postulierte Bildung von W^{5+} -Zentren^{11,13,103,116,117} und OH-Gruppen^{11,13,103,116,117,118} durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff voll bestätigt werden kann.

WZ besitzt Aktivität für die Isomerisierung von *n*-Pentan zu Isopentan, wobei aber neben Isopentan zahlreiche gesättigte und ungesättigte Crack-Produkte entstehen. Es wird der typische, bereits in vorhergehenden Arbeiten beschriebene Aktivitätsverlauf beobachtet. Nach einer Induktionsperiode und einem Aktivitätsmaximum kommt es zur Desaktivierung und Stabilisierung auf niedrigem Aktivitätsniveau. Die Produktverteilung spricht weder für einen Haag-Dessau-Cracking-Mechanismus noch für einen monomolekularen oder bimolekularen Mechanismus. Eine mögliche Erklärung für das konstante Verhältnis der Entstehungsraten der Nebenprodukte zum Hauptprodukt Isopentan wäre, daß alle Produkte aus der gleichen höhermolekularen Zwischenstufe entstehen und somit alle Produkte über den gleichen Reaktionsweg (Reaktionsweg A) gebildet werden. Dieser Reaktionsweg steht wahrscheinlich mit höhermolekularen organischen Ablagerungen in Zusammenhang, bei denen es sich möglicherweise um Polyalkenyl-Spezies handelt.

Die unpromotierte WZ-Probe zeigt Aktivität für die Hydrierung von Propen. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erscheint eine Aktivierung der Alkane durch Dehydrierung an den Wolframaten möglich, wobei das W^{5+}/W^{6+} -Redoxsystem

ausgenutzt wird. Das Zusammenlagern der Alken-Zwischenstufen führt möglicherweise zu den höhermolekularen organischen Ablagerungen, deren langsame Bildung eine Erklärung für die Induktionsperiode wäre.

Die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom führt zu einer Zunahme der Selektivität für Isopentan. Dies ist wahrscheinlich auf die zusätzliche Ermöglichung eines monomolekularen Reaktionsweges (Reaktionsweg B) zurückzuführen. Dieser monomolekulare Reaktionsweg wird durch die Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff im Eduktstrom ermöglicht und führt zur effektiveren Desorption der Alken-Zwischenstufen. Diese zeigen wegen der verringerten Lebensdauer / Konzentration eine geringere Tendenz, sich zu höhermolekularen Ablagerungen zusammenzuschließen.

Es wird vorgeschlagen, daß bei diesem monomolekularen Reaktionsweg B die Desorption über die Hydrierung des verzweigten Alkens an den Wolframat, d.h. über den umgekehrten Weg der Aktivierung des linearen Alkans (Dehydrierung), geschieht.

Vorreduktion führt zu niedrigerer Aktivität und höherer Selektivität. Es wird keine Induktionsperiode der Gesamtaktivität beobachtet. Bei niedrigen Laufzeiten dominiert wahrscheinlich der monomolekulare Mechanismus (Reaktionsweg B). Der Einfluß des für die Induktionsperiode verantwortlichen Reaktionsweg A ist zu gering, als daß sich die Induktionsperiode auf die Gesamtaktivität auswirken würde.

in situ UV-vis-Spektroskopie zeigt, neben starker Verfärbung des Katalysators, Banden organischer Ablagerungen (405, 432, 613 nm), die mit zunehmender Laufzeit stärker werden. Es handelt sich wahrscheinlich um Polyalkenylkationen, die mit dem Reaktionsweg A in Zusammenhang stehen. Die Kettenlänge der Polyalkenylkationen scheint sich mit zunehmender Laufzeit zu vergrößern. *in situ* Ramanspektroskopie zeigt die Bildung prägraphitischer Ablagerungen. Zunehmende Laufzeit, die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom sowie Vorreduktion des Katalysators haben keinerlei Einfluß auf die Art der Ablagerungen. Es kann keinerlei Zusammenhang zwischen der

beobachteten Aktivität / Selektivität und der Bildung der prägraphitischen Teilchen beobachtet werden. Die beobachteten prägraphitischen Teilchen stehen mit der Isomerisierungsreaktion nicht in Zusammenhang, sondern sind ein Nebenprodukt. Sie tragen möglicherweise, aber nicht ausschließlich, zur Desaktivierung des Katalysators bei.

in situ ESR-Spektroskopie zeigt die Bildung von organischen Radikalen sowie von oberflächennahen W^{5+} -Zentren nach der Reaktion mit *n*-Pentan. Die Bildung von organischen Radikalen ist möglicherweise ein Hinweis auf eine schrittweise Oxidation zum Alken. Möglicherweise sind die beobachteten Radikale aber auch auf höhermolekulare, ungesättigte organische Ablagerungen zurückzuführen.

