

***In-situ*-Charakterisierung von (Vanadium-oxid/Titan-oxid)-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von *o*-Xylol**

von **Monika Brust** und **Hans-Günther Lintz***

Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstrasse 12, D-76128 Karlsruhe

Dedicated to Professor *André M. Braun* on the occasion of his 60th birthday

***In situ* Characterization of Vanadia–Titania Catalysts in the Partial Oxidation of *o*-Xylene**

Different doped vanadia–titania catalysts have been studied by combined kinetic and electrochemical measurements. Solid electrolyte potentiometry (SEP) allowed the determination of the oxidation state of the oxides under working conditions. The results show that there is no chemisorption equilibrium between the oxide and the oxygen in the gas phase. Further, the results allow to differentiate between the influence of dopants on the rate of oxygen uptake by and the rate of oxygen release from the oxidic catalyst. Doping with Li or Cs leads to a diminution of the catalytic activity due to the decrease of the rate of oxygen transfer from the catalyst to the gaseous oxygen acceptor. Neither alkali doping nor the addition of Pd, Sn, or Bi improves the selectivity of the formation of phthalic anhydride.

Einleitung. – Bei Sauerstoffübertragungsreaktionen an oxidischen Katalysatoren wird der Oxidationsgrad (Phasenzusammensetzung) des Festkörpers nicht allein durch den Sauerstoffgehalt der Gasphase bestimmt. Er folgt vielmehr aus den Geschwindigkeiten der O₂-Aufnahme durch den Katalysator und der O₂-Abgabe an einen in der Gasphase vorhandenen Akzeptor, z. B. einen Kohlenwasserstoff.

Andererseits wird der Reaktionsablauf durch eben diese Phasenzusammensetzung beeinflusst. So wird Propen nur an Kupfer(I)-oxid zu Acrolein partiell oxidiert, während es an Kupfer(II)-oxid ausschließlich zu CO und CO₂ umgesetzt wird [1][2]. Gasphasenzusammensetzung und Festkörperzustand beeinflussen sich somit gegenseitig. Geeignete Katalysatoren müssen deshalb auch bei weitreichender Änderung der Reaktionsbedingungen selektiv wirken, damit bei hohen Umsätzen der Ausgangsstoffe gute Ausbeuten eines gewünschten Produkts erzielt werden. Dies gilt insbesondere für Rohrreaktoren, in denen die Zusammensetzung der Gasphase von Eingang bis Ausgang völlig verändert wird, ohne dass der Katalysator die günstigen Eigenschaften verlieren darf.

Häufig werden deshalb Mehrkomponentenkontakte benutzt, um die selektiv wirkende Komponente trotz der Änderung der Gasphase stabil zu halten. Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung des Katalysators besteht im Zusatz von geringen Mengen Fremdstoffen, den sogenannten Promotoren. Bei der genannten partiellen Oxidation von Propen wird die Stabilität der Kupfer-oxide durch die Zugabe von Pd [1] oder Na [3] beeinflusst. Allerdings wird die Wirkung derartiger Additive häufig beschrieben, ohne dass die Wirkungsweise stets erklärt werden kann.

Ein Grund für diese Tatsache liegt darin, dass sich unter Reaktionsbedingungen im offenen System fern vom Gleichgewicht dissipative Strukturen des Festkörpers bilden

können, die weder im frisch präparierten Katalysator noch *post mortem* auftreten. Zur Charakterisierung des Katalysators während der Reaktion sind Methoden erforderlich, die *in situ* angewandt werden können. Im Fall von Sauerstoffübertragungsreaktionen ist die Sauerstoffaktivität im Festkörper eine charakteristische Grösse. Sie kann unter Betriebsbedingungen mit Hilfe einer von *Wagner* vorgeschlagenen potentiometrischen Messmethode bestimmt werden, die auf der Anwendung von festen Ionenleitern beruht [4]. In diesem Fall ist der Katalysator gleichzeitig Elektrode einer elektrochemischen Festkörperelektrolytzelle, die Sauerstoffaktivität und die Reaktionsgeschwindigkeit werden simultan gemessen. Die prinzipielle Anwendbarkeit der Methode ist a. o. eingehend diskutiert worden [5].

Bei oxidischen Mehrkomponentenkontakten kann die Festkörperelektrolytpotentiometrie Aufschluss darüber geben, welche Rolle die einzelnen Phasen bei der Sauerstoffübertragung zwischen den Festkörpern ('spill over' [6]) spielen. Dies ist am Beispiel der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure gezeigt worden [7]. In diesen Fällen sind die Einzeloxide in gleicher Menge vertreten. Im folgenden wird hingegen untersucht, inwieweit die Festkörperelektrolytpotentiometrie Hinweise auf die Rolle von Promotoren geben kann, d. h. wenn geringfügige Mengen von Additiven Aktivität und selektive Wirkung von Katalysatoren beeinflussen. Als Beispiel wird die partielle Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid an (V_2O_5/TiO_2)-Katalysatoren behandelt.

Experimentelles. – Die Herstellung der Aktivkomponente erfolgt nach einem von *Saleh et al.* [8] beschriebenen Verfahren. V_2O_5 wird in H_2O gelöst, wobei zur Erhöhung der Löslichkeit Oxalsäure im Mengenverhältnis $n_{Oxalsäure}/n_{V_2O_5}$ von 4 zugesetzt wird. In die Lsg. wird TiO_2 -Pulver der Modifikation Anatas gegeben und die Suspension bei 80° unter Rühren eingedampft. Die zähflüssige, türkisfarbene Paste wird bei 65° über Nacht getrocknet und abschliessend gemahlen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit enthält die Aktivkomponente des Referenzkontaktes 7 Gew.-% V_2O_5 , weil schon *Li* und Mitarbeiter [9][10] bei dieser Zusammensetzung aktive und selektiv wirkende Katalysatoren erhalten hatten und sie auch in der Arbeitsgruppe von *Wachs* und Mitarbeitern [8] in mehreren Untersuchungen eingesetzt worden ist. Dieser Katalysator wird im folgenden mit K7 bezeichnet.

In der Festkörperelektrolytzelle besteht die messseitige Elektrode aus der katalytisch aktiven oxidischen Komponente und die Elektrode auf der Referenzseite aus Pt. Als Elektrolyt dienen kreisförmige mit 8,5 Gew.-% Y_2O_3 dotierte Zirkon-dioxidscheiben. Die Elektroden müssen nachfolgende Bedingungen erfüllen: ausreichende elektronische Leitfähigkeit, poröse Struktur, ausreichende mechanische Festigkeit und gute Haftung auf dem Elektrolyten, und dünne Schichtdicke bei der katalytisch wirksamen Elektrode zur Vermeidung von Transporteinflüssen.

Die Präparation ist a. o. detailliert beschrieben worden [11][12]. Bei der Katalysatorelektrode wird die Aktivkomponente in einer Mischung mit SiO_2 -Sol und Netzmittel in wässriger Suspension aufgetragen und anschliessend kalziniert. Die Schichtdicke beträgt 50 bis 60 μm . Zur Herstellung der Referenzelektrode dient eine kommerziell erhältliche Pt-Paste.

Nun ist die potentiometrische Charakterisierung von Katalysatoren im Betriebszustand nur sinnvoll, wenn der gemessenen Potentialdifferenz eindeutig, d. h. ohne Überlagerung von Polarisationserscheinungen, ein Wert der Sauerstoffaktivität zugeordnet werden kann. Dabei ist die Temp. ein einschränkender Faktor, d. h. bei Unterschreiten eines Mindestwertes wird die Zelle polarisiert. Diese 'untere Grenztemperatur' sollte nicht höher liegen als der Wert, bei dem der Katalysator im Betrieb tatsächlich arbeitet.

Im Gleichgewicht kann man die Grenztemp. dadurch ermitteln, dass für unterschiedliche O_2 -Partialdrücke an Mess- und Referenzseite der Verlauf der Potentialdifferenz als Funktion der Temp. bestimmt und mit dem theoretisch erwarteten Wert (*Nernst-Gleichung*) verglichen wird. Das Ergebnis einer derartigen Messung an dem Referenzkontakt (7 Gew.-% V_2O_5) ist in *Fig. 1* dargestellt. Die untere Grenztemp., bei der eine noch zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten beobachtet werden kann, liegt bei derartigen Zellen im Bereich zwischen 380 und 400° . Bei tieferen Temp. stellt sich der zu erwartende Gleichgewichtswert der Potentialdifferenz auch nach Ablauf von 48 Std. nicht ein.

