

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

Hochselektive Katalysatoren zur Gasphasendehydrierung von Alkoholen

Markus Ludwig Gitter

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J.P. Plank

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. A. Herrmann
2. Univ.-Prof. (komm.) Dr. W. Nitsch (em.)

Die Dissertation wurde am 18.02.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 19.04.2002 angenommen.

**Hochselektive Katalysatoren
zur Gasphasendehydrierung
von Alkoholen**

Markus Ludwig Gitter

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1999 bis
Februar 2002 am Anorganisch-chemischen Institut der
Technischen Universität München

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer

Herrn Präsidenten
Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das uneingeschränkte Vertrauen, das er
mir entgegenbrachte, das große Interesse an meiner Arbeit und die hervorragende
Zusammenarbeit in den Experimentalvorlesungen.

Diese Arbeit wurde durch den **Bayerischen Forschungsverbund Katalyse**
und **die Bayerische Forschungstiftung** großzügig gefördert.

Mein Dank gilt:

Herrn Priv. Doz. Dr. Peter Härter, für sein Vertrauen, die große Forschungsfreiheit und die zahlreichen, sehr wertvollen Diskussionen.

Herrn Dr. Dimitrios Mihalios für die Unterstützung und das Wohlwollen in allen finanziellen und organisatorischen Fragen.

Herrn Prof. Dr. Christian Limberg für die gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Herrn Dr. Benedikt Hammer und Herrn Dr. Günter Weber sowie Herrn Klaus Einmayr von der Degussa AG für ihr großes Interesse und die Unterstützung meiner Arbeit. Herrn Dr. Kröner, Degussa AG, für seine Hilfe bei der Erstellung der Patentanmeldung.

Herrn Dr. Quanchang Li für unsere hervorragende Zusammenarbeit und die vielfältigen Diskussionen rund um die heterogene Katalyse.

Herrn Volkan Tutal für die sehr gute Mitarbeit in den Experimentalvorlesungen und seine große Motivation während seiner Ausbildung.

Frau Petra Ankenbauer für ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Synthesearbeit.

Meinen Praktikanten Clemens Zapilko, Steffen Jungermann und Andreas Enthart für ihre engagierte Mitarbeit.

Herrn Dr. Eberhardt Herdtweck für seine Diskussionsbeiträge aus Sicht der Festkörper- und Strukturchemie, die oftmals neue experimentelle Perspektiven eröffneten.

Herrn Dr. Herbert Riepl und Frau Georgeta Krutsch für die Zusammenarbeit bei der Durchführung verschiedener Autoklavenexperimente.

Herrn Dr. Markus Busold für seine Hilfe bei allen Computerproblemen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises für den kollegialen Umgang, insbesondere Michael Mühlhofer, Alexander Zeller, Frank Bielert, Karin Denk, Christian Gstöttmayr, Jörg Fridgen und Dr. Jens Scheidel, sowie Klaus Lehmbacher, Andreas Fischbach, Frank Estler, Roland Heidenreich, Markus Gruber und Dr. Steffan Grasser.

Herrn Fawzi Belmedjahed für seine Hilfe bei Autoklavenversuchen und die anregenden Diskussionen in den Kaffeerunden.

Herrn Manfred Barth und seinen Mitarbeitern im Mikroanalytischen Labor der TU-München für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Herrn Scheer für die Unterstützung beim Aufbau des Mikroreaktorsystems, Herrn Vettermann und Herrn Potthorn von der Werkstatt für ihre Hilfe in allen technischen Fragen. Weiterhin den Glasbläsern Herrn Adler-Kern und Herrn Scholz für die schnelle Anfertigung der Glasapparaturen.

Frau S. Mühl und Frau G. Baleani für die GC-MS Messungen.

Frau I. Grötsch und den Damen des Sekretariates für die Unterstützung und Hilfe in allen verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Mein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Frank Bielert, Michael Mühlhofer und Alexander Zeller für die angenehme und sehr humorvolle Arbeitsatmosphäre im Labor 26202.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Übergangsmetallcarbide und –nitride	8
2.1 Darstellung und Verwendung.....	10
2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften.....	12
2.3 Katalyse an Übergangsmetallcarbiden und –nitriden.....	14
3 Dehydrierung von Alkoholen	16
3.1 Katalysatoren zur Dehydrierung.....	18
3.1.1 Kupfer-Katalysatoren.....	18
3.1.2 Silber-Katalysatoren.....	19
3.1.3 Zink-Katalysatoren.....	20
3.1.4 Oxidische Katalysatoren.....	20
3.2 Mechanistische Aspekte.....	21
3.2.1 Dehydrierung an Metallkatalysatoren.....	21
3.2.2 Dehydrierung an oxidischen Katalysatoren.....	22
3.3 Industrielle Anwendungen.....	23
3.3.1 Formaldehyd.....	23
3.3.2 Acetaldehyd.....	24
3.3.3 Aceton.....	25
3.3.4 Cyclohexanon.....	27
4 Zielprodukt: Benzaldehyd	28
4.1 Vorkommen.....	28
4.2 Geschichtliches.....	28
4.3 Beschreibung.....	29
4.4 Verwendung.....	30
4.4.1 Duftcharakteristik.....	30
4.5 Darstellung.....	31
4.5.1 Technische Darstellung.....	32
4.5.2 Katalytische Dehydrierung.....	35
4.6 Synthesen.....	36

5 Geträgerte Katalysatoren.....	42
5.1 Vorkenntnisse.....	42
5.1.1 Temperaturverhalten.....	42
5.1.2 Verweilzeitverhalten an β -W ₂ N/SiO ₂	44
5.1.3 Einfluss der Reaktorbelastung an β -W ₂ N/SiO ₂	45
5.2 Dehydrierung an β -W ₂ N/SiO ₂ (SIM).....	45
5.2.1 Darstellung und Charakterisierung.....	45
5.2.2 Katalytische Dehydrierung an β -W ₂ N/SiO ₂ (SIM).....	48
5.3 Dehydrierung an β -W ₂ N/SiO ₂ (CIM).....	50
5.3.1 Darstellung und Charakterisierung.....	51
5.3.2 Katalytische Dehydrierung an β -W ₂ N/SiO ₂ (CIM).....	54
5.4 Dehydrierung an β -W ₂ N/ γ -Al ₂ O ₃ (CIM).....	56
5.4.1 Darstellung und Charakterisierung.....	56
5.4.2 Katalytische Dehydrierung an β -W ₂ N/ γ -Al ₂ O ₃ (CIM).....	58
5.5 Dehydrierung an β -W ₂ N/ZnO/SiO ₂	61
5.5.1 Darstellung und Charakterisierung.....	62
5.5.2 Katalytische Dehydrierung an β -W ₂ N/ZnO/SiO ₂	65
5.5.3 Verweilzeitverhalten an β -W ₂ N/ZnO/SiO ₂	67
5.5.4 Einfluss der Reaktorbelastung an β -W ₂ N/ZnO/SiO ₂	68
5.6 Dehydrierung an ZnO/SiO ₂	70
5.6.1 Darstellung und Charakterisierung.....	70
5.6.2 Katalytische Dehydrierung an ZnO/SiO ₂	71
5.7 Desaktivierung der geträgerten Systeme.....	73
6 Mesoporöse Katalysatoren.....	74
6.1 Mesoporöse Materialien.....	74
6.2 Darstellung und Charakterisierung.....	75
6.2.1 Mesoporöses Aluminiumtrioxid.....	75
6.2.2 Mesoporöses Titandioxid.....	77
6.2.3 Wolframnitrid-Zinkoxid-Partikel.....	78
6.3 Dehydrierung an mesoporösen Systemen.....	81
6.3.1 Katalytische Dehydrierung an CuO/ <i>meso</i> -TiO ₂	82
6.3.2 Katalytische Dehydrierung an CuO/ <i>meso</i> -Al ₂ O ₃	83
6.3.3 Katalytische Dehydrierung an ZnO/ <i>meso</i> -Al ₂ O ₃	84
6.3.4 Dehydrierungsaktivität der mesoporösen Katalysatoren.....	85

6.4 Dehydrierung an nicht mesoporösen Systemen.....	85
6.4.1 Katalytische Dehydrierung an ZnO/TiO ₂ (Anatas).....	85
6.4.2 Katalytische Dehydrierung an β-W ₂ N/ZnO.....	86
6.4.3 Dehydrierungsaktivität an nicht mesoporöser Katalysatoren.....	87
6.5 Untersuchungen zur Standzeit an mesoporösen Al ₂ O ₃	88
7 Bulk-Katalysatoren.....	92
7.1 Darstellung und Charakterisierung.....	92
7.1.1 Katalysatorpräparation durch Fällung.....	92
7.1.2 Darstellung und Charakterisierung von β-W ₂ N.....	96
7.1.3 Charakterisierung des Wolframcarbids.....	100
7.1.4 Allgemeine Darstellung der Bulk-Katalysatoren.....	102
7.1.5 Charakterisierung des β-W ₂ N/ZnO Katalysators.....	103
7.1.6 Charakterisierung des WC/ZnO Katalysators.....	107
7.2 Einfluss der Temperatur.....	109
7.2.1 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an WC/ZnO.....	110
7.2.2 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an β-W ₂ N/ZnO.....	112
7.2.3 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an ZnO.....	113
7.2.4 Temperaturabhängigkeit.....	115
7.3 Einfluss der Verweilzeit.....	116
7.3.1 Verweilzeitabhängigkeit der Dehydrierung an WC/ZnO.....	117
7.3.2 Verweilzeitabhängigkeit der Dehydrierung an β-W ₂ N/ZnO.....	118
7.3.3 Verweilzeitabhängigkeit.....	121
7.4 Einfluss des Trägergases.....	122
7.4.1 Trägergas Stickstoff.....	122
7.4.2 Trägergas Luft.....	124
7.4.2.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO in Luft.....	125
7.4.2.2 Temperaturabhängigkeit an β-W ₂ N/ZnO in Luft.....	127
7.4.2.3 Temperaturabhängigkeit an ZnO in Luft.....	129
7.4.2.4 Einfluss von Sauerstoff auf Zinkoxid.....	131
7.4.2.5 Einfluss von Sauerstoff auf WC bzw. β-W ₂ N.....	132
7.4.3 Trägergas Stickstoff mit 10 Vol.-% Sauerstoff.....	133
7.4.3.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO.....	135
7.4.3.2 Temperaturabhängigkeit an β-W ₂ N/ZnO.....	136
7.4.4 Einfluss von Sauerstoff auf die Dehydrierungsaktivität.....	138

7.4.5 Trägergas Stickstoff mit 10 Vol.-% Wasserstoff.....	141
7.4.5.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO.....	142
7.4.5.2 Temperaturabhängigkeit an β -W ₂ N/ZnO.....	144
7.4.5.3 Temperaturabhängigkeit an ZnO.....	146
7.4.5.4 Temperaturabhängigkeit an W/ZnO.....	148
7.4.6 Einfluss von Wasserstoff auf die Dehydrierung.....	150
7.5 Katalytische Dehydrierung mit Wasserzusatz.....	152
7.5.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO.....	154
7.5.2 Temperaturabhängigkeit an β -W ₂ N/ZnO.....	155
7.5.3 Einfluss des Wasserzusatzes.....	156
7.6 Untersuchungen zur Standzeit der Katalysatoren.....	158
7.6.1 Katalysatordesaktivierung und Regeneration.....	159
7.6.2 Desaktivierung der WC/ZnO bzw. β -W ₂ N/ZnO Katalysatoren.....	163
7.6.3 Untersuchungen zur Standzeit an β -W ₂ N/ZnO.....	164
7.6.3.1 Reduzierende Bedingungen unter Stickstoff.....	164
7.6.3.2 Oxidierende Bedingungen unter Luft.....	166
7.6.4 Standzeitversuche an WC/ZnO.....	168
7.6.4.1 Reduzierende Bedingungen unter Stickstoff.....	168
7.6.4.2 Oxidierende Bedingungen unter Luft.....	171
7.7 Weitere Katalysatoren.....	173
7.7.1 Dehydrierung an WC/ZnO und β -W ₂ N/ZnO.....	174
7.7.2 Dehydrierung an WO ₃ /ZnO und WO ₂ /ZnO.....	176
7.7.3 Dehydrierung an γ -Mo ₂ N/ZnO und VN/ZnO.....	177
7.7.4 Dehydrierung an β -W ₂ N/CdO und CdO.....	179
7.7.5 Industrielle Dehydrierungskatalysatoren.....	181
7.7.5.1 Industriekatalysatoren vs. WC/ZnO, β -W ₂ N/ZnO.....	182
8. Produktspektrum.....	184
8.1 Thermisches Verhalten von Benzylalkohol / Benzaldehyd.....	184
8.2 Charakterisierung des Produktspektrums.....	185
8.2.1 Bildung möglicher Oberflächenspezies.....	186
8.2.2 Bildung von Toluol und Benzol.....	187
8.2.3 Bildung höherer Nebenprodukte.....	188

9 Dehydrierung weitere Alkohole.....	190
9.1 Synthese von Cyclohexanon.....	191
9.1.1 Technische Darstellung und Verwendung.....	191
9.1.2 Dehydrierung von Cyclohexanol.....	192
9.2 Synthese von 4-Methylcyclohexanon.....	194
9.2.1 Technische Darstellung und Verwendung.....	194
9.2.2 Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol.....	194
9.3 Synthese von n-Octanal.....	196
9.3.1 Technische Darstellung und Verwendung.....	196
9.3.2 Dehydrierung von 1-Octanol.....	197
9.4. Synthese von 3-Phenylpropionaldehyd.....	199
9.4.1 Technische Darstellung und Verwendung.....	199
9.4.2 Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol.....	200
9.5 Synthese von Furfural.....	202
9.5.1 Technische Darstellung und Verwendung.....	202
9.5.2 Dehydrierung von Furfurylalkohol.....	203
10 Experimenteller Teil.....	206
10.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	206
10.1.1 Inertgastechnik.....	206
10.1.2 Glasgeräte.....	206
10.1.3 Trocknung der Lösungsmittel.....	206
10.2 Analytische Methoden.....	207
10.2.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	207
10.2.2 Elementaranalyse.....	207
10.2.3 Oberflächenbestimmung nach BET.....	207
10.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	210
10.2.5 Qualitative Gaschromatographie.....	210
10.2.6 Quantitative Gaschromatographie.....	210
10.3 Mikroreaktorsystem.....	212
10.4 TPR-Rohröfen.....	215
10.5 Arbeitsvorschriften.....	216
10.5.1 Bezugsquellen kommerziell erhältlicher Chemikalien.....	216
10.5.2 Literaturpräparate.....	216
10.5.3 Durchführung der Katalyseexperimente.....	217

10.5.4 Fehlerbetrachtung.....	218
10.6 Geträgerte Katalysatoren.....	219
10.6.1 Synthesevorschriften.....	219
10.6.1.1 β -W ₂ N/SiO ₂ (SIM).....	219
10.6.1.2 β -W ₂ N/SiO ₂ und β -W ₂ N/ γ -Al ₂ O ₃ (CIM).....	220
10.6.1.3 β -W ₂ N/ZnO/SiO ₂ und ZnO/SiO ₂	220
10.6.2 Katalysedaten.....	221
10.6.2.1 Temperaturabhängigkeit.....	221
10.6.2.2 Verweilzeitverhalten.....	223
10.6.2.3 Reaktorbelastung.....	224
10.7 Mesoporöse Katalysatoren.....	224
10.7.1 Literaturnachweis.....	224
10.8 Bulk-Katalysatoren.....	225
10.8.1 Synthesevorschriften.....	225
10.8.1.1 β -W ₂ N/W.....	225
10.8.1.2 β -W ₂ N aus Cl ₃ WN.....	226
10.8.1.3 Allgemeine Synthese der Bulk-Katalysatoren.....	226
10.8.2 Katalysedaten.....	227
10.8.2.1 Temperaturverhalten.....	227
10.8.2.2 Verweilzeitverhalten.....	228
10.8.2.3 Trägergaseinfluss.....	229
10.8.2.4 Wasserzusatz.....	232
10.8.2.5 Untersuchungen zur Standzeit.....	233
11 Zusammenfassung.....	235
12 Literaturverzeichnis.....	239
13 Anhang.....	249
13.1 HP6890 GC Methode (quantitativ).....	249
13.2 GC-Normierung.....	250
13.4 Datenblatt Benzylalkohol.....	254
13.3 Datenblatt Benzaldehyd.....	255

Abkürzungsverzeichnis

B	Reaktorbelastung (Kilogramm Edukt je Liter Reaktorvolumen und Stunde)
bcc	kubisch-innenzentriert
BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
CIM	classic impregnation method
CVD	chemical vapor deposition
eq.	Äquivalente
fcc	kubisch-flächenzentriert
GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
hcp	hexagonal-dichteste
hex	hexagonal
Kat.	Katalysator
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition
P-XRD	Powder-X-Ray diffraction
r	Reaktionsrate (Mole Edukt je Liter Reaktorvolumen und Stunde)
RT	Raumtemperatur
SIM	slurry impregnation method
THF	Tetrahydrofuran
TPR	Temperatur programmierte Reduktion
Vol.-%	Volumenprozent
VWZ	Verweilzeit

1 Einleitung und Zielsetzung

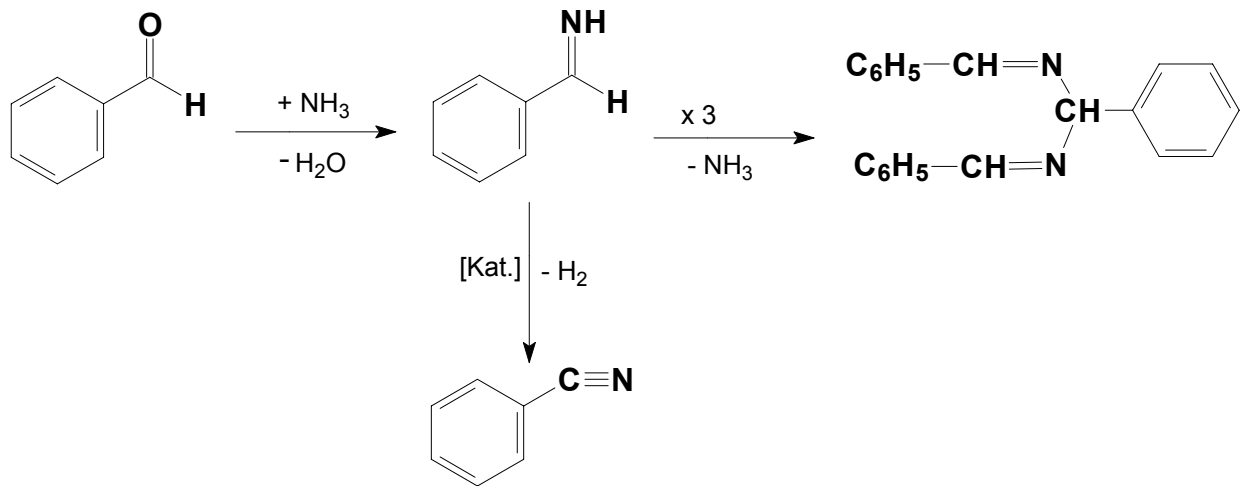
Die Darstellung aromatischer Nitrile mit ihrem vielfältigem Substitutionsmuster erfolgt traditionell durch Ammonoxidation aus den entsprechenden Toluolderivaten oder durch nasschemische Verfahren wie zum Beispiel die Dehydratisierung von Oximen [1]. Aufgrund der geringen Substitutionstoleranz bei der katalytischen Ammonoxidation mit der Gefahr der Totaloxidation und den erheblichen Nachteilen der nasschemischen Verfahren wie zum Beispiel geringe Ausbeuten, hohe Salzfracht und Lösungsmittelrückstände wurden neue, katalytische Verfahren zur Herstellung aromatischer Nitrile benötigt.

Parallel zur steten Verbesserung der Ammonoxidation wurden deshalb auch Verfahren entwickelt, organische Nitrile durch sauerstofffreie katalytische Dehydrierungsprozesse zu erhalten. Während die sog. Ammondehydrierung für einige aliphatische Nitrile durch Ammonolyse von Alkoholen mit anschließender katalytischer Dehydrierung gelang, waren bis vor kurzem solche Verfahren für die Herstellung aromatischer Nitrile nicht erfolgreich [2]. Die Mängel dieser Verfahren lagen dabei fast ausschließlich bei den eingesetzten Katalysatoren.

In der Literatur sind interstitielle Übergangsmetallcarbide und –nitride dafür bekannt, Reaktionen katalysieren zu können, die üblicherweise mit Edelmetall-Katalysatoren durchgeführt werden [3]. Die Analogie der Nitride und Carbide, insbesondere der des Molybdäns und Wolframs, zu den Übergangsmetallen der 10. Gruppe war erstmals von *Levy* und *Boudart* 1973 beim Vergleich der Reaktivitäten von Wolframcarbide und Platin erkannt worden [4]. Im Rahmen des ersten Bayerischen Forschungsverbundes (FORKAT I) wurden deshalb zwei interstitiellen Übergangsmetallnitride des Molybdäns, δ -MoN und γ -Mo₂N, als Katalysatoren bei der Ammondehydrierung eingesetzt [5].

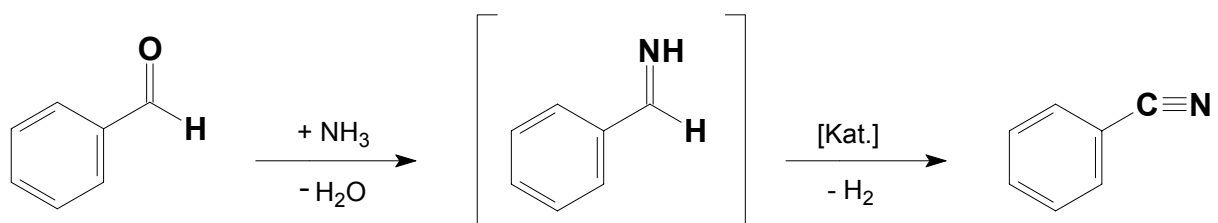
1.1 Ammondehydrierung

Als Modellreaktion für die Darstellung aromatischer Nitrile wurde die Ammondehydrierung von Benzaldehyd angesehen. Benzaldehyd bildet mit Ammoniak ein trimeres Kondensationsprodukt, ein sog. Hydrobenzamid [6] (Schema 1).



Schema 1. Reaktion von Benzaldehyd mit Ammoniak.

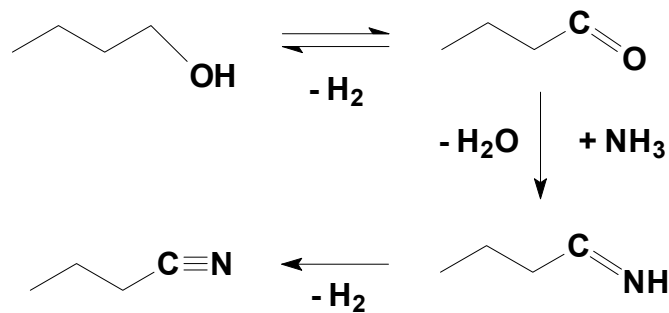
Als nicht isolierbares Zwischenprodukt wird dabei Benzylimin gebildet, dessen sofortige Dehydrierung zum Benzonitril führt. Wird das Benzylimin an einem heterogenen Katalysator adsorbiert und dehydriert, so kann in einfacher Reaktion Benzaldehyd zu Benzonitril umgesetzt werden (Schema 2).



Schema 2. Ammondehydrierung von Benzaldehyd.

Bei den Versuchen über die Darstellung aromatischer Nitrile durch Ammondehydrierung der entsprechenden Aldehyde konnte gezeigt werden, dass auf Siliziumdioxid geträgerte Molybdännitride effiziente Katalysatoren für diese Reaktion, insbesondere an aromatischen Verbindungen, darstellen [5,7].

In der weiteren Literatur und auch in der technischen Anwendung sind Verfahren zur Ammondehydrierung bekannt, bei denen Alkohole als Edukte Verwendung finden [8,9]. Als Katalysatoren werden dabei einerseits Kupferkontakte, andererseits auch γ - Mo_2N verwendet. Bei der Reaktion wird zunächst durch Dehydrierung der korrespondierende Aldehyd gebildet, der dann mit Ammoniak und einer folgenden Dehydratisierung zum Nitril umgesetzt wird (Schema 3).



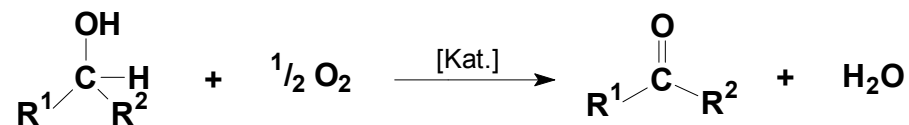
Schema 3. Darstellung von Butyronitril aus Butylalkohol an γ - Mo_2N

Die Dehydrierung eines Imins an diesen interstitiellen Verbindungen weist insofern gewisse Ähnlichkeiten mit der Dehydrierung von Alkoholen auf. Das Imin verfügt, wie der Alkohol über Elektronenpaare, die zur Koordination an die Katalysatoroberfläche befähigen. Zudem besitzen die beiden zu eliminierenden Wasserstoffatome deutlich unterschiedliche pK-Werte.

