

Struktur und Wirkung vanadiumhaltiger Oxynitrid-Katalysatoren in der Ammoxidation von 3-Picolin zu Nicotinsäurenitril

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden Reihen von vanadiumhaltigen VMON-Oxynitriden (M = Al, Zr, Mo, Bi oder Sb) in der Ammoxidation von 3-Picolin zu 3-Cyanopyridin untersucht und mit verschiedenen physikochemischen ex situ-Methoden (ICP-OES, BET, XPS, XRD) und (gekoppelten) in situ- und operando-Techniken (UV-vis-DRS, laser-Raman, EPR/UV-vis/Raman/GC) zur Ermittlung von Struktur-Wirkungsbeziehungen untersucht.

Unter den bimetallischen V-haltigen Oxynitriden zeichnen sich insbesondere VZrON-Katalysatoren durch eine hohe Aktivität aus. Hingegen sind VAION-Katalysatoren vergleichsweise weniger aktiv, jedoch deutlich selektiver als VZrON-Katalysatoren, was auf einen geringeren Agglomerationsgrad und Valenzzustand der V-Zentren zurückzuführen ist. Der Einbau von P in diese Strukturen wirkt sich negativ auf die Katalysatorleistung aus, da dies zu einer weiteren Verdünnung der V-Zentren und zu einer Separierung von V und N in der Struktur führt. Besonders vorteilhaft erwies sich die Kombination zu den ternären VZrAlON-Oxynitriden, mit denen die besten bisher erreichten Raum-Zeitausbeuten (STY = 488 g/Lh) erzielt werden konnten, die die Werte des kommerziellen benchmark-Katalysators $Sb_aV_bTi_cX_d/SiO_2$ ($X = K^+$) um ein Mehrfaches übertreffen. In diesen VZrAlON-Katalysatoren wurden im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Oxynitriden F-Zentren nachgewiesen, die möglicherweise zur Steigerung der Katalysatorleistung beitragen.

VSbON- und VBiON-Katalysatoren neigen vor allem bei höheren V/Sb- bzw. V/Bi-Verhältnissen zur Desaktivierung, die mit dem Verlust von Sb und Bi in flüchtiger Form sowie der Bildung der (vermutlich inaktiven) kristallinen Phasen VO_2 und $NH_4V_4O_{10}$ einher geht.

Mo-haltige Oxynitride verlieren während der Ammoxidation Stickstoff, wobei sich die kristallinen Phasen $V_6Mo_4O_{25}$ bzw. $V_4Mo_6O_{25}$ bilden, in denen kantenverknüpfte V-O-Mo Einheiten für einen erleichterten Elektronentransport sorgen können. Dies wird als mögliche Ursache für die bessere katalytische Leistung im Vergleich zu den oxidischen Vorstufen angesehen, in denen lediglich V_2MoO_8 auftritt, das diese Eigenschaft nicht zeigt.

Einleitung und Zielsetzung

Bei den Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit von Christiane Janke hatten sich VAION- und VZrON-Oxynitride als vielversprechende Katalysatoren in der Ammoxidation von 3-Picolin (3-PIC) zu 3-Cyanopyridin (3-CP) erwiesen. Mit Hilfe von VZrON-Katalysatoren wurde die Raum-Zeit-Ausbeute (STY) im Vergleich zu konventionellen industriell eingesetzten Katalysatormaterialien wie $Sb_aV_bTi_cX_d/SiO_2$ ($X = K^+$) nahezu verdreifacht. Während VZrON-Katalysatoren deutlich aktiver als VAION-Katalysatoren sind, zeichnen sich VAION durch eine höhere Selektivität bezüglich 3-CP (S_{3-CP}) aus, jedoch ist die Selektivität

des eingangs erwähnten industriell verwendeten Katalysators um ca. 10-50 % höher. Mit Hilfe spektroskopischer in situ- und ex situ-Untersuchungen an VZrON- und VAION-Oxynitriden wurden drei wesentliche Struktureigenschaften für die unterschiedliche katalytische Aktivität der beiden Katalysatorsysteme identifiziert:

1. Im Gegensatz zu VAION zeichnen sich VZrON durch einen höheren Polymerisationsgrad an VO_x -Zentren und eine leichte Anreicherung von V auf der Oberfläche aus.
2. Während für VAION mittels XPS nitridischer Stickstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnte, ist die Oberfläche von VZrON trotz eines vergleichbaren Gesamt-N-Gehaltes nahezu stickstofffrei.
3. Mit Hilfe von in situ-EPR Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Anteil an VO^{2+} -Spezies unter Reaktionsbedingungen für VAION deutlich höher als für VZrON Katalysatoren ist. Zusätzlich bestätigen XPS-Untersuchungen, dass Vanadium in VZrON eine höhere mittlere Oxidationsstufe aufweist als in VAION.

Gesamtziel dieses Projektes war es nun, auf der Basis der in der Diplomarbeit erzielten Erkenntnisse neue Strategien für die Verbesserung der Selektivität von VMON-Oxynitridkatalysatoren bei gleichzeitigem Erhalt der hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu entwickeln. Hierbei kam ein komplexer Ansatz bestehend aus systematischer Variation der Zusammensetzung, katalytischer Ausprüfung und umfassender physikochemischer Charakterisierung unter Einbeziehung verschiedener in situ-Methoden zur Anwendung. Bei der Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen wurden folgende Einzelziele verfolgt:

1. Aufklärung des Einflusses von Phosphor: VPO Katalysatoren sind bekannt für ihre gute katalytische Aktivität in der Ammoxidation von Heteroaromaten. Außerdem wurde gezeigt, dass in V-freien ZrPON-Oxynitriden eine Vielzahl von N-haltigen Spezies auf der Oberfläche stabilisiert werden kann. Aus diesem Grund wurden VZrPON-Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität und strukturellen Eigenschaften überprüft.
2. Um die Bildung nitridischer N-Spezies zu befördern, wurden die oxidischen Vorstufen VAIO und VZrO mit MoO_3 mechanisch vermischt und nach einem in der Literatur beschriebenen Temperaturprogramm nitridiert, um neben VAION bzw. VZrON nitridisches Mo_xN_x zu generieren.
3. Um die Aktivität von VAION bei Erhalt der hohen Selektivität zu steigern, wurde ein oberflächenreicher Träger (MCM-41) mit VAIO beschichtet und anschließend nitridiert.
4. Da für VAION, jedoch nicht für VZrON nitrid-ähnliche Spezies auf der OF nachgewiesen werden konnten, wurden beide Katalysatorsysteme mittels Kofällung und anschließender Nitridierung zu VZrAION-Katalysatoren kombiniert.
5. Zusätzlich wurde das Potential neuer bimetallischer Oxynitride ausgelotet. Neben VSbON und VBiON Katalysatoren wurden auch VMoON Katalysatoren eingehend untersucht.