Der mit Platin promotierte Katalysator PtWZ wird durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff erheblich leichter reduziert. Analog zu der unpromotierten Probe führt die Reduktion der Wolframate zu W^{5+} -Zentren und OH-Gruppen. ESR-Spektroskopie zeigt, daß alle bei 673 K reduzierbaren Zentren auch bei Raumtemperatur reduziert werden. Tieftemperatur CO-Adsorption läßt darauf schließen, daß die durch die Reduktion gebildeten OH-Gruppen weniger azid sind als die OH-Gruppen, die vor der Reduktion vorhanden sind. Die Effekte sind darauf zurückzuführen, daß Pt die Reduktion mit Wasserstoff katalysiert, wobei der Wasserstoff dissoziativ auf der Platinoberfläche adsorbiert wird und auf die Wolframate übertritt („Spillover“). Die in der Literatur postulierte erleichterte Reduktion der Wolframate durch Wasserstoff bei der Anwesenheit von Platin unter Bildung von W^{5+} -Zentren^{11,13,103,116,117} und OH-Gruppen^{11,13,103,116,117,118} kann bestätigt werden.

PtWZ zeigt bei der Isomerisierung von *n*-Pentan ohne Wasserstoff eine leicht erhöhte Aktivität gegenüber der unpromotierten Probe WZ. Das verstärkte Auftreten von Alkenen

wird auf Nebenreaktionen an den durch das Alkan partiell reduzierten PtO_x-Partikeln zurückgeführt (Reaktionsweg C).

Die Zugabe von Wasserstoff in den Produktstrom bei der Isomerisierung von *n*-Pentan an PtWZ führt zu einer ca. 60 mal höheren Aktivität im Vergleich zur maximalen Aktivität von WZ sowie zu Selektivitäten für Isopentan von ca. 95%. Erhöhte Aktivität und Selektivität werden auf das hauptsächliche Vorliegen des selektiv und schnell ablaufenden monomolekularen Reaktionsweges (Reaktionsweg B) zurückgeführt. Die Nebenprodukte entstehen wahrscheinlich durch Hydrogenolyse des *n*-Pentans an den Platinpartikeln (Reaktionsweg D).

Vorreduktion führt zur maximalen Aktivität und Selektivität zu Anfang der Reaktion. Das Experiment bestätigt, daß die Rolle des zugegebenen Wasserstoffs nicht nur in der Reduktion der PtO_x-Partikel zu metallischem Platin besteht, sondern daß Wasserstoff eine aktive Rolle bei der Isomerisierung spielt. Durch den Verlust des im System gespeicherten Wasserstoffes werden die Reaktionswege B und D, die an PtWZ in Anwesenheit von Wasserstoff ablaufen, durch die Reaktionswege A und C abgelöst, die an PtWZ in Abwesenheit von Wasserstoff ablaufen.

Eisenpromotierung erschwert generell die Reduktion durch Wasserstoff. Die Wolframate der mit Eisen promotierten FeWZ-Katalysatoren (FeWZ(N) und FeWZ(S)) können erst bei einer Reduktionstemperatur von 673 K unter Ausbildung von W⁵⁺-reduziert werden. Bei einsetzender Reduktion der Wolframate werden die Eisen(III)-Zentren zu niedrigeren Oxidationsstufen reduziert. Es konnten keine Unterschiede im Reduktionsverhalten zwischen der FeWZ(N) und der FeWZ(S)-Probe festgestellt werden. PtFeWZ-Katalysatoren (PtFeWZ(N) und PtFeWZ(S)) werden im Gegensatz zu dem PtWZ-Katalysator bei Raumtemperatur nur in geringem Maße reduziert. Im Gegensatz zu PtWZ, wo bereits bei Raumtemperatur die maximale Intensität des W⁵⁺-Signals zu beobachten ist, vergrößert sich das Signal mit steigender Reduktionstemperatur. Mit

steigender Reduktionstemperatur wird zunehmend Fe^{3+} zu niedrigeren Oxidationstufen reduziert. Die erschwerte Reduktion ist wahrscheinlich auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen, wobei die Eisenpromotierung einen der Platinpromotierung entgegengesetzten Effekt hat und die Reduktion der Wolframate kinetisch hemmt.

FeWZ(N) ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit oder ohne Zugabe von Wasserstoff nahezu inaktiv. Die beiden PtFeWZ-Proben zeigen ohne Zugabe von Wasserstoff ebenfalls nur geringe Aktivität. Produktverteilung und Aktivitätsverlauf ähneln den bei PtWZ beobachteten.

Eisen hat nur einen positiven Effekt auf die Isomerisierung von *n*-Pentan, wenn sowohl Platin vorhanden ist als auch Wasserstoff in den Produktstrom hinzugegeben wird. Sind diese Bedingungen erfüllt, verbessert Eisenpromotierung die Selektivität der PtFeWZ-Proben. Im Fall der Isomerisierung an PtFeWZ(S) kann zusätzlich zur verbesserten Selektivität eine deutlich erhöhte Aktivität beobachtet werden. Da die Nebenprodukte, die zur Erniedrigung der Selektivität führen, wahrscheinlich durch Hydrogenolyse des *n*-Pentans auf den Platinpartikeln (Reaktionsweg D) entstehen, wird die Erhöhung der Selektivität gegenüber *n*-Pentan durch den Einfluß der Eisenpromotierung auf die Platinpartikel erklärt. Möglicherweise hat die Eisenpromotierung Einfluß auf die Dispersion des Platins, oder es bilden sich Fe/Pt-Legierungen bzw. -Verbindungen aus. Die erhöhte Aktivität der PtFeWZ(S)-Probe wird auf einen kooperativen Effekt zwischen den Wolframat- und SO_4^{2-} -Spezies zurückgeführt, die nach der Synthese möglicherweise auf der Oberfläche des PtFeWZ(S)-Katalysators vorhanden sind.