1.2 Katalytische Dehydrierung von Alkoholen

Die Dehydrierung organischer Verbindungen ist eine der grundlegenden Reaktionen in biologischen und chemischen Prozessen. Sie ist oftmals auch in der chemischen Industrie ein Schlüsselschritt bei der Synthese bedeutender Chemikalien. Dabei werden überwiegend einfache Alkane, aromatische Verbindungen oder Alkohole eingesetzt. Beispiele für die großtechnische Anwendung der Dehydrierung ist die Darstellung von Alkenen durch Dehydrierung von Alkanen wie zum Beispiel der Darstellung von Propen aus Propan [10] oder die Darstellung von Styrol aus Ethylbenzol an Cr_2O_3 dotierten Eisenoxid-Kontakten [11].

Die Dehydrierung von Alkoholen erfolgt üblicherweise in der Gasphase unter oxidativen Bedingungen in Anwesenheit eines Überschusses Sauerstoff. Hierzu werden meist Kupfer- bzw. Silberkatalysatoren oder Molybdänoxide verwendet [12] (Schema 4).



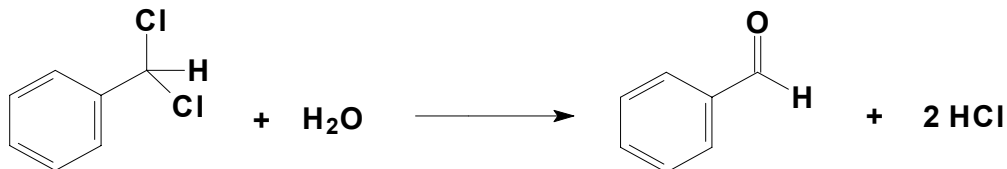
Schema 4. Oxidative Dehydrierung von Alkoholen.

Als Nebenreaktionen können sowohl die Bildung von Carbonsäuren als auch die Totaloxidation des Alkohols auftreten. Insbesondere bei der Dehydrierung substituierter aromatischen Verbindungen kann es zu einer unerwünschten Reaktion am Substituenten kommen.

Neben der oxidativen Dehydrierung ist die Dehydrierung von Alkoholen auch unter reduzierenden Bedingungen möglich. Analog zur Ammondehydrierung liegen aber auch bei diesem Verfahren die wesentlichen Einschränkungen auf der Seite der Katalysatoren.

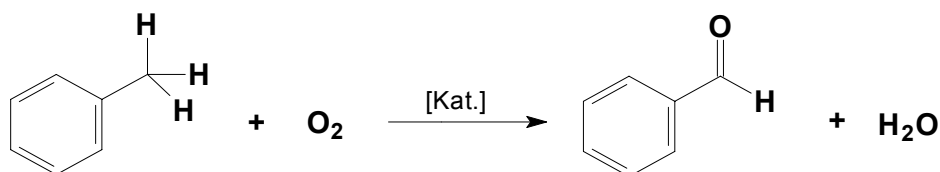
1.3 Modellsystem: Benzaldehyd

Benzaldehyd ist der einfachste aromatische Aldehyd, besitzt jedoch bei der Synthese von Fein- und Spezialchemikalien große technische Bedeutung [13]. Die Darstellung von Benzaldehyd erfolgt traditionell durch saure oder basische Hydrolyse von Benzalchlorid (Schema 5).



Schema 5. Hydrolyse von Benzalchlorid.

Dieses Verfahren weist einige grundlegende Nachteile auf. Bei der Hydrolyse von Benzalchlorid werden pro Mol Benzaldehyd zwangsläufig zwei Mol Salzsäure gebildet. Diese müssen entweder mit Alkalicarbonaten oder Calciumhydroxid abgefangen werden oder aus der Reaktionslösung extrahiert werden. In beiden Fällen ergeben sich erhebliche Korrosionsprobleme durch die Salzsäure. Die bei der basischen Hydrolyse gebildeten Salze stellen ein großes Abfall- und Kostenproblem dar. Ein weiteres technisches Verfahren ist die katalytische Oxidation von Toluol mit Sauerstoff in Flüssig- oder Gasphase (Schema 6).

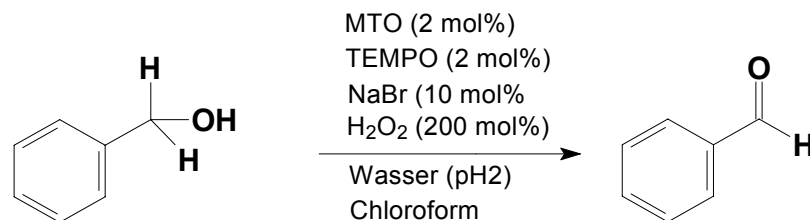


Schema 6. Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd.

Der wesentliche Fortschritt dieser Synthesen ist die katalytische Verfahrensweise. Weitere Vorteile sind die Verwendung von Toluol als Edukt und der Einsatz von Sauerstoff bzw. Luftsauerstoff als Oxidationsmittel. Wesentlicher Nachteil der Gasphasenoxidation von Toluol ist die geringe Selektivität der Reaktion. Trotz Umsatzbeschränkung werden nur Ausbeuten von 40 % bis maximal 60 % an Benzaldehyd erzielt.

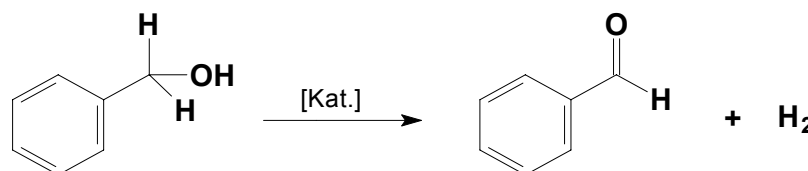
Nebenprodukte sind im Falle der Gasphasenoxidation erhebliche Mengen Benzoesäure und andere Carbonsäuren und infolge einer Totaloxidation auch Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Bei der Flüssigphasen-oxidation fallen erhebliche Mengen an ökologisch bedenklichen Lösungsmitteln und Schwermetallabfälle wie zum Beispiel Cobalt-, Nickel- oder Chromsalze und weitere Hilfsstoffe an, weshalb auch hier die industrielle Anwendung beschränkt ist.

Fortschrittliche Verfahren zur Flüssigphasenoxidation von Benzylalkohol wie zum Beispiel die Luftoxidation an Palladium in Wasser [14], an Polyoxomanganaten [15], ZSM-5 Zeoliten [16] oder die zweiphasig durchgeführte Methyltrioxorhenium (MTO) katalysierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid [17], konnten sich bislang nicht durchsetzen (Schema 7).



Schema 7. Methyltrioxorhenium (MTO) katalysierte Oxidation von Benzylalkohol im Zweiphasensystem Wasser / Chloroform.

Eine technisch relevante Alternative ist die katalytische Gasphasendehydrierung von Benzylalkohol (Schema 8).



Schema 8. Dehydrierung von Benzylalkohol.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind die katalytische Durchführung ohne weitere Hilfsstoffe und die sehr gute Atomökonomie, da nur Wasserstoff als Beiprodukt gebildet wird. Darüber hinaus sind bei den Reaktionsbedingungen oxidative Nebenreaktionen wenig wahrscheinlich.

Es ist somit zu erwarten, dass die Selektivität in diesem Fall höher als bei den Oxidationsverfahren ist. Benzylalkohol ist durch Gasphasenoxidation von Toluol gut zugänglich.

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit sollte die Darstellung von Aldehyden, insbesondere aromatischer Aldehyde, als wichtige Zwischenprodukte für Fein- und Spezialchemikalien, durch katalytische Dehydrierung der entsprechenden Alkohole eingehend untersucht werden.

Dazu sollten neuartige Katalysatoren auf Basis interstitieller Übergangsmetall-Verbindungen dargestellt werden. Die Aktivität dieser Katalysatoren sollte in einem geeigneten Reaktorsystem am Modellsystem Benzylalkohol / Benzaldehyd unter industrierelevanten Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

Neben hoher katalytischer Aktivität, d.h. hohem Umsatz und großer Selektivität, sollte gerade im Hinblick auf eine spätere industrielle Anwendung besonderes Augenmerk auf die Lebensdauer der Katalysator-Systeme, der Regenerierung und auf die verfahrenstechnische Gestaltung bei der Durchführung der Dehydrierungen gelegt werden.

Darüber hinaus sollte die Synthese der Katalysatoren den Anforderungen einer industriellen Darstellung genügen, also möglichst rationell und in großem Maßstab durchzuführen sein. Die Erweiterung des Modellsystems auf andere Alkohole war anzustreben.

2 Übergangsmetallcarbide und –nitride

Nach Hägg werden die Carbide und Nitride zum Teil auch die Hydride und Boride der Übergangsmetalle, zur Klasse der interstitiellen Verbindungen bzw. den Einlagerungsverbindungen zugeordnet [18]. Gegenüber den reinen Metallen zeigen diese Verbindungen deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften in Bezug auf Struktur, Reaktivität und Stabilität. Sie kombinieren die Eigenschaften von ionischen und kovalent gebundenen Feststoffen mit denen der Übergangsmetalle. Solche Verbindungen sind einerseits extrem hart und besitzen hohe Schmelzpunkte, andererseits sind sie gute Strom- und Wärmeleiter. Auch ihre magnetischen Suszeptibilität und ihre Wärmekapazitäten entsprechen denen von Metallen [19].

Der Einbau von leichten Nichtmetallelementen in das Metallgitter verändert deutlich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Metalle. Die Nichtmetallatome besetzen die Lücken zwischen den Metallatomen und führen zu einer Vergrößerung der Metall-Metall-Atomabstände in der Kristallpackung. Daraus ergeben sich, in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Art der interstitiellen Atome, veränderte elektrische, magnetische sowie mechanische und adsorbtive Eigenschaften [20]. Metallisches Molybdän spaltet Kohlenmonoxid bereits bei Raumtemperatur, während CO von Molybdäncarbid ausschließlich molekular adsorbiert wird [21].

Die Stöchiometrie dieser Verbindungen wird nicht von der Metallvalenz bestimmt, sondern von der Anzahl der vorhandenen Gitterlücken je Metallatom. Bei den Übergangsmetallen besetzen die Heteroatome die oktaedrischen Lücken innerhalb der Kugelpackung der Metallatome. Dabei kommen auf n Metallatome im Kristall n oktaedrische Lücken. Sind alle oktaedrischen Lücken von Nichtmetallatomen N besetzt, so ergibt sich unabhängig von der Wertigkeit des Metalls M die Zusammensetzung MN, wie zum Beispiel in den Verbindungen TiC, WC, MoN oder VN. Wird die Hälfte der Lücken besetzt, ergibt sich daraus die Stöchiometrie M_2N , wie beispielsweise in den Verbindungen W_2C , Mo_2C oder W_2N . Voraussetzung dabei ist immer, dass die Radien der Metallatome und die oktaedrischen Lücken der Metallpackung groß genug sind, die Heteroatome aufzunehmen.

Anderenfalls wird bei der Besetzung der Lücken die Metallstruktur verzerrt und die Koordinationszahl der Heteroatome erhöht sich auf M_3N , M_3N_2 etc., wie zum Beispiel bei Fe_3C , Mn_3C oder Mn_5C_2 .

Die Kristallstrukturen der Übergangsmetallcarbide und -nitride sind an die Strukturen der Übergangsmetalle angelehnt. Diese besitzen meist kubisch-flächenzentrierte (fcc), hexagonal-dichteste (hcp) oder hexagonale (hex) Kristallstrukturen [22] (Abbildung 1).

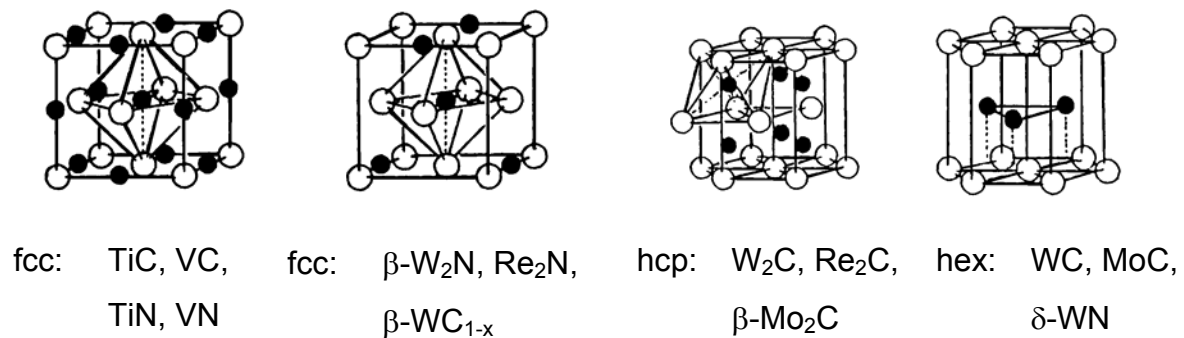


Abbildung 1. Kristallstrukturen und Beispiele einiger Übergangsmetall Carbide und Nitride.

Bei der Einlagerung von Heteroatomen in das Metallgitter kann sich jedoch die Kristallstruktur verändern. Es liegen dann im engeren Sinn keine Einlagerungsverbindungen mehr vor. Die metallischen Nitride und Carbide stellen echte, strukturell definierte Verbindungen dar [23]. So besitzen Molybdän und Wolfram jeweils eine kubisch-raumzentrierte (bcc) Atompackung, während beispielsweise die entsprechenden Monocarbide und -nitride eine kubisch-dichteste Struktur, analog zu den Kristallstrukturen von Palladium und Platin, ausbilden. Die jeweiligen Anteile der Heteroatome haben dabei entscheidenden Einfluss auf die Kristallstruktur der Verbindungen [24,25] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Phasenzusammensetzung und resultierte Kristallstruktur der Kohlenstoff und Stickstoff Einlagerungsverbindungen des Wolframs.

Phasenzusammensetzung	Kristallstruktur
WC	hexagonal
β -WC _{1-x}	kubisch-dichtest
W ₂ C	hexagonal-dichtest
δ -WN	hexagonal
WN _{1-x}	kubisch-dichtest
β -W ₂ N	kubisch-dichtest

Werden alle oktaedrischen Lücken besetzt, entsteht ein B1 (NaCl) Kristallgitter. Erfolgt die Besetzung der Lücken nicht vollständig oder nur zur Hälfte, ergibt sich entweder eine hexagonal-dichteste Packung, wie zum Beispiel in β -Mo₂C oder β -W₂C, oder eine kubisch-dichteste, wie zum Beispiel in γ -Mo₂N und β -W₂N. In den Strukturen mit dichtester Packung beträgt das Radienverhältnis r_N/r_M (Nichtmetallatome N zu Metallatome M) 0,41. Verbindungen mit einer Aufweitung des Metallgitters bis zu einem Radienverhältnis von $r_N/r_M = 0.49$ sind stabil (sog. *Hägg-Verbindungen*) [18].

Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind dabei nicht nur durch die Geometrie zu erklären, sondern zeigen, dass auch besondere elektronische Verhältnisse vorliegen müssen.

2.1 Darstellung und Verwendung

Die Darstellung der Carbide und Nitride ist mit unterschiedlichen Verfahren möglich [26,27]. Meist erfolgt die Synthese durch direkte Reaktion der Metalle mit Kohlenstoff oder Stickstoff. Dazu sind allerdings sehr hohe Temperaturen und/oder hohe Drücke erforderlich. Die industrielle Darstellung von Metallcarbiden erfolgt überwiegend durch vier Verfahren. Die Carburierung des gepulverten Metalls oder Metalloxyds als Gemenge mit reaktiven Kohlenstoff bei Temperaturen von 900 bis 2200 °C unter Schutzgas oder im Vakuum. Im sog. Menstruum-Verfahren aus der kohlenstoffhaltigen Metallschmelze, und anschließender chemischer Isolierung. Durch Aufkohlen des Metalls oder Metalloxyds mit kohlenstoffabgebenden Gasen wie zum Beispiel Methan oder Kohlenmonoxid.

Die Oberflächenbeschichtung von Werkstoffen mit den Metallcarbiden erfolgt meist durch Gasphasenabscheidung aus den Metallhalogenen in Wasserstoff-Methan Gemischen (CVD-Verfahren). Aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität der Carbide können diese auch durch Carburierung der Nitride erhalten werden [28,29]. Die Metallnitride können ebenfalls durch vier Verfahren hergestellt werden. Gängig ist die Nitridierung der Metalloxide unter Stickstoff oder Ammoniak, wobei zur Reduktion u.U. Kohlenstoff benötigt wird. Direkt Nitridierung der Metalle oder Metallhydride mit Stickstoff oder Ammoniak. Umsetzung der Metallchloride oder -oxychloride mit Ammoniak. Abscheidung des Nitrids aus einem Metallhalogen mit Stickstoff bzw. Ammoniak im Wasserstoffplasma oder mittels Wasserstoff-Methan Gemischen.

Sowohl Carbide als auch Nitride können durch Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) aus den Oxiden dargestellt werden [30]. Dabei wird der oxidische Precursor in Anwesenheit eines reaktiven Gases, wie zum Beispiel Ammoniak oder Methan/Wasserstoff, unter genau kontrollierten thermischen Bedingungen umgesetzt. Bei diesem Prozess kann die am stärksten sinterungsanfällige metallische Phase minimiert werden, so dass auch vergleichsweise hohe Oberflächen der Nitride und Carbide erhalten werden können. Allerdings ist eine Kontrolle der Porosität bislang nicht möglich [26].

Die Carbide der Übergangsmetalle finden hauptsächlich in der Metallurgie oder als keramische Werkstoffe Anwendung. Der wichtigste Hartstoff ist dabei Wolframcarbide WC, welches in Legierungen mit Eisen und Cobalt, mit 75 bis 96 % WC-Anteil, zur Herstellung und Bearbeitung kurzspanender, harter und schlagzäher Werkstoffe verwendet wird. Mit einem Anteil von 65 bis 85 % WC, mit Anteilen von TiC, TaC oder NbC, werden diese Legierungen bei der Bearbeitung und Herstellung von weicheren, langspanenderen Werkstoffen eingesetzt [31]. Als sog. Wolframschmelzcarbide, einem Gemisch aus WC und W_2C mit sehr feinem Kristallgefüge, das durch schnelles Abschrecken der Carbidschmelze erreicht wird, finden die Wolframcarbide Anwendung als Basismaterial von Diamant-Bohrkronen und als härtende Komponente bei verschleißfesten Oberflächen [32]. Ähnliche Verwendungen als Hartstoffe finden u.a. die Carbide des Molybdäns, Titans oder des Vanadiums. Wolframcarbide wird in Einzelfällen auch als Katalysator eingesetzt. Wolframcarbide wird wegen seiner großen Härte und hohen Dichte auch in der

Rüstungsindustrie verwendet [33]. Thorium- und Urancarbid werden als Kernbrennstoffe in Hochtemperaturkernreaktoren eingesetzt.

Der technische Bedarf an Nitride ist aufgrund ihrer geringen Benetzbarkeit durch Eisenmetalle nur gering. Titanitrid wird als Verschleißschutzschicht bei Hartmetalllegierungen oder als goldgelbe Schmuckschicht verwendet. Niob- und Zirkoniumnitrid können aufgrund ihrer hohen Sprungtemperaturen von 16,7 bzw. 10 K als Supraleiter verwendet werden. Die Nitride des Wolframs oder des Molybdäns haben bislang, von Ausnahmen [34] abgesehen, nur geringe Anwendung. Die mögliche Verwendung von WN_x , TaN oder TaSiN als Diffusionsbarriere bei Halbleitern könnte jedoch zu einer veränderten Marktsituation führen [35].

2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Bildung von Carbiden und Nitriden ist sehr verbreitet unter den frühen Übergangsmetallen. Die Thermodynamische Stabilität der Nitride und Carbide nimmt von der vierten Gruppe des Periodensystems zu höheren Gruppen ab. Die Nitride und Carbide von Eisen, Cobalt und Nickel sind bekannt. Dagegen sind die analogen Carbide und Nitride der Platinmetalle bislang nicht dargestellt worden. In ihren elektrischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften sind sich Nitride und Carbide sehr ähnlich. Sie besitzen typisch metallische Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, metallischen Glanz und metallische Kristallgitter. Bemerkenswert sind ihre große Härte, Korrosionsbeständigkeit, hohe Schmelzpunkte und breite Homogenitätsbereiche. Sie sind in weiten Grenzen legierbar und bilden mit Sauerstoff als Oxycarbide und Oxynitride sog. feste Lösungen.

Die elektronische Struktur der Übergangsmetallcarbide und -nitride weist einige Besonderheiten auf und bedingt u.a. die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindungen. Ein möglicher Elektronentransfer und die Richtung des Elektronentransfers ist kontrovers diskutiert worden [3]. Die chemischen Verschiebungen bei XPS-Untersuchungen an Carbiden deuteten auf einen Elektronenübergang von den Metallatomen zu den Kohlenstoffatome hin [36]. Diese chemischen Verschiebungen könnten jedoch auch ein sekundärer Effekt aufgrund Elektronenrückbindung sein. Quantenmechanische Berechnungen ergaben Hinweise auf einen Elektronentransfer vom Metall zum Kohlenstoff; dagegen weisen neuere

Berechnungen auf eine kovalente Bindung mit geringerer Verschiebung der Elektronendichte hin.

Nach der Engel-Brewer Theorie ist in den Carbiden und Nitriden die Zahl der effektiv zur Verfügung stehenden s- und p-Elektronen erhöht [24]. Es resultiert eine Verengung des Metall-*d*-Bandes und eine Erhöhung der Besetzungsdichte [37]. Ihre Eigenschaften nähern sich dadurch denen der Edelmetalle der 10. Gruppe an. Das Valenzband und die inneren Elektronenzustände des Wolframcarbids sind dem des Platins sehr ähnlich [38]. Dies wurde auch von *Levy* und *Boudart* angenommen, die experimentell erstmals eine Analogie zwischen Wolframcarbide und Platin feststellten [4]. Eine Betrachtung der Elektronegativitäten legt eine Verschiebung der Elektronendichte vom Metall zum Kohlenstoff bzw. Stickstoff nahe. Tatsächlich sind Verbindungen der elektropositiven Alkali und Erdalkalimetalle mit Kohlenstoff oder Stickstoff wie zum Beispiel CaC_2 , Li_3N oder Mg_3N_2 ionisch mit negativ geladenen Nichtmetallatomen aufgebaut [39]. Diese Feststoffe leiten elektrischen Strom nicht und hydrolysieren schnell zum entsprechenden Metalloxid sowie Kohlenwasserstoff bzw. Ammoniak. Ähnliche Reaktivität zeigen zum Beispiele Thorium- oder Urancarbide, nicht jedoch die Carbide und Nitride der 4. bis 6. Gruppe.

Dieses Verhalten wird bei den Carbiden und Nitriden der 4. bis 6. Gruppe nicht beobachtet, da diese auch bei höheren Temperaturen hydrolysestabil sind. Mit der Besetzung antibindender Elektronenzustände im Valenzband kann die Instabilität der Carbide und Nitride bei den Metallen der 7. und 8. Gruppe erklärt werden. Allerdings sind die bislang vorgestellten Konzepte zum Ladungstransfer bei Carbiden und Nitriden unbefriedigend, da die Richtung und Intensität des Ladungstrfers von den berücksichtigten Theorien abhängt. Bei der Bändertheorie ergibt sich ein Elektronentransfer vom Kohlenstoff auf das Metall, während die Annahme von integrierten Ladungen an den einzelnen Metallatomen einen Elektronentransfer vom Metall zum Kohlenstoff bedingt [24].

Die Schmelzpunkte der Carbide und Nitride zeigen einen interessanten Verlauf im Vergleich zu den jeweiligen Übergangsmetallen. Den höchsten Schmelzpunkt der Übergangsmetalle besitzt das Wolfram in der 6. Gruppe. Dagegen ist der höchste Schmelzpunkt der Übergangsmetallcarbide in der 5. Gruppe, bei den Übergangsmetallnitriden in der 4. Gruppe. Eine einfache Erklärung zu diesem Trend ist, dass das Maximum der Schmelztemperaturen im Zusammenhang mit einer halb besetzten *d*-Elektronenschale steht. Um dies zu erreichen müssen die

Kohlenstoffatome jeweils ein, die Stickstoffatome jeweils zwei Elektronen an das Metall abgeben.

2.3 Katalyse an Übergangsmetallcarbiden und -nitriden

Übergangsmetallnitride und -carbide waren aufgrund ihrer thermischen Belastbarkeit, ihrer geringen Neigung zu Sinterung und ihrer Abriebsfestigkeit als Trägermaterialien für die Katalyse von Interesse. Während die Nitride und Carbide der 4. und 5. Gruppe wegen dieser besonderen mechanischen Eigenschaften hauptsächlich für Keramiken und Hartstoffmaterialien Verwendung fanden, waren die der 6. Gruppe auch wegen ihrer katalytischen Eigenschaften Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Carbide und Nitride des Molybdäns und des Wolframs können eine Reihe von Reaktionen katalysieren, die sonst mit Edelmetall Katalysatoren durchgeführt werden [3]. Die Carbide und Nitride der 6. Gruppe ermöglichen es, in katalytischen Prozessen die teureren Edelmetallkatalysatoren zu ersetzen. Katalytische Anwendungen sind zum Beispiel die Eliminierung von S-, N- und O-Atomen aus petrochemischen Produkten [40] durch Hydrodenitrogenierung, -desulfidierung und -deoxygenierung, die Hydrierung von Kohlenmonoxid [41,42,43], CH-Aktivierung durch Ethan-, Butan- und Hexan-Hydrogenolyse [44,45,46]. Weiter sind Isomerisierungen [25], Aromaten Hydrierungen [47] oder die Ammoniaksynthese [48] und die Oxidation von CO [49] und Methanol [50] möglich. Wolframcarbide kann als Anodenmaterial für Brennstoffzellen und als Platinersatz bei der elektrochemischen Oxidation verwendet werden [32]. Molybdännitrid konnte erfolgreich bei der Ammondehydrierung aromatischer Aldehyde eingesetzt werden [51]. Auch bei der katalytischen Zersetzung von Hydrazin in den Steuerdüsen von Raketen [34] wurde Molybdännitrid eingesetzt.