Ergebnisse

Vergleich von VZrPON, VZrPO und VZrON

Sowohl VZrPO als auch VZrPON weisen eine geringere katalytische Leistung auf als VMON (M = Al oder Zr). Abb. 1 zeigt die katalytische Leistung von VZrPO und VZrPON als Funktion des V/Zr-Verhältnisses mit $Zr/P = \text{const.} = 0.9$. Zusätzlich sind die katalytischen Daten für VZrON-Katalysatoren angegeben. Der Umsatz $X_{3\text{-PIC}}$ ist für beide Katalysatorklassen VZrPO und VZrPON nahezu identisch, jedoch sind die oxidischen Katalysatoren selektiver als die oxynitridischen Materialien.

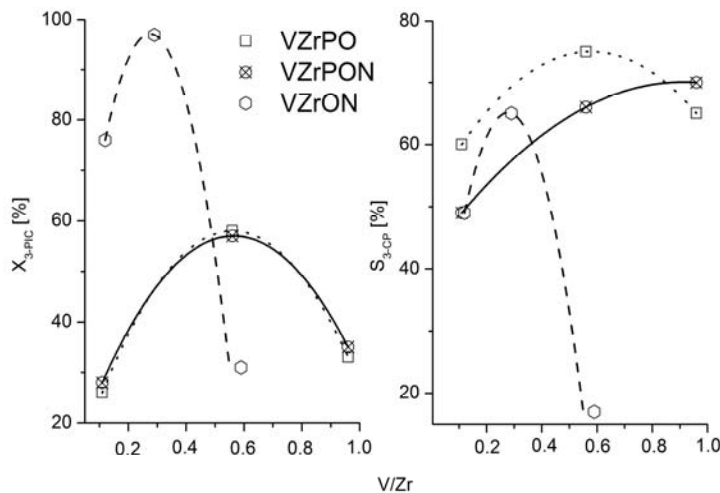


Abb. 1: Katalytische Leistung von VZrPON ($\text{GHSV} = 3242 \text{ h}^{-1}$) im Vergleich zu VZrPO ($\text{GHSV} = 3242 \text{ h}^{-1}$) und VZrON ($\text{GHSV} = 5728 \text{ h}^{-1}$) bei $360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anhand von ex situ-Untersuchungen (XRD, TEM-EDX, MAS-NMR, ATR, FTIR) und in situ-Untersuchungen während der Nitridierung (EPR/Raman/UVVis-DRS-Kopplung) sowie Aciditätsmessungen wurden drei wesentliche Strukturunterschiede zu VZrON-Katalysatoren herausgearbeitet, die die zunächst unerwartete Verminderung der katalytischen Leistung begründen:

1. Sowohl in VZrPO- als auch in VZrPON-Katalysatoren liegt im Gegensatz zu VZrON ein signifikant höherer Anteil an isolierten VO^{2+} -Zentren vor. Auch bei hoher V-Konzentration ($V/Zr = 0.9$) wird eine hohe Dispersion an V-Zentren auf der Oberfläche und im Volumen durch die Bildung der Mischphase VZrP_2O_7 gewährleistet.
2. Die Einführung von P in VZrON führt zwar zur Bildung von N-haltigen Zentren, dabei handelt es sich jedoch um NH_x -Spezies ($x = 1-4$) und nicht um nitridischen Stickstoff. Gleichzeitig werden diese NH_x -Zentren bevorzugt in der Koordinationssphäre des P und nicht in der des V ausgebildet.
3. Durch die Einführung von P werden Bronsted-Zentren eingeführt. Deren Anzahl wird durch die Nitridierung nahezu verdoppelt. Dies kann eine Ursache für die Abnahme der Selektivität infolge einer erschwerten Desorption des Zielproduktes sein.

VMON/ Mo_xN_y (M = Al oder Zr)

Die katalytischen Leistungen von VAION-0.5/Mo_xN_y und VZrON-0.25/Mo_xN_y (V/Al = 0.5, V/Zr = 0.25) sind als Funktion des VMO-Anteils in der Mischung mit MoO₃ in Abb. 2 gezeigt. Zum Vergleich ist die katalytische Leistung der analog ohne MoO₃-Zusatz synthetisierten VMON-Katalysatoren dargestellt. Deutlich erkennt man unter diesen katalytischen Testungsbedingungen den Selektivitätsunterschied zwischen VZrON-0.25 und VAION-0.5. Auch der Unterschied im Umsatz wird angedeutet. Für die beiden Katalysatorsysteme VAION-0.5/Mo_xN_y und VZrON-0.25/Mo_xN_y treten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis unterschiedliche katalytische Leistungen auf (siehe Abb. 2).