Ramanspektroskopie an SZ zeigt den typischen tetragonalen Träger sowie zwei verschiedene Sulfat-Spezies. Zeitabhängige *in situ* Ramanspektroskopie an SZ während der Isomerisierung von *n*-Pentan zeigt, daß im Laufe der Reaktion eine dieser Spezies verschwindet. Dies wird auf Reduktion zu H_2S durch das eingesetzte Alkan zurückgeführt. Gleichzeitig wird der für diese Proben typische Aktivitätsverlauf

(Induktionsperiode, rasche Desaktivierung) beobachtet. Im Gegensatz zu Berichten in der Literatur kann keine Bande bei 1600 cm^{-1} beobachtet werden, die in dieser Arbeit auf prägraphitische Teilchen zurückgeführt wurde. Geht man davon aus, daß die Isomerisierung an SZ ähnlich wie an WZ abläuft, bestätigt dies, daß es sich bei diesen Spezies um ein Nebenprodukt handelt, das nicht direkt mit der Isomerisierungsreaktion zu tun hat.

Literatur

- 1 S. T. Sie, in „Handbook of Heterogenous Catalysis“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. III, (1997) S. 1998.
- 2 M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1980) 851.
- 3 M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987) 1259.
- 4 A. Corma, Chem. Rev. **95** (1995) 559.
- 5 B. Li, R. D. Gonzalez, Appl. Catal. A **174** (1998) 109.
- 6 T.T. Ng, H. Horvat, Appl. Catal. **123** (1995) 197.
- 7 B. Q. Xu, W. M. H. Sachtler, J. Catal. **167** (1997) 224.
- 8 C.-Y. Hsu, C. R. Heimbruch, C.T. Armes, B.C. Gates, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 1645.
- 9 M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knözinger, Langmuir **14** (1998) 3019.
- 10 M. Scheithauer, T. K. Cheung, R. E. Jentoft, R. K. Grasselli, B. C. Gates, H. Knözinger, J. Catal. **180** (1998) 1.
- 11 E. Iglesia, D. G. Barton, S. L. Soled, S. Miseo, J. E Baumgartner, W. E. Gates, G. A. Fuentes, G. D. Meitzner, Stud. Surf. Sci. Catal. **101** (1996) 533.
- 12 J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, Appl. Catal. A **181** (1999) 5.
- 13 D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia, J. Catal. **181** (1999) 57.
- 14 J. C. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, Appl. Catal. A **181** (1999) 5.
- 15 M. Scheithauer, Dissertation Universität München 1998.
- 16 F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine, J. Catal. **143** (1993) 616.
- 17 S. Ardizzone, C. L. Bianchi, M. Signoretto, Appl. Surf. Sci. **136** (1998) 213.
- 18 S. Sugunan, C. R. K. Seena, T. M. Jyothi, React. Kinet. Catal. Lett. **67** (1999) 49.

- 19 N. Katada, J.-I Endo, K.-I. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito, M. Niwa, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 10321.
- 20 D. Fraenkel, Chem. Lett. **9** (1999) 917.
- 21 K. Tanabe, 1997
- 22 T. K. Cheung, B. C. Gates, Top. Catal. **6** (1998) 41.
- 23 D. Farcasiu, A. Ghenciu, G. Miller, J. Catal. **134** (1992) 118.
- 24 V. Adeeva, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, Catal. Lett. **33** (1995) 135.
- 25 Man gebe hierzu in ein gängiges Literaturdatenbanksystem die Begriffe „sulfated Zirconia“ oder „tungstated Zirconia“ und „Superacid“ ein und verknüpfe sie mit dem „not“ Operator.
- 26 Man gebe hierzu in ein gängiges Literaturdatenbanksystem die Begriffe „Zirconia“ und „Superacid“ ein und verknüpfe sie mit dem „und“ Operator.
- 27 Y. Hao, Y. Wang, S. Xingtian, China Pet. Process Petrochem. Technol. **1** (2001) 53.
- 28 T. Lei, W.-M. Hua, Y. Tang, Y.-H. Yue, Zi G. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao **21** (2000) 1697.
- 29 T.-S. Yang, T.-H. Chang, C.-H. Lin, C.-T. Yeh, J. Mol. Catal. A **159** (2000) 397.
- 30 S. Y. Kim, J. G. Goodwin, R. Olindo, P. Francesco, Abstr. Paper - Am. Chem. Soc. (2000), 220th.
- 31 W. Hua, Y. Xia, Y. Yinghong, G. Zi, J. Catal. **196** (2000) 104.
- 32 L. B. Hamouda, A. Ghorbel F. Figueras, Stud. Surf. Sci Catal. **130B** (2000) 971.
- 33 R. Barthos, F. Lonyi, J. Engelhardt, J. Valyon, Top. Catal. **10** (2000) 79.
- 34 T. Lei, J.S. Xu, Y. Tang, W.M. Hua, Z. Gao, Appl. Catal. **192** (2000) 181.
- 35 C. D. Baertsch, S. L. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem **105** (2001) 1320.