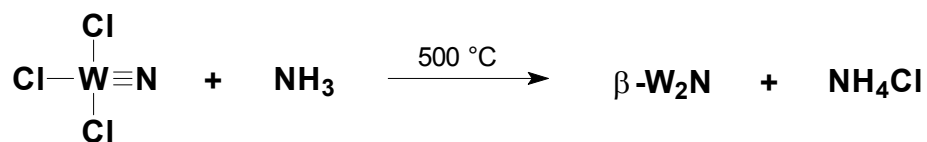
Die Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen von Eisen, Cobalt und Nickel sind im Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese und der Ammoniakdarstellung intensiv untersucht worden [48,52].

Die Erforschung der katalytischen Eigenschaften der Carbide und Nitride von Übergangsmetallen hat insbesondere mit der Darstellung dieser Verbindungen durch Temperatur-programmierte Reduktion stark zugenommen [53].

Bislang existieren jedoch keine systematischen Untersuchungen, die einen Zusammenhang zwischen chemischer, geometrischer und elektronischer Struktur

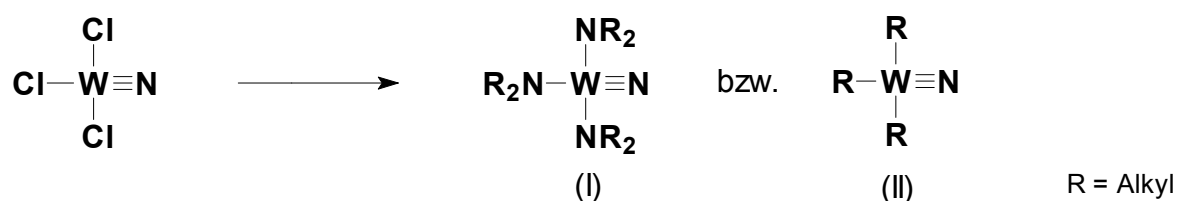
und der katalytischen Aktivität der Übergangsmetallcarbide und -nitride aufzeigt. Solche Untersuchungen sind jedoch Voraussetzung für eine zielgerichtete Synthese neuer Katalysatoren.

Darüber hinaus ist die Herstellung dieser Carbide und Nitride aufwendig, da meist hohe Temperaturen und z.T. hohe Drücke erforderlich sind. Alternative Synthesewege, wie zum Beispiel *MOCVD*-Verfahren oder *Bulk-Thermolyse*, eröffnen neue Möglichkeiten zur Darstellung unter vergleichsweise milden Bedingungen und der Synthese metastabiler Verbindungen, wie den Carbiden und Nitriden der 7. oder 8. Gruppe [54]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Bulk-Synthese von β - W_2N durch Ammonolyse von Trichloronitridowolfram bei 500 °C möglich ist (Schema 9).



Schema 9. Darstellung von β - W_2N durch Bulk-Thermolyse mit NH_3 .

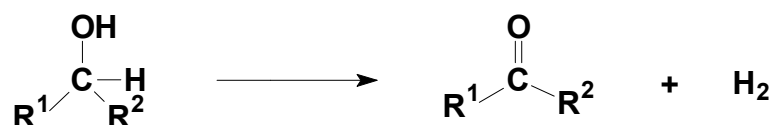
Trichloronitridowolfram stellt dabei auch einen Schlüsselkomplex für die Darstellung neuer, potenzieller Precursoren für die *MOCVD* von Wolframnitrid dar (Schema 10).



Schema 10. Synthese möglicher Precursoren für die *MOCVD* von WN_x .

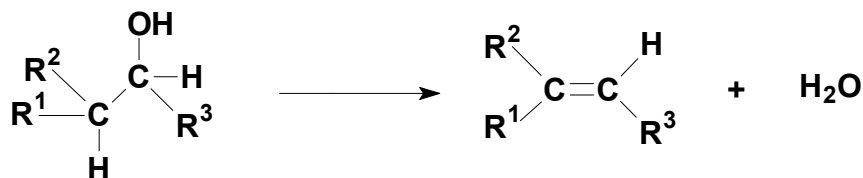
3 Dehydrierung von Alkoholen

Die katalytische Dehydrierung primärer und sekundärer Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen ist vor allem ein technisches Verfahren. Die Reaktion kann allgemein wie folgt beschrieben werden, wobei für primäre Alkohole R^2 ein Wasserstoffatom, bei sekundären Alkoholen eine Alkyl- oder Arylgruppe repräsentiert (Schema 11).



Schema 11. Dehydrierung von Alkoholen.

Tertiäre Alkohole können nicht unter identischen Bedingungen dehydriert werden, da es zu Umlagerungen und zur Wasserabspaltung unter Ausbildung eines Alkens kommt. Auch bei primären und sekundären Alkoholen kann es in einer Nebenreaktion zur Wasserabspaltung kommen (Schema 12).



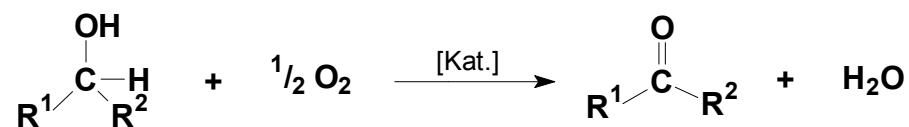
Schema 12. Dehydrierung zu Alkenen unter Wassereliminierung.

Die Vermeidung dieser Nebenreaktion ist bei den industriellen Verfahren von großer Bedeutung. Da die meisten oxidischen Katalysatoren oder Träger für metallische Katalysatoren, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, mit einer starken Acidität auch eine starke Dehydratisierungstendenz aufweisen, können solche Verbindungen nicht bei der Dehydrierung eingesetzt werden [55]. Weiterhin ist die Verwendung von Alkoholen mit Heteroatomen stark eingeschränkt, da es hier sowohl zur Zersetzung der Edukte als auch zu einer Polymerisation der Produkte kommen kann [56]. Auch bei Anwesenheit zweier unterschiedlicher Substituenten, wie zum Beispiel Chlor- oder Bromatomen, Cyano- oder sekundären Hydroxylgruppen konnte bislang keine Dehydrierung durchgeführt werden.

Thermodynamisch betrachtet stellt die Dehydrierung von Alkoholen nach *Schema 11* eine reversible Reaktion dar. Fast alle Aldehyde oder Ketone können katalytisch in Anwesenheit von Wasserstoff zu den jeweiligen Alkoholen umgesetzt werden.

Die Lage des Gleichgewichtes hängt dabei in starkem Maße von der Temperatur ab. Ketone besitzen bereits bei niedrigeren Temperaturen größere Gleichgewichtskonstanten als Aldehyde. Bei den primären Alkoholen sind Methanol und Ethanol reaktionsträger als 1-Propanol oder höhere Homologe. In der industriellen Anwendung werden Dehydrierungen bei Temperaturen zwischen 250 bis 450 °C bei Atmosphärendruck durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die Zuführung der Edukte gasförmig, wobei die Reaktion dann am festen Katalysator stattfindet. Seltener werden Dehydrierungen mit flüssigen Edukten durchgeführt. Hier wird die Reaktion bei erniedrigtem Druck oder im Inertgasstrom durchgeführt, um die Gleichgewichtskonstante entsprechend zu beeinflussen. Grundsätzlich gesehen ist die Dehydrierung von Alkoholen eine endotherme Reaktion mit einem Energieaufwand von 60 bis 80 kJ/mol. Bei der Umsetzung von Methanol ist der benötigte Energiebetrag rund doppelt so hoch.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus den Alkoholen ist die direkte Oxidation der Alkohole. Diese kann auf elektrochemischen Weg, durch Luftsauerstoff oder durch chemische Oxidationsmittel erfolgen. Die Verwendung von molekularem Sauerstoff als zusätzlichen Reaktionspartner wird allgemein als oxidative Dehydrierung oder Oxydehydrierung bezeichnet (Schema 13).



Schema 13. Oxidative Dehydrierung von Alkoholen.

Die Oxidation von Alkoholen durch Sauerstoff ist ein exothermer Prozess. Deshalb ist es notwendig, durch genaue Steuerung der Reaktionstemperatur die Katalysatoraktivität und -selektivität zu kontrollieren. Mögliche Nebenreaktionen sind der oxidative Abbau des Kohlenstoffgerüsts zu niederkettigen Aldehyden oder Carbonsäuren sowie die Überoxidation zu Carbonsäuren bis hin zur Totaloxidation zu CO und CO₂.

Die Oxydehydrierung wird in der Industrie zur Darstellung von Alkenen, wie zum Beispiel von 1,3-Butadien aus Buten [57a], oder zur Synthese von Formaldehyd aus Methanol [57b] bzw. Acetaldehyd aus Ethanol [57c] eingesetzt.

Die Verwendung chemischer Oxidationsmittel wie zum Beispiel Chromsäure in wässriger Lösung, erlauben aufgrund milder Reaktionsbedingungen den Einsatz empfindlicher Edukte mit Heteroatomen oder von substituierten Aromaten. Nachteile dieser Verfahren sind die allgemein hohen Kosten und die aufwendige Reinigung des Abwassers mit zum Teil giftigen Rückständen wie zum Beispiel Chrom(III)salzen. Deshalb werden chemische Oxidationsmittel nur bei der Synthese von Feinchemikalien mit entsprechend kleinen Produktionsmengen eingesetzt. Auch der Einsatz von Platin-Katalysatoren ermöglicht aufgrund milder Reaktionsbedingungen in flüssiger Phase die oxidative Dehydrierung strukturell empfindlicher Alkohole. Insbesondere können Hydroxylgruppen von Zuckern zu Carbonylfunktionen umgesetzt werden. Allerdings sind dabei die Ausbeuten unzureichend [58].

3.1 Katalysatoren zur Dehydrierung

3.1.1 Kupfer-Katalysatoren

Kupfer-Katalysatoren werden aufgrund ihrer hohen Selektivität bevorzugt zur Dehydrierung von Alkoholen eingesetzt [59]. Allerdings bedingt die niedrige Aktivität pro Flächeneinheit des Metalls eine relativ hohe Kupfermenge von 25 bis 50 Gew.-% des Katalysators. Als Struktur-Promotoren werden Cr_2O_3 , MgO , ZnO und ähnliche Oxide mit möglichst geringer Dehydratisierungsaktivität verwendet, um einerseits die Selektivität zu erhalten und andererseits eine hohe Dispersion des Kupfers zu ermöglichen. Alkali- und Erdalkalimetalle und entsprechende Verbindungen, wie zum Beispiel Natrium oder Kaliumcarbonat, können die Bildung von Alkenen durch Dehydratisierung weiter mindern. Kupfer-Katalysatoren werden meist durch Copräzipitation aus den wasserlöslichen Salzen dargestellt. Beispielsweise werden $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren durch Ausfällen von wässrigen Kupfer- und Chromnitrat Lösungen mit Na_2CO_3 hergestellt [60]. Sehr fein verteiltes Kupfer oder Raney-Kupfer wird durch Auslaugen von Kupfer-Aluminium oder Kupfer-Zink Legierungen mit Natronlauge erhalten [61].

Die Desaktivierung der Kupfer-Katalysatoren ist vor allem durch die Sinterung der Oberfläche ab rund 400 °C bedingt. Deshalb muss die Reaktionstemperatur bei der Dehydrierung an Kupferkontakten sorgfältig eingestellt werden. Bereits bei der notwendigen Aktivierung nach Herstellung der Kupferkontakte durch Reduktion mit Wasserstoff kommt es zu Sinterungen und einem damit einhergehenden Aktivitätsverlust (Schema 14).



Schema 14. Aktivierung von Kupferkontakten durch Reduktion.

Diese Aktivierung ist stark exotherm und so kann es innerhalb der Katalysator-Pellets zu einer partiellen Überhitzung kommen. Bereits bei Temperaturen von 300 bis 400 °C in der Katalysatorschüttung ergibt sich ein merklicher Aktivitätsverlust [62]. Aus diesem Grund wird die maximale Temperatur bei der Aktivierung auf rund 300 °C begrenzt.

3.1.2 Silber-Katalysatoren

Die Verwendung von Silber als Dehydrierungskatalysator ist nur wenig verbreitet. Lediglich in der Synthese von Formaldehyd aus Methanol durch eine kombinierte Dehydrierungs- und Oxidationsreaktion werden Silberkontakte verwendet. Dabei wird das Silber entweder kristallin¹⁾ in Form von Silbernetzen oder auf Siliciumcarbid geträgert eingesetzt. In beiden Fällen ist die spezifische Oberfläche gering. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 600 und 720 °C, d.h. Silber-Rotglut. Wie auch bei den Kupferkatalysatoren kann es deshalb bei Silber zum Sintern der Oberfläche mit entsprechendem Aktivitätsverlust kommen. Darüber hinaus sind die Silberkontakte empfindlich gegenüber Schwefel und Halogenen. Nach der verhältnismäßig kurzen Standzeit von zwei bis vier Monaten kann das Silber jedoch elektrolytisch vollständig regeneriert werden. Die Sinterung des Silbers kann durch Wasserdampf vermindert werden, was die Verwendungsdauer der Kontakte verlängert [57b,57 c].

¹⁾ 0,5 – 3 mm Durchmesser der Kristalle.

3.1.3 Zink-Katalysatoren

Metallisches Zink besitzt nur geringe Dehydrierungs-Aktivität, ist allerdings unter Reaktionsbedingungen, im Gegensatz zu Kupfer, thermisch stabil. Zinkkatalysatoren können deshalb bei Reaktionstemperaturen von 450 bis 500 °C eingesetzt werden. Dies ist aus thermodynamischer Sicht von Vorteil, da sich das Gleichgewicht der Dehydrierung bei höheren Temperaturen zum Aldehyd hin verschiebt. Es ist ein Verfahren zur Darstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexanol an Zink-Kontakten bei rund 480 °C bekannt, wobei die Katalysatorschüttung aus Eisen-Raschig-Ringen mit einer Zink-Ummantelung besteht. Darüber hinaus könnte es möglich sein, Zink in Legierung mit Kupfer in Form von Messing als Katalysator zu verwenden [63].

3.1.4 Oxidische Katalysatoren

Die Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen wird von einer ganzen Reihe von Oxiden katalysiert. Viele oxidische Verbindungen mit hoher Lewis-Acidität, wie zum Beispiel Al_2O_3 , katalysieren oftmals sowohl die Dehydrierung als auch die Dehydratisierung der Alkohole [55]. Dabei hängt das Verhältnis der beiden Reaktionen maßgeblich von den Herstellungsbedingungen und der Reinheit der Oxide ab. Durch gezielte Dotierung ist es jedoch möglich, die Reaktivität gezielt zu beeinflussen. Durch Zugabe kleiner Mengen eines basischen Oxides wie zum Beispiel Na_2O kann die Dehydratisierungsaktivität vermindert werden und somit die Selektivität des Katalysators bezüglich der Dehydrierung gesteigert werden. Ausschließlich Dehydratisierung ist bei stark Brönsted- oder Lewis-sauren Aluminium- und Siliciumoxiden zu beobachten. Dagegen katalysieren die basischen Oxide oder Mischoxide von Zink, Kupfer, Zinn, Mangan und Eisen mit hoher Selektivität die Dehydrierung. Berechnungen von *Shinohara* et al weisen darauf hin, dass die Selektivität eines Oxids bzgl. Dehydratisierung oder Dehydrierung einzig von der Dehydratisierungsaktivität abhängt. Demnach ist ein Oxid dann besonders dehydrierungsaktiv, wenn die Dehydratisierung behindert ist [64].

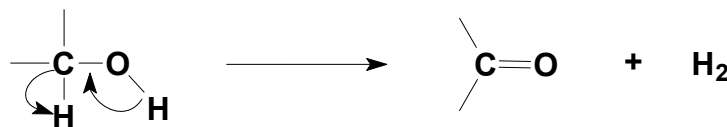
In der Technik werden als oxidische Katalysatoren vor allem Zinkoxid ZnO [65] und die Mischoxide, wie zum Beispiel $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ eingesetzt. Einfache Zinkoxid Katalysatoren werden durch Extrudieren oder Pelletieren von ZnO oder $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ unter geringer Zugabe von Alkalimetall dargestellt. Der Zusatz von Natrium oder Kalium erhöht die Basizität und kann die Selektivität zu steigern.

Da Zinkoxid eine relativ geringe Oberfläche aufweist wird es üblicherweise auf Bimsstein oder Kieselgur durch calcinieren von Zinkacetat geträgert. Mischoxide des ZnO mit Cr₂O₃ oder Fe₂O₃ müssen nicht geträgert werden, da durch die Calcinierung u.a. oxidische Strukturen wie zum Beispiel ZnCr₂O₄ mit relative großer Oberfläche gebildet werden, die dann als Träger für das eigentlich aktive ZnO dienen. Chrom- oder Eisenoxid wirken als Struktur-Promotoren [66], wobei die katalytische Aktivität bei einem molaren Verhältnis von Zn:Cr bzw. Zn:Fe rund 2:1 ein Maximum erreicht. Diese Katalysatoren werden neben der Dehydrierung von Alkoholen auch bei der Methanol-Synthese eingesetzt.

3.2 Mechanistische Aspekte

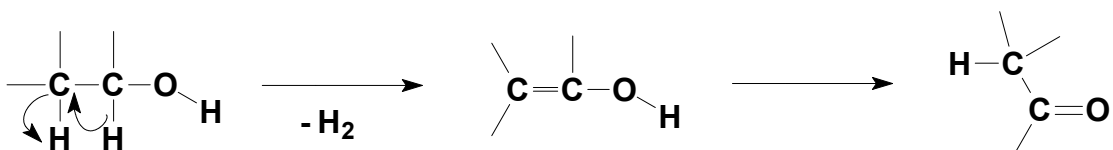
3.2.1 Dehydrierung an Metallkatalysatoren

Bei der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen an Metallkontakten werden zwei Reaktionsmechanismen diskutiert [63]. Zum einen der <Carbonyl-Mechanismus>, wobei der gebildete Wasserstoff von einem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und einem Wasserstoffatom von der in α -Stellung befindlichen Methylengruppe stammt (Schema 15).



Schema 15. <Carbonyl-Mechanismus> der katalytischen Dehydrierung.

Zum anderen der <enolische Mechanismus>, wobei sowohl von der α -Methylengruppe als auch von der β -Methylengruppe jeweils ein Wasserstoffatom stammt, die zusammen als molekularer Wasserstoff eliminiert werden (Schema 16).



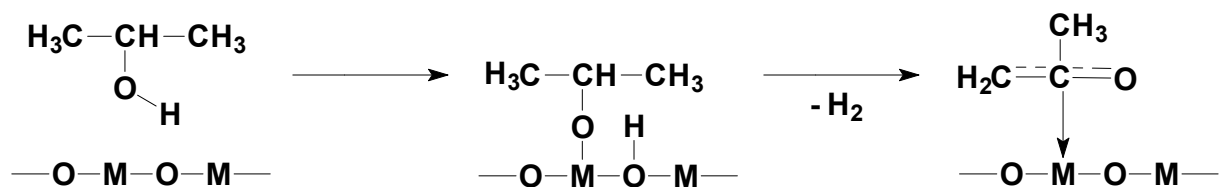
Schema 16. <Enolischer Mechanismus> der katalytischen Dehydrierung.

Allerdings ist der genaue Reaktionsverlauf der katalytischen Dehydrierung an Metallen noch nicht aufgeklärt worden.

3.2.2 Dehydrierung an oxidischen Katalysatoren

Bei der katalytischen Dehydrierung an oxidischen Katalysatoren gibt es deutliche Hinweise auf einen zweistufigen <Carbonyl-Mechanismus>. In Deuterierungs-experimenten ergaben sich Hinweise, dass der ratenbestimmende Schritt wahrscheinlich die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der α -Methylengruppe ist [67,68]. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann eine unmittelbare Beteiligung der β -Methylengruppe ausgeschlossen werden.

Zunächst wird der Alkohol dissoziativ auf dem Katalysator gebunden. Dabei bildet sich auf der Oberfläche eine Alkoxid-Spezies und ein adsorbiertes Wasserstoffatom. Nun kann ein Wasserstoffatom der α -Methylengruppe mit dem adsorbierten atomaren Wasserstoff reagieren und als molekularer Wasserstoff austreten. Der gebildete Aldehyd bzw. das Keton bleibt dabei entweder über die CO-Gruppe oder über eine enolische Brücke an der Oberfläche adsorbiert. Bei der Dehydrierung kann die Bildung des molekularen Wasserstoffs und dessen Eliminierung oder die Desorption der Alkoxy-Spezies der ratenbestimmende Schritt sein [69]. Dies wird zum Beispiel bei der Dehydrierung von 2-Propanol angenommen [70] (Schema 17).



Schema 17. <Carbonyl-Mechanismus> der Dehydrierung von 2-Propanol.

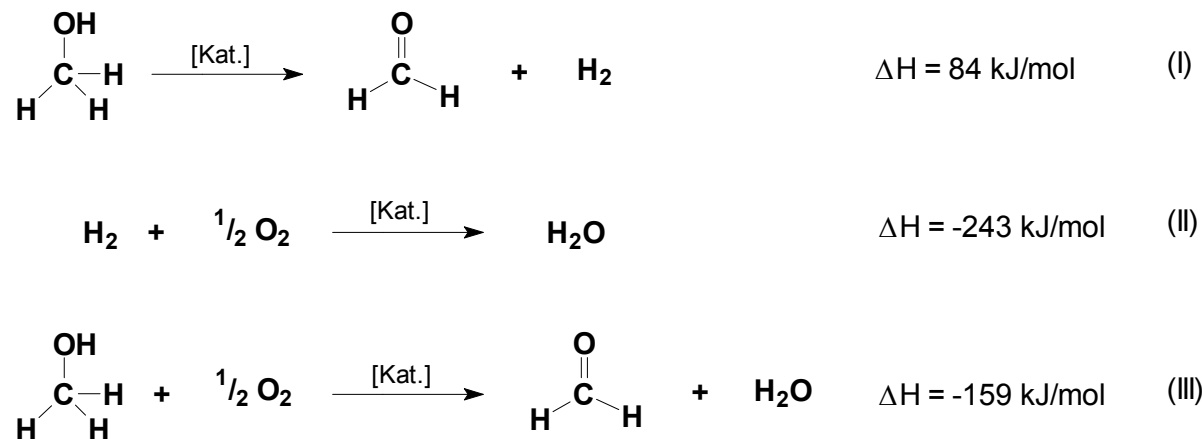
Neben den experimentellen Befunden ergaben auch quantenmechanische Berechnungen, dass bei der Adsorption des Alkohols eine Alkoxid-Spezies gebildet wird. Darüber hinaus konnte die Aktivierung der Wasserstoffatome der α -Methylengruppe rechnerisch belegt werden [67,71].

3.3 Industrielle Anwendungen

Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen durch katalytische Dehydrierung von Alkoholen findet bislang keine breite Anwendung in der Industrie. Die Mehrzahl der nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte ist auch durch andere Synthesen zugänglich. Der Einsatz eines bestimmten Syntheseprozesses hängt u.a. von der Rohstofflage und letztlich auch von der Unternehmenstradition wie zum Beispiel die Integration eines neuen Verfahrens in ein bestehendes Verbundsystem ab.

3.3.1 Formaldehyd

Die industrielle Darstellung von Formaldehyd erfolgt ausgehend von Methanol durch zwei Verfahren. Der ältere Prozess verwendet Silberkatalysatoren und ist eine Kombination aus einer Dehydrierung und einer oxidativen Dehydrierung. Die Dehydrierung des Methanols ist mit $\Delta H = 84 \text{ kJ/mol}$ endotherm, während die oxidative Dehydrierung mit $\Delta H = -159 \text{ kJ/mol}$ stark exotherm ist (Schema 18).



Schema 18. Kombiniertes Dehydrierungs- Oxydehydrierungsmechanismus von Methanol.

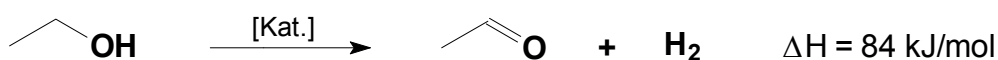
Bei der Reaktion ist der primäre Schritt die Dehydrierung des Methanols am metallischen Silberkontakt (I). Der sekundäre Schritt besteht aus der Verbrennung des gebildeten Wasserstoffes (II). Formal kann deshalb eine Oxydehydrierung des Methanols zu Formaldehyd formuliert werden (III).

Der technische Prozess wird adiabatisch durchgeführt, indem der Sauerstoff zur Oxidation durch eine unterstöchiometrische Luftmenge so dosiert wird, dass die Reaktionstemperatur von 600 bis 720 °C konstant bleibt. Bei Temperaturen von 600 bis 650 °C findet dabei nur ein unvollständiger Umsatz des Methanols statt. Bei höheren Temperaturen bis 720 °C und mit Wasserzusatz wird ein Umsatz von 87 % bei einer Selektivität von 91 % erzielt. Nebenprodukte sind CO und CO₂ [63]. Der Wasserzusatz verlängert zudem die Lebensdauer des Silberkatalysators auf rund ein halbes Jahr [57b].