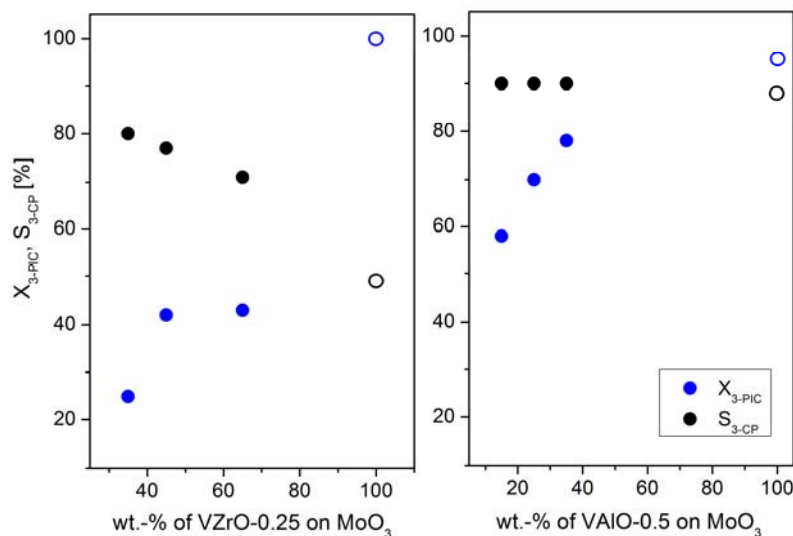


Abb. 2: Katalytische Leistung von VMON/Mo_xN_y als Funktion der VMO-x.x/MoO₃-Beladung (volle Symbole) und der reinen VMON-Katalysatoren (offene Symbole) (M = Al oder Zr); T = 360 °C und GHSV = 2713 h⁻¹

Während für VAION/Mo_xN_y-Katalysatoren der Umsatz X_{3-PIC} mit zunehmendem VAION-Anteil konstant ansteigt, stagniert X_{3-PIC} bei einer Beladung von 65 % an VZrO-0.25. Interessanterweise deutet sich lediglich für VZrON an, dass mit einer VZrON-Beladung höher als 65 % vermutlich zunehmender Verlust der katalytischen Aktivität eintritt und X_{3-PIC} des reinen VZrON-Katalysators nicht erreicht wird. Die Selektivität S_{3-CP} ist für VAION/Mo₂N unabhängig vom VAION-Anteil und nahezu identisch zum reinen VAION-Katalysator. Hingegen sinkt S_{3-CP} für VZrON/Mo_xN_y-Katalysatoren mit zunehmendem VZrON-Anteil und konvergiert in Richtung S_{3-CP} für reines VZrON. Schlussendlich führt die Gegenwart von Mo_xN_y in VMON-Katalysatoren nicht zu einer Verbesserung der katalytischen Leistung.

Strukturuntersuchungen mittels XRD, XPS und UV/Vis-DRS zeigen, dass die durch Nitridierung erfolgreich erzeugten nitridischen und oxynitridischen Mo-Komponenten unter Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Für beide VMON/Mo_xN_y-Katalysatorklassen wird eine Reoxidation der Mo_xN_y-Verbindungen zu MoO₃ beobachtet, wobei gleichzeitig ein hoher Verlust an Stickstoff in den Katalysatoren beobachtet wird. Diese Umwandlung wird von einer dramatischen Verringerung der Oberfläche begleitet, wobei dieser Effekt besonders stark für die VZrON/Mo_xN_y-Reihe ausgeprägt ist. Eventuell sind Sinterungseffekte verantwortlich für das Sinken der katalytischen Leistung mit steigender VZrON-Beladung in der VZrON/Mo_xN_y-Reihe.

VAION/MCM-41

Es wurden zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt, um MCM-41 mit VAION-0.5 zu beschichten. Zum einen wurde MCM-41 über Kofällung mit VAION-0.5 beschichtet und anschließend nitridiert. Zum anderen wurde MCM-41 mit einer $V(acac)_3/Al(OBu)_3$ -Toluol-Lösung bei RT imprägniert, anschließend kalziniert und schlussendlich nitridiert. In Abb. 3 wird die katalytische Leistung der beiden unterschiedlich präparierten VAION-0.5/MCM-41 Materialien mit der des reinen VAION-0.5 verglichen. Sowohl X_{3-PIC} als auch S_{3-CP} können durch diese beiden Synthesestrategien nicht verbessert werden. EPR-Untersuchungen an den frischen Katalysatoren bei RT zeigen, dass der Anteil an isolierten VO^{2+} -Zentren (ähnlich wie bei VZrPON und VZrPO) höher ist als in reinem VAION-0.5.

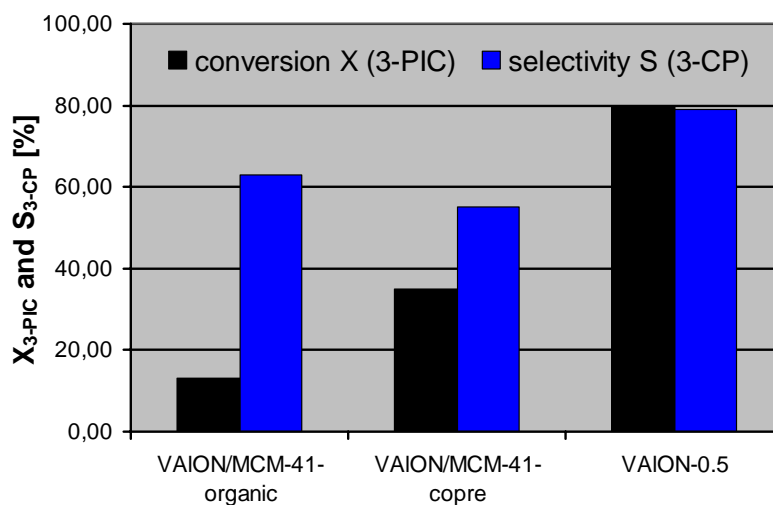


Abb. 3: Vergleich der katalytischen Leistung von reinem VAION-0.5 mit VAION-0.5/MCM-41 Katalysatoren bei $T = 360\text{ °C}$ und $GHSV = 2713\text{ h}^{-1}$ (organic = Katalysatorpräparation mittels Imprägnierung von MCM-41 mit $V(acac)_3$ und $Al(OBu)_3$; copre = Katalysatorpräparation via Kofällung mit $Al(NO_3)_3$ und NH_4VO_3 in Gegenwart von MCM-41)

VZrAlON-Katalysatoren

VZrON und VAION wurden über Kofällung von $ZrO(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ und NH_4VO_3 miteinander zunächst zu VZrAlO-Precursoren kombiniert und anschließend nitridiert. Es wurden zwei verschiedene Zr/Al-Verhältnisse eingestellt ($Zr/Al = 1.5$ und $Zr/Al = 0.8$), um die katalytische Leistung dieses Materials auszuloten. Für $Zr/Al = 1.5$ wurde eine Reihe mit unterschiedlichen V-Gehalten näher untersucht, wobei das $V/(Zr+Al)$ -Verhältnis von 0.15-0.60 variiert wurde. Die katalytische Leistung dieser Reihe ist als Funktion des $V/(Zr+Al)$ -Verhältnisses an der Oberfläche, welches mittels XPS ermittelt wurde, in Abb. 4 mit derjenigen der VZrON- und VAION-Reihe verglichen.