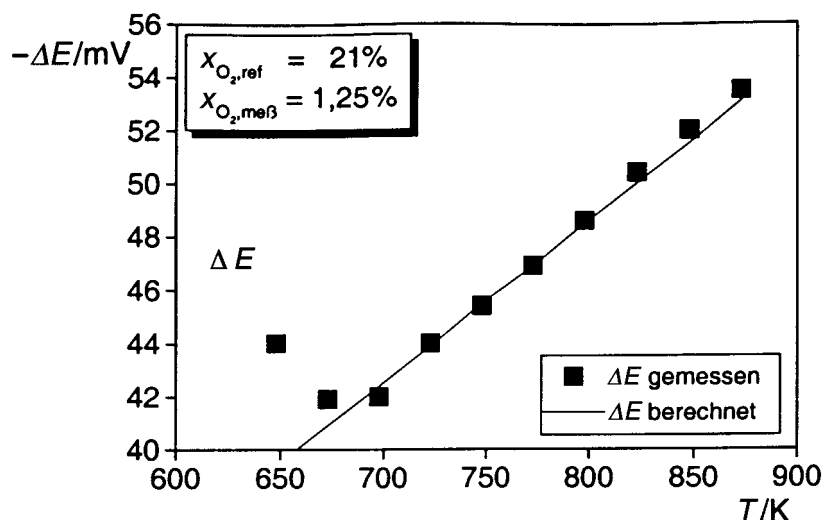


Fig. 1. Vergleich von gemessenen und mit Hilfe der Nernst-Gleichung berechneten Werten der Potentialdifferenz als Funktion der Temperatur im Falle von Gleichgewichtsmessungen am Katalysator K7

Dies bedeutet allerdings nicht, dass bei Messungen im reagierenden System unterhalb dieser Temp. zwangsläufig mit Polarisierungserscheinungen und somit einer Verfälschung der Messergebnisse zu rechnen ist. Dies ist vielmehr eine Frage der Höhe der Austauschstromdichten bei der Messung [13], und in dem für die vorliegende Untersuchung interessierenden Temp.-Bereich von 340 bis 360° sind keine störenden Einflüsse zu erwarten [14].

Zusätzlich zu den Festkörperelektrolytzellen wurden Schalenkontakte hergestellt, um unabhängig von der Messelektrode die Katalysatormenge im System variieren zu können. Die als Träger verwendeten Steatitkugeln ($\varphi = 3$ mm) wurden mit der gleichen Suspension wie bei der Elektrodenpräparation behandelt und auf gleiche Weise kalziniert. Die mittlere Dicke der Katalysatorschale beträgt ebenfalls 50–60 μm .

Bei der Herstellung von dotierten Katalysatoren wurden die verschiedenen Zusätze (Li, Cs, Pd, Sn, Bi) in Lösung bei der Präparation der Paste zur Beschichtung des Elektrolyten und des Steatiträgers zugegeben.

Die für die simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen benutzte Anlage ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. In ihrem Kern besteht das gradientenfreie Kreislaufsystem aus zwei Reaktoren, der integrierten Festkörperelektrolytzelle (FEPR) und einem Festbettreaktor (R) sowie einer Membranpumpe. Die beheizte Pumpe hält ein Kreislaufverhältnis von 32 aufrecht, das zur hinreichenden Durchmischung der Gasphase führt. Durch ihren Einsatz wird der Druck im System um ca. 0,3 bar gegenüber der Umgebung erhöht. Der Aufbau der elektrochemischen Zelle ist a. o. detailliert beschrieben [2][14]. Im Analysenteil der Anlage werden nach Durchströmen zweier Kühlfallen (KF) die Konzentrationen von CO und CO₂ mit Hilfe eines nicht dispersiven IR-Spektrometers gemessen, während die O₂-Konzentration durch einen magnetomechanischen Analysator bestimmt wird. Die Konzentrationen der organischen Verbindungen werden mittels eines Gaschromatographen mit Kapillarsäule und Flammenionisationsdetektor gemessen. Zur Überprüfung der C-Bilanz kann die Gasmischung in einem mit CuMn₂O₄ gefüllten Nachverbrenner (NV) vollständig oxidiert werden.

Die Konzentrationen der C-haltigen Komponenten im Kreislaufsystem (*o*-Xylol, *o*-Tolualdehyd, Phthalid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, CO₂, CO) werden mit Hilfe eines normierten Konzentrationsmasses y_i quantifiziert, das auf den in das System eintretenden Stoffstrom von *o*-Xylol bezogen ist. Dieses Konzentrationsmass gibt die Verteilung des Gesamtkohlenstoffes auf die einzelnen Reaktanten an und ist nachfolgend definiert:

$$y_i \equiv \frac{\varepsilon_i \dot{n}_i}{\varepsilon_{o-x} \cdot \dot{n}_{o-x,\text{ein}}} \quad (1)$$

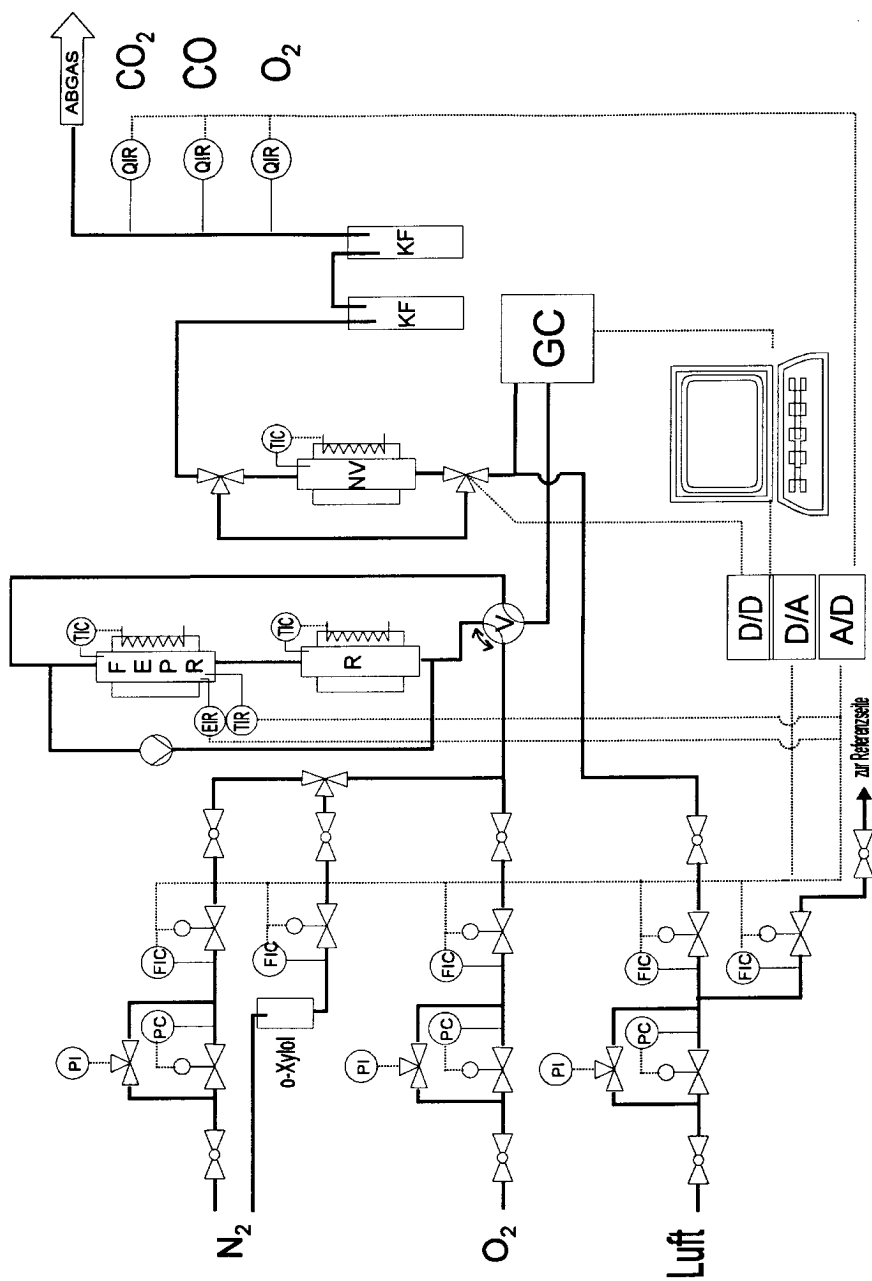


Fig. 2. Anlagenflussbild

Hierbei bezeichnet ε_i die Anzahl der C-Atome im Molekül i . Die anderen abgeleiteten Grössen folgen aus der Bilanz des offenen Systems im stationären Zustand. Dies sind zunächst der Umsatz des o -Xylois:

$$U \equiv \frac{\dot{n}_{o-x,\text{ein}} - \dot{n}_{o-x}}{\dot{n}_{o-x,\text{ein}}} = 1 - y_{o-x} \quad (2)$$

und die Selektivität der Bildung von Phthalsäureanhydrid

$$S_{\text{PSA}} \equiv \frac{\dot{n}_{\text{PSA}}}{\dot{n}_{o-x,\text{ein}} - \dot{n}_{o-x}} \quad (3)$$