Das modernere Verfahren ist die Oxidation von Methanol an Eisen- und Molybdänoxiden, mit einem Gehalt von rund 19 % Fe₂O₃ und 81 % MoO₃ mit Cr₂O₃ und CoO als Promotoren. Dabei wird Methanoldampf zusammen mit einem hohen Luftüberschuss bei 350 bis 450 °C über die Katalysatorschüttung geleitet. Der Methanolumsatz beträgt dabei über 95 % bei einer Selektivität von 91 bis 94 %. Nebenprodukte sind CO und CO₂ sowie Ameisensäure infolge einer Überoxidation. Der Formaldehyd wird anschließend mit Wasser oder wässriger Harnstofflösung aus dem Reaktionsgas ausgewaschen. Die Lebensdauer des Katalysators beträgt rund zwei Jahre und ist einerseits durch die Absublimation flüchtiger Molybdänoxide, wie zum Beispiel MoO₃·xMo₂O₅, bei Überhitzung und der mechanischen Festigkeit der Katalysatorpellets bestimmt [57b].

3.3.2 Acetaldehyd

Die technische Darstellung von Acetaldehyd erfolgt heute meist auf zwei Wegen. Zum einen nach dem Wacker–Hoechst-Verfahren durch partielle Oxidation von Ethylen an PdCl₂ in Kombination mit einem Redoxsystem [72]. Zum anderen durch Dehydrierung bzw. oxidative Dehydrierung von Ethanol [57c,63]. Im Gegensatz zur Formaldehyddarstellung wird die Oxidation von Ethanol nicht angewendet. Die Dehydrierung des Ethanols wird bevorzugt an Kupferkatalysatoren, die mit ZnO, CoO und Cr₂O₃ Zusätzen als Struktur-Promotoren versetzt sind, durchgeführt. Dabei wird die Reaktionstemperatur mit 270 bis 330 °C so eingestellt, dass zwar der Umsatz des Eduktes auf 30 bis 50 % beschränkt bleibt, die Selektivität bzgl. Acetaldehyd jedoch 95 % beträgt (Schema 19).



Schema 19. Katalytische Dehydrierung von Ethanol.

Als Nebenprodukte entstehen Ethylen, Ethylacetat, Crotonaldehyd und höhere Alkohole. Das bei der Reaktion gebildete Wasserstoffgas kann aufgrund seiner hohen Reinheit direkt für Hydrierungen verwendet werden. Die oxidative Dehydrierung erfolgt analog zur Formaldehyddarstellung an Silberdrahtnetzen oder Silber-Kristallschüttungen als Katalysatoren. Der Primärschritt ist die Dehydrierung des gasförmigen Ethanols bei Temperaturen von 450 bis 550 °C. Der Sekundärschritt ist die Verbrennung des gebildeten Wasserstoffgases mit genau zudosiertem Luftsauerstoff bei rund 3 bar Überdruck. Auf diese Weise kann der Prozess autotherm durchgeführt werden. Formal ergibt sich folgende exotherme Reaktionsgleichung (Schema 20):



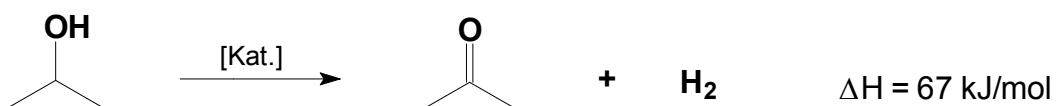
Schema 20. Oxidative Dehydrierung von Ethanol.

Hierbei erzielt man Umsätze von 30 bis 50 % bei einer Selektivität von über 90 %. Nebenprodukte sind Essigsäure, Ameisensäure, Ethylacetat sowie CO und CO₂.

3.3.3 Aceton

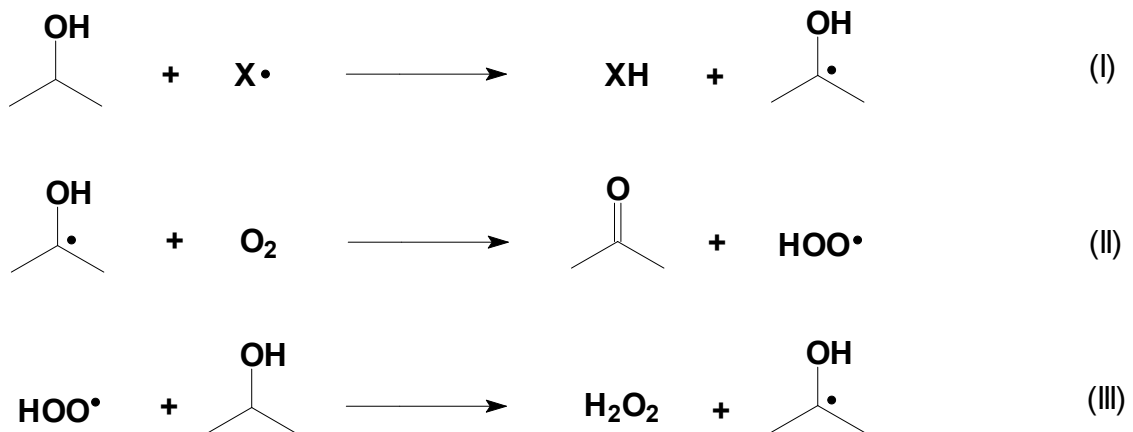
Die Darstellung von Aceton erfolgt überwiegend durch drei Verfahren. Einerseits die Direktoxidation von Propylen nach dem Wacker–Hoechst-Verfahren [72], andererseits durch die Dehydrierung von Isopropanol. Darüber hinaus entsteht Aceton als Nebenprodukt der *Hockschen* Phenolsynthese [73].

Wie bei der Herstellung von Formaldehyd und Acetaldehyd gibt es auch bei der Synthese von Aceton aus Isopropanol die zwei Varianten der reinen Dehydrierung und der oxidativen Dehydrierung [74a]. Die selten angewendete oxidative Dehydrierung erfolgt in der Gasphase mit Sauerstoff oder Luft bei 400 bis 600 °C an Silber- oder Kupferkontakten. Wesentlich verbreiteter ist die Gasphasendehydrierung in der Gasphase bei 300 bis 400 °C an Zinkoxidkontakten oder bei rund 500 °C und 3 bar Überdruck an Kupferkatalysatoren (Schema 21).



Schema 21. Katalytische Dehydrierung von Isopropanol.

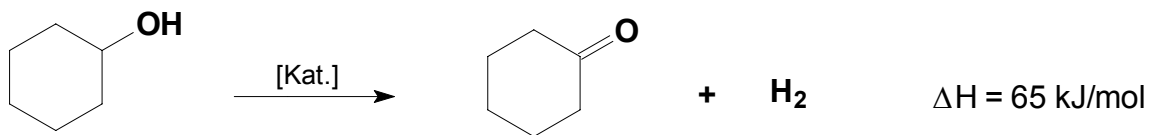
Im Falle der Dehydrierung an ZnO werden rund 98 % Umsatz bei 90 % Selektivität erreicht. Die Dehydrierung an Kupfer kann auch bei Temperaturen von 250 bis 270 °C, allerdings bei Drücken von 25 bis 30 bar, in der Gasphase durchgeführt werden. Ferner gibt es auch zwei Flüssigphasenprozesse, wobei entweder mit Raney-Nickel bzw. Kupferchromit in einem höhersiedenden Lösungsmittel bei 150 °C und Normaldruck die Dehydrierung mit über 99 % Selektivität erfolgt. Mit diesem Verfahren ist auch 2-Butanon aus 2-Butanol zugänglich. Isopropanol wird bei 90 bis 140 °C und 3 bis 4 bar mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Initiator in einer autokatalytischen Oxidation zu Wasserstoffperoxid als Hauptprodukt und Aceton als Nebenprodukt umgesetzt. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser werden alle organischen Substanzen destillativ abgetrennt. Der Umsatz beträgt etwa 15 %, die Selektivitäten zu H₂O₂ und Aceton 87 bzw. 93 % (Schema 22).



Schema 22. Flüssigphasen-Oxidation von Isopropanol mit H₂O₂.

3.3.4 Cyclohexanon

Cyclohexanon ist ein sehr wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von ϵ -Caprolactam, das zur Herstellung von Nylon-6 verwendet wird. Das bei der Darstellung von Cyclohexanon als Edukt eingesetzte Cyclohexanol entsteht als Nebenprodukt bei der Direktsynthese von Cyclohexanon durch Hydrierung von Phenol oder der Oxidation von Cyclohexan. Die katalytische Gasphasendehydrierung erfolgt drucklos bei 400 bis 450 °C an Zinkoxid oder Kupferkontakten. Der Umsatz von Cyclohexanol beträgt rund 90 % bei einer Selektivität bzgl. Cyclohexanon von 95 % [74b] (Schema 23).



Schema 23. Katalytische Dehydrierung von Cyclohexanol.

4 Zielprodukt: Benzaldehyd

Benzaldehyd [13,75] ist der einfachste aber zugleich industriell wichtigste aromatische Aldehyd (Abbildung 2).

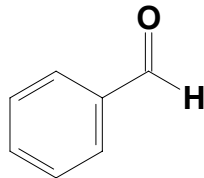


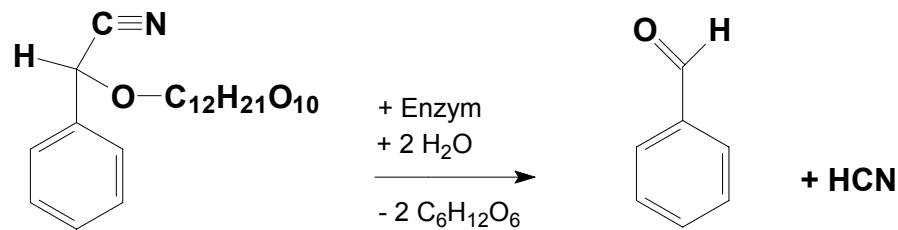
Abbildung 2. Strukturformel Benzaldehyd.

4.1 Vorkommen

Benzaldehyd ist vor allem bekannt als Riechstoff. Er ist die typische und im Gehalt weit überwiegende Komponente von ätherischem Bittermandelöl. Die bitteren Mandeln enthalten Benzaldehyd in Form von Amygdalin. Daneben ist der aromatische Aldehyd in zahlreichen anderen ätherischen Ölen wie zum Beispiel von Zimtrinde und -wurzel, Cassia, Patchouli, Makassarsamen enthalten, kann jedoch auch synthetisch hergestellt werden. Als künstliches Bittermandelöl vertriebener Benzaldehyd muss chlorfrei sein und die Anforderungen des Food Chemicals Codex (FCC) erfüllen.

4.2 Geschichtliches

Bereits in den Jahren 1818 bzw. 1819 berichteten *Vogel* und *Matrès* erstmalig und von einander unabhängig, dass sie aus Bittermandeln neben Blausäure ein flüchtiges Öl erhalten hätten. Im Jahre 1837 veröffentlichte dann der Begründer der organischen Synthese, *Friedrich Wöhler*, gemeinsam mit *Justus von Liebig* eine Arbeit über das Bittermandelöl. Sie berichteten über die Einwirkung von Emulsin auf den wesentlichen Inhaltsstoff der bitteren Mandeln, das Amygdalin. Dieser Stoff wird durch enzymatische Umsetzung in Benzaldehyd, Blausäure und einen Zuckbestandteil gespalten (Schema 24).

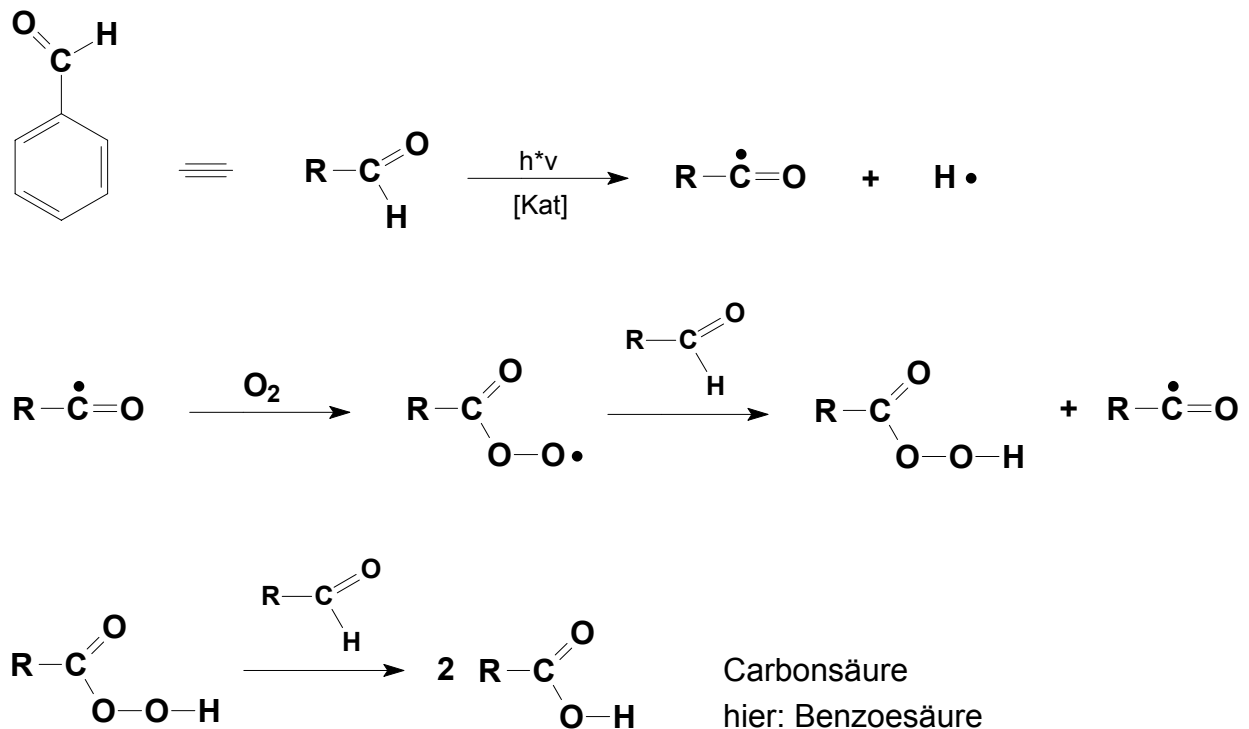


Schema 24. Enzymatische Spaltung von Amygdalin.

Zuckerbestandteil ist Amygdalose (= Gentiobiose).

4.3 Beschreibung

Benzaldehyd ist eine klare, ölige, farblose bis schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in etwa 300 bis 350 Teilen Wasser und in jedem Verhältnis in Ethanol oder Diethylether löslich ist. Die relative Dichte ist etwas höher als diejenige von Wasser (ca. 1,05). Der Benzaldehyd sollte in dicht schließenden und möglichst unter Schutzgas aufbewahrt werden, da es bei Licht- und Luftzutritt leicht zu Benzoesäure oxidiert wird. Die Gegenwart von Schwermetall-Ionen beschleunigt dabei die Oxidation. Als Mechanismus der Reaktion wird eine Kettenreaktion über Radikale vermutet [76] (Schema 25).



Schema 25. Luftoxidation von Benzaldehyd über Radikalkettenmechanismus.

4.4 Verwendung

Benzaldehyd wird in der Parfümerie bei Kreationen der Typen Heliotrop, Flieder, Maiglöckchen und Veilchen verwendet. Benzaldehyd wird dabei oftmals nur in Spuren (< 1 %) eingesetzt. Auch in der Seifenparfümerie ist Benzaldehyd Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher aromatisch-aliphatischer Duft- und Aromastoffe wie zum Beispiel Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure und Derivate sowie Benzylaceton oder Benzylbenzoat.

4.4.1 Duftcharakteristik:

Intensiv nach bitteren Mandeln, angenehm, aromatisch, kräftig süß. Der Geschmackseindruck ist brennend, aromatisch, nach bitteren Mandeln.

Engl.: reminiscent of bitter almonds, pleasant, fragrant, aromatic, powerful sweet, burning taste.

Interessanterweise tritt der Bittermandelgeruch des Benzaldehyds auch bei Verbindungen wie zum Beispiel Benzylcyanid, Nitrobenzol und sogar Benzo-1,2,3-triazol in Erscheinung. Der Geruch dieser Substanzen ist demjenigen von Benzaldehyd sehr ähnlich (Abbildung 3).

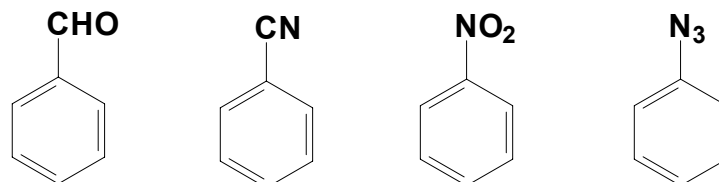


Abbildung 3. Zu Benzaldehyd geruchsanalogue aromatische Verbindungen.

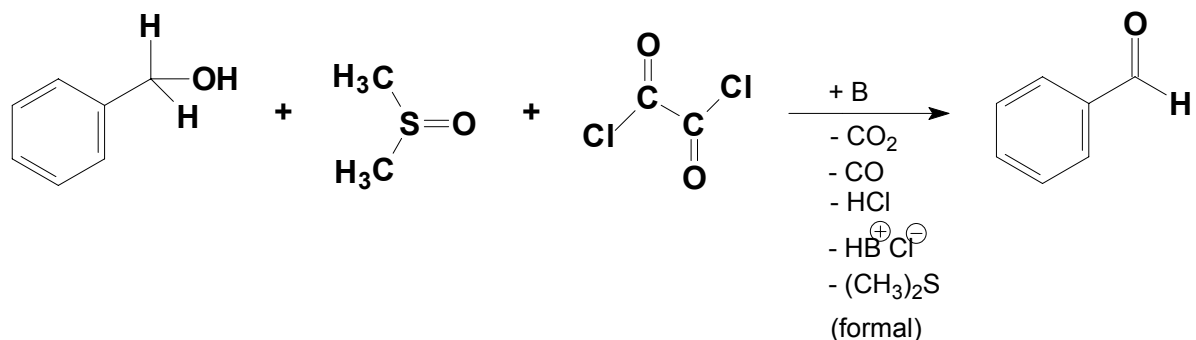
In der Lebensmitteltechnologie wird Benzaldehyd als Bittermandel-Aroma und als Geschmackskorrigens eingesetzt. Zur besseren Dosierbarkeit als Geschmacksstoff wird Benzaldehyd in einem Ethanol-Wasser-Gemisch gelöst, wie zum Beispiel nach folgender Vorschrift für sog. Benzaldehyd-Spiritus:

Benzaldehyd, <i>food grade</i> , <i>chlorfrei</i>	10 ml
Ethanol 90 % (chemisch rein)	800 ml
Destilliertes Wasser	zu 1000 ml

Benzaldehyd wird zunächst in 90%igen Ethanol gelöst, danach destilliertes Wasser bis zum angegebenen Gesamtvolumen hinzugefügt. Ein Sirup, der 0,2 % dieses Benzaldehyd-Spiritus enthält, besitzt Wildkirsch-Aroma.

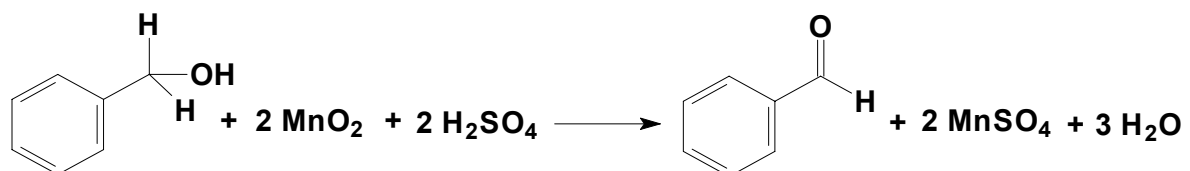
4.5 Darstellung

Für die Laborsynthese kommt vor allem die Aldehyddarstellung durch Vilsmeier-Synthese oder die Oxidation von Benzylalkohol nach Swern in Betracht. Bei der letztgenannten Oxidation macht man sich die Tatsache zunutze, dass der entstehende Aldehyd unter den gegebenen Bedingungen nicht weiter oxidiert werden kann. Die Rohausbeute beträgt so deutlich über 90 %. Nachteilig sind jedoch die Reagenzien wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und die bei der Synthese anfallenden Mengen an Abfallprodukten (Schema 26).



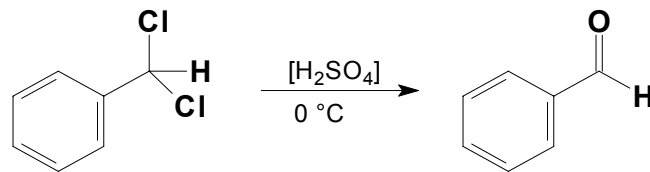
Schema 26. Darstellung von Benzaldehyd nach Swern.

Weiterhin sind eine Reihe selektiver Oxidationsmittel bekannt, wie zum Beispiel Cerammoniumnitrat oder synthetischer Braunstein. Die Reaktion mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung erfordert allerdings eine genaue Dosierung (Schema 27).



Schema 27. Darstellung von Benzaldehyd mit synthetischem Braunstein.

Eine günstige Laborsynthese geht von Benzylidenchlorid (Benzalchlorid oder α,α -Dichlortoluol; zugänglich durch Photochlorierung von Toluol) bzw. vom Benzylidendibromid aus. Diese Halogenverbindungen lassen sich mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure glatt zum Benzaldehyd hydrolysieren. Man verwendet dazu einen etwa 8fachen Überschuss der konzentrierten Säure (Schema 28).

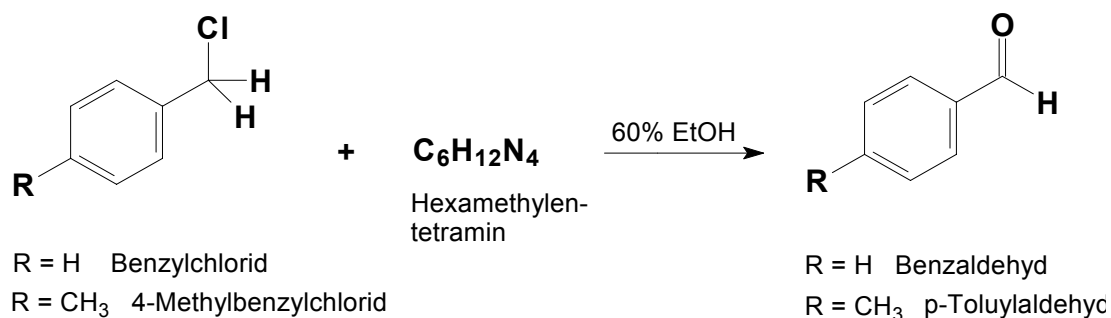


Schema 28. Hydrolyse von Benzalchlorid mit konz. Schwefelsäure.

Technisch wird diese Reaktion nur noch bei bestimmten substituierten Benzaldehyden angewendet [77,78]. Anstatt Schwefelsäure können auch Phosphorsäure, Salzsäure [79], Ameisensäure [80] oder Sulfonsäuren [81] verwendet werden.

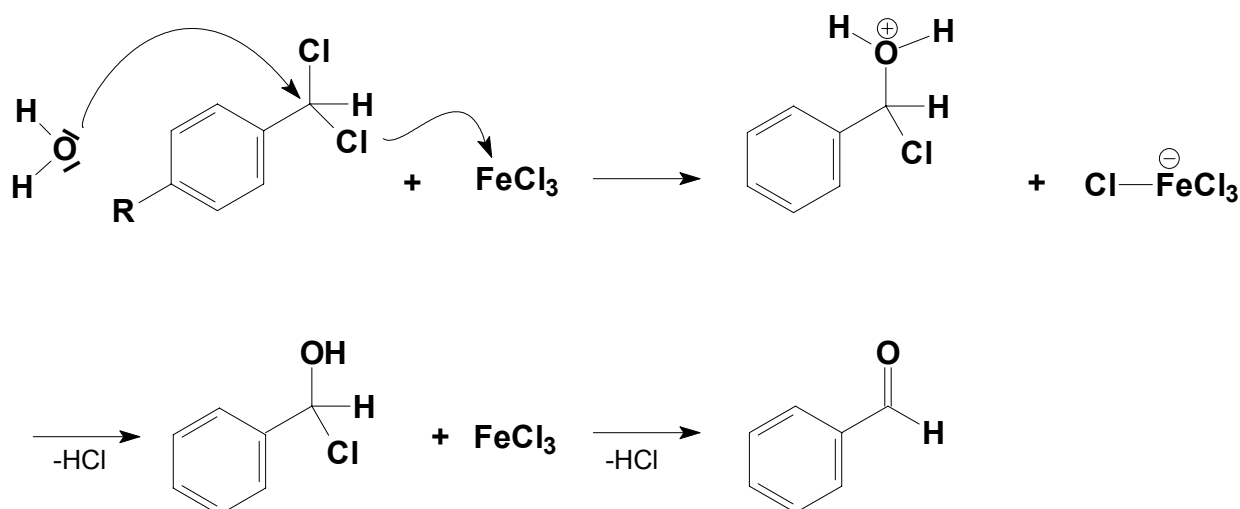
4.5.1 Technische Darstellung

Die historisch gesehen ältere alkalische Hydrolyse in wässriger Alkalicarbonatlösung oder Kalkmilch gelingt ohne Hilfsstoffe, da das Hydroxyl-Ion wesentlich nukleophiler (basischer) als das Wassermolekül ist. Beispielsweise wird die Hydrolyse mit Natriumcarbonat bei ca. 138 °C in Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre betrieben [82]. Ein Vorteil liegt auch darin, dass die gebildete Salzsäure sofort abgefangen wird und so weniger Korrosionsprobleme auftreten. Ein neues zwei Phasenverfahren verwendet als Lösungsmittel Toluol oder Xylol indem der Aldehyd gelöst und führt die wässrige alkalische Komponente im Gegenstrom. Vorteil dabei ist neben geringerer Korrosion auch die Rückgewinnung der Lösungsmittel [83]. Benzylchlorid und substituierte Benzylhalogenide lassen sich mit Hexamethylen-tetramin zu Benzaldehyd bzw. dem entsprechenden substituierten Aldehyd umsetzen [84]. Als Lösungsmittel fungiert 60%iger Ethanol oder 50%ige Essigsäure (Schema 29).