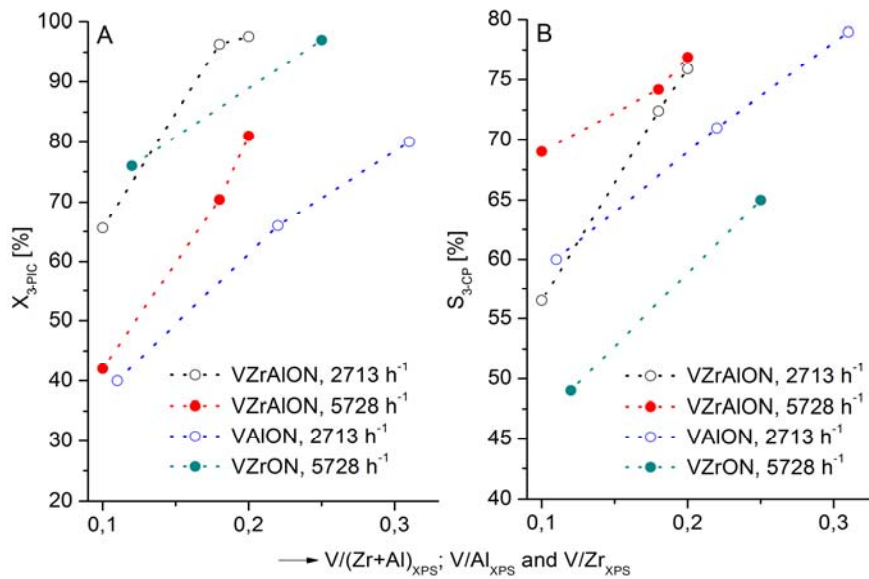


Abb. 4: Katalytische Leistung von VMON (M = Al oder Zr) und VZrAlON (Zr/Al = 1.5) bei 360 °C für unterschiedliche GHSV als Funktion des V/M-Verhältnisses bzw. des V/(Zr+Al)-Verhältnisses ermittelt über XPS; A = X_{3-PIC} und B = S_{3-CP}

Der Vergleich von X_{3-PIC} zeigt, dass VZrAlON-Katalysatoren aktiver sind als VAION-Oxynitride (blaue vs. schwarze Wertepaare in Abb. 4 A), jedoch weniger aktiv als VZrON-Katalysatoren sind (rote vs. grüne Wertepaare in Abb. 4 A). Auch die Selektivität unterscheidet sich für diese drei Katalysatorklassen. Die höchste Selektivität als Funktion des V/M_{XPS} bzw. $V/(Zr+Al)_{XPS}$ -Verhältnisses an der Oberfläche kann für VZrAlON Katalysatoren bei einer GHSV von $5728 h^{-1}$ beobachtet werden. Im Vergleich zu VZrON wurde die Selektivität mit VZrAlON-Katalysatoren um rund 20 % gesteigert. Jedoch sinkt die Aktivität der VZrAlON gegenüber VZrON um annähernd den gleichen Faktor. Die katalytische Leistung der VZrON und VZrAlON wurde aus diesem Grund auch als Funktion der Temperatur untersucht.

In Abb. 5 wird die katalytische Leistung des besten VZrAlON-Katalysators ($V/(Zr+Al) = 0.5$ und $Al/Zr = 1.5$) mit der des besten VZrON-Katalysators ($V/Zr = 0.25$) als Funktion der Betttemperatur T verglichen. Für den VZrAlON-Katalysator wird mit zunehmender Betttemperatur ein Anstieg von X_{3-PIC} und ein leichter Anstieg von S_{3-CP} beobachtet, während für VZrON mit zunehmendem X_{3-PIC} der Anteil der Totaloxidation anwächst bzw. S_{3-CP} sinkt. Diese ungewöhnliche katalytische Eigenschaft der VZrAlON tritt auch für VAION-Katalysatoren auf. Für VZrAlON-0.5/1.5 wurde durch bisherige Untersuchungen eine Raum-Zeit-Ausbeute STY von 488 g/Lh erreicht, während im Vergleich dazu mit dem besten Katalysator der VZrON-Reihe (VZrON-0.25) eine maximale STY von 400 g/Lh erzielt wurde. Allerdings muss unter Verwendung von VZrAlON eine höhere Betttemperatur eingestellt werden, damit der gleiche Umsatz wie bei VZrON erreicht wird. Im Vergleich dazu wurde mit VAION Katalysatoren bisher nur eine maximale Raum-Zeit-Ausbeute von rund 230 g/Lh bei 360 °C erzielt.

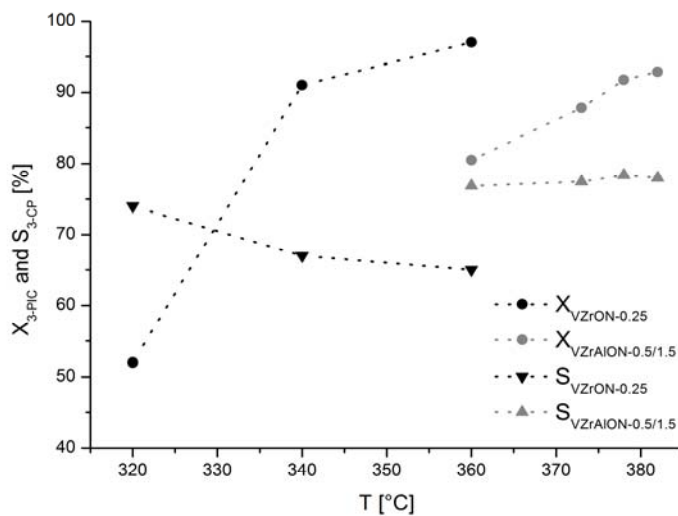


Abb. 5: Katalytische Leistung von VZrAlON-0.5/1.5 (V/Zr = 0.5, Al/Zr = 1.5) im Vergleich zu VZrON-0.25 (V/Zr = 0.25) als Funktion der Betttemperatur T