Die Geschwindigkeiten der Umsetzung werden auf die Masse der aktiven Komponente bezogen:

$$\Delta \dot{n}_{o-x} \equiv \frac{\dot{n}_{o-x,\text{ein}} - \dot{n}_{o-x}}{m_{\text{Kat}}}; \quad [\Delta \dot{n}_{o-x}] = \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \quad (4)$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{O}_2} \equiv \frac{\dot{n}_{\text{O}_2,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{O}_2}}{m_{\text{Kat}}}; \quad [\Delta \dot{n}_{\text{O}_2}] = \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \quad (5)$$

Die Grössen $\Delta \dot{n}_{o-x}$ und $\Delta \dot{n}_{\text{O}_2}$ können direkt aus den Messgrössen abgeleitet werden, ohne dass stöchiometrische Gleichungen zugrunde gelegt werden müssen.

Die O_2 -Aktivität wird aus der im stationären Zustand zwischen den Elektroden gemessenen Potentialdifferenz mit Hilfe der *Nernst*-Gleichung berechnet und somit durch nachfolgende Beziehung operationell definiert:

$$a_{\text{O}_2}^2 \equiv p_{\text{O}_2}^{\text{R}} \cdot \exp \left\{ \frac{4 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta E \right\} \quad (6)$$

Hierin bezeichnet $p_{\text{O}_2}^{\text{R}}$ den O_2 -Partialdruck auf der Referenzseite.

Damit stehen die aus der Messung abgeleiteten Grössen – O_2 -Aktivität und Umsetzungsgeschwindigkeiten – bereit, die es möglich machen, Zusammenhänge zwischen den intrinsischen Eigenschaften und dem Oxidationsgrad der ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$)-Katalysatoren zu ermitteln.

Ergebnisse und Diskussion. – Die simultanen potentiometrischen und kinetischen Messungen wurden bei konstanten Reaktortemperaturen von 340 und 360° durchgeführt. Der Volumenstrom am Systemeingang betrug in der Regel 160 Nml/min bei einem konstanten Kreislaufverhältnis von 32. Da die Masse der Katalysatorelektrode nur *ca.* 30 mg beträgt, wurden üblicherweise zusätzlich 300 mg Schalenkontakt im Festbett eingesetzt, um einen ausreichenden Umsatz im Kreislaufsystem zu erreichen. Bei der Untersuchung des Konzentrationseinflusses wurde bei konstantem Molenbruch des einen Reaktanten am Systemeingang der Mengenanteil des zweiten Reaktanten im Kreislauf variiert. Bei O_2 geschah dies in den Grenzen zwischen 5 und 30%, bei o -Xylol zwischen 0.056 und 0.6%.

Im folgenden werden zunächst die Messungen an dem als Referenz benutzten Katalysator K7 mit 7 Gew.-% V_2O_5 auf Anatas beschrieben. Typische Ergebnisse werden in den Rahmen des Bekannten eingeordnet und diskutiert. Anschliessend wird der Einfluss von Dotierungen aufgezeigt und mit den aus der Literatur abgeleiteten Erwartungen verglichen. In beiden Fällen kann auf die Darstellung der bei 340° gemessenen Ergebnisse verzichtet werden, da dabei nichts grundsätzlich Neues beobachtet werden konnte.

Der Referenzkontakt. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Produktverteilung und die O_2 -Aktivität im Katalysator in Abhängigkeit von der Reaktantenkonzentration. Beide Messreihen lassen erkennen, dass im wesentlichen Phthalsäureanhydrid (PSA) und CO_x , die Summe aus CO und CO_2 entstehen. Phthalid, o -Tolualdehyd und Malein-

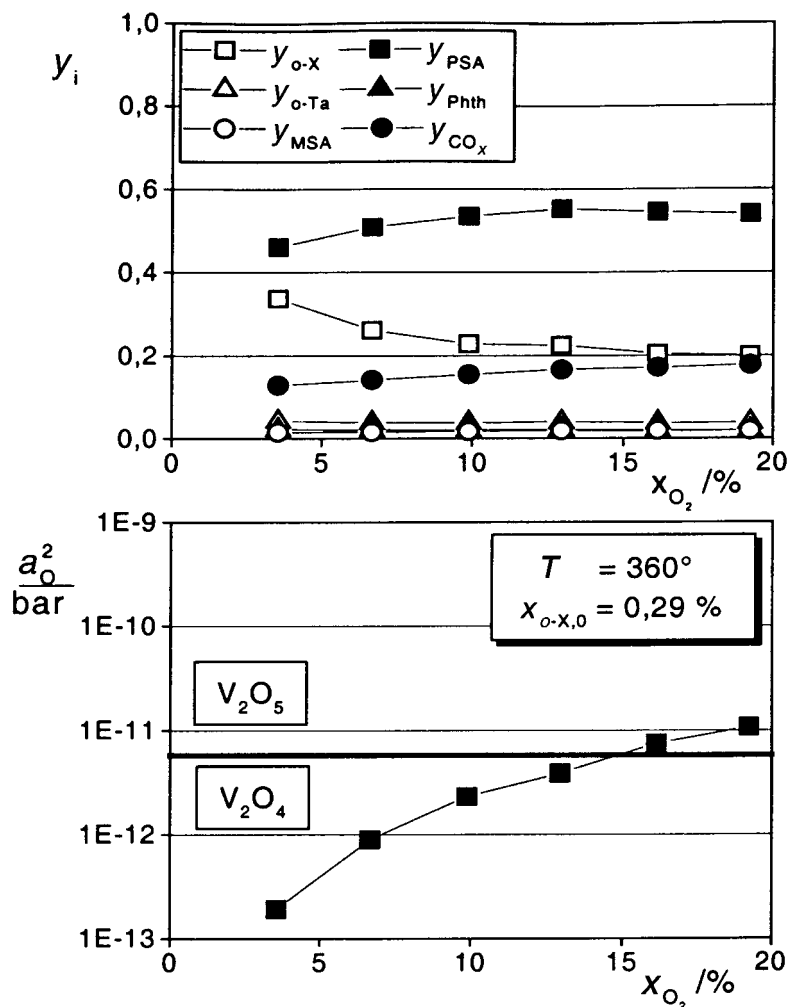


Fig. 3. Produktverteilung und O_2 -Aktivität des Katalysators K7 als Funktion des O_2 -Molenbruchs in der Gasphase

säureanhydrid (MSA) werden nur in geringen Mengen nachgewiesen und ihr Anteil bleibt unabhängig vom Reaktantenverhältnis weitgehend konstant.

Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu den Annahmen in der Literatur [15]. Trotz aller Diskussionen über die Einzelheiten des Reaktionsnetzes zur Bildung und Weiterreaktion von PSA besteht Übereinstimmung, dass die Bildung über *o*-Tolualdehyd und Phthalid führt und dass MSA und CO_x Folgeprodukte sind.