Schema 29. Darstellung von Benzaldehyd mit Hexamethylenetetramin.

Auch die saure Hydrolyse wird in der Industrie benutzt. Doch führt man hier die Hydrolyse unter katalytischen Bedingungen durch, wie zum Beispiel unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Katalysator. Wasser alleine reicht aufgrund der recht geringen nukleophilen Eigenschaften des Wassermoleküls zur Hydrolyse nicht aus. Lewis-Säuren wie Eisen(III)-chlorid erzeugen einen "Elektronenzug" auf das zu substituierende Halogen und erleichtern somit die Umsetzung erheblich. Die bei dieser wässrigen Hydrolyse gebildete Salzsäure wird abgefangen und als konz. Salzsäure weiterverwendet. Dies ist gegenüber der alkalischen Verfahrensweise, bei der große Mengen an Salzen anfallen, ein ökonomischen Vorteil (Schema 30).



Schema 30. Hydrolyse von Benzalchlorid mit Wasser in Anwesenheit von FeCl₃ als Lewis-Säuren.

Als Katalysatoren können bei der sauren Hydrolyse auch Zinkchlorid [85], Zinnchlorid [86] oder Kupferchlorid [87] eingesetzt werden. Der kritische Faktor ist dabei das Wasser, das die Aktivität der Katalysatoren mindern kann [88,89].

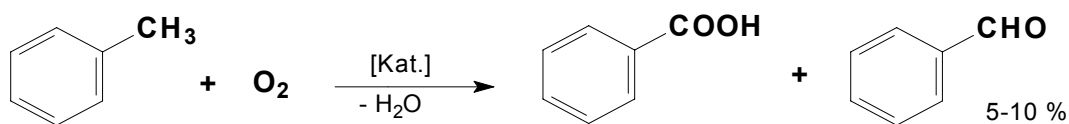
In der Technik wird auch folgende Variante durchgeführt. Benzylidendichlorid wird mit Wasser unter Zusatz von Eisenpulver oder Eisen(III)-benzoat langsam auf ca. 100 °C erhitzt, das Gemisch sodann mit Alkali neutralisiert und der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf überdestilliert. Bei diesem Verfahren lässt sich jedoch die Bildung von etwa 10 % Benzoesäure als Nebenprodukt nicht vermeiden. Die Gesamtausbeute ist mit 80 bis 90 % jedoch verhältnismäßig gut.

In neueren Verfahren erfolgt die Hydrolyse von Benzalchlorid in der Gasphase bei rund 300 °C an sauren Festbettkatalysatoren wie zum Beispiel saurem Aluminiumoxid oder imprägniertem Graphit. Die Ausbeute an Benzaldehyd beträgt dabei über 95 % [90,91].

Technisch gebräuchlich ist auch die Oxidation von Toluol mit Sauerstoff in flüssiger Phase oder Gasphase. Der so erzeugte Benzaldehyd ist besonders rein, vor allem besteht hier nicht das Verunreinigungsrisiko mit Chlorverbindungen. Es wird Toluol mit Sauerstoff oder Luft, z.T. in Kombination mit einem Inertgas wie zum Beispiel Stickstoff oder auch Wasserdampf, bei Temperaturen von bis zu 650 °C oxidiert. Die Reaktionsbedingungen müssen sehr genau eingestellt werden, da die Reaktion selbst stark exotherm ist und Benzaldehyd leicht zu Benzoesäure überoxidiert werden kann.

Die Reaktion wird an oxidischen Katalysatoren wie zum Beispiel V_2O_5 oder W/MoO_3 oder entsprechenden Salzkatalysatoren mit verschiedenen Metalldotierungen wie zum Beispiel Eisen, Nickel, Cobalt oder Bismut [92] oder Palladium auf Aktivkohle [93]. Andere Katalysatoren basieren auf Silberoxid [94,95]. Obwohl der Umsatz auf 10 bis 20 % beschränkt ist und die Verweilzeit weniger als eine Sekunde beträgt, werden nur Ausbeuten von 40 bis maximal 60 % an Benzaldehyd erreicht. Wesentlicher Nachteil dieser Synthese ist die recht geringe Selektivität bzgl. Benzaldehyd. Als Nebenprodukte entstehen neben großen Mengen Benzoesäure verschiedene Carbonsäureanhydride sowie infolge der Totaloxidation Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

Aus diesen Gründen ist die alleinige Darstellung von Benzaldehyd durch Gasphasenoxidation bislang nicht wirtschaftlich. Üblicherweise wird deshalb die Luftoxidation von Toluol zu Benzoesäure verfahrenstechnisch so gestaltet, dass dabei auch 5 bis 10 % Benzaldehyd als Nebenprodukt gebildet werden (Schema 31).



Schema 31. Darstellung von Benzaldehyd als Nebenprodukt bei der Synthese von Benzoesäure.

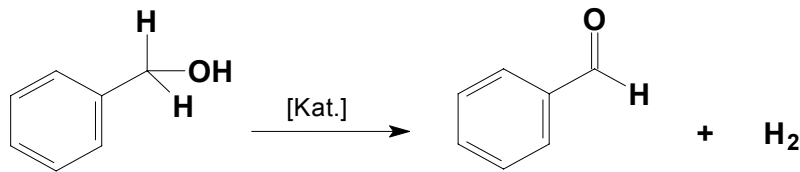
Neben den Gasphasenprozesse ist auch die Oxidation von Toluol mit Sauerstoff in flüssiger Phase möglich. Dabei werden u.a. Cobalt, Nickel, Eisen, Mangan oder Chrom Verbindungen als Katalysatoren verwendet. So können zum Beispiel bei der Flüssigphasenoxidation mit einem Cobaltkatalysator rund 25 % Umsatz und bis zu 80 % Selektivität erreicht. Bei Temperaturen von 80 bis 250 °C kann die Oxidation in Methanol [96], Acetaldehyd [97] oder Benzoesäure [98] durchgeführt werden. Das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kann abgeführt werden [99]. Der Nachteil der Flüssigphasenprozesse ist, ebenso wie bei den Gasphasenprozessen, die Bildung vieler Nebenprodukte und infolge dessen die zu geringe Selektivität bzgl. Benzaldehyd. Oftmals muss nach der Destillation noch ein weiterer Aufreinigungsschritt wie zum Beispiel mit Wasserstoffperoxid oder Zinkpulver erfolgen [100,101].

Darüber hinaus fallen erhebliche Mengen an ökologisch bedenklichen Lösungsmitteln und Schwermetallabfälle an, weshalb auch hier die industrielle Anwendung beschränkt ist.

4.5.2 Katalytische Dehydrierung

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit soll die Dehydrierung von Benzylalkohol als neue technische Methode zur Herstellung von Benzaldehyd untersucht werden. Diese endotherme Reaktion hat den ökonomischen Vorteil, dass der Alkohol ohne weitere Reagenzien wie zum Beispiel Sauerstoff am Katalysator umgesetzt wird und es deshalb nicht zu oxidativen Nebenreaktionen kommen kann.

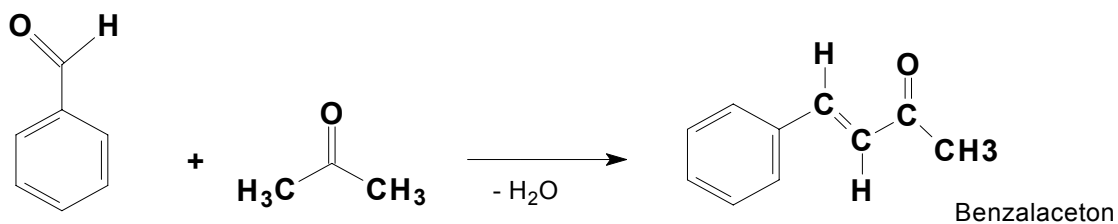
Der ökologische Vorteil ist darin zu sehen, dass außer Wasserstoff keinerlei weitere Nebenprodukte gebildet werden (Schema 32).



Schema 32. Darstellung von Benzaldehyd durch katalytische Dehydrierung.

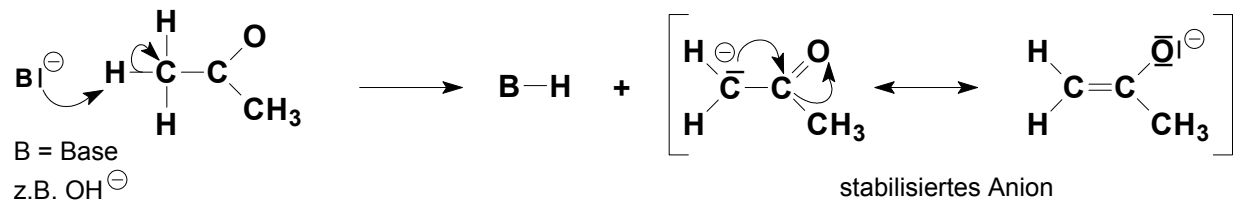
4.6 Synthesen

Problematisch bei Synthesen ist die Reinheit des verwendeten Benzaldehyds. Technischer Benzaldehyd oder länger gelagerte Substanz können durch Luftoxidation Benzoesäure enthalten. Deshalb ist es notwendig, den verwendeten Aldehyd mit verdünnter Natriumcarbonatlösung zu waschen, über wasserfreiem Natriumcarbonat zu trocknen und unmittelbar vor dem Gebrauch unter vermindertem Druck zu destillieren. Benzaldehyd vermag mit Ketonen, die als Methylenkomponente fungieren können (C-H-acide Verbindungen wie zum Beispiel Aceton), eine basenkatalysierte Aldolreaktion einzugehen. Es entstehen α,β -ungesättigte Ketone; bei der Umsetzung mit Aceton bildet sich auf diese Weise Benzalaceton (Schema 33).



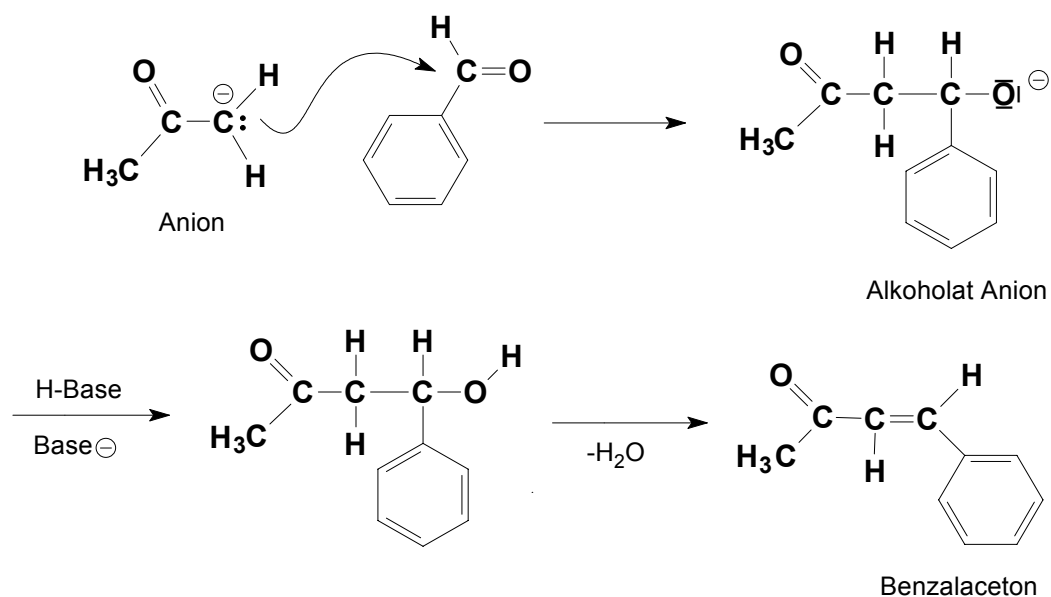
Schema 33. Reaktion von Benzaldehyd mit Aceton.

Der Mechanismus kann wie folgt erklärt werden: Zunächst löst die als Katalysator eingesetzte starke Base, meist wird NaOH verwendet, dem Keton ein zur Carbonylgruppe in α -Stellung befindliches Wasserstoffatom als Proton ab. Es bildet sich dabei ein durch Konjugation stabilisiertes Anion (Schema 34).



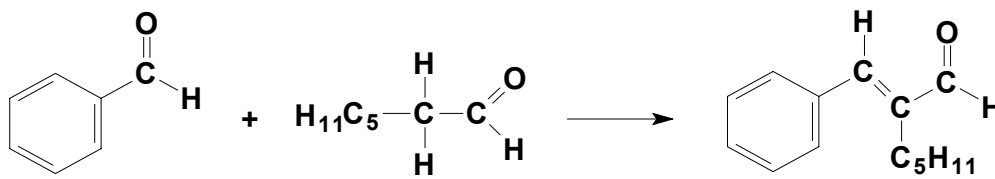
Schema 34. Bildung eines durch Konjugation stabilisierten Anions.

Das so entstandene Anion, das selbst wiederum eine starke Base darstellt, kann sich nun an das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Benzaldehyds unter Ausbildung eines stark basischen Alkoholat-Ions anzulagern. Dann entzieht das Alkoholat-Ion der im ersten Reaktionsschritt gebildeten protonierten Base H-B oder auch dem Lösungsmittel ein Proton. Das derart gebildete β -Hydroxyketon spaltet schließlich ein Molekül Wasser ab (=Aldolkondensation), was zum α,β -ungesättigtem Keton führt (Schema 35).



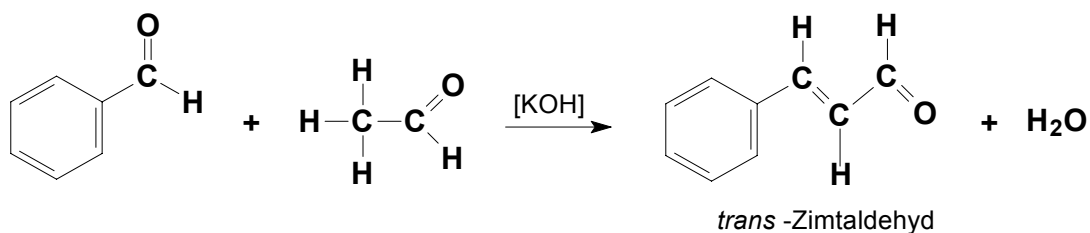
Schema 35. Aldolkondensation zum α,β -ungesättigtem Keton.

Analog erfolgt die Bildung des Riechstoffs α -Amylzimtaldehyd aus Benzaldehyd mit n-Heptanal als C-H-acider Komponente (Schema 36).



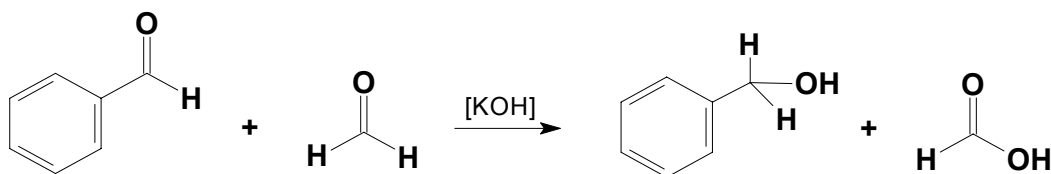
Schema 36. Darstellung des Riechstoffs α -Amylzimtaldehyd aus Benzaldehyd.

Durch Aldol-Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd in Anwesenheit von Kali- oder Natronlauge kann Zimtaldehyd dargestellt werden. Dabei wird die mögliche Nebenreaktion der Selbstkondensation von Acetaldehyd dadurch verhindert, dass Benzaldehyd im Überschuss verwendet und der Acetaldehyd nur langsam zugegeben wird (Schema 37).



Schema 37. Darstellung von Zimtaldehyd.

Wird Benzaldehyd mit Formaldehyd in sog. gekreuzte Cannizzaro-Reaktion umgesetzt, so wirkt das Formaldehyd als Hydridionendonator und wird dabei zu Ameisensäure oxidiert. Benzaldehyd hingegen wird zu Benzylalkohol reduziert [102] (Schema 38).

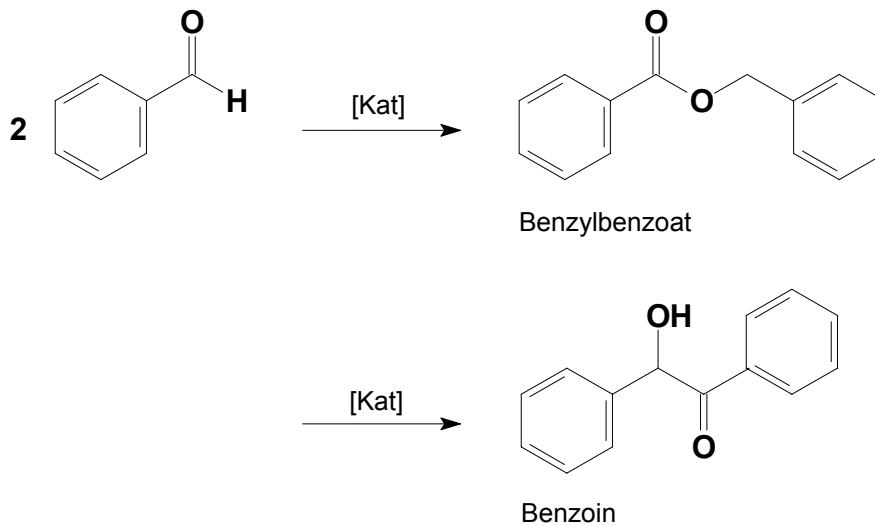


Schema 38. Gekreuzte Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd mit Formaldehyd.

Die Reaktion verläuft wiederum basenkatalysiert. Der präparative Nutzen dieser Reaktion ist jedoch dadurch eingeschränkt, dass die maximalen Ausbeuten an Alkohol bzw. der Carbonsäure auf 50 % beschränkt sind.

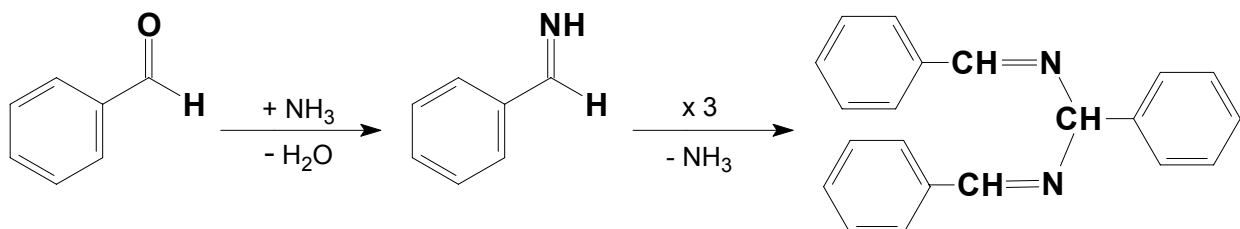
Kommt es zu einer Reaktion zwischen zwei Molekülen Benzaldehyd, so erfolgt eine Disproportionierung zu Benzylalkohol und Benzoesäure.

Weitere Reaktionen zwischen Benzaldehydmolekülen sind die Claisen-Tishchenko Kondensation unter Ausbildung von Benzylbenzoat. Dabei werden Natriumbenzylat oder Aluminiumbenzylat als Katalysatoren eingesetzt. Erfolgt die Kondensation in Anwesenheit von Thazolium-Salzen oder Cyanid, so entsteht Benzoin [103,104] (Schema 39).



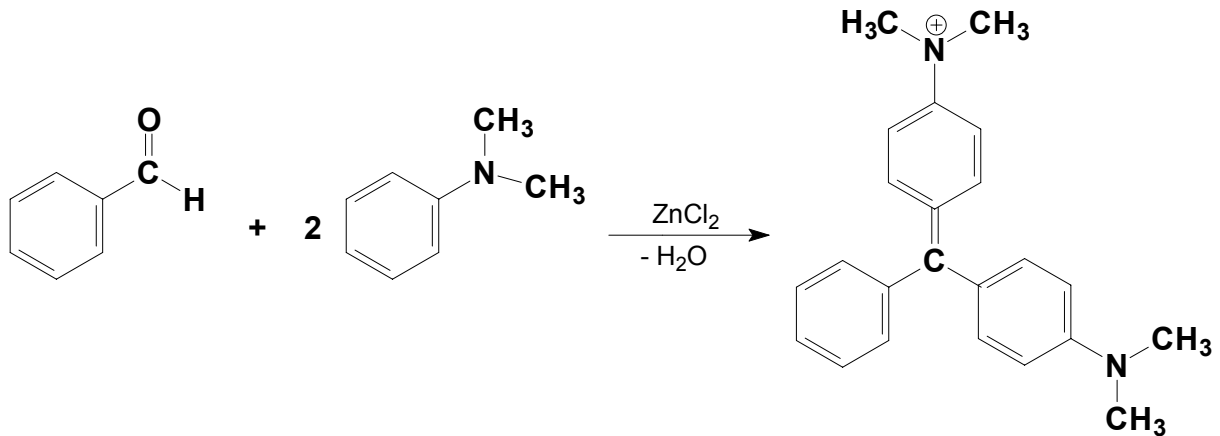
Schema 39. Kondensationsreaktionen von Benzaldehyd.

Benzaldehyd bildet mit Ammoniak ein trimeres Kondensationsprodukt, ein sog. Hydrobenzamid [6] (Schema 40).



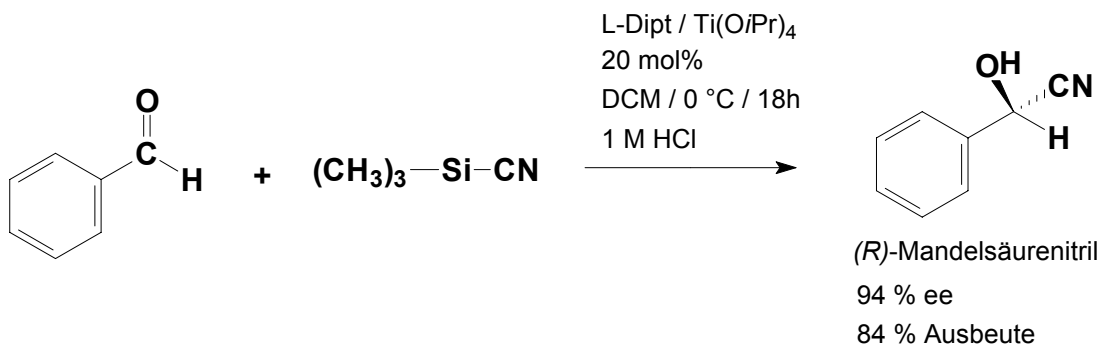
Schema 40. Reaktion von Benzaldehyd mit Ammoniak.

Technische Anwendung findet Benzaldehyd bei der Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen wie zum Beispiel Malachitgrün oder Fuchsin. Malachitgrün ist durch Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin erhältlich [105] (Schema 41).



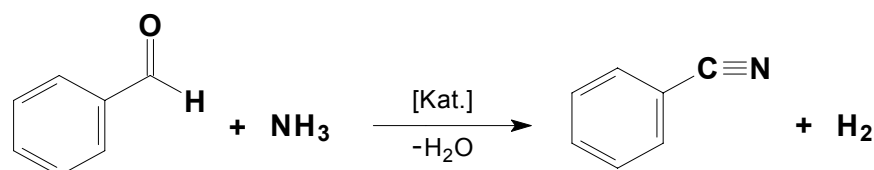
Schema 41. Synthese von Malachitgrün.

Allgemein ist Benzaldehyd ein wichtiger Grundstoff bei der Darstellung von aromatischen Fein- und Spezialchemikalien wie zum Beispiel der Synthese des Insektizids Mandelsäurenitril durch Hydrocyanierung [106] (Schema 42).



Schema 42. Synthese von Mandelsäurenitril.

Eine weitere Anwendung für Benzaldehyd eröffnet sich bei der Darstellung von aromatischer Nitrile durch katalytische Ammondehydrierung [5] (Schema 43).



Schema 43. Ammondehydrierung von Benzaldehyd.

Benzaldehyd ist Zwischenprodukt bei der Darstellung vieler pharmazeutisch relevanter Substanzen wie zum Beispiel Ephedrin, Chloramphenicol oder 5,5-Diphenylhydantoin (Abbildung 44).