Ex und in situ-Charakterisierungen an VZrAlON zeigen, dass dieses Material nicht nur katalytisch, sondern auch strukturell zwitterartige Eigenschaften aufweist. Wie VAION sind VZrAlON-Katalysatoren weitestgehend röntgenamorph, wohingegen für VZrON kristallines ZrO₂ detektiert wurde. Mittels XPS wurden drei verschiedene N-Spezies für VZrAlON-Katalysatoren detektiert, während für VZrON kein N auf der Oberfläche detektiert wurde. Neben nitrid-ähnlichen Spezies können auch zwei verschiedene NH_x-Spezies durch die Nitridierung von VZrAlO erzeugt werden.

In situ-EPR Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen deuten darauf hin, dass ein höherer Anteil an VO²⁺ für VZrAlON als für VZrON vorliegt. Zusätzlich tritt für VZrAlON Katalysatoren mit V/(Al+Zr) = 0.5 und Al/Zr = 1.5 ein typisches Signal für Defektzentren (möglicherweise F-Zentren, d. f. Anionenfehlstellen besetzt mit einem Elektron), welches vor und nach den in situ-Experimenten erkennbar ist. Unter Reaktionsbedingungen hängt die Anwesenheit bzw. Abwesenheit dieses Signals stark von der Wahl der Feedkomponenten ab. Es könnte sein, dass diese Zentren einen Einfluss auf die beobachtete katalytische Aktivität haben. Es wird momentan vermutet, dass diese Defektzentren in -M¹-O-V⁵⁺-O-V⁵⁺-O-M² (M₁ = Zr und M₂ = Al) Einheiten lokalisiert sind, da weder für reine VZrON noch für reine VAION unter in situ-Bedingungen oder ex situ-Bedingungen mittels EPR Spektroskopie ein Radikalsignal detektiert wurde. Außerdem nimmt der Anteil des Radikalsignals in VZrAlON deutlich zu mit steigendem V-Gehalt. Bei einem Verhältnis von V/(Zr+Al) = 0.1 gibt es weder unter in situ- noch unter ex situ-Bedingungen einen Hinweis auf solche Defektzentren. Folglich scheint ein hoher Anteil an polymeren V-Zentren nötig zu sein, um diese zu bilden. Es ist deshalb zu vermuten, dass sie bevorzugt in der Koordinationsphäre von polymeren VO_x-Einheiten gebildet.

VSbON- und VBiON-Oxynitride

Sowohl für VSbON- als auch für VBiON-Katalysatoren wurden Desaktivierungsprozesse unter katalytischen Bedingungen beobachtet. In Abb. 6 A-G ist die katalytische Aktivität als Funktion der Zeit für verschiedene V/Sb-Verhältnisse gezeigt.

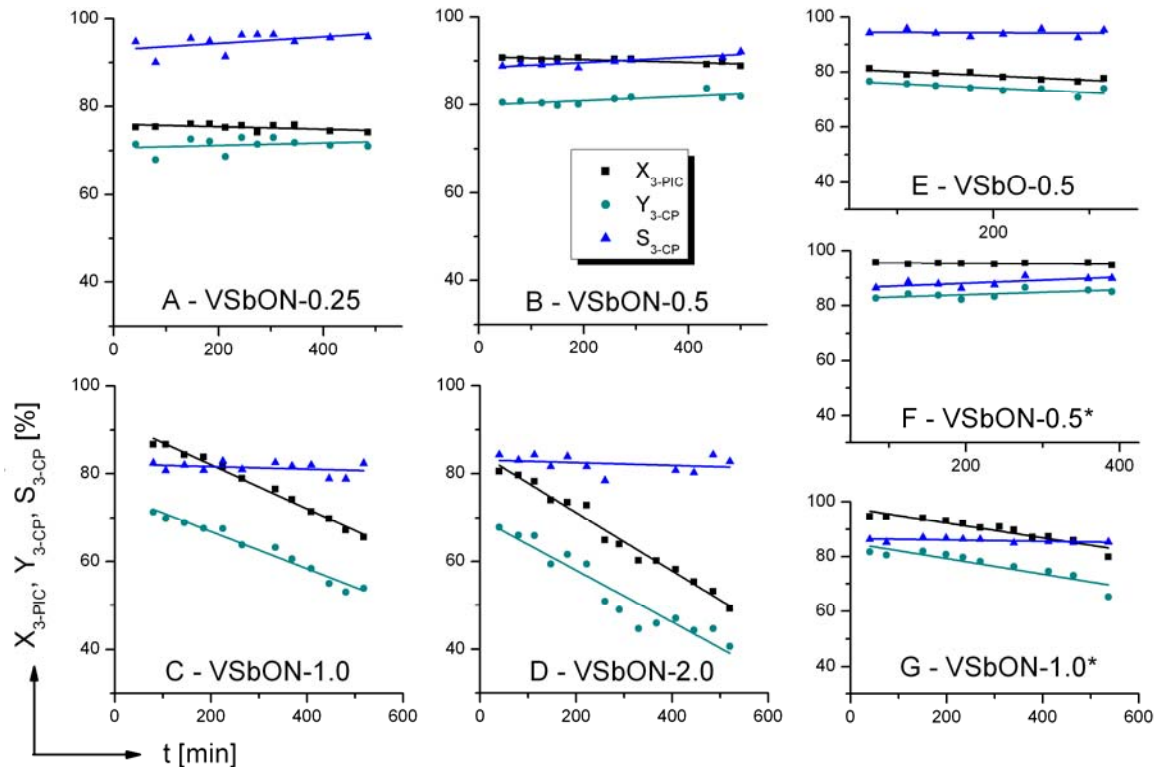


Abb. 6: Katalytische Leistung von VSbON-Oxynitriden als Funktion des V/Sb Verhältnisses und eines Oxids mit V/Sb = 0.5; A-D = vorkalzinierte VSbON-Oxynitride; E = kalziniertes Oxid mit V/Sb = 0.5; F-G = unkalzinierte VSbON-Oxynitride - gekennzeichnet mit *; T = 360 °C und GHSV = 2713 h⁻¹