- 36 J. C. Vartuli, J. G. Santiesteban, P. Traverso, N. Cardona-Martinez, C. D. Chang, S. A. Stevenson, *J. Catal.* **187** (1999) 304.
- 37 J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, *J. Catal* **168** (1997) 431.
- 38 R. A. Boyse, E. Ko, *J. Catal.* **171** (1997) 191.
- 39 D. Spielbauer, Dissertation Universität München 1996
- 40 D. J. Coster, A. Bendada, F. R. Chen, J. J. Fripiat, *J. Catal.* **33** (1993) 1506.
- 41 C. Morterra, V. Bolis, G. Cerrato, G. Magnacca, *Surf. Sci* **307** (1994) 1206.
- 42 A. Gutierrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramirez, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. A* **216** (2001) 181.
- 43 Z. Hong, K. B. Fogash, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **51** (1999) 269.
- 44 J. L. Yori, C. L. Pieck, J. M. Parera, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 2441.
- 45 D. Farcasiu, A. Ghenciu, Q. L. Li, *J. Catal.* **158** (1996) 116.
- 46 N. Verbruggen, Dissertation Universität München (1993).
- 47 T. Mang, Dissertation Universität München 1996.
- 48 D. A. M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* **83** (1983) 323.
- 49 G. Kunzmann, Dissertation Universität München (1987).
- 50 N. Schlensog, Dissertation Universität München (1999).
- 51 K. Klier, *Catal. Rev.* **1** (1968) 207.
- 52 D. Spielbauer, La15ToPC, Programm zur Übertragung von Meßdaten, München, 1991.
- 53 D. Spielbauer, abs2refl, Programm zur UV-vis Datenkonvertierung, München, 1991.
- 54 T. Riemer, Dissertation Universität München (1996).
- 55 P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **11A** (1931) 593.

- 56 G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Z. Angew. Chem. **75** (1963) 653.
- 57 P. Knoll, R. Singer, W. Kiefer, Appl. Spectrosc. **44** (1990) 776.
- 58 V. Deckert, W. Kiefer, Appl. Spectrosc. **46** (1992) 322.
- 59 D. Spielbauer, Appl. Spectrosc. **49** (1995) 923.
- 60 H. Knözinger, G. Mestl, Top. Catal. **8** (1999) 45.
- 61 G. Mestl, J. Mol. Catal. A **158** (2000) 45.
- 62 I. E. Wachs, Top. Catal. **8** (1999) 57.
- 63 T. P. Snyder, C. G. Hill Jr., J. Catal. **132** (1991) 536.
- 64 S. Xie, A. T. Bell, Catal. Lett. **70** (2000) 137.
- 65 G. Mestl, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 154.
- 66 S. T. Oyama, W. Lei, Top. in Catal. **8** (1999) 75.
- 67 G. J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier, J. C. Volta, Nature **368** (1994) 41.
- 68 F. B. Abdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvre, J.C. Volta, J. Catal. **134** (1992) 151.
- 69 J. H. Lunsford, X. Yang, K. Haller, J. Laane, G. Mestl, H. Knözinger, J. Phys. Chem. **97** (1993) 13810.
- 70 G. Mestl, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 154.
- 71 G. Mestl, J. Raman Spectrosc. akzeptiert.
- 72 D. N. Waters, Spectrochim. Acta **50A** (1994) 1833.
- 73 B. Schrader, G. Bergmann, Z. Anal. Chem **225** (1967) 230.
- 74 B. Schrader, A. Hoffmann, S. Keller, Spectrochim. Acta **47A** (1991) 1135.
- 75 A. A. Koukoulas, B. D. Jordan, J. Pulp. Paper Sci. **23** (1997) 224.
- 76 H. Knözinger, Top. Catal. **6** (1998) 107.
- 77 A. Splett, Ch. Splett, W. Pilz, J. Raman Spectrosc. **28** (1997) 481.