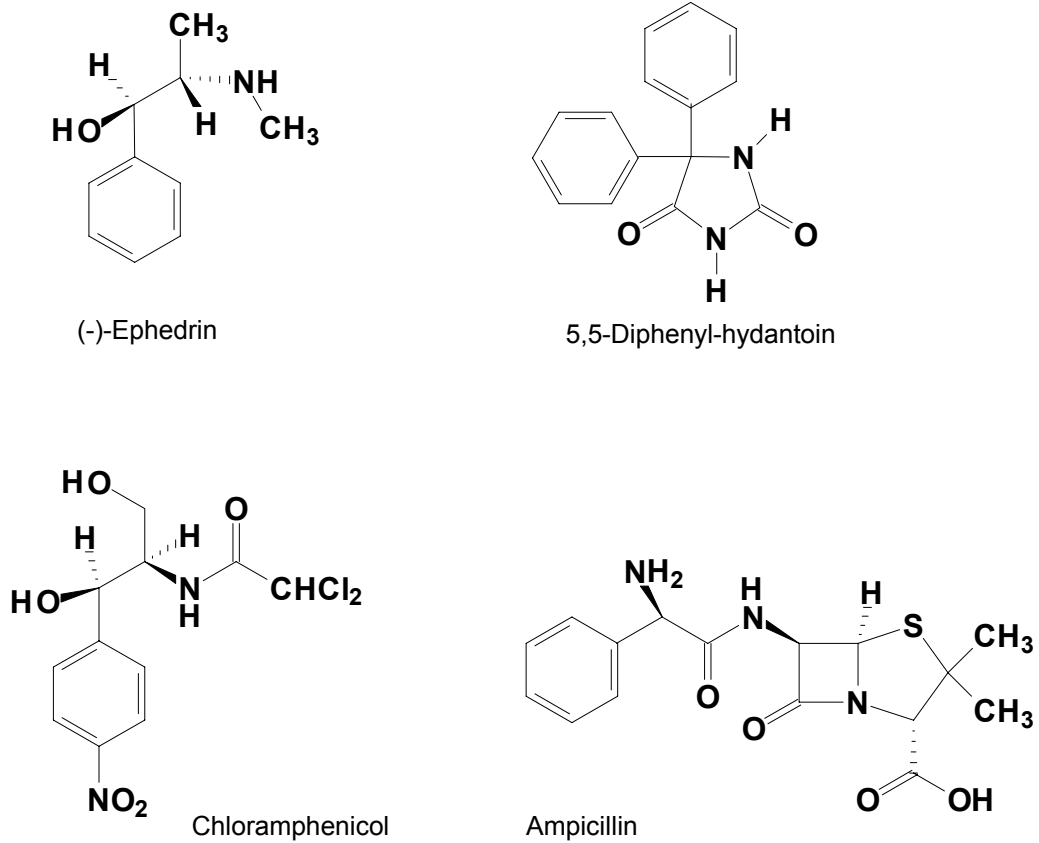


Abbildung 44. Beispiele pharmazeutisch wichtiger Produkte ausgehen von Benzaldehyd.

5 Geträgerte Katalysatoren

5.1 Vorkenntnisse

In ersten Arbeiten zur katalytischen Dehydrierung an Übergangsmetallnitriden wurden in einer Versuchsreihe mehrere geträgerte Metallnitride getestet [107]. Als Dehydrierungskatalysatoren kamen dabei folgende interstitielle Nitride zum Einsatz:

- W_2N/SiO_2 mit einem Wolframgehalt von 5,8 %.
- Mo_2N/SiO_2 mit einem Molybdängehalt von 4,07 %.
- Re_2N/SiO_2 mit einem Rheniumgehalt von 3,3 %.

Die Katalysatoren wurden mit großporiges SiO_2 (Kieselgel) der Korngröße 8 mesh der Fa. *Merck* mit einer BET-Oberfläche von rund $300 \text{ m}^2/\text{g}$ dargestellt. Die Imprägnierung erfolgte mit wässrigen Lösungen von Natriumwolframat bzw. Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumperhenat über 24 h und anschließender Calcinierung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Reduktion wurde bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ammoniakstrom durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgen-pulverdiffraktometrie. Alle verwendeten Katalysatoren wurden im Rahmen des Projektes FORKAT I A3 von *N. Hansen* dargestellt [5].

5.1.1 Temperaturenverhalten

Der β - W_2N/SiO_2 Katalysator zeigte bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ nur geringen Umsatz von 3 % der sich durch Temperaturerhöhung auf 11 % bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und schließlich auf 17 % bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ steigerte. Bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte β - W_2N nahezu 100% Selektivität. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ blieb der Umsatz konstant. Die Erhöhung des Umsatzes konnte jedoch nur zum Teil auf die vermehrte Bildung von Benzaldehyd zurückgeführt werden, da dessen Anteil bereits bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ das Endniveau erreicht. Bei höheren Temperaturen trat die Bildung von Toluol als Nebenprodukt auf und führt zu einem Absinken der Selektivität auf 62 % bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Als weiteres Nebenprodukt entstand Bibenzyl (Tabelle 2).

Tabelle 2. Katalyseergebnisse β - W_2N/SiO_2 mit Stickstoff als Trägergas;

Umsatz, Selektivitäten in %; VWZ = 0,65 s; B = 0,288 kg/L·h

T (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Umsatz
300	0	100	0	3
350	0	100	0	11
400	18	69	22	17
450	21	62	17	17

Ein anderes Verhalten zeigte die Dehydrierung an γ - Mo_2N . Über den gesamten Temperaturbereich von 250 bis 400 °C erreichte dieser Katalysator nur eine geringe Aktivität und der Umsatz lag auch bei 400 °C bei nur rund 6 %. Bei so geringen Reaktionsraten hatte die Selektivität, die außer bei 250 °C stets weniger als 50 % betrug, nur geringe Aussagekraft. Als Nebenprodukt wurde überwiegend Toluol gebildet. In Untersuchungen zur Ammondehydrierung zeigte γ - Mo_2N/SiO_2 eine hohe Aktivität, deshalb entsprachen diese Ergebnisse nicht den Erwartungen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Katalyseergebnisse γ - Mo_2N/SiO_2 mit Stickstoff als Trägergas;

Umsatz, Selektivitäten in %; VWZ = 0,65 s; B = 0,288 kg/L·h

T (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Umsatz
300	0	100	0	0,79
350	59	41	0	4,71
400	65,9	34,1	0	2,14
450	55,1	41,7	3,19	6,26

Dirheniumnitrid ist eine thermodynamisch instabile Einlagerungsverbindung [108]. Deshalb wird die Bezeichnung Re_xN mit $x \leq 2$ verwendet. Re_xN/SiO_2 zeigte über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 450 °C eine recht hohe Selektivität von 73 bis 78 %. Eingeschränkt wurde diese jedoch durch die geringen Umsätze von 5 bis 10 %. Auffallend war, dass bereits bei 300 °C ein Umsatz von 9,8 % erreicht wurde. Bei höheren Temperaturen erfolgte ein Umsatzrückgang bis auf 5,7 %, wobei die Selektivität nahezu konstant blieb (Tabelle 4).

Tabelle 4. Katalyseergebnisse $\text{Re}_x\text{N}/\text{SiO}_2$ mit Stickstoff als Trägergas;
Umsatz, Selektivitäten in %; VWZ = 0,65 s; B = 0,288 kg/L·h

T (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Umsatz
300	22,9	77,1	0	9,8
350	21,9	78,1	0	5,47
400	24	76	0	4,91
450	27,2	72,8	0	5,74

Von den untersuchten Übergangsmetallnitriden zeigte Diwolframnitrid die günstigste Dehydrierungsaktivität. Weitergehende Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten und der Katalysatoraktivität bei wechselnder Belastung wurden deshalb nur an dem W_2N -Katalysator durchgeführt.

5.1.2 Verweilzeitverhalten an $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$

Der Einfluss der Verweilzeit auf die Dehydrierung von Benzylalkohol mit dem W_2N -Katalysator wurde bei 400 °C untersucht. Die Erhöhung der Verweilzeit von 0,65 Sekunden auf 0,87 Sekunden und schließlich auf 1,31 Sekunden bewirkt eine deutliche Umsatzsteigerung. Dieser steigt von 19 % auf 26 % bis auf 66 % bei einer VWZ von 1,31 Sekunden an. Der Anteil der Nebenprodukte wie Toluol und Bibenzyl steigt allerdings überproportional an. Dabei sinkt die Selektivität des Katalysators von Anfangs 60 % auf 53 % und schließlich auf 45 % ab (Tabelle 5).

Tabelle 5. Verweilzeitabhängigkeit $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ mit Stickstoff als Trägergas;
Umsatz, Selektivitäten in %; T = 400 °C; B = 0,288 kg/L·h

VWZ (s)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Umsatz
0,65	18,9	59,5	21,5	19
0,87	27,6	52,7	19,5	25,8
1,31	33,1	44,7	22,1	65,7

5.1.3 Einfluss der Reaktorbelastung an β -W₂N/SiO₂

Die Aktivität des β -W₂N/SiO₂ Katalysators wurde bei 400 °C und einer Verweilzeit von 0,65 s mit ansteigender Reaktorbelastung untersucht. Über den gesamten Messbereich blieb Umsatz und Selektivität nahezu konstant. Der Umsatz lag entsprechend der Verweilzeit zwischen 11,3 und 16,8 %. Die Selektivität erreichte zwischen 51,5 und 57,2 %. Ein Durchbruch des Eduktes, d.h. ein deutlicher Abfall des Umsatzes, fand nicht statt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Verweilzeitabhängigkeit β -W₂N/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas; Umsatz, Selektivitäten in %; T = 400 °C; VWZ = 0,65 s

B (kg/L·h)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Umsatz
0,346	18,6	51,5	30,2	11,3
0,404	27	54,4	18,7	16,8
0,461	21,3	57,2	21,5	13,4
0,519	26,9	55	18,1	11,7
0,577	28,6	54,2	17,2	13,6

5.2 Dehydrierung an β -W₂N/SiO₂ (SIM)

5.2.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung des Katalysators erfolgte durch die Methode nach *Zdrážil* durch wässrige Suspension (SIM) von Wolframtrioxid in Anwesenheit des Silica (Fa. *Solvay*) [109]. Bei dieser Methode wird nicht von einem löslichen Precursor oder einer Lösung wie bei den klassischen Imprägnierungen (CIM) ausgegangen, sondern von einer Suspension z.T. direkt von dem entsprechenden Metalloxid. Die Vorteile sind dabei zum einen, dass keine weiteren, eventuell störenden Elemente, wie zum Beispiel aus dem Precursor, mitgeträgert werden können. Zum anderen kann die Calciniierung der Katalysatorvorstufe gänzlich entfallen.

Aufgrund der geringen Wasserunlöslichkeit vieler Übergangsmetalloxide erhält man zwangsläufig eine Suspension. Diese wird zusammen mit dem Trägermaterial mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Es wird davon ausgegangen, dass dabei eine gewisse, sehr geringer Löslichkeit der Metalloxide vorhanden ist, und der gelöste Anteil in die Porenstruktur des Trägers eindringen kann.

Über mehrere Stunden hinweg erfolgt so die vollständige Imprägnierung. *Zdrázil* konnte mit dieser Methode bis zu 15 Gew.-% Molybdäntrioxid auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufbringen [109]. Bei der Darstellung der Katalysatoren zeigte sich jedoch, dass ein großer Teil des eingesetzten Wolframtrioxids auch nach rund sechs Stunden Imprägnierung mit dieser Methode nicht auf das Silica aufgebracht werden konnte. Daran anschließend wurde die Katalysatorvorstufe bei 102 °C über 12 Stunden getrocknet und in einer Temperatur-programmierten-Reduktion (TPR; [53]) mit Ammoniak zum Wolframnitrid umgesetzt. Dabei wurde die Reduktion mit einer Heizrate von 0,77 °C/min im Temperaturbereich von 700 bis 840 °C mit Ammoniak durchgeführt. Die Abkühlung auf RT erfolgte mit einem Temperaturquensch durch Öffnen des Rohrofens im NH_3 Strom, um die nachfolgende thermische Belastung des Katalysators so gering wie möglich zu halten. Das Prinzip der TPR beruht auf der Anwendung minimaler Temperaturgradienten im Reaktionskinetisch kritischen Temperaturbereich ($R_t < 1$ °C/min). Die bei der Darstellung von Übergangsmetallcarbiden und -nitriden notwendigen hohen Temperaturen können zur Sinterung der Materialien führen. Die TPR versucht durch lange Reaktionszeiten und kleine Temperaturgradienten einen sukzessiven Austausch des Sauerstoffs durch Kohlenstoff bzw. Stickstoff im Gitter des Metalloxids ohne Sinterungsprozesse zu erreichen. Dabei wird auch der konsekutive autokatalytische Mechanismus (CAR) bei der Reduktion von Metalloxiden berücksichtigt [110,111]. Die Röntgenpulverdiffraktometrie des so erhaltenen Katalysators zeigt die typischen Signale von $\beta\text{-W}_2\text{N}$. Die Signale von β -Diwolframnitrid sind insbesondere bei $2\theta = 37,57^\circ$ bzw. $43,55^\circ$ eindeutig zu erkennen. Signale des Precursors Wolframtrioxid sind nicht zu sehen. Die Reduktion des Oxids mit Ammoniak verlief also vollständig (Tabelle 7; Abbildung 4).

Tabelle 7. P-XRD Daten von $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ (SIM).

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
21,36	100	4,16	15	
37,57	48	2,39	1,62	$\beta\text{-W}_2\text{N}$
43,55	33	2,08	1,3	$\beta\text{-W}_2\text{N}$
63,4	28	1,47	0,4	$\beta\text{-W}_2\text{N}$
76,28	24	1,25	0,26	$\beta\text{-W}_2\text{N}$
80,54	20	1,19	0,32	$\beta\text{-W}_2\text{N}$

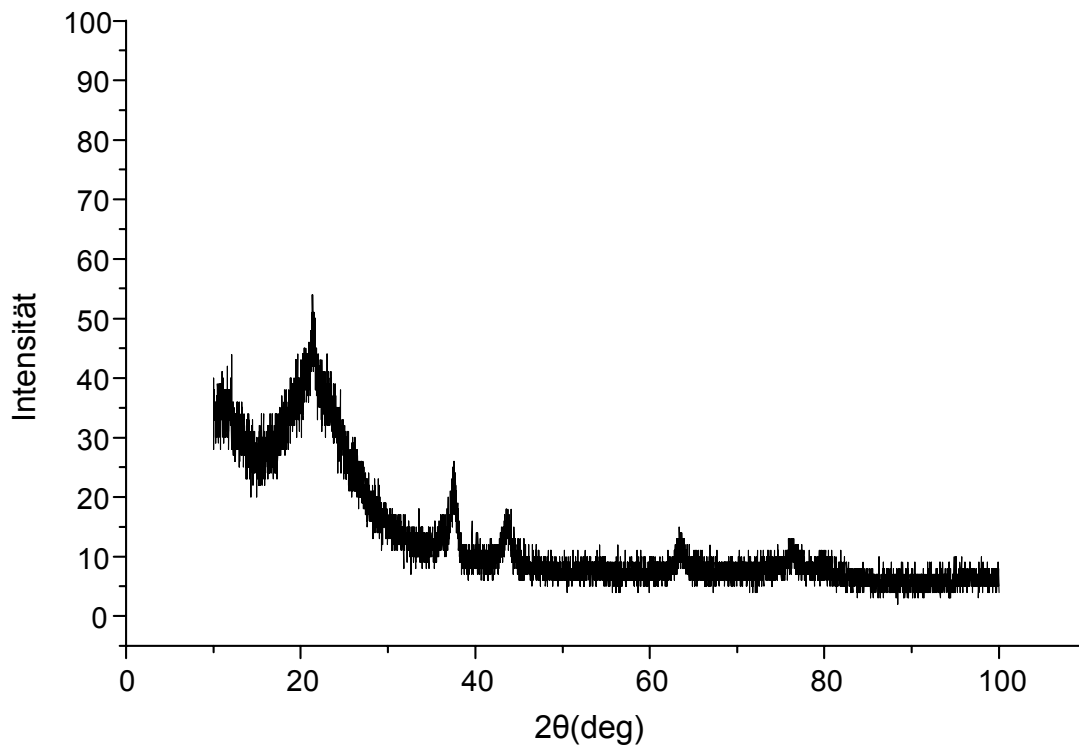


Abbildung 4. P-XRD Spektrum des β - W_2N/SiO_2 (SIM) Katalysators.

Der dargestellte β - W_2N/SiO_2 Katalysator wurde darüber hinaus mittels Elementaranalyse und BET-Oberflächen Bestimmung charakterisiert (Tabelle 8).

Tabelle 8. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β - W_2N/SiO_2 (SIM).

Massenanteil (%)				S_{BET}	V^1	D^2
C	H	N	W	m^2/g	(cm^3/g)	(nm)
0,2	0,87	0,20	2,68	300,95	0,8032	8,177

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die BET-Oberflächen Bestimmung des β - W_2N/SiO_2 Katalysators zeigt, dass die hohe Oberfläche des Trägermaterials durch die Imprägnierung erhalten geblieben ist. Allerdings ist aus der Elementaranalyse zu sehen, dass diese nicht vollständig erfolgt ist, da ein Wolframanteil von ca. 10 Gew.% angestrebt war. Auffällig ist der hohe Wasserstoffanteil der Probe.

Die spezifische Oberfläche von rund 266 m²/g und das große Porenvolumen von 0,8032 cm³/g weisen darauf hin, dass die innere Porenstruktur erhalten geblieben ist.

5.2.2 Katalytische Dehydrierung an β -W₂N/SiO₂ (SIM)

Die katalytische Dehydrierung von Benzalkohol mit β -W₂N/SiO₂ (SIM) wurde im praxisrelevanten Temperaturbereich von 300 bis 450 °C und einer Reaktorbelastung von 0,461 kg/L·h durchgeführt. Die Messungen erfolgten dabei an nur einer Schüttung über die gesamte Versuchsdauer hindurch. Damit sollte nicht nur das Temperaturverhalten des Katalysators, sondern auch eine mögliche Desaktivierung aufgezeigt werden. Die einzelne Messung bei gegebener Temperatur erfolgte bei isothermen Bedingungen nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts. Nach jeweils einer Stunde Versuchsdauer wurde die Gesamtaktivität des Katalysators mittels GC-FID bestimmt. Die gesamte Versuchsdauer an einer Katalysatorschüttung ergibt sich deshalb aus der zeitlichen Summe der einzelnen Messpunkte, der Heizdauer zwischen zwei Messtemperaturen und der, für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts benötigten Zeit. Die bei der Dehydrierung am β -W₂N/SiO₂ (SIM) Katalysator ermittelten Ergebnisse können die Aktivitäten aus den Vorversuchen nicht gänzlich bestätigen. Der Katalysator liegt über den Temperaturbereich von 300 bis 350 °C bei 3 bzw. 5 %. Erst bei 400 °C erhöht sich der Umsatz auf 11 %. Auch die Selektivität des Katalysators bleibt unter den Vorgaben, zeigt jedoch einen überraschend unkonventionellen Verlauf. Im unteren Temperaturbereich von 300 °C beträgt sie nur knapp 60 %. Mit steigender Temperatur auf 350 °C erhöht sich auch die Selektivität auf 73 % und erreicht bei 400 °C sogar ca. 81 %. Wesentliches Nebenprodukt der Dehydrierung ist Toluol mit 21% Anteil bei 300 °C und 26 % bei 350 °C. Der Anteil jedoch sinkt bei der Maximaltemperatur wieder auf 15 % ab (Abbildung 5).

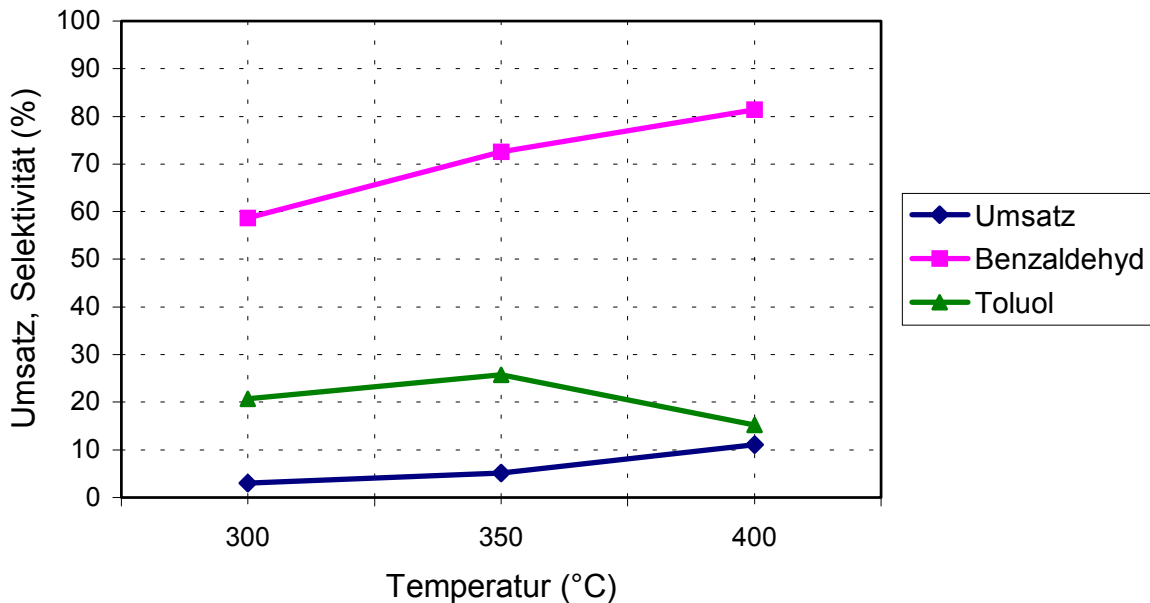


Abbildung 5. Dehydrierung von Benzylalkohol an β - W_2N/SiO_2 (SIM) mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Starke Verkokung des Katalysators

Als weiteres Nebenprodukt kann Bibenzyl ermittelt werden. Sein Anteil nimmt bei steigender Temperatur von 17 % bei 300 °C auf rund 3 % bei 400 °C ab. Daneben wird auch *trans*-Stilben mit bis zu 3 % gebildet.

Der Selektivitätsverlauf erfolgt dabei entgegen den Erwartung mit der Erhöhung Reaktionstemperatur. Die Bildung der Nebenprodukte nimmt dabei entsprechend ab. Insgesamt gesehen sind sowohl die Selektivität als auch der Umsatz des β - W_2N/SiO_2 (SIM) Katalysators noch unzureichend.

Trotz der nur geringen Aktivität des Katalysators war dieser nach rund vier Stunden Reaktionsdauer völlig verkocht. Dies deutet darauf hin, dass die Verkokung des Katalysators wohl unabhängig von der Dehydrierungsaktivität erfolgt. Es ist allerdings anzunehmen, dass die starken Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche durchaus den Umsatz des Katalysators negativ beeinflussen. Der Umsatzverlauf wird dementsprechend sowohl durch die Reaktionstemperatur als auch die, während der Reaktion stetig zunehmende, Verkokung bestimmt.

Die im zeitlichen Verlauf der Katalyse zunehmende Verkokung der Kontakte steht möglicherweise auch im Zusammenhang mit dem Selektivitätsverlauf. Es ist bekannt, dass Verkokung bevorzugt an den Lewis-aciden Zentren eines Katalysators auftritt [112].

Diese werden infolgedessen eher von Kohlenstoffablagerungen blockiert, so dass Nebenreaktionen aufgrund der Dehydratisierung des Benzylalkohols, an den aciden Zentren, vermindert werden.

Die starke Verkokung des Systems zeigt sich auch in der Elementaranalyse und der BET-Oberflächenbestimmung (Tabelle 9).

Tabelle 9. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/SiO₂ (SIM) nach der Katalyse.

Massenanteil (%)				S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
8,2	0,2	0,1	0,82	224,90	0,7184	7,724

¹ Porenvolumen ² Porenradius

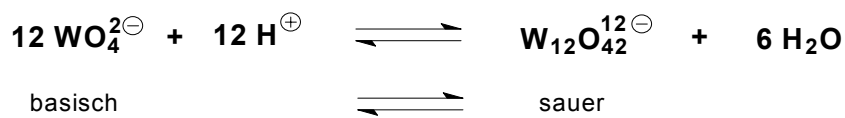
5.3 Dehydrierung an β -W₂N/SiO₂ (CIM)

Aufgrund der bislang nur geringen Umsätze bei den Dehydrierungsversuchen war es das primäre Ziel, eine Umsatzsteigerung ohne wesentlichen Rückgang der Selektivität zu erreichen. Erster Ansatzpunkt hierfür war die Darstellung der Katalysatoren. Die bisher angewendete Imprägnierungsmethode nach *Zdrážil* durch Suspension (SIM) von Wolframtrioxid wurde deshalb durch eine klassische Lösungsmethode (CIM) mit Natriumwolframat ersetzt.

Untersuchungen von *Blanco et al* über die Synthese von Wolfram/Aluminiumoxid Katalysatoren ergaben, dass die Verwendung von Ammonium(meta)wolframat zur Verstopfung der Porenstruktur führen kann [113]. Infolge dessen ist die Imprägnierung innerhalb der Poren nur unvollständig. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz dazu die Imprägnierung mit Ammonium(para)wolframat und Natriumwolframat zu einer gleichmäßigen Imprägnierung der Poren führt. Dieser Unterschied wurde auf die unterschiedliche Größe der in Lösung befindlichen Wolframat-Ionen zurückgeführt. Die Konzentrationsverteilung der Wolframbeladung war dabei unabhängig von der Wolframat-Konzentration in der Lösung.

Die Beladung des Trägermaterials war jedoch proportional von der Imprägnierungsdauer abhängig [113]. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch *Kim et al* bei der Darstellung von WO_3 auf Silica. Dabei führte die Imprägnierung mit wässrigem Ammonium(meta)wolframat zu wenig dispersen, kristallinem Wolframtrioxid. Die nicht wässrige Imprägnierung mit $\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ergab hingegen eine hochdisperse Verteilung des WO_3 auf der Oberfläche.

Auch hier wurde die Ausbildung unterschiedlicher Wolframat-Ionen in der wässrigen Lösung und ihre Abhängigkeit vom pH-Wert für diese Ergebnisse herangezogen [114] (Schema 45).



Schema 45. Wolframat-Ionen Gleichgewicht in wässriger Lösung.