Für die VSb-Katalysatoren wurden zwei verschiedene Präparationswege untersucht. Zum einen wurden die oxidischen Vorstufen vor der Nitridierung kalziniert, zum anderen wurden diese direkt nitridiert. Generell können die VSb-Katalysatoren bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften in zwei Klassen unterteilt werden. Für V/Sb > 0.5 wird eindeutig eine Desaktivierung während der Ammoxidation beobachtet, während für V/Sb < 0.5 eine stabile katalytische Leistung vorliegt. Gemäß der Ausbeute an 3-CP (Y_{3-CP}) weist das direkt nitridierte VSbON-0.5* die beste katalytische Leistung in der V/Sb Katalysatorklasse auf, dicht gefolgt von dem vorkalzinierten VSbON-0.5 und dem Oxid VSbO-0.5. Auch VBiON Katalysatoren desaktivieren über die Zeit während der Ammoxidation, wobei dies unabhängig vom V/Bi Verhältnis auftritt. Für beide Katalysatorklassen wurde unabhängig vom V/M-Verhältnis im Gegensatz zu allen anderen Oxynitriden elementares kristallines Sb bzw. Bi mittels XRD nachgewiesen. Nach der Ammoxidation nimmt der Anteil dieser beiden Elemente in den Katalysatoren deutlich ab. Interessanterweise wurden in den desaktivierten Katalysatoren zwei neue Phase detektiert werden, bei denen es sich um VO₂ und NH₄V₄O₁₀ handelt. Diese treten in den stabilen Katalysatoren nicht auf.

VMoON-Oxynitride vs. VMoO Oxide

VMo-Oxynitride wurden durch Nitridierung von vorkalzinierten VMoO-Oxiden hergestellt, wobei verschiedene V/Mo-Verhältnisse eingestellt wurden. XRD-Untersuchungen an den frischen Oxiden zeigen, dass mit zunehmendem V-Gehalt in den Oxiden der Anteil an V_2MoO_8 ansteigt, wobei der Anteil an kristallinem MoO_3 sinkt. Die analogen Oxynitride zeigen lediglich bei kleinen V/Mo-Verhältnissen typische Reflexe für MoO_2 , wobei auch hier der Anteil mit steigendem V/Mo deutlich abnimmt. Während in den Diffraktogrammen der VMo-Oxide lediglich marginale Veränderungen an den kristallinen Phasen zu beobachten sind, entsteht durch die Ammoxidation in den VMo-Oxynitriden eine neue kristalline Mischphase, die entweder $V_4Mo_6O_{25}$ oder $V_6Mo_4O_{25}$ zugeordnet werden kann. Gleichzeitig ist eine dramatische Abnahme der spezifischen Oberfläche und des N-Gehaltes in den Oxynitriden zu beobachten.

Die katalytische Leistung wurde sowohl für die Oxide als auch für die Oxynitride ermittelt. Zunächst ist die katalytische Leistung der Oxynitride als Funktion des V/Mo-Verhältnisses in Abb. 7 (links) gezeigt, während in Abb. 7 (rechts) Umsatz und Selektivität für V/Mo = 1.5 und 2.0 als Funktion der Zeit dargestellt sind.

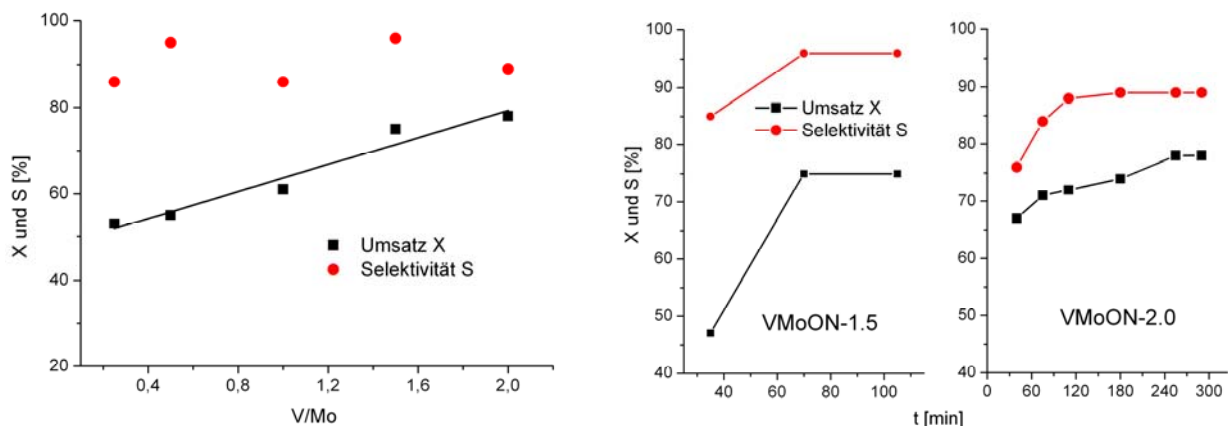


Abb. 7: Katalytische Leistung der Oxynitride als V/Mo-Funktion (links) und als Funktion der Zeit für V/Mo = 1.5 und 2.0 (rechts); T = 360 °C und GHSV = 2713 h⁻¹

Mit steigendem V/Mo-Verhältnis steigt auch der Umsatz X für 3-PIC, während die Selektivität zwischen 88 und 96 % schwankt. Für höhere V/Mo-Verhältnisse konnte eine kurze Aktivierungsperiode eindeutig nachgewiesen werden, wobei sowohl der Umsatz als auch die Selektivität innerhalb von rund 2 h ansteigen. In Abb. 8 ist die katalytische Leistung der Oxide mit denen der Oxynitride für V/Mo = 1.5 und 2.0 verglichen. Sowohl Umsatz als auch Selektivität sind für die Oxynitride höher als für die analogen Oxide.