- 78 C. L. Angell, J. Phys. Chem. **77** (1973) 222.
- 79 T. A. Egerton, A. H. Hardin, Y. Kozirovski, N. Sheppard, J. Catal. **32** (1974) 343.
- 80 H. Jeziorowski, H. Knözinger, Chem. Phys. Lett. **51** (1977) 519.
- 81 T. A. Egerton, A. H. Hardin, Y. Kozirovski, N. Sheppard, J. Chem. Soc. D **16** (1971) 887.
- 82 E. J. Loader, J. Catal. **22** (1971) 41.
- 83 G. Careri, V. Mazzacurati, M. Sampoli, G. Signorelli, J. Catal. **26** (1972) 494.
- 84 V. E. Pogorelov, G. I. Salivon, Proc. XXth Congress AMPERE, Tallinn (1978).
- 85 J. P. Biscar, N. Kollias, Chem. Phys. Lett. **24** (1974) 563.
- 86 A. Mortensen, D. H. Christensen, O. Faurkov Nielsen, E. Pedersen, J. Raman Spectrosc. **24** (1993) 667.
- 87 K. Saito, M. Tokunaga, A. H. Iwane, T. Yanagida, J. Microsc. **188** (1997) 255.
- 88 C. Zander, K.H. Drexhage, Adv. Photochem. **20** (1995) 59.
- 89 R. K. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, T.R. Gosnell, C.E. Mungan, Nature **377** (1995) 500.
- 90 W. Pilz, H. Kriegsmann, Z. Phys. Chem. **268** (1987) 215.
- 91 O. Chaix-Pluchery, D. Ciosmak, J. C. Niepce, M Peyrard, J. Solid State Chem. **53** (1984) 273.
- 92 R. Cyprès, R. Wollast, J. Raucq, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **40** (1963) 523.
- 93 J. Livage, K. Doi, C. Mazières, J. Am. Ceram. Soc. **51** (1968) 349.
- 94 C. J. Norman, P. A. Goulding, I. McAlpine, Catal. Today **20** (1994) 313.
- 95 M. Valigi, A. Cimino, D. Cordischi, S. De Rossi, C. Ferrari, G. Ferraris, D. Gazzoli, V. Indovina, M. Occhiuzzi, Solid State Ionics **63** (1993) 136.

- 96 J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Chang, J. Catal. **168** (1997) 431.
- 97 M. Ishigame, T. Sakurai, J. Am. Ceram. Soc. **60** (1977) 367.
- 98 D.P.C. Thackeray, Spectrochim. Acta **30A** (1974) 549.
- 99 J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle, J. Phys. Chem. **91** (1987) 4014.
- 100 D. Gazzoli, M. Valigi, R. Dragone, A. Marucci, G. Mattei, J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 11129.
- 101 R. A. Boyse, E. I. Ko, J. Catal. **171** (1997) 191.
- 102 J. Weijie, J. Hu, Y. Chen, Catal. Lett. **53** (1998) 15.
- 103 D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B **103** (1999) 630.
- 104 A. G.-Alejandro, J. Ramirez, G. Busca, Catal. Lett. **56** (1998) 29.
- 105 C. -K. Kwok, C.R. Aita, J. Appl. Phys. **66** (1989) 2756.
- 106 G. A. Ozin, S. Özkar, J. Phys. Chem. **94** (1990) 7556.
- 107 R. S. Weber, J. Catal. **151** (1995) 470.
- 108 F. P. Koffyberg, K. Dwight, A. Wold, Solid State Commun. **30** (1979) 433.
- 109 S. K. Deb, Philos. Mag. **27** (1973) 801.
- 110 M. Atterer, H. Balters, H. Banse, K.-C. Buschbeck, H. Gedschold, R. Glauner, A. Hirsch, Isa Kubach, W. Müller, J. Nägler, A.-L. Neumann, G. Pietsch-Wilcher, N. Polutoff, K. Rumpf, F. Seufferling, K. Swars, H. Wendt „Handbuch der Anorganischen Chemie, Zirkonium“; Verlag Chemie (1958) S. 239.
- 111 D. C. Vermaire, P. C. van Berge, J. Catal. **116** (1989) 309.

- 112 T. Castner Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 668.
- 113 D. Loveridge, S. Parke, *Physics Chem. Glasses* **12** (1971) 19.
- 114 B. D. McNicol, G. T. Pott, *J. Catal.* **25** (1972) 223.
- 115 E. G. Derouane, M. Mestdagh, L. Vielvoye, *J. Catal.* **33** (1974) 169.
- 116 E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today* **38** (1997) 339.
- 117 D. G. Barton, S. L. Soled, E. Iglesia, *Top. Catal.* **6** (1998) 87.
- 118 J. G. Santiesteban, D. C. Calabro, W. S. Borghard, C. D. Chang, J. C. Vartuli, Y. P. Tsao, M. A. Natal-Santiago, R. D. Bastian, *J. Catal.* **183** (1999) 314.
- 119 M. Che, C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.* **8** (1971) 45.
- 120 M. J. Torralvo, M. A. Alario, *J. Catal.* **86** (1984) 473.
- 121 C. Morterra, E. Giamello, L. Orio, M. Volante, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3111.
- 122 O. F. Schirmer, E. Salje, *Solid State Commun.* **25** (1980) 333.
- 123 T. T. Chang, *Phys. Rev.* **147** (1966) 264.
- 124 P. Mériaudeau, Y. Boudeville, P. de Montgolfier, M. Che, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 30.
- 125 D. P. Madaesi, M. Stapelbroek, R. B. Bossoli, O. R. Gilliam, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3803.
- 126 D. Bravo, X. Ruiz, F. Díaz, F. J. López, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3159.
- 127 O. Glemser, C. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **265** (1951) 288.
- 128 M. J. Sienko, H. Oesterreicher, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6568.
- 129 K. N. Spiridonov, O. V. Krylov, E. A. Fokina, *Russ. J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3425.
- 130 R. F. Howe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71** (1975) 1689.