Wie man Fig. 4 entnehmen kann, werden die höchsten Umsätze an *o*-Xylol bei kleinen Werten der *o*-Xylol-Konzentration erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktion gebrochener Ordnung bezüglich dieser Konzentration ist, was durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit $\Delta \dot{n}_{o-x}$ be-

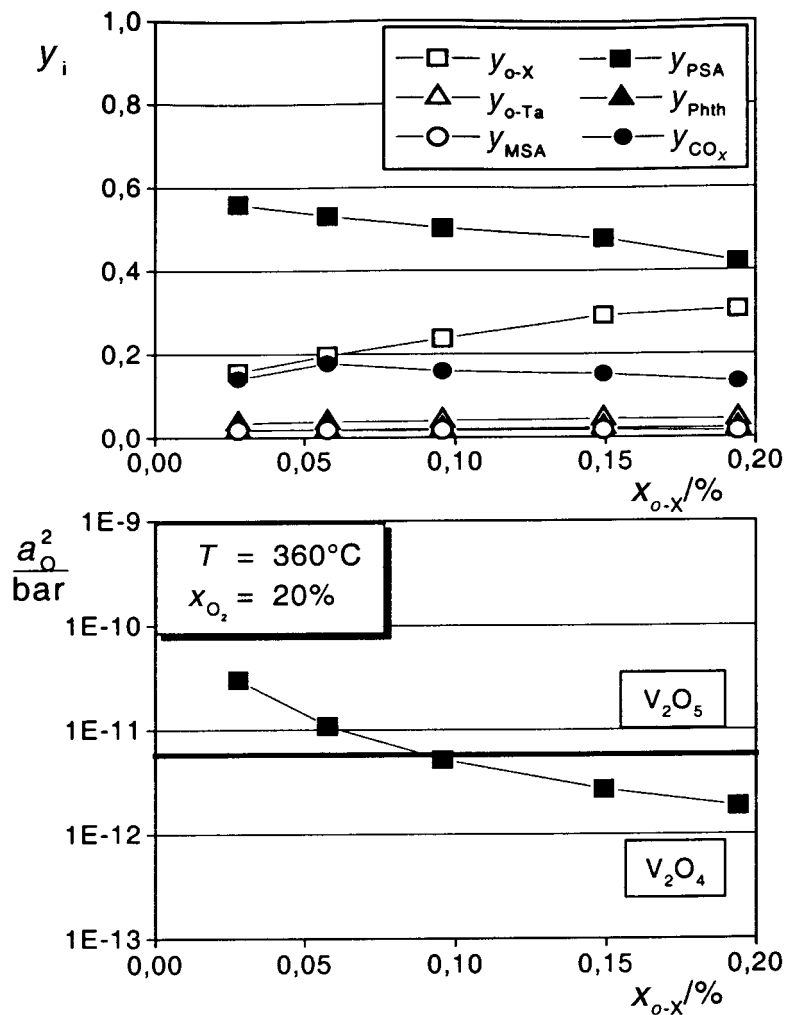


Fig. 4. Produktverteilung und O_2 -Aktivität am Katalysator K7 als Funktion des *o*-Xylolmolenbruchs

stättigt wird. Damit stimmt der Verlauf mit der Form der Geschwindigkeitsgleichung überein, die Li [9] bei der detaillierten kinetischen Untersuchung beobachtet hatte.

In Fig. 5 ist die Selektivität der PSA-Bildung als Funktion des Umsatzes an *o*-Xylol bei konstanter Temperatur, konstantem O_2 -Anteil und konstantem *o*-Xylol-Eintrittsmolenbruch aufgetragen. Um verschiedene Umsätze zu erzielen, musste die Katalysatormasse im System variiert werden. Da jeder Punkt in der Figur somit aus einer anderen Messreihe stammt, ist eine Streuung unvermeidbar.

Die Selektivität zu PSA wächst mit steigendem Umsatz und erreicht Werte zwischen 0,6 und 0,7 bei Umsätzen zwischen 60 und 80%. Diese Werte sind etwas niedriger als manche, die in der Literatur zu finden sind. Wachs *et al.* [16] und Bond und

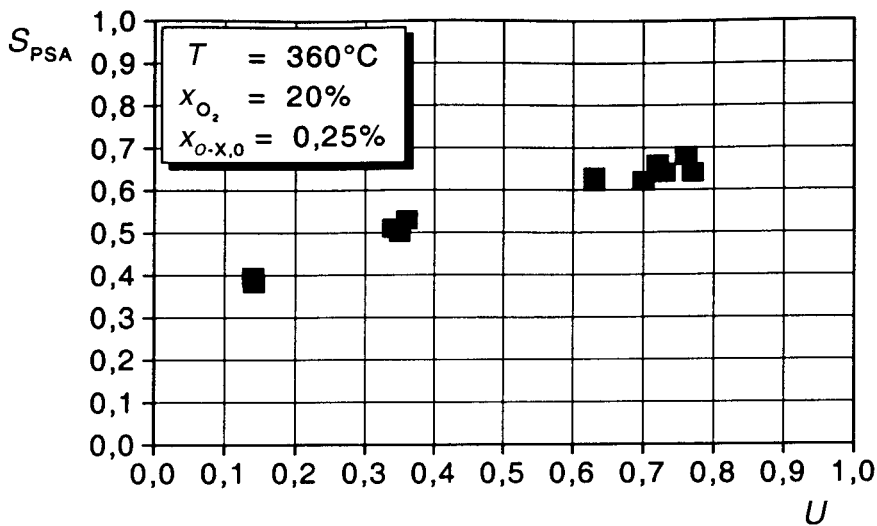


Fig. 5. Selektivität zu PSA als Funktion des *o*-Xyloleumsatzes

Tahir [17] haben an Katalysatoren mit ähnlichem Vanadiumoxidgehalt Selektivitäten von 75% bei praktisch vollständigem Umsatz erreicht. Im Fall von industriellen Katalysatoren [18] wird von Selektivitäten zwischen 75 und 80% bei vollständigem Umsatz berichtet. Li [9] beobachtete einen Anstieg der Selektivität mit zunehmendem Umsatz bis zu einem Maximum zwischen 70 und 75% bei einem Umsatz von 98%. Ein Grund für die in der vorliegenden Arbeit ermittelten niedrigeren Selektivitätswerte liegt in der Anwendung des rückvermischten Systems, in dem PSA bei hohen Umsätzen in merklicher Weise weiterreagiert. Dies haben auch Nobbenhuis *et al.* [19][20] festgestellt. Man kann somit sagen, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreichten Selektivitäten durchaus mit den Literaturwerten vergleichbar sind, zumal die Extrapolation der Messwerte bei Umsätzen oberhalb 90% Selektivitäten von über 70% erwarten lässt.

Im unteren Teil der Fig. 3 und 4 ist jeweils die aus der gemessenen Potentialdifferenz abgeleitete O₂-Aktivität aufgetragen. Die ausgeprägte abszissenparallele Linie markiert die aus thermodynamischen Daten berechnete Phasengrenze [21], an der V₂O₅ und V₂O₄ thermodynamisch stabil koexistieren können. Oberhalb der Grenzlinie liegt der Existenzbereich von V₂O₅, darunter ist V₂O₄ stabil. Für die ebenfalls an der Elektrode vorliegenden Oxide TiO₂ und SiO₂ ist im dargestellten Bereich der O₂-Aktivität kein Phasenwechsel zu erwarten.

Die Ergebnisse zeigen zunächst (Fig. 4), dass die experimentell ermittelte O₂-Aktivität um Größenordnungen kleiner ist als der konstant gehaltene O₂-Partialdruck in der Gasphase. Wie schon im Fall anderer Reaktionen an oxidischen Katalysatoren beobachtet [2][11][22], liegt auch bei der partiellen Oxidation von *o*-Xylol kein vorgelagertes O₂-Adsorptionsgleichgewicht vor.

Die Ergebnisse zeigen des weiteren, dass beim Übergang vom Existenzbereich der einen zur anderen oxidischen Phase weder sprunghafte Änderungen der O₂-Aktivität noch Hystereseerscheinungen auftreten, wie sie im System Kupfer/Kupfer-oxid

beobachtet worden sind [2]. Dieser stetige Phasenübergang wurde schon bei der selektiven katalytischen Reduktion von Stick-oxiden am gleichen System festgestellt und scheint charakteristisch für den (Vanadium-oxid/Titan-oxid)-Katalysator zu sein. Der Grund liegt in der Bildung oxidischer Phasen, in denen unterschiedliche Oxidationsstufen nebeneinander bestehen, die auf einfache Weise ineinander übergehen können. So werden in der Literatur neben V_2O_5 und V_2O_4 Phasen mit intermediärem Sauerstoffgehalt, V_3O_7 und V_6O_{13} , beschrieben [23][24] und sauerstoffreiche oder vanadiumreiche feste Lösungen innerhalb dieser Phasengebiete erwähnt [24]. *Haber et al.* [25][26] benutzen den Begriff von nicht-stöchiometrischen Phasen der Summenformel V_2O_{5-x} . In diesem Zusammenhang ist interessant, dass bei Extrapolation des von *Haber et al.* [25] angegebenen Phasendiagramms für das System Vanadium/Sauerstoff bis in den von uns untersuchten Temperaturbereich die in *Fig. 4* angegebenen Werte der O_2 -Aktivität dem Existenzbereich von V_6O_{13} zuzuordnen wären.