5.3.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung der Katalysatoren erfolgte durch Imprägnierung des Silica (Fa. *Solvay*) mit einer wässrigen Lösung von Natriumwolframat über 12 Stunden bei RT (CIM). Um die möglichst vollständige Imprägnierung zu erreichen wurde über die gesamte Dauer ein verminderter Druck von ca. 10 mbar angelegt, um die in den Poren befindliche Luft abzuziehen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei einer Temperatur von rund 60 °C vorsichtig abgezogen. Das erhaltene Material wurde bei 102 °C über 6 bis 8 Stunden getrocknet. Die Calcinierung erfolgte dann im Luftstrom bei 500 °C über 5 Stunden. Die Reduktion wurde im Temperaturbereich von 740 bis 840 °C mit Ammoniak durchgeführt. Die Abkühlung auf RT erfolgte mit einem Temperaturquensch durch Öffnen des Rohrofens im NH_3 Strom. Die Charakterisierung des Katalysators mittels XRD zeigt, dass wieder das thermodynamisch stabile $\beta\text{-W}_2\text{N}$ entstanden ist. Die Bildung des ternären Nitrids Na_3WN_3 oder von $\text{Na}_3\text{WO}_3\text{N}$ kann ausgeschlossen werden [115]. Weiterhin sind Signale von metallischem Wolfram zu sehen (Abbildung 6).

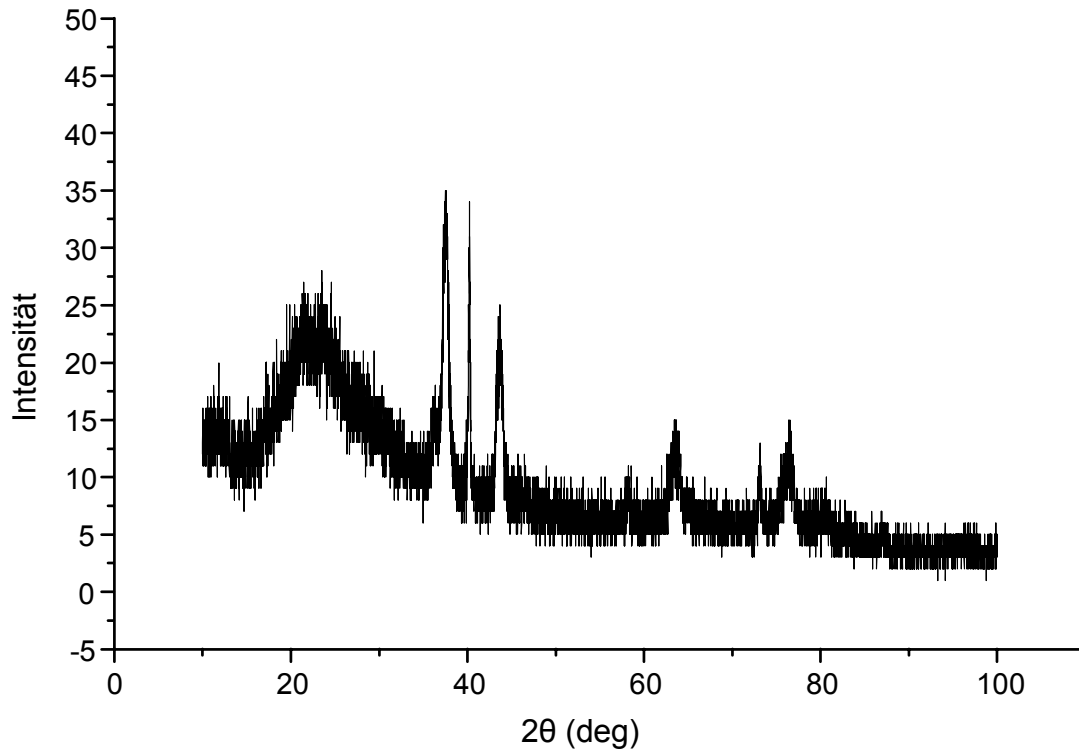


Abbildung 6. P-XRD Spektrum des β -W₂N/SiO₂ (CIM) Katalysators.

Die Signale von β -Diwolframnitrid, insbesondere bei $2\theta = 37,58^\circ$ bzw. $43,62^\circ$ sind eindeutig zu erkennen. Darüber hinaus sind Peaks metallischen Wolframs wie zum Beispiel bei $2\theta = 40,26^\circ$ oder $2\theta = 73,20^\circ$ im Spektrum enthalten (Tabelle 10).

Tabelle 10. P-XRD Daten von β -W₂N/SiO₂ (CIM).

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
37,52	100	2,4	0,82	β -W ₂ N
40,25	97	2,24	0,34	W
43,73	71	2,07	0,76	β -W ₂ N
58,26	31	1,58	0,18	W
63,43	43	1,47	0,38	β -W ₂ N
73,16	37	1,29	0,22	W
76,42	43	1,25	0,25	β -W ₂ N
80,68	29	1,19	0,13	β -W ₂ N

Das bei der Reduktion elementares Wolfram gebildet worden ist, kann darauf hindeuten, dass ausgehend von $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ die Maximaltemperatur der TPR von 840 °C bereits zu hoch ist. Dabei könnte ein Teil des Wolframnitrids wieder Stickstoff abgegeben hat. Andererseits ist es möglich, dass die Reaktionszeit zu kurz bemessen war. Dies erscheint jedoch weniger wahrscheinlich.

Die Anwesenheit von metallischem Wolfram neben Wolframnitrid muss jedoch nicht zwingend zu einer veränderten Reaktivität führen. In Untersuchungen zum Reduktionsmechanismus bei Übergangsmetalloxiden, wie zum Beispiel CoMoO_4 , wird davon ausgegangen, dass die dabei z.T. auch gebildeten Metalle Wasserstoff innerhalb der Reduktion aktivieren können [110,116,117].

Der durch Lösungsimprägnierung dargestellte $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ Katalysator wurde darüber hinaus mittels Elementaranalyse und BET-Oberflächen Bestimmung untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ (CIM).

Massenanteil (%)					S_{BET}	V^1	D^2
C	H	N	Na	W	m^2/g	(cm^3/g)	(nm)
0,07	0,10	0,59	1,7	7,42	266,27	1,118	11,887

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die BET-Oberflächen Bestimmung des $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ Katalysators zeigt, dass die hohe Oberfläche des Trägermaterials weitgehend erhalten geblieben ist. Die spezifische Oberfläche von rund $266\text{ m}^2/\text{g}$ und das große Porenvolumen von $1,118\text{ cm}^3/\text{g}$ weisen darauf hin, dass auch die innere Oberfläche relevant ist. Die N_2 -Adsorption-Desorptions-Isotherme zeigt deshalb eine ausgeprägte Hysteresisschleife (Abbildung 7).

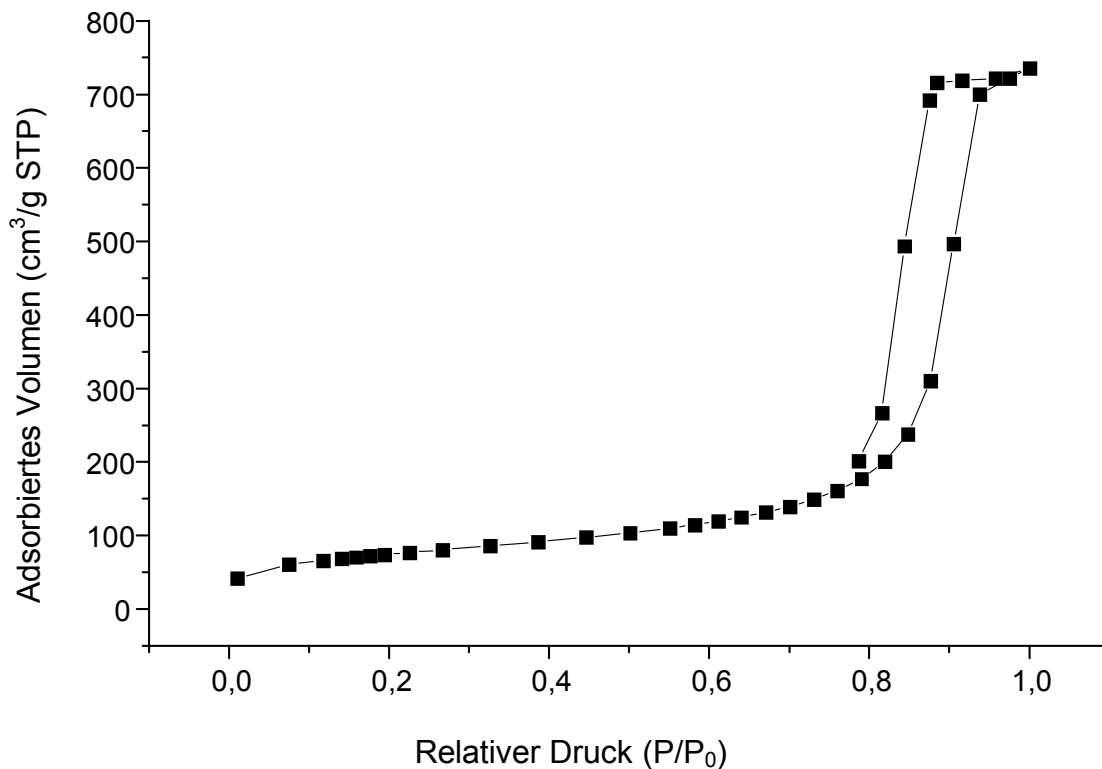


Abbildung 7. N₂-Adsorption-Desorptions-Isotherme von β-W₂N/SiO₂ (CIM).

5.3.2 Katalytische Dehydrierung an β-W₂N/SiO₂ (CIM)

Die katalytische Dehydrierungsaktivität des β-W₂N/SiO₂ (CIM) Katalysators wurde analog zu den Experimenten der β-W₂N/SiO₂ (SIM) Kontakte durchgeführt.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des Katalysators und der wesentlich besseren Beladung mit β-W₂N kann das Umsatzniveau gesteigert werden. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C liegt der Umsatz bei 6,5 %. Auch nach einer Temperaturerhöhung um 50 °C bleibt der Umsatz bei nur 8 %. Erst bei 400 °C erfolgt ein deutlicher Umsatzsprung auf 17 %. Die Selektivität der Dehydrierung liegt anfänglich bei 85 %, fällt jedoch mit zunehmender Temperatur auf 78 % bei 350 °C und auf 75 % bei 400 °C ab (Abbildung 8).

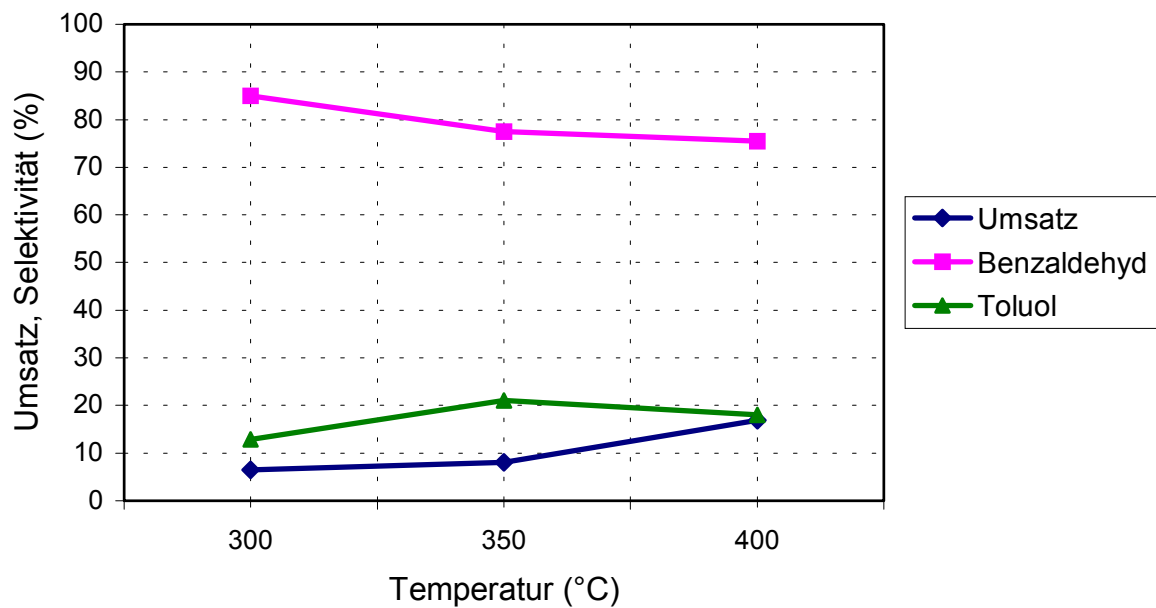


Abbildung 8. Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/SiO₂ (CIM) mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Starke Verkokung des Katalysators

Dabei wird insbesondere Toluol als Nebenprodukt mit bis zu 21 % bei 350 °C gebildet. Bei 400 °C verschiebt sich das Nebenproduktspektrum zugunsten von Bibenzyl. Dessen Anteil nimmt von 1 bis 2 % bei 300 bzw. 350 °C auf über 6% zu, während der Toluolanteil auf 18 % leicht abfällt. Im Gegensatz zum β -W₂N/SiO₂ (SIM) Katalysator ist hier ein mit der Temperaturerhöhung abfallender Selektivitätsverlauf zu erkennen. Das Selektivitätsniveau liegt jedoch insgesamt beim β -W₂N/SiO₂ (CIM) System wesentlich höher.

Nach der Katalyse zeigten die Pellets erhebliche Verkokungen. Die Elementaranalyse ergibt einen erheblichen Kohlenstoffgehalt nach der Katalyse. Zudem macht sie, dass offensichtlich ein Stickstoffverlust eingetreten ist. Aufgrund der massiven Verkokung des Katalysators ist bei der BET-Oberflächen Bestimmung ein entsprechender Rückgang der Oberfläche zu sehen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/SiO₂ (CIM) nach Katalyse.

Massenanteil (%)					S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	Na	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
12,0	0,63	0,17	0,1	2,38	133,65	0,9432	11,344

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Trotz der deutlichen Umsatzsteigerung im Vergleich zu dem β -W₂N/SiO₂ (SIM) Katalysator konnte auch mit den β -W₂N/SiO₂ (CIM) Kontakten insgesamt gesehen die Aktivität der β -W₂N Systeme nicht weiter gesteigert werden. Es wurden jedoch die Ergebnisse aus der Testreihe mit den W₂N, Mo₂N und Re_xN Trägerkatalysatoren für das Wolframnitrid System erneut bestätigt. Somit wurde die Dehydrierungsaktivität von β -W₂N bzgl. Alkoholen eindeutig bewiesen.

5.4 Dehydrierung an β -W₂N/Al₂O₃ (CIM)

Nachdem frühere Ergebnisse zwar reproduziert, aber nicht weiter verbessert werden konnten, wurde versucht, durch Variation des Trägers und des Trägermaterials eine Verbesserung der katalytischen Aktivität zu erreichen. Das Trägermaterial sollte dabei nach Möglichkeit wenig Lewis-acide sein, um eine Dehydratisierung des Alkohols zu vermeiden.

Obwohl Aluminiumoxid in der Regel vermehrt Lewis-acide Eigenschaften besitzt, wurden die weiteren Dehydrierungsversuche mit γ -Al₂O₃ der Fa. *Strem* durchgeführt, da mit der Bezeichnung „low Soda“ auf eine basische Synthese des Trägermaterials zu schließen war. Dieses Material ist zudem im Handel leicht erhältlich.

5.4.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung des β -W₂N/ γ -Al₂O₃ Katalysators erfolgte ebenfalls durch klassische Imprägnierung (CIM), exakt analog zur Synthese der β -W₂N/SiO₂ (CIM) Kontakte. Der so dargestellte β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM) Katalysator wurde mittels P-XRD, charakterisiert (Abbildung 9).

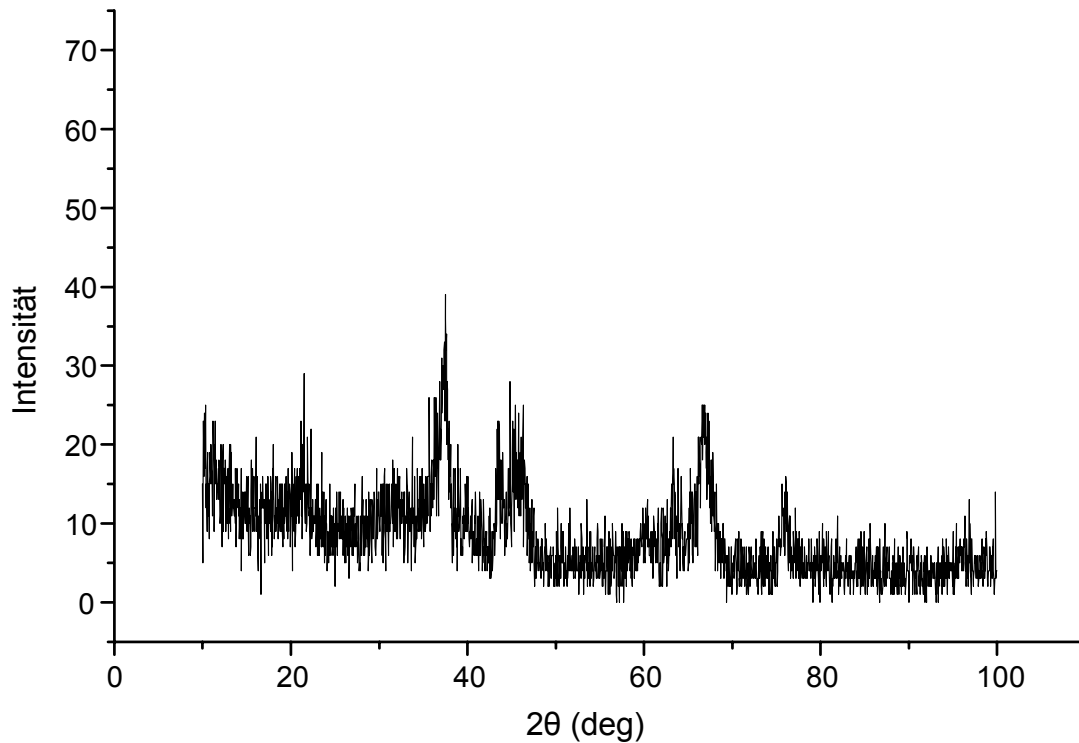


Abbildung 9. P-XRD Spektrum des β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM) Katalysators.

Die Signale von β -W₂N, insbesondere bei $2\theta = 37,52^\circ$ bzw. $43,48^\circ$ und $2\theta = 63,32^\circ$ sind eindeutig zu erkennen. Einzelne Peaks des Trägermaterials sind nur eingeschränkt zuordnungsfähig. (Tabelle 12).

Tabelle 12. P-XRD Daten von β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM).

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
21,52	74	4,13	0,58	
37,52	100	2,4	1,32	β -W ₂ N
43,48	59	2,08	0,84	β -W ₂ N
44,88	72	2,02	1,2	γ -Al ₂ O ₃
46,32	64	1,96	1	γ -Al ₂ O ₃
63,32	54	1,47	0,92	β -W ₂ N
66,6	64	1,4	1,44	γ -Al ₂ O ₃
67,84	49	1,38	0,68	γ -Al ₂ O ₃
76,08	41	1,25	0,92	β -W ₂ N
96,36	28	1,03	0,72	β -W ₂ N

Auch die BET-Oberflächen Bestimmung des β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM) Katalysators zeigt, dass bei der Lösungs-Imprägnierungs-Methode die hohe Oberfläche des Trägermaterials erhalten bleibt. Die spezifische Oberfläche beträgt rund 184 m²/g und entspricht damit typischen Werten für γ -Al₂O₃ (Tabelle 13).

Tabelle 13. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM).

Massenanteil (%)					S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	Na	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
0,1	0,07	0,78	1,5	5,30	183,67	0,381	6,112

¹ Porenvolumen ² Porenradius

5.4.2 Katalytische Dehydrierung an β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM)

Bei der katalytischen Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM) konnten deutliche höhere Umsätze als bei den SiO₂-geträgerten Katalysatoren erzielt werden. Bereits bei 300 °C werden rund 10 % des Eduktes umgesetzt. Nach Temperaturerhöhung auf 350 °C erreicht der Umsatz 17 %. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C hat dann eine Verdopplung des Umsatzes auf ca. 34 % zur Folge. Diese erhebliche Umsatzsteigerung erfolgt jedoch stark zulasten der Selektivität. Der Selektivitätsverlauf erfolgt gegen den Umsatzverlauf. Bei der Anfangstemperatur liegt die Selektivität klar unter 50 %. Mit der Temperaturerhöhung auf 350 °C nimmt auch die Selektivität auf 56 % zu. Dieses Niveau bleibt dann auch bei 400 °C erhalten. Mit der Zeitdauer der Dehydrierung und zu höheren Temperaturen hin erhöht sich die Selektivität. Hier zeigt sich möglicherweise wieder ein positiver Nebeneffekt der Katalysatorverkokung, indem bevorzugt die Lewis-saure Zentren blockiert werden [112] (Abbildung 10).

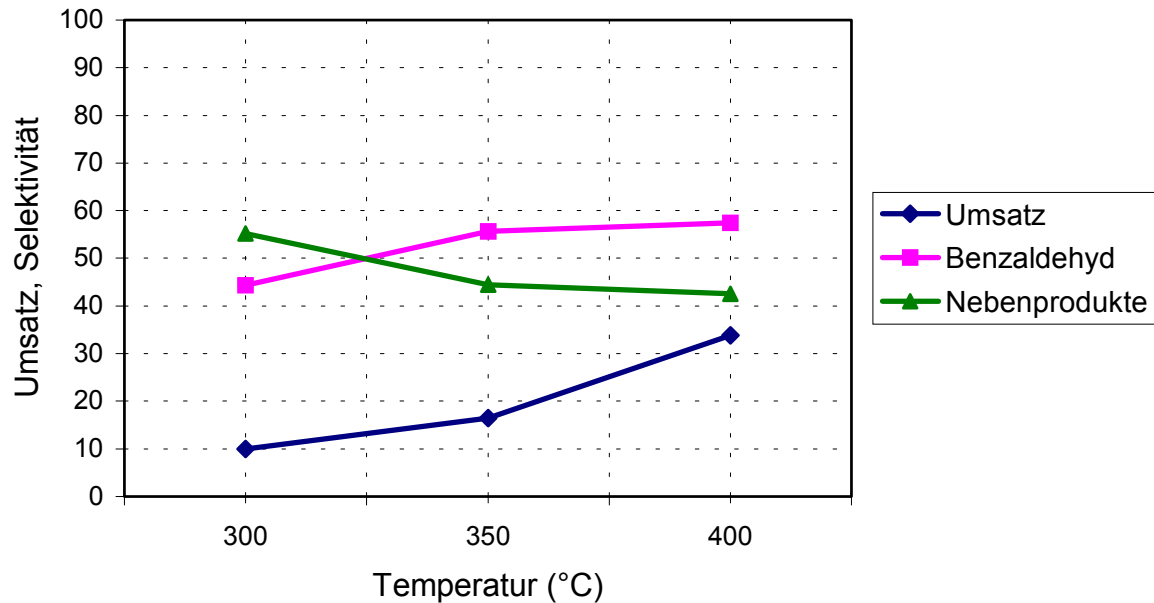


Abbildung 10. Umsatz der Dehydrierung von Benzylalkohol an β - W_2N/γ - Al_2O_3 (CIM) mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Starke Verkokung des Katalysators

Insgesamt gesehen ist die Selektivität jedoch zu gering. Entsprechend hoch sind die Anteile der Nebenprodukte. Dabei wird Toluol mit bis zu 18 % über den gesamten Temperaturbereich gebildet. Auch Dibenzylether und *trans*-Stilben haben entsprechend hohe Anteile zwischen 10 und 20 % am Nebenproduktspektrum. Mittels GC-FID kann in diesem Fall sogar *cis*-Stilben mit bis zu 3 % nachgewiesen werden. Es fällt auf, dass bei höheren Temperaturen die Bildung insbesondere der Diaryl-Nebenprodukte wie zum Beispiel *trans*-Stilben tendenziell abnimmt, der Toluolanteil jedoch konstant bleibt (Abbildung 11).

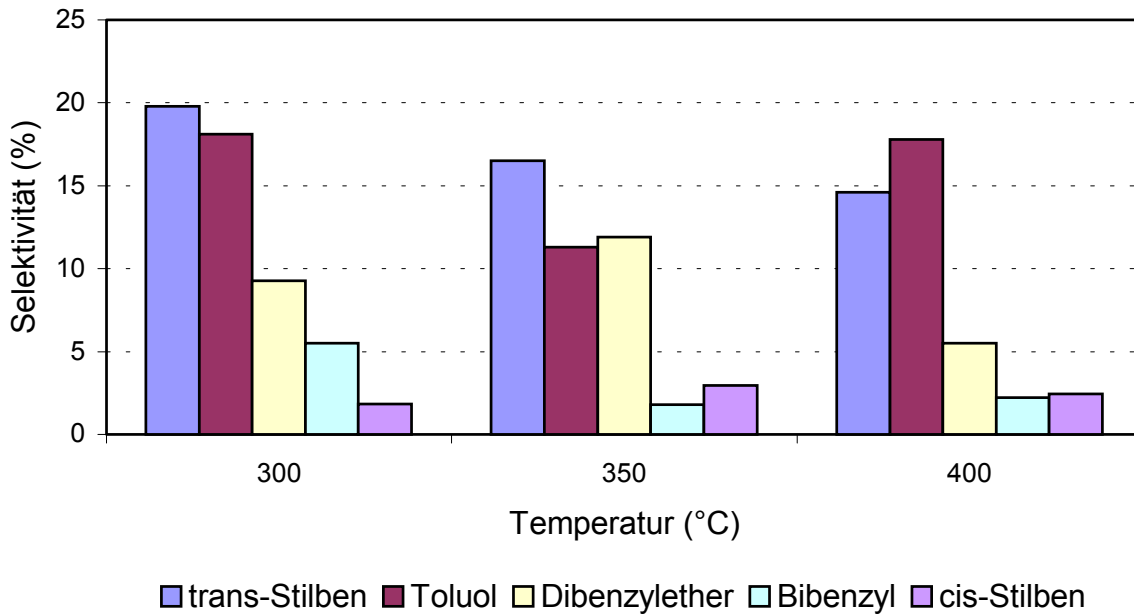


Abbildung 11. Anteile der Nebenprodukte am Produktspektrum.