- 131 M. I. Zaki, B. Vielhaber, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 90 (1986) 3176.
- 132 G. A. Olah, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 2228.
- 133 G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, S. T. Williams, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 1360.
- 134 G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras, J. L. Bribes, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 459.
- 135 M. V. Frash, R. A. Van Santen, Top. Catal. **9** (1999) 191.
- 136 V. N. Kazansky, Acc. Chem. Res. **24** (1991) 379.
- 137 V. Adeeva, H Y. Liu, B. Q. Xu, W. M. H. Sachtler, Top. Catal. **6** (1998) 61.
- 138 H. Liu, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, Appl. Catal. A **146** (1996) 165.
- 139 V. B. Kazansky, Stud. Surf. Sci. Catal. **85** (1994) 251.
- 140 P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, J. Am. Chem. Soc. **66** (1944) 1531.
- 141 S. T. Sie, in „Handbook of Heterogenous Catalysis“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. III, (1997) S. 1998.
- 142 D. M. Brouwer, H. Hogeveen, Progr. Phys. Org. Chem. **9** (1972) 179.
- 143 G. A. Olah, R. H. Schlosberg, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 2726.
- 144 W. O. Haag, R. M. Dessau, Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin, Vol. 2, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, 305.
- 145 C. Stefanadis, B. C. Gates, W. O. Haag, J. Mol. Catal. **67** (1991) 363.
- 146 A. Corma, P. J. Miguel, V. A. Orchillès, J. Catal. **145** (1994) 171.
- 147 J. Sommer, M. Hachoumy, F. Garin, J. Am. Chem. Soc. **117** (1995) 1135.
- 148 J. Sommer, M. Hachoumy, D. Habermacher, A. Reynaud, R. Jost, DGMK-Conference “Catalysis on Solid acids and bases“ (1996) 33.

- 149 S. T. Sie, in „Handbook of Heterogenous Catalysis“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. III, (1997) S. 2005.
- 150 P. B. Ventuo, E. B. Habib, in „Fluid Catalytic Cracking with Zeolithe Catalysts“, M. Dekker, New York, 1979, 103.
- 151 E. A. Paukshits, V. K. Duplyakin, V. P. Finevich, A. V. Lavrenov, V. L. Kirillov, L. I. Kuznetsova, V. A. Likholobov, B. S. Balzhinimaev, Stud. Surf. Sci. Catal. **130** (2000) 2543.
- 152 M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, J. Phys. Chem. **100** (1996) 633.
- 153 F. E. Condon in Catalysis (Ed.: P. H. Emmett), Reinhold, New York, 1958, Vol. VI, S. 121.
- 154 D. M. Brouwer, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **87** (1968) 1435.
- 155 F. Chevalier, M. Guisnet, R. Maurel, in Proc. 6th Int. Congr. Catal. Eds. G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tomkins, The Chemical Society, London (1977) Vol. 1, S. 478.
- 156 H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura, K. Arata, Appl. Cat. **187** (1999) 99.
- 157 E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer, J. Catal. **144** (1993) 238.
- 158 S. T. Sie, in „Handbook of Heterogenous Catalysis“, Hrsg. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim, Bd. III, (1997) S. 2003.
- 159 S. Kotrel, H. Knözinger, B. C. Gates, Microporous and Mesoporous Mat. **35** (2000) 11.
- 160 D. M. Brouwer, J. M. Oelderik, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **87** (1968) 721.
- 161 J. Sommer, A. Sassi, M. Hachoumy, R. Jost, A. Karlson, P. Ahlberg, J. Catal. **171** (1997) 391.
- 162 R. A. Comelli, S. A. Canavese, N. S. Fígoli, Catal. Lett. **55** (1998) 177.

- 163 M. G. Falco, S. A. Canavese, R. A. Comelli, N. S. Figoli, *Appl. Catal. A* **201** (2000) 37.
- 164 J. C. Yori, C. R. Vera, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* **163** (1997) 165.
- 165 L. M. Petkovic, J. R. Bielenberg, G. Larsen, *J. Catal.* **178** (1998) 533
- 166 F. Garin, L. Seyfried, P. Girard, G. Mairie, A. Abdulsamad, J. Sommer, *J. Catal.* **151** (1995) 26.
- 167 S. Rezgui, R. E. Jentoft, B.C. Gates, *Catal. Lett.* **51** (1998) 229.
- 168 S. Rezgui, B. C. Gates, *Catal. Lett.* **37** (1996) 5.
- 169 D. Farcasiu, P. Lukinskas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 2715.
- 170 B. Li, R. D. Gonzales, *Appl. Catal. A* **174** (1998) 109.
- 171 F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine, *J. Catal.* **143** (1993) 616.
- 172 D. Spielbauer, G. A. H. Meckhemer, E. Bosch, H. Knözinger, *Catal. Lett.* **36** (1996) 59.
- 173 R. Ahmad, J. Melsheimer, F. Jentoft, R. Schögl, in Vorbereitung.
- 174 C. Pazè, B. Sazak, A Zecchina, J. Dwyer, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 9978.
- 175 T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5075.
- 176 H. G. Karge, M. Laniecki, M. Ziolek, G. Onyestyak, A. Kiss, P. Kleinschmitt, M. Siray, „Zeolites: Facts, Figures, Future“, Hrsg.: P. A. Jacobs, R. van Santen, Elsevier, Amsterdam (1989) S. 1327.
- 177 C. Li, P. C. Stair, *Catal. Today* **33** (1997) 353.
- 178 M. S. Brogan, J. A. Cairns, T. J. Dines, *J. Raman Spectrosc.* **25** (1994) 927.
- 179 S. Coman, V. Pârvulescu, P. Grange V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal. A* **176** (1999) 45.
- 180 D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, P. Lespade, F. Cruege, *Appl. Catal.* **16** (1985) 343.