In der Literatur werden über den Oxidationszustand im Katalysator verschiedene Meinungen vertreten, worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Jedenfalls verändern die Katalysatoren ihre Eigenschaften unter den Reaktionsbedingungen der partiellen Oxidation von *o*-Xylol. *Centi et al.* [27][28] führten dazu detaillierte Untersuchungen durch und berichteten, dass die formale Oxidationsstufe des Vanadium-oxids nach Erreichen von stationären Bedingungen 4,7 betrage. Auch *Gasior et al.* [29] stellten an gebrauchten Katalysatoren eine formale Wertigkeit von 4,7 bis 4,8 fest. Derartige Untersuchungen unterstreichen den Wert einer *in-situ*-Methode zur Messung des Oxidationszustandes, wie sie mit der Festkörperelektrolytpotentiometrie vorliegt.

Die bislang vorgestellten Ergebnisse der kinetischen und potentiometrischen Messungen zeigen somit eindeutig, dass der untersuchte Referenzkontakt das typische Verhalten von (Vanadium-oxid/Titan-oxid)-Katalysatoren aufweist.

Betrachtet man nun den Zusammenhang zwischen O_2 -Aktivität und O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit, beobachtet man deutlich die gegenseitige Beeinflussung. In der in *Fig. 6* gewählten Darstellung verhalten sich beide Grössen praktisch spiegelbildlich zueinander. Dieses Verhalten ist erstmals von *Brück* [11][12] bei der Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion von Stick-oxiden an (Vanadium-oxid/Titan-oxid)-Katalysatoren beobachtet worden, tritt aber ebenfalls bei partiellen Oxidationen auf, wie *Estenfelder* und *Lintz* [22] bei der Bildung von Acrylsäure an oxidischen Katalysatoren feststellen konnten.

Wie in *Fig. 7* deutlich zu sehen ist, führt die doppeltlogarithmische Auftragung zu einem linearen Zusammenhang zwischen O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit und O_2 -Aktivität.

Es ist a.o. gezeigt worden [11][22], dass dieser Befund mit dem Modell der Sauerstoffübertragung von *Wagner* und *Hauße* [30] bzw. *Mars* und *van Krevelen* [31] gedeutet werden kann und dass dies auch bei Gegenwart von mehreren sauerstoffübertragenden Reaktionen gilt.

Dotierte Katalysatoren. Dotierungen sollen die Eigenschaften von Katalysatoren verbessern, die Erklärung ihrer Wirkungsweise ist aber in der Regel umstritten. Im Falle von V_2O_5/TiO_2 wird beispielsweise von *Wachs* und *Weckhuysen* [32] unterschieden zwischen Zusätzen, die mit Vanadium-oxid und solchen die mit Titan-dioxid in Wechselwirkung treten. Dies konnte nicht in allen Arbeiten bestätigt werden. Im

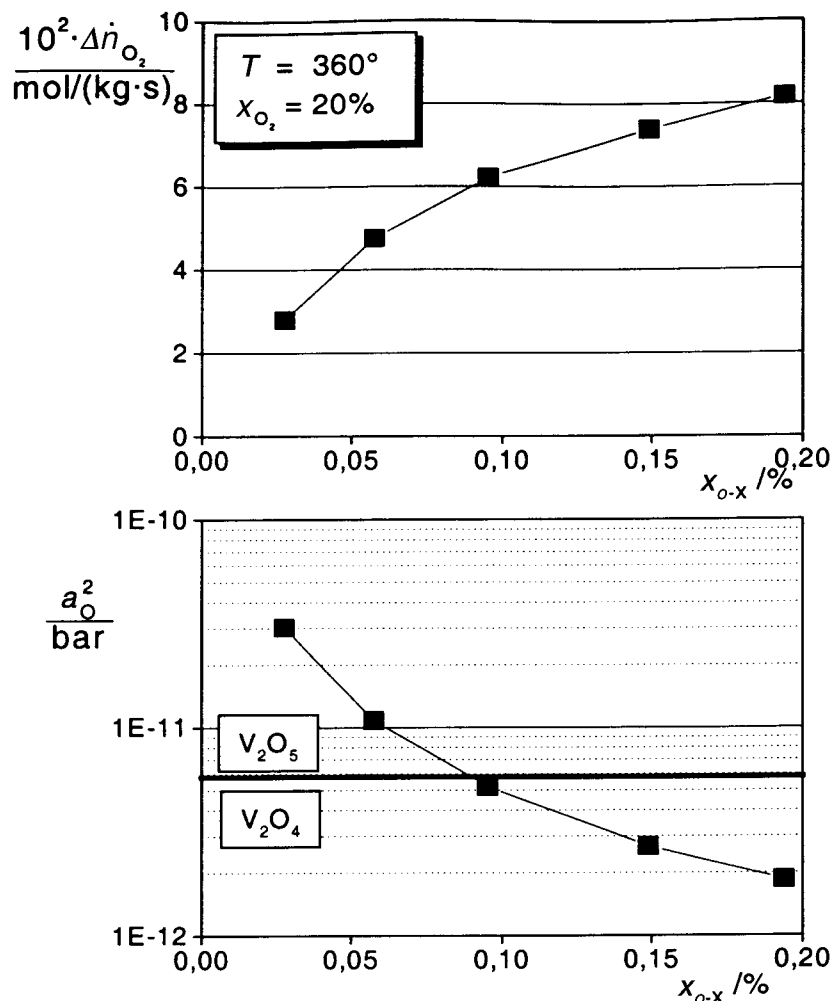


Fig. 6. O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit und O_2 -Aktivität als Funktion des o-Xylolmolenbruchs in der Gasphase

folgenden wird der Einfluss von Dotierungen durch Alkalimetalle, die von *Wachs* und *Weckhuysen* der ersten Gruppe zugeordnet werden, und der Zugabe von edleren Metallen nacheinander abgehandelt.

Alkalimetalle sind häufig zur Dotierung von (Vanadium-oxid/Titan-oxid)-Katalysatoren verwendet worden. So beobachtete *Li* [9] bei seinen Untersuchungen eine geringfügige Erhöhung der Selektivität zu PSA durch die Dotierung mit Cs. *Makedonki et al.* [33] konnten mit Li dotierte Katalysatoren herstellen, an denen hohe Aktivität und Selektivität zu PSA vergleichbar waren mit den Werten, die an industriell verwendeten Kontakten gemessen wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatoren mit 7 Gew.-% V_2O_5 mit Li und Cs dotiert. Sie erhalten 2 und 10 mol-% Alkali bezogen auf Vanadium.