XPS-Untersuchungen an den frischen und gebrauchten oxidischen und oxynitridischen Katalysatoren zeigen, dass lediglich jeweils eine Art von N-Spezies in den Katalysatoren vorliegt. Für die frischen Oxynitride weist die Bindungsenergie der N-Spezies mit 402.3 eV auf azid-ähnlichen Stickstoff hin. Nach der Ammoxidation liegt sowohl in den oxidischen als auch oxynitridischen Katalysatoren die gleiche Art von N-Spezies vor, wobei es sich dabei vermutlich um NH_4^+ -Spezies handelt. Folglich erfolgt die Insertion des N für beide Katalysatoren vermutlich auf ähnlichem Wege, so dass es andere Ursachen für die bessere Selektivität der Oxynitride im Vergleich zu den Oxiden geben muss.

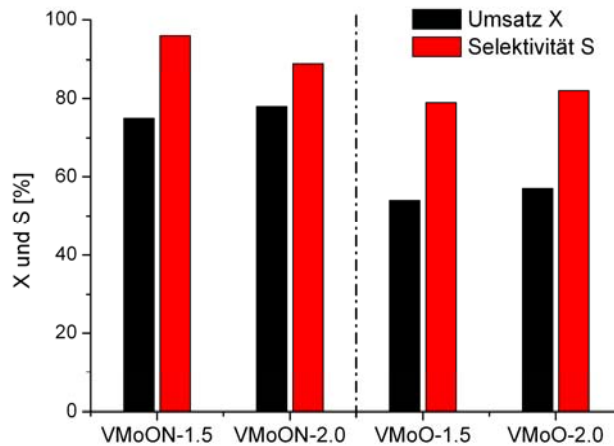


Abb. 8: Vergleich der katalytischen Leistungen der VMo-Oxide mit VMo-Oxynitriden bei $T = 360\text{ °C}$ und $GHSV = 2713\text{ h}^{-1}$

Die deutlich bessere katalytische Leistung der Oxynitride ist vermutlich auf die Phasenumwandlung zu $V_4Mo_6O_{25}$ oder $V_6Mo_4O_{25}$ zurückzuführen, die vermutlich nach Abb. 9 über die Abgabe von molekularem N_2 erfolgt.

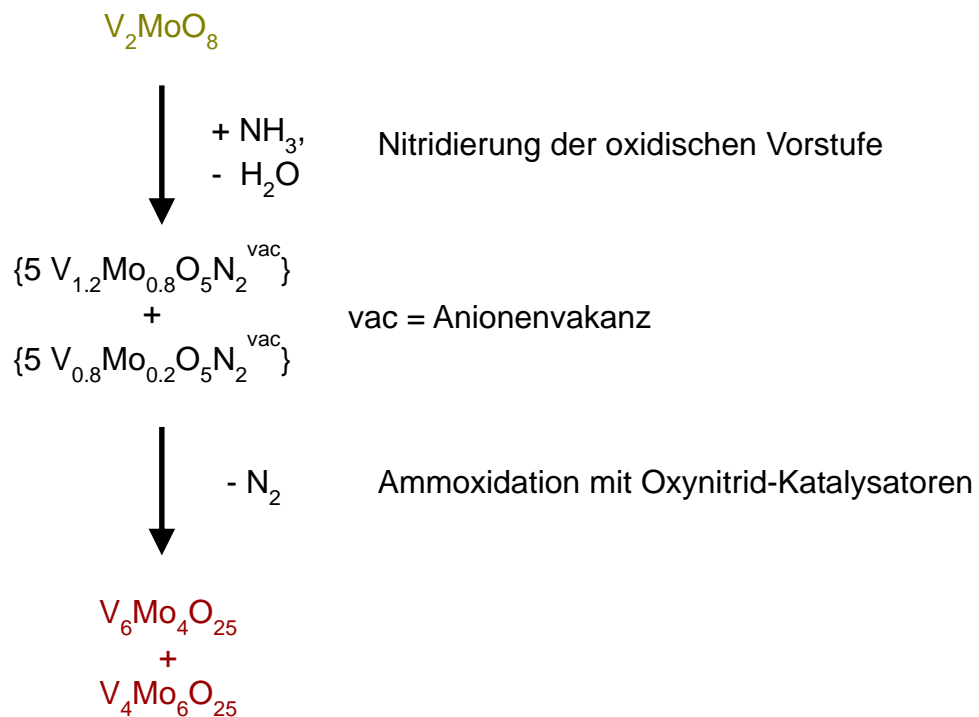


Abb. 9: Reaktionswege während der Nitridierung und Amoxidation für VMo-Katalysatoren

Die N_2 -Abgabe und Phasenumwandlung konnte sowohl durch TPO-Untersuchungen als auch durch in situ-Raman-Mikroskopie-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu V_2MoO_8 weisen $V_6Mo_4O_{25}$ bzw. $V_4Mo_6O_{25}$ auf der Oberfläche kantenverknüpfte V-O-Mo Einheiten auf, so dass inter-valence-charge-transfer-(IVCT)-Prozesse möglich sind. Mittels UV/Vis-DRS und XPS können diese IVCT-Eigenschaften

direkt bzw. indirekt nachgewiesen werden. Vermutlich sind die besseren katalytischen Eigenschaften der $V_6Mo_4O_{25}$ - bzw. $V_4Mo_6O_{25}$ -Phase im Vergleich zu V_2MoO_8 auf einen erleichterten Elektronentransport zurückzuführen.