- 181 B. F. Bartlett, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **46** (1997) 101.
- 182 D. J. Zaleski, S. Alerasool, P. K. Doolin, *Catal. Today* **53** (1999) 419.
- 183 P. E. Eberly, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 1717.
- 184 F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem Phys.* **53** (1970) 1126.
- 185 M. Rumi, G. Zerbi, K. Müllen, G. Müller, M. Rehahn, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 24.
- 186 M. Nakamizo, R. Kammereck, P. L. Walker, *Carbon* **12** (1974) 259.
- 187 P. Lespade, A. Marchand, *Carbon* **22** (1984) 375.
- 188 B. F. Bartlett, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **46** (1997) 101.
- 189 H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6552.
- 190 N. Nakamizo, H. Honda, *Carbon* **16** (1978) 281.
- 191 Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Chem. Mater.* **2** (1990) 557.
- 192 J. A. Weima, R. Job, W. R. Fahrner, A. M. Zaitsev, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 4553.
- 193 R.J. Nemanich, S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 392.
- 194 P. Lespade, R. Al. Jishi, M. S. Dresselhaus, *Carbon* **20** (1982) 427.
- 195 M. A. Arribas, F. Márquez, A. Martínez, *J. Catal.* **190** (2000) 309.
- 196 M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Catal. Lett.* **9** (1991) 347.
- 197 C. Corolleur, S. Corolleur, F. G. Gault, *J. Catal.* **24** (1972) 385.
- 198 G. Leclerc, L. Leclercq, R. Maurel, *J. Catal.* **50** (1977) 87.
- 199 F. Garin, F. G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4466.
- 200 L. Guzzi, K. Matusek, M. Eszterle, *J. Catal.* **60** (1979) 121.
- 201 L. Guzzi, K. Matusek, J. Margitfalvi, M. Eszterle, F. Till, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **101** (1979) 107

- 202 J. K. Clarke, M. J. Bradley, L. A. Garvie, A. J. Craven T. Baird, *J. Catal.* **143** (1993) 122.
- 203 J. B. Anderson, R. Burch, J. A. Cairns, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1647.
- 204 A. Dauscher, G. Maire, *J. Mol. Catal.* **69** (1991) 259.
- 205 V. Adeeva, J. W. de Haan, J. Jaenchen, G. D. Lei, V. Schuenemann, L. J. M. van de Ven, W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, *J. Catal.* **151** (1995) 364.
- 206 C. Morterra, G. Cerrato, S. D. Ciero, *Catal. Lett.* **49** (1997) 25.
- 207 M. A. Coelho, D. E. Resasco, E. C. Sikabwe, R. L. White, *Catal. Lett.* **32** (1995) 253.
- 208 M. Benaissa, J. G. Santiesteban, G. Diaz, C. D. Chang, M. Jose-Yacaman, *J. Catal.* **162** (1996) 694.
- 209 M. Scheithauer, E. Bosch, U. A. Schubert, H. Knözinger, T. K. Keung F.C. Jentoft, B. C. Gates, *J. Catal.* **177** (1998) 137.
- 210 S. L. Soled, W. E. Gates, E. Iglesia, US Patent 5422327 1993.
- 211 S. L. Soled, W. E. Gates, E. Iglesia, US Patent 5648589 1995.
- 212 J. C. Vartuli, J. G. Santiesteban, P. Traverso, N. Cardona-Martínez, C. D. Chang, S. A. Stevenson, *J. Catal.* **187** (1999) 131.
- 213 M. Scheithauer, R. E. Jentoft, B. C. Gates, H. Knözinger, *J. Catal.* **191** (2000) 271.
- 214 E. M. Crabb, R. Marshall, *Appl. Catal. A* **217** (2001) 41.
- 215 J. H. A. Martens, R. Prins, J. W. Niemantsververdriet *J. Catal.* **108** (1987) 259.
- 216 A. G. Ruiz, A. S. Escribano, I. R. Ramos, *Appl. Catal. A* **81** (1992) 81.
- 217 S. G. Oh, M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal* **136** (1992) 584.
- 218 J. Zheng, T. Schmauke, E. Roduner, J. L. Dong, Q. H. Xu, *J. Mol. Catal. A* **171** (2001) 181.