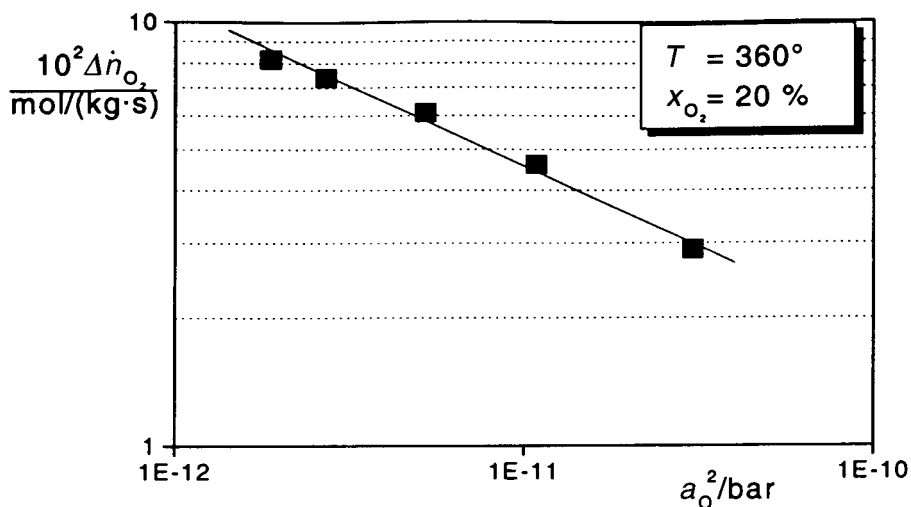


Fig. 7. O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der O_2 -Aktivität

Fig. 8 zeigt die Geschwindigkeiten der Umsetzung von *o*-Xylol und O_2 sowie die O_2 -Aktivität in Abhängigkeit vom *o*-Xylol-Anteil an dem Referenzkontakt und den dotierten Katalysatoren. Es fällt zunächst auf, dass der undotierte Kontakt im gesamten Bereich die höchste Aktivität aufweist, während schon die Zugabe von 2 mol-% Li oder Cs eine Verminderung der Aktivität bewirken. Eine Erhöhung der Dotierungsmenge um das Fünffache führt bei Cs zu einem extremen Aktivitätsverlust. Im Falle von Li wird die Geschwindigkeit der Umsetzung von *o*-Xylol praktisch nicht beeinflusst, die Geschwindigkeit des O_2 -Verbrauchs nochmals herabgesetzt.

Im mittleren Diagramm ist die Veränderung der O_2 -Aktivität dargestellt. Die Werte liegen wie zuvor um Größenordnungen unterhalb des O_2 -Partialdrucks in der Gasphase. Es hat sich wiederum kein vorgelagertes O_2 -Adsorptionsgleichgewicht eingestellt.

Weiterhin fällt auf, dass die Aktivitäten am Referenzkontakt am niedrigsten sind. Im Falle der dotierten Katalysatoren liegen hingegen alle Werte im Existenzbereich von V_2O_5 . Den niedrigen Werten der O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit an dem Kontakt, der mit 10% Cs dotiert wurde, entsprechen die höchsten Werte der O_2 -Aktivität. Wiederum beeinflussen sich O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit und O_2 -Aktivität wechselseitig und man findet, wie in Fig. 6, in der gewählten Auftragung eine Art Spiegelung.

Bei der in Fig. 9 gezeigten doppeltlogarithmischen Darstellung beider Größen ergibt sich wiederum ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta \dot{n}_{O_2}$ und $a_{O_2}^2$, wobei die Werte im Falle der dotierten Katalysatoren weitgehend auf der gleichen Gerade liegen, die gegenüber der 'Kennlinie' des Referenzkontaktes parallel verschoben ist. Die Geradensteigung beträgt jeweils *ca.* $-0,4$, d. h. die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme durch die Katalysatoren ist proportional $(a_{O_2}^2)^{-0,4}$. Die unabhängig von Art und Menge der Alkalizugabe identische Kennlinie scheint darauf hinzuweisen, dass der Kataly-

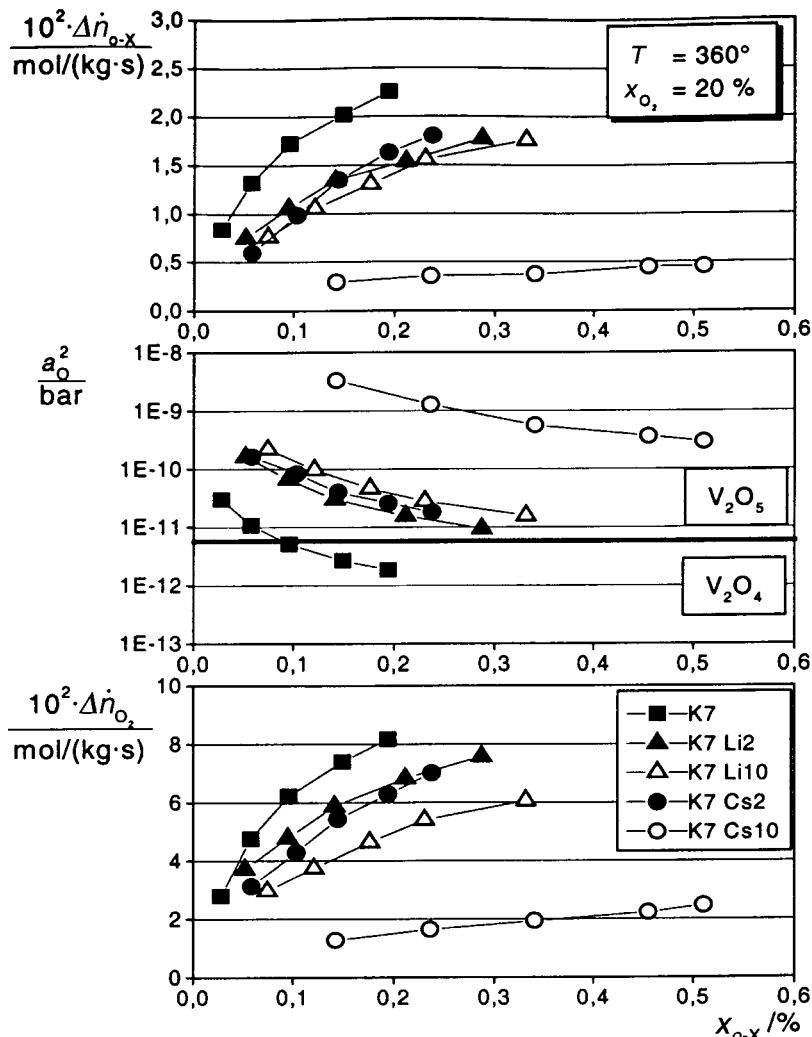


Fig. 8. *o*-Xylolverbrauchsgeschwindigkeit, O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit und O_2 -Aktivität als Funktion des *o*-Xylolmolenbruchs für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren

sator jeweils in gleicher Weise beeinflusst wird. Dabei kann man bei 10% Fremdstanz bezogen auf Vanadium nicht von Dotierung sprechen und es ist unwahrscheinlich, dass derartige Mengen in Form einer festen Lösung vorliegen.

Zur Deutung der Ergebnisse muss zunächst das schon erwähnte Modell der Sauerstoffübertragung [30][31] näher betrachtet werden. Danach wird der oxidische Katalysator in einem ersten Schritt durch einen O_2 -Akzeptor, beispielsweise *o*-Xylol, unter Bildung von gasförmigen Oxidationsprodukten partiell reduziert. Im zweiten Schritt wird er durch O_2 -Aufnahme aus der Gasphase wieder oxidiert. Die im stationären Zustand gleichgrosse Geschwindigkeit beider Teilreaktionen bestimmt

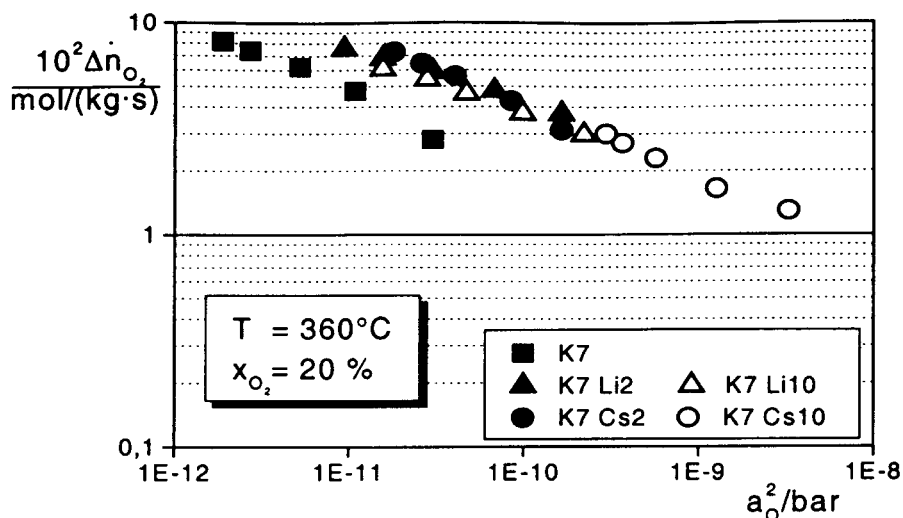


Fig. 9. O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der O_2 -Aktivität für den undotierten und die mit Li und Cs dotierten Katalysatoren

dabei den stationär stabilen Wert der O-Aktivität im Katalysator. Dieser prinzipielle Zusammenhang ist bereits a. o. dargestellt worden [11][14].