Schlussfolgerungen

V-haltige Oxynitride können effektive Katalysatoren für die Ammoxidation von Heteroaromaten sein. Dabei werden die katalytischen und die strukturellen Eigenschaften der Oxynitride im hohen Maße durch die Wahl eines zusätzlichen Metalls beeinflusst. Für bimetallische V-haltige Oxynitride VMON (M = Al, Zr, Mo, Bi oder Sb) variiert die katalytische Leistung deutlich. Der Zusatz eines zweiten redoxaktiven Metalls wie beispielsweise Mo führt unabhängig von der Art der Präparation zu einer Umwandlung des Katalysatorsystems unter Abgabe des durch Nitridierung eingeführten Stickstoffs. Der Zusatz von Elementen der Stickstoffgruppe in VMON (M = Sb oder Bi) führt zu einer bevorzugten Bildung von elementarem Sb bzw. Bi, zum anderen neigen solche Katalysatorklassen zur Desaktivierung. Für VZrON Katalysatoren wurde eine hohe Aktivität, aber geringe Selektivität im Vergleich zu VAION festgestellt. Die Kombination von VAION mit VZrON führte im Gegensatz zu der Einführung von P in VZrON zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu VZrON. Zwar ist die Aktivität der VZrAlON-Katalysatoren geringer als für VZrON, jedoch zeigt sich, dass die Selektivität der VZrAlON über einen weiten Temperaturbereich während der Katalyse stabil ist, so dass die STY von rund 400 auf 488 g/Lh gesteigert werden konnte. Dies sind die höchsten bisher erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten in der Ammoxidation von 3-Pic überhaupt. Sie übertreffen die Werte für den industriellen benchmark-Katalysator um ein Mehrfaches. Defektzentren, die lediglich für VZrAlON-Katalysatoren nachgewiesen werden konnten und direkt über die Nitridierung eingeführt werden, sind vermutlich für die gute katalytische Aktivität der VZrAlON-Katalysatoren verantwortlich.

Aus diesem Projekt sind bisher 4 Publikationen hervorgegangen, zwei weitere sind in Vorbereitung. 6 Vorträge und 4 Poster wurden präsentiert (Anlage). Gegenwärtig werden die Ergebnisse zu einer Dissertation zusammengefasst. Voraussichtliches Datum der Einreichung an der Universität Rostock ist Oktober 2011.

Liste der aus diesem Projekt hervorgegangenen Publikationen

Vorträge

C. Janke, J. Radnik, U. Bentrup, A. Martin, A. Brückner

Structure-reactivity relationship of vanadium oxynitride catalysts in the ammoxidation of heteroaromatics

Quo Vadis Catalysis – Besuch der Studienstiftung des deutschen Volkes am Leibniz Institut für Katalyse, Juli 2009.

C. Janke, M. Schneider, J. Radnik, U. Bentrup, A. Martin, A. Brückner

V containing oxynitrides: Novel Catalysts for ammoxidation of heteroaromatics

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, März 2010.

C. Janke, M. Schneider, J. Radnik, U. Bentrup, A. Martin, A. Brückner

Potential of V containing oxynitrides in the ammoxidation of heteroaromatics

Tagung des Wissenschaftlichen Beirats des LIKAT, April 2010.

C. Janke, R. Stößer, W. Herrman, J. K. Jabor, A. Brückner

Advanced access to structure reactivity relationships in vanadium containing oxidation catalysts by novel in situ EPR techniques

240th Meeting of the American Chemical Society, Boston, 22. - 26.08.2010.

C. Janke, M. Schneider, U. Bentrup, J. Radnik, A. Martin, A. Brückner

New V-containing oxynitrides VMON (M = Mo, Al or Zr) as highly effective catalysts for ammoxidation of heteroaromatics

7th International Symposium on Group Five Elements, Riccione, Mai 2011.

C. Janke, M. Schneider, U. Bentrup, J. Radnik, A. Martin, A. Brückner

Elucidating structure-reactivity relationships for V-containing oxynitrides VMON (M = Mo, Al, Zr) in the ammoxidation of 3-picoline

International Conference "Spectroscopy – Detective in Science", Rostock, Juni 2011.

Poster

C. Janke, J. Radnik, U. Bentrup, A. Martin, A. Brückner

Vanadium containing oxynitrides – A new class of highly effective ammoxidation catalysts

6th World Congress on Oxidation Catalysis, Lille, Juli 2009.

C. Janke, J. Radnik, U. Bentrup, A. Martin, A. Brückner

Synthese, Charakterisierung und Testung neuartiger Nitrid- und Oxynitrid-Katalysatoren für die Ammoxidation

Jahrestreffen der Wissensgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz in Rostock mit dem Bundespräsidenten, November 2009.

C. Janke, M. Schneider, U. Bentrup, J. Radnik, A. Martin, A. Brückner

Mo₂N containing oxynitrides for ammoxidation of 3-picoline

Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald, September 2010.

C. Janke, M. Schneider, U. Bentrup, J. Radnik, A. Martin, A. Brückner

Pure and Mo₂N supported VAION and VZrONoxynitrides: Novel catalysts for gas phase ammoxidation of heteroaromatics

9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Zaragoza, 13.-16. 09. 2010.

Publikationen

C. Janke, J. Radnik, U. Benrtup, A. Martin, A. Brückner

Vanadium-containing Oxynitrides: Effective Catalysts for the Ammoxidation of 3-Picoline

ChemCatChem **2009**, 1, 485-491 (Hot Paper).

A. Martin, C. Janke, V. N. Kalevaru

Ammoxidation of 3-Picoline to Nicotinonitrile over VPO catalysts

Applied Catalysis A: General **2010**, 376, 13-18.

C. Janke, D. Hollmann, A. Brückner

In situ-EPR spectroscopy – A must have in the toolbox for analyzing transition metal catalysts in heterogeneous and homogeneous catalysis

Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. **2010**, 55 (11),

C. Janke, M. Schneider, U. Benrtup, J. Radnik, A. Martin, G. Scholz, A. Brückner

Impact of phosphorus and nitrogen on the structure and catalytic performance of VZrPONoxynitrides in the ammoxidation of 3-picoline

Journal of Catalysis **2011**, 277, 196-207.

J. Bilde, C. Janke, S. Loidant, A. Brückner, J. M. M. Millet

Catalytic properties of nitrated V/AlO-mixed oxides in the ammoxidation of propane and new efficient preparation method for the catalysts

in preparation

C. Janke, J. Bilde, S. Loidant, J. M. M. Millet, J. Radnik, U. Benrtup, A. Martin, A. Brückner

Unusual activation and transformation processes of VMo oxynitrides in the ammoxidation of 3-picoline

in preparation