- 219 L. Lin , Y. Kou, M. Zou, Z. Yan, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 1789.
- 220 H. Y. Liu, W. Chiou, G. Fröhlich, W. M. H. Sachtler, Top. Catal. **10** (2000) 49.
- 221 Y. Sakamoto, K. Higuchi, T. Takahashi, K. Yokota, H. Doi, M. Sugiura, Appl. Catal. B **23** (1999) 159.
- 222 F. Janowski, F. Wolf, J. A. Perera, Chem. Ing. Tech **50** (1978) 956.
- 223 J. Jifei, L. Liwu, L. Dongbai, X. Zhusheng, Z. Tao, Chin. Petr. Proc. Petr. Tech. **1** (2000) 40.
- 224 J. Jifei, J. Shen, L. Lin, X. Zusheng, Z. Tao, L. Dongbai, J. Mol. Catal. A **138** (1999)177.
- 225 C. Li, P. Stair, Catal. Lett. **36** (1996) 119.
- 226 C. Morterra, G. Cerrato, M. Signoretto Catal. Lett. **41** (1996) 101.
- 227 R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis. Catal. Lett. **9** (1991) 1.
- 228 T. Yamaguchi, K. Tanabe, Mat. Chem. Phys. **16** (1986) 67.
- 229 S. Rezgui, B. C. Gates, Catal. Lett. **37** (1996) 5

Veröffentlichungen

1. P. Concepción Heydorn, S. Kuba, H. Knözinger, B. Solsona, J. M. Lopez Nieto, „Effect of potassium on the structure and reactivity of vanadium species in VO_x/Al₂O₃ catalysts“ Stud. Surf. Sci. Catal. **130** (2000) 767.
2. S. Kuba, H. Konstantin, H. Knözinger, „Reactivity of the NO_x surface species formed after co-adsorption of NO + O₂ on a WO₃/ZrO₂ catalyst: an FTIR spectroscopic study“ Stud. Surf. Sci. Catal. **130** (2000) 1259
3. S. Kuba, P. Concepción Heydorn, R. K. Grasselli, B. C. Gates, M. Che H. Knözinger, „Redox properties of tungstated zirconia catalysts: Relevance to the activation of *n*-alkanes“ Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 146.
4. S. Kuba, B.C. Gates, P. Vijayanand, R. K Grasselli, H. Knözinger, „An active and selective alkane isomerization catalyst: iron- and platinum-promoted tungstated zirconia“ Chem. Commun. (2001) 321.
5. W. Stichert, F. Schüth, S. Kuba, H. Knözinger „Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results“ J. Catal **198** (2001) 277.
6. S. Kuba, H. Knözinger „ Time Resolved *in situ* Raman Spectroscopy of Working Catalysts - Sulfated and Tungstated Zirconia -“. akzeptiert
7. W. Daniell, A. Ponchel, S, Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D. H. Gregory, H. Knözinger, “Characterization and Catalytic Activity of VO_x/CeO₂ Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Propane”, Top. Catal. eingereicht.

Posterpräsentationen

1. S. Kuba, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, "Reactivity of the NO_x surface species formed after NO+O₂ co-adsorption on a WO_x/ZrO₂ catalyst: An FTIR study", XXXIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2000.
2. S. Kuba, P. Concepción Heydorn, Dick van Langeveld, H. Knözinger, "Der Effekt von H₂ auf die Isomerisierung von Alkanen an WO_x/ZrO₂", Bunsentagung Würzburg, Juni 2001.
3. S. Kuba, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, "Reactivity of the NO_x surface species formed after NO+O₂ co-adsorption on a WO_x/ZrO₂ catalyst: An FTIR study", 12th International Congress on Catalysis, Granada, Julie 2001.
4. S. Kuba, R. K. Grasselli, H. Knözinger, P. Concepción Heydorn, "Die Bedeutung der Redox Eigenschaften von WO_x-ZrO₂ Isomerisierungskatalysatoren", XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2000.
5. W. Daniell, F. Anderle, A. Ponchel, S. Kuba, H. Knözinger, "Characterisation and Catalytic Activity of VO_x-CeO₂ Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane" XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2001.

Vorträge

- „Physikalische Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von starken Feststoffsäuren“, SFB 338 Symposium, Schloß Ringberg, Juni 2000

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------------|----------------------------|
| Name | Stefan Kuba |
| Geburtsdatum | 26.3.1974 |
| Geburtsort | München |
| Wohnort | Talstr. 5, 85649 Brunnthal |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Familienstand | ledig |

Ausbildung

| | |
|---------------|--|
| 09/80 - 12/82 | Volksschule Brunnthal |
| 12/82 - 09/83 | Deutsche Schule Paris |
| 09/83 - 09/89 | Lycée franco-allemand in Paris |
| 09/89 - 06/92 | Neubiberger Gymnasium, Abitur Juni 1992 |
| 11/92 - 08/98 | Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München: Wahlpflichtfach: Theoretische Chemie, Diplomarbeit: Physikalische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger |
| seit 08/98- | Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger |

Berufstätigkeit:

| | |
|------------|--|
| seit 01/98 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter der LMU-München |
|------------|--|