Auch im vorliegenden Fall wird angenommen, dass der in allen Teilreaktionen umgesetzte Sauerstoff zunächst dem Festkörper entzogen und anschliessend wieder aus der Gasphase ersetzt wird. Dabei entspricht der Wert der O_2 -Verbrauchsgeschwindigkeit, weil im stationären Zustand bestimmt, auch der Geschwindigkeit, mit der der oxidische Katalysator durch das O_2 aus der Gasphase reoxidiert wird. Veranschaulichen lässt sich dies, wenn man den Zusammenhang zwischen der O-Aktivität und den Geschwindigkeiten von Oxidation und Reduktion des Festkörpers schematisch darstellt, was in Fig. 10 gezeigt wird.

Aufgetragen als Funktion der O_2 -Aktivität sind die Geschwindigkeiten, mit denen das O_2 -Akzeptorsystem bei verschiedener Gaszusammensetzung den oxidischen Katalysator reduziert (r_{-i}), sowie die Geschwindigkeit, mit der der O_2 aus der Gasphase den oxidischen Katalysator reoxidiert (r_+). Für letztere wird wie bei Mars und van Krevelen angenommen, dass diese nur von dem Sauerstoffgehalt im Festkörper und der O_2 -Konzentration in der Gasphase abhängt. Bei konstantem O_2 -Partialdruck wird r_+ somit ausschliesslich durch den Sauerstoffgehalt im Festkörper bestimmt. Bei verschiedenen Konzentrationen der Reaktanten im Akzeptorsystem und somit verschiedenen Verläufen der Reduktionsgeschwindigkeit r_- sollten die Schnittpunkte von r_- und r_+ der Linie folgen, die die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit des Katalysators vom Sauerstoffgehalt im Oxid beschreibt. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Fig. 10 verdeutlicht und entspricht dem in Fig. 9 dargestellten experimentellen Befund.

Die gezeigte Übereinstimmung kann als Indiz dafür angesehen werden, dass das Modell die Realität in guter Weise beschreibt. Mars und van Krevelen [31] führten zu ihrem Modell einen dimensionslosen Sauerstoffbedeckungsgrad als Mass für den

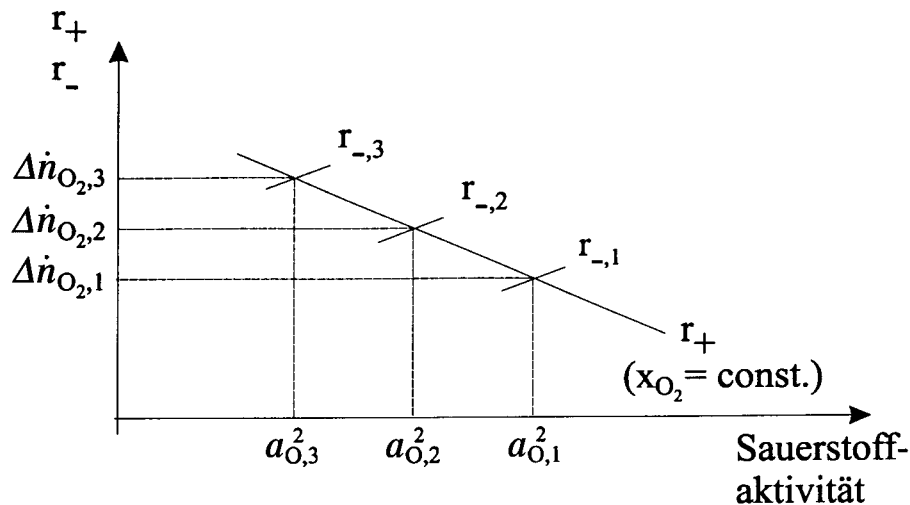


Fig. 10. Schematischer Verlauf von O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit und O_2 -Abgabegeschwindigkeit als Funktion der O_2 -Aktivität. Dargestellt für drei verschiedene Zusammensetzungen des Akzeptorsystems (*o*-Xylol), bei konstanter Temperatur und konstantem O_2 -Gehalt der Gasphase

Sauerstoffgehalt im Katalysator ein. Dieser Bedeckungsgrad stellt jedoch eine nicht messbare Modellgrösse dar, während im vorliegenden Fall eine echte Messgrösse, die potentiometrisch bestimmte O_2 -Aktivität zur Charakterisierung des Festkörpers angegeben werden kann. Mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie kann somit die in der Literatur vielfach beschriebene Vorstellung, die Umsetzung von *o*-Xylol zu PSA folge einem Redoxmechanismus, bestätigt werden.

Die Ergebnisse von Fig. 9 zeigen nun, dass sich der funktionale Zusammenhang (Steigung) zwischen O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit und O_2 -Aktivität durch die Dotierung praktisch nicht ändert. Allerdings ist die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme durch einen dotierten Katalysator bei gleichem Wert der O_2 -Aktivität um den Faktor 1,5 erhöht, denn im Rahmen der Deutung mit Hilfe der Modellvorstellung ist diese Geschwindigkeit sonst nur noch von dem hier konstant gehaltenen O_2 -Partialdruck abhängig. Die Erhöhung hängt in erster Näherung nicht von der Natur und der Menge der Dotierung ab. Falls die Geschwindigkeit der O_2 -Abgabe von der Dotierung unbeeinflusst bliebe, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand somit zunehmen. Aus den Messwerten in Fig. 8 geht aber deutlich hervor, dass genau das Gegenteil der Fall ist. Dies ist nur dadurch möglich, dass die Geschwindigkeit der O_2 -Abgabe stärker erniedrigt wird als um den erhöhenden Faktor von 1,5 für r_+ . Dabei wirken sich die Unterschiede in den Zusätzen, im Rahmen der Modellvorstellung, nur auf eben diese Geschwindigkeit der O_2 -Abgabe aus, die im Fall von 10% Cs im Katalysator am stärksten vermindert wird. Die simultane Messung von Kinetik und O_2 -Aktivität erlaubt somit, eindeutig zwischen der Beeinflussung der einzelnen Teilschritte der Modellvorstellung zu unterscheiden. Die Auswirkungen der Dotierung auf die Selektivität des Reaktionsablaufs lassen keinen positiven Einfluss erkennen.

Die Erhöhung der O_2 -Aktivität an den dotierten Katalysatoren unter sonst identischen Bedingungen stimmen mit einer von Wagner [34] aufgestellten empiri-

schen Regel zur Wirkung von Zusätzen auf den Oxidationszustand der katalytisch aktiven Phasen überein. Die Regel besagt, dass durch Zusätze eines unedleren Metalls zum katalytisch aktiven Metall-oxid der Stabilitätsbereich der O₂-reicheren Phase zu niedrigeren O₂-Partialdrücken im Vergleich zur reinen Komponente unter gleichen äusseren Bedingungen erweitert wird. Dies ist in Fig. 8 deutlich zu sehen. Umgekehrt sollte nach Wagner ein edleres Metall die O₂-arme Phase auch bei höheren O₂-Partialdrücken als beim reinen Oxid stabilisieren.

Die in Fig. 11 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Eingesetzt wurden Katalysatoren, die mit 0,3 bzw. 0,03% Pd (K7 Pd 0,3, K7 Pd 0,03), 2 bzw. 10% Sn (K7 Sn 2, K7 Sn 10) und 2% Bi (K7 Bi 2) dotiert wurden. Entgegen der Regel wird die O₂-Aufnahmegeschwindigkeit in allen Fällen gegenüber dem nicht dotierten Kontakt erhöht. Ansonsten scheinen die Ergebnisse nicht sehr aussagekräftig. Interessant ist allenfalls, dass durch die Zugabe geringer Mengen Pd die Geschwindigkeit der Umsetzung von *o*-Xylol praktisch nicht geändert, die von O₂ aber erhöht wird, was zur verstärkten CO_x-Bildung und Verschlechterung der Selektivität zu PSA führt. Die von Nobbenhuis *et al.* [35] beobachtete Verbesserung durch die Dotierung mit Sn oder Bi konnte nicht bestätigt werden.

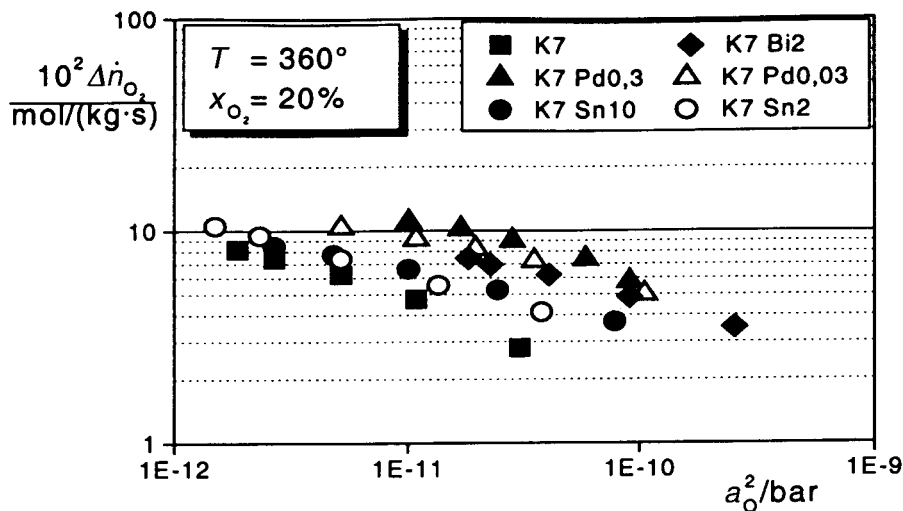


Fig. 11. O₂-Verbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der O₂-Aktivität

Hildenbrand und Lintz [3] untersuchten dotierte Kupferoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein. Die Zugabe von Na bewirkte eine Ausdehnung des Existenzbereichs der sauerstoffreichen Kupfer(II)oxid-Phase. Da diese Phase die Totaloxidation begünstigt, verringerte sich die Acroleinbildung. Es war allerdings nicht möglich, durch die Zugabe von Pd den Existenzbereich des für die Acroleinbildung günstigen Kupfer(I)-oxids zu höheren Werten des O₂-Partialdrucks auszudehnen. Hingegen wurde wie im vorliegenden Fall die Selektivität zum partiell oxidierten Produkt durch die deutliche Steigerung der CO₂-Bildung verschlechtert. Somit scheint die empirische Regel von Wagner nur bei der Dotierung mit unedlen Komponenten befolgt zu werden.

Im Fall von metallischen Katalysatoren konnte der Einfluss der Alkalidotierung mit Hilfe von simultanen elektrochemischen und spektroskopischen (XPS) Messungen gedeutet werden. Dabei wird die Dosierung von Na durch elektrochemisches Pumpen unter Benutzung eines Na⁺-ionenleitenden festen Elektrolyten als Metallträger bei Anlegen eines äußeren Potentials erreicht. Untersucht wurden die Reduktion von NO mit CO an Kupfer [36] und die Reduktion von NO mit Propen an Rh [37][38]. In beiden Fällen gibt es eine optimale, von der Zusammensetzung der Gasphase abhängige Menge an Na, die Aktivität und Selektivität erheblich verbessert. Dieser positive Einfluss wird erklärt durch die Na-induzierte Dissoziation des NO-Moleküls als bestimmender Schritt in der Reaktionssequenz. Damit ist im Fall der genannten Reaktionen der Einfluss der Dotierung erklärt. Allerdings ist die kombinierte Anwendung von elektrochemischen und spektroskopischen Methoden bei oxidischen Katalysatoren wegen der besonderen Untersuchungsbedingungen (UHV) nicht möglich.

Schlussfolgerungen. – Die kinetischen und elektrochemischen Messungen der partiellen Oxidation von *o*-Xylol haben bestätigt, dass die Reaktion an Vanadium-oxid nach einem Redox-Mechanismus abläuft. Die Dotierung der Katalysatoren mit Alkalisalzen ändert nicht den funktionalen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme und der O₂-Aktivität (Oxidationszustand) des Katalysators. Allerdings werden die Werte der Geschwindigkeiten von O₂-Abgabe und O₂-Aufnahme unter sonst gleichen Bedingungen verändert. Dabei wirken sich Natur und Konzentration der Dotierung nur auf die Geschwindigkeit der O₂-Abgabe an den gasförmigen O₂-Akzeptor aus, die stark erniedrigt wird. Dies führt zur Verringerung der Aktivität des Katalysators wohingegen seine selektive Wirkung nicht verbessert wird. Die *Wagner*'sche Regel [34] der Veränderung des Oxidationszustandes scheint nur bei Alkalidotierung befolgt zu werden.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* finanziell unterstützt. *Monika Brust* wurde zu Beginn ihrer Promotion durch ein *Graduiertenstipendium des Landes Baden-Württemberg* gefördert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Greger, L. Riekert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1007.
- [2] H.-H. Hildenbrand, H.-G. Lintz, *Appl. Catal.* **1990**, 65, 241.
- [3] H.-H. Hildenbrand, H.-G. Lintz, *Catal. Today* **1991**, 9, 153.
- [4] C. Wagner, *Adv. Catal.* **1970**, 21, 323.
- [5] H.-H. Hildenbrand, H.-G. Lintz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1191.
- [6] B. Delmon, L. T. Weng, *Appl. Catal., A* **1992**, 81, 141.
- [7] M. Estenfelder, H.-G. Lintz, *Appl. Catal., A* **2000**, 202, 223.
- [8] R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich, *J. Catal.* **1986**, 98, 102.
- [9] D. X. Li, Dissertation, Karlsruhe, 1995.
- [10] M. Kotter, D. X. Li, L. Riekert, *DECHEMA-Monographie* **1991**, 122, 93.
- [11] J. Brück, H.-G. Lintz, *Chem. Eng. Proc.* **1999**, 38, 571.
- [12] J. Brück, Dissertation, Karlsruhe, 1995.
- [13] J. Brück, H.-G. Lintz, G. Valentin, *Solid State Ionics* **1998**, 112, 75.
- [14] M. Brust, Dissertation, Karlsruhe, 1999.
- [15] B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal., A* **1997**, 157, 263.
- [16] I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich, *Appl. Catal.* **1985**, 15, 339.

- [17] G. C. Bond, S. Flamerz Tahir, *Appl. Catal.* **1991**, *71*, 1.
- [18] V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov, *Catal. Rev.–Sci. Eng.* **1991**, *33*, 319.
- [19] M. G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel, A. Wokaun, *Appl. Catal.*, *A* **1992**, *85*, 157.
- [20] M. G. Nobbenhuis, P. Barnickel, A. Wokaun, A. Baiker, *Chem. Eng. Technol.* **1995**, *18*, 17.
- [21] I. Barin, 'Thermochemical Data of Pure Substances', VCH Verlagsgesellschaft, 1993, S. 1633 ff..
- [22] M. Estenfelder, H.-G. Lintz, *J. Catal.* **2000**, *195*, 38.
- [23] A. A. Fotiev, V. L. Volkov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1971**, *45*, 1516.
- [24] A. Block-Bolten, D. R. Sadoway, *Metall. Trans.*, *B* **1983**, *14*, 231.
- [25] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal.*, *A* **1997**, *157*, 3.
- [26] M. Witko, R. Tokarz, J. Haber, *Appl. Catal.*, *A* **1997**, *157*, 23.
- [27] G. Centi, E. Giamello, D. Pinelli, F. Trifiro, *J. Catal.* **1991**, *130*, 220.
- [28] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghossoud, M. Guelton, L. Gengembre, *J. Catal.* **1991**, *130*, 238.
- [29] M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska, *Appl. Catal.* **1984**, *10*, 87.
- [30] C. Wagner, K. Hauffe, *Z. Elektrochemie* **1938**, *44*, 172.
- [31] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. (Special Suppl.)* **1954**, *3*, 41.
- [32] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal.*, *A* **1997**, *157*, 67.
- [33] L. Makedondki, N. Nikolov, D. Klissurski, S. Slavov, P. Stefanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 247.
- [34] C. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 401.
- [35] M. G. Nobbenhuis, P. Hung, T. Mallert, A. Baiker, *Appl. Catal.*, *A* **1994**, *108*, 241.
- [36] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, *B* **1999**, *103*, 9960.
- [37] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, *B* **2001**, *105*, 1381.
- [38] F. J. Williams, M. S. Tikhov, A. Palermo, N. McLeod, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.*, *B* **2001**, *105*, 2800.

Eingegangen am 30 Mai, 2001