Auch der β - W_2N/γ - Al_2O_3 (CIM) Katalysator ist nach der Versuchsdauer von vier Stunden stark verkocht. Die Elementaranalyse zeigt neben einem deutlich höheren Kohlenstoffanteil, dass der Stickstoffanteil des Katalysators während der Katalyse abgenommen hat (Tabelle 14).

Tabelle 14. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β - W_2N/γ - Al_2O_3 (CIM) nach Katalyse.

Massenanteil (%)					S_{BET}	V^1	D^2
C	H	N	Na	W	m^2/g	(cm^3/g)	(nm)
7,16	0,30	0,19	1,5	4,57	112,97	0,205	5,348

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Der Verlust des Stickstoffes aus dem Wolframmetallgitter könnte durch die Einlagerung von Kohlenstoff, unter Ausbildung von Wolframcarbid-Phasen, bedingt sein. Allerdings sind im P-XRD Spektrum weder Signale des oberflächlichen Kohlenstoffes zu sehen, noch Signale von Wolframcarbid.

5.5 Dehydrierung an β -W₂N/ZnO/SiO₂

Der Wechsel des Trägermaterials von Silica zu γ -Al₂O₃ führte zu einer deutlichen Verschlechterung der Selektivität. Insbesondere die Dehydratisierung von Benzylalkohol nahm zu. Da dies wahrscheinlich auf den aciden Charakter des γ -Al₂O₃ zurückzuführen war, sollte ein eher basischen Träger verwenden werden. Dabei kamen vor allem die dehydrierungsaktiven Oxide Zinkoxid, Magnesiumoxid, Mangan(II)-oxid, Zinnoxid oder Kupferoxid in Frage [118,119,120]. Insbesondere Zinkoxid findet breite Anwendung in zahlreichen Katalysatoren [121], wie zum Beispiel bei der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen [122,123], vor allem von Cyclohexanol [124].

Zinkoxid ist in der Lage heterolytisch Wasserstoff zu spalten und zu adsorbieren. Es wird angenommen, dass diese Reaktion bei der Darstellung von Methanol durch Hydrierung von Kohlenmonoxid Cu/Zn-Oxid Katalysatoren beteiligt ist [125] (Schema 46).



Schema 46. Heterolytische Spaltung von Wasserstoff.

Eine weitere Besonderheit ist es, dass Zinkoxid zu den elektrisch n-halbleitenden Übergangsmetalloxiden zählt. Zinkoxid kann aus seinem Kristallgitter Sauerstoffatome abgeben. Die dabei freigegebenen Elektronen können in das Leitungsband der d-Orbitale des Metalls wechseln. Mit höherem Sauerstoffdefizit erhöht sich auch die negative Halbleiterfähigkeit [126].

Um die angestrebte Umsatzverbesserung unter Erhalt der guten Selektivität zu erreichen, wurde deshalb versucht, Zinkoxid in Kombination mit β -W₂N auf das Silica zu tragen.

5.5.1 Darstellung und Charakterisierung

Die Präparation des Katalysators erfolgte mit einer Kombination aus den oben ausführlich beschriebenen Imprägnierungsmethoden SIM und CIM. Zunächst erfolgte die Trägerung des Zinkoxids durch Imprägnierung des SiO₂-Trägermaterials (Fa. Solvay) mit einer wässrigen Zinkoxid-Suspension nach der Methode von *Zdražil* [109].

Nach eingehender Trocknung über 12 Stunden bei 102 °C erfolgte die zweite Imprägnierung der Pellets mit einer wässrigen Ammonium(para)wolframat Lösung nach CIM. Nach Trocknung der Katalysatorvorstufe erfolgte die Calcinierung über fünf Stunden bei 500 °C im Luftstrom und abschließend die Reduktion der Pellets über vier Stunden mit NH₃ im Temperaturbereich von 740 bis 840 °C mit einem Temperaturgradienten von 0,42 °C/min.

Der so dargestellte Katalysator wurde mittels P-XRD charakterisiert (Abbildung 12).

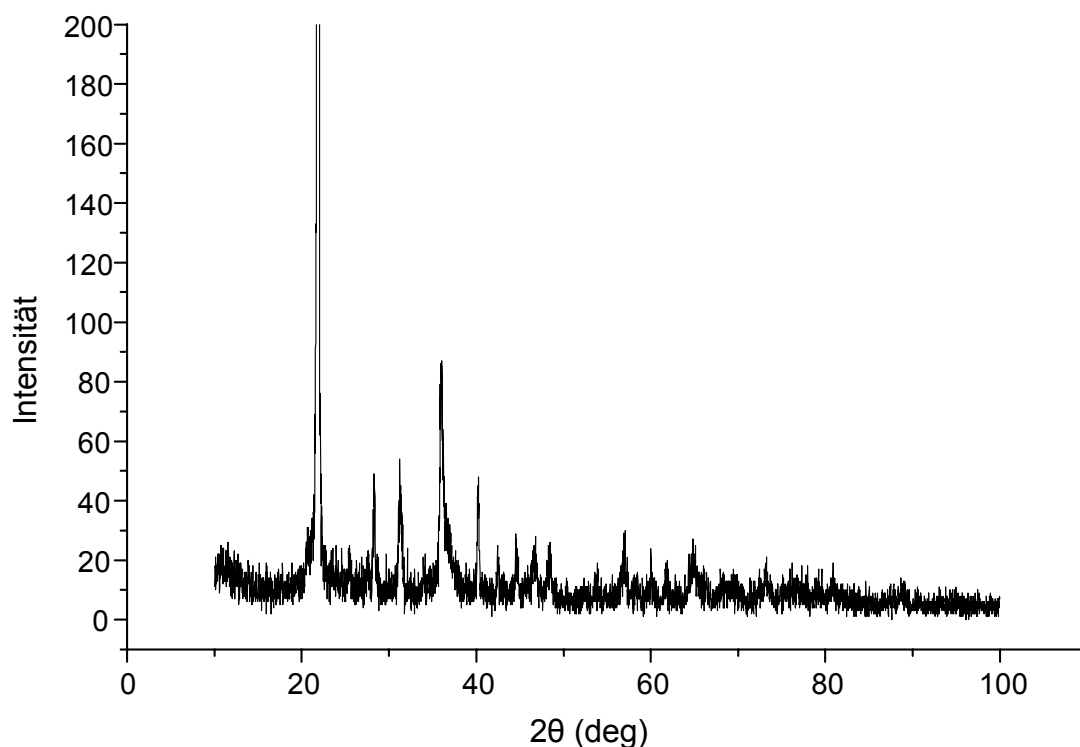


Abbildung 12. P-XRD Spektrum des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysators.

Die Signale von ZnO, insbesondere bei $2\theta = 36,06^\circ$ bzw. $31,24^\circ$ und das Hauptsignal von Wolfram bei $2\theta = 40,28^\circ$ sind eindeutig zu erkennen. Einzelne Peaks des Trägermaterials sind nur eingeschränkt zuordnungsfähig (Tabelle 15).

Tabelle 15. P-XRDDaten von β -W₂N/ZnO/SiO₂.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
21,9	100	4,06	0,3	
28,3	9	3,15	0,28	
31,24	9	2,86	0,56	ZnO
36,06	15	2,49	0,3	ZnO
40,28	8	2,24	0,56	W
42,44	4	2,13	0,46	
44,5	5	2,03	0,78	
46,78	5	1,94	0,66	ZnO
48,6	4	1,87	0,86	
57,06	5	1,61	0,6	ZnO
60,04	4	1,54	0,5	
64,84	5	1,44	0,84	ZnO
67,98	3	1,38	0,5	ZnO
69,82	3	1,35	0,36	ZnO
73,26	4	1,29	0,46	W

Die Elementaranalyse zeigt, dass durch die SIM Imprägnierung ein erheblicher Anteil Zinkoxid auf den Träger aufgebracht werden konnte. Auch der Wolframanteil ist vergleichsweise hoch. Die hohe Beladung des Trägermaterial hat jedoch eine dramatische Verringerung der spezifischen Oberfläche zur Folge. Die Bestimmung der BET-Oberflächen und des Porenvolumens zeigen, dass praktisch nur noch die äußere Oberfläche für die N₂-Adsorption zur Verfügung steht (Tabelle 16).

Tabelle 16. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/ZnO/SiO₂

Massenanteil (%)					S_{BET}	V¹	D²
C	H	N	Zn	W	m²/g	(cm³/g)	(nm)
0,02	0,10	0,8	8,9	7,2	4,420	0,0067	7,405

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Wahrscheinlich führte bereits die Trägerung des Zinkoxids zum völligen Verstopfen der Poren. Zur optischen Untersuchung der β -W₂N/ZnO/SiO₂ Kontakte wurden mehrere Raster-Elektronen-Mikroskopie Aufnahmen angefertigt. Anhand dieser REM-Aufnahmen ist jedoch ein Porenverschluss nicht zu erkennen. Aufgrund der Helligkeitsunterschiede lassen sich dabei keine Aussagen über die Materialzusammensetzung treffen (Abbildungen 13a; 13b).

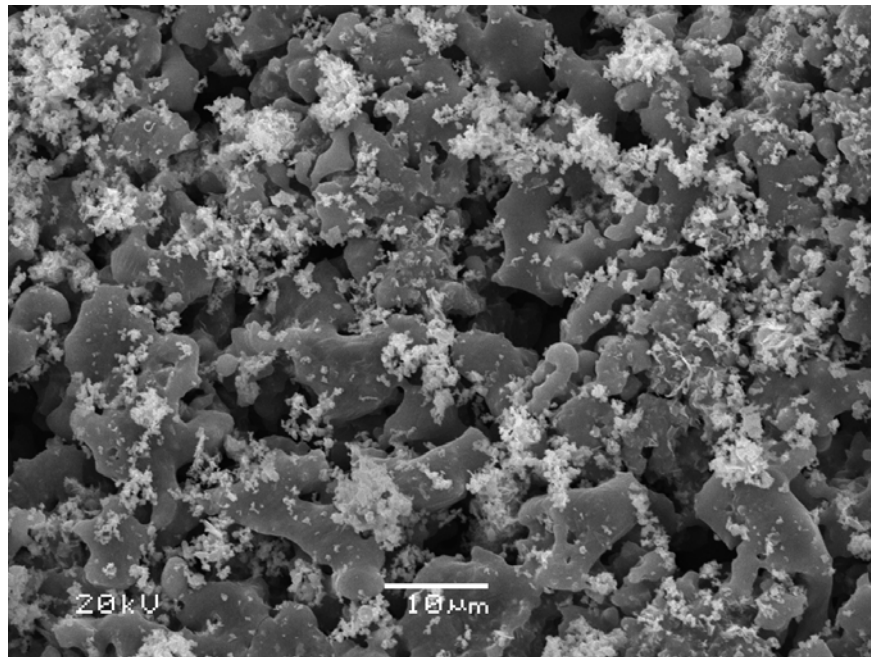


Abbildung 13a. REM-Aufnahme der äußeren Oberfläche des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysators in 1500facher Vergrößerung.

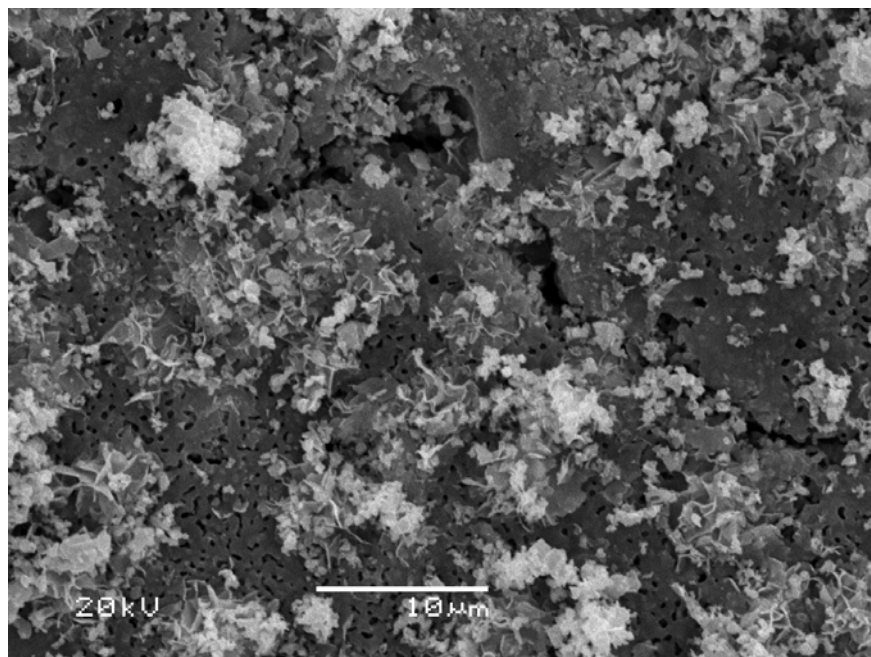


Abbildung 13b. REM-Aufnahme der inneren Oberfläche des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysators in 2500facher Vergrößerung.

Bei der Darstellung von Katalysatoren nach dieser Kombinationsmethode kam es stets zu einer Beschädigung bis hin zum Bruch des im Rohrofen eingesetzten Quarzglasrohres aufgrund starker Entglasung. Zur Lösung dieser Problematik wurde anstatt eines Quarzglasrohres ein Edelstahlrohr aus Hastelloy, nach eingehender Passivierung der Innenwand durch Pyrolyse von Diethylamin bei 1000°C, bei den Hochtemperaturen eingesetzt. Die damit hergestellten Katalysatoren waren identisch zu jenen, die im Quarzglasrohr dargestellt worden waren. Auch die Experimente zur Temperaturabhängigkeit dieses Katalysatorsystems zeigten, dass die Umstellung der Präparation keinen Einfluss auf die Dehydrierungsaktivität des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysators besitzt.

5.5.2 Katalytische Dehydrierung an β -W₂N/ZnO/SiO₂

Die katalytische Dehydrierung an dem β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysator wurde ganz analog zu den bisher beschriebenen Versuchen durchgeführt. Dabei zeigt sich bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C ein positiver Einfluss der Trägerung des β -W₂N auf dem basischen Zinkoxid. Der Umsatz erreicht von Anfang an 25 % und übertrifft damit die bislang höchsten erreichten Umsätze um rund 10 %. Bei der Temperaturerhöhung auf 350 °C bleibt der Umsatz mit 28 % nahezu konstant. Nach einer erneuten Temperaturerhöhung auf 400 °C steigt der Umsatz erheblich auf rund 58 % an. Die Selektivität liegt über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 400 °C auf einem sehr hohen Niveau zwischen 90 und 80 %. Wesentliches Nebenprodukt bei der Dehydrierung ist Toluol, dessen Anteil von 5 % bei 300 °C auf schließlich 9 % bei höheren Temperaturen zunimmt. Auch der Anteil von Bibenzyl beträgt hier zwischen 3 und 9 %. Weiteres Nebenprodukt ist *trans*-Stilben. Die Selektivität bei der Dehydrierung an dem β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysator scheint weit weniger unabhängig von der Reaktionstemperatur bzw. -dauer zu sein. Im Gegensatz dazu ist der Umsatz ganz erheblich durch die Reaktionstemperatur bedingt. Die drastische Umsatzsteigerung bei 400 °C kann möglicherweise auf eine kinetische Hemmung der katalytischen Reaktion bei niedrigeren Temperaturen, wie zum Beispiel einer sehr starken Adsorption einer Reaktionskomponente an den aktiven Zentren, bedingt sein (Abbildung 14).

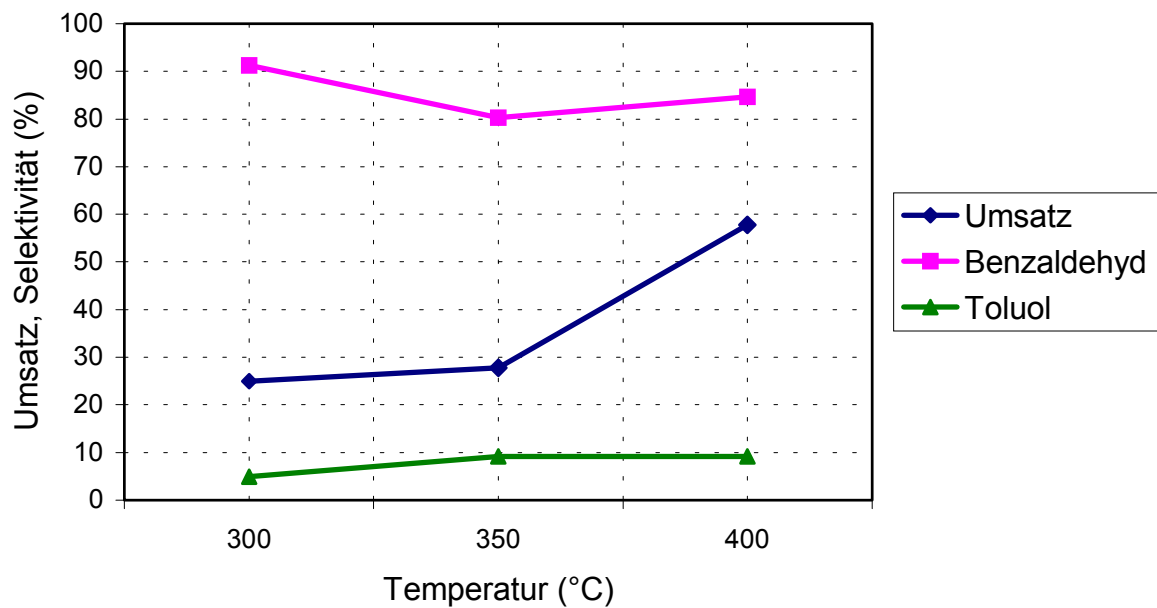


Abbildung 14. Umsätze der Dehydrierung von Benzylalkohol auf β - $W_2N/ZnO/SiO_2$ mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Starke Verkokung des Katalysators

Die nach den Dehydrierungsversuchen durchgeführten Untersuchungen zur Elementzusammensetzung machen die starke Verkokung der β - $W_2N/ZnO/SiO_2$ Kontakte deutlich. Auch die BET-Oberflächen Bestimmung ergibt, trotz der generell sehr geringen Oberfläche des Katalysators, einen weiteren Rückgang der spezifischen Oberfläche (Tabelle 17).

Tabelle 17. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β - $W_2N/ZnO/SiO_2$ nach Katalyse.

Massenanteil (%)					S_{BET}	V^1	D^2
C	H	N	Zn	W	m^2/g	(cm^3/g)	(nm)
3,55	0,1	0,48	7,8	7,4	1,809	0,002	4,823

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Von den bislang untersuchten Katalysatorsystemen zeigte der β -W₂N/ZnO/SiO₂ Kontakt die günstigste Dehydrierungsaktivität. Aus diesen Gründen wurden nähergehende Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten und der Katalysatoraktivität bei höherer Belastung nur an diesem Katalysator durchgeführt.

5.5.3 Verweilzeitverhalten an β -W₂N/ZnO/SiO₂

Die Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysators wurden bei 300 °C und einer Reaktorbelastung von 0,641 kg/L·h wiederum an einer Schüttung durchgeführt. Mit der Wahl dieser niedrigen Temperatur sollte der Einfluss der Katalysatorverkokung begrenzt werden.

Der konstante Umsatzverlauf zeigt, dass die Verweilzeit nur geringen Einfluss auf die Dehydrierungsaktivität besitzt. Über den gesamten Messbereich einer VWZ von 0,41 bis 0,71 s bleibt der Umsatz nahezu konstant. Bei der VWZ von 0,42 s ergibt sich keine Transportlimitierung. Allerdings weist der, bei einer VWZ von 0,71 s, gleichbleibende Umsatz auf eine Reaktionslimitierung hin. Die Selektivität liegt dabei mit rund 80 % im erwarteten Rahmen. Möglicherweise ergibt sich im Laufe der Messreihe ein positiver Effekt der zunehmenden Verkokung auf Selektivität, da diese leicht ansteigt (Abbildung 15).

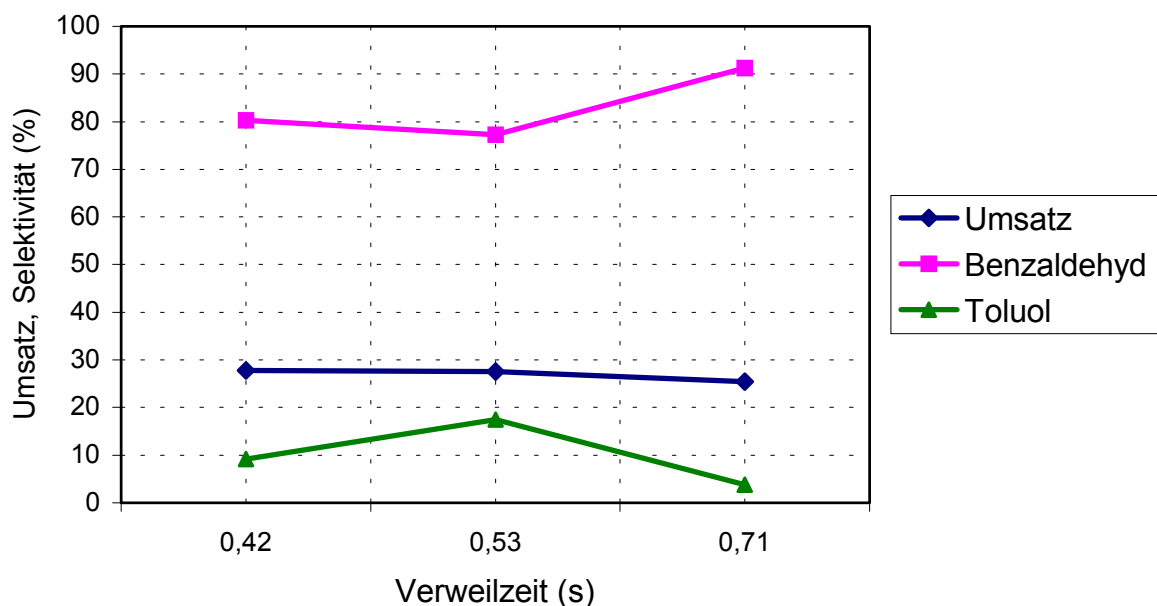


Abbildung 15. Verweilzeitverhalten von β -W₂N/ZnO/SiO₂

mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Temperatur = 300 °C

Verkokung des Katalysators

Es ist möglich, dass bei der Dehydrierung an dem β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysator eine Reaktionslimitierung vorliegt. Dies könnte zum Beispiel aufgrund einer langsamen Desorption einer der Reaktanden der Fall sein, wobei es zu einer Blockierung aktiver Zentren käme. In der Literatur wird neben der Wasserstoff Desorption als ratenbestimmender Schritt bei der Dehydrierung von Benzylalkohol an oxidischen Systemen neben der Freisetzung von Wasserstoff die Desorption von Benzaldehyd angesehen [69].

5.5.4 Einfluss der Reaktorbelastung an β -W₂N/ZnO/SiO₂

Die Aktivität eines Katalysators zeigt sich bei zunehmender Belastung des Reaktors, d.h. wenn mehr Edukt pro Zeiteinheit dem Reaktor zugeführt wird. Die Reaktorbelastung B ist dabei eine technische Größe. Bezogen auf das Reaktorvolumen hat B die Einheit kg/L·h. Die Grenzen der Katalysatoraktivität sind dann erreicht, wenn es bei Erhöhung der Belastung zu einem merklichen Umsatzrückgang kommt. Dies ist der Fall so kann der Katalysator die Eduktmenge nicht mehr verhältnismäßig umsetzen.

Die Untersuchungen zur Aktivität des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysator wurden bei einer Verweilzeit von 0,53 s und einer Temperatur von 300 °C durchgeführt. Auch mit zunehmender Belastung kann der Katalysator das anfängliche Umsatzniveau von rund 31 % aufrechterhalten. Der Durchbruch des Eduktes ist auch bei einer hohen Reaktorbelastung von 1,365 kg/L·h nicht erfolgt. Die absolute Menge an umgesetzten Edukt ist entsprechend erheblich angestiegen.

Ein völlig anderes Bild zeigt dagegen der Selektivitätsverlauf. Während bei der Standardbelastung von 0,577 kg/L·h die Vorgaben bestätigt werden, fällt die Selektivität mit zunehmender Belastung dramatisch auf letztlich 52 % bei einer Belastung von 1,365 kg/L·h ab. Entgegengesetzt nimmt der Anteil von Toluol am Produktspektrum mit höherer Belastung deutlich zu. In Kombination mit den Ergebnissen aus den obigen Verweilzeituntersuchungen ist dies nur möglich, wenn entweder reine Gasphasenreaktionen auftreten oder Teilchen aus der Gasphase mit oberflächlichen Spezies weiterreagiert. Eine reine Gasphasenreaktion ist bei 300 °C eher unwahrscheinlich (Abbildung 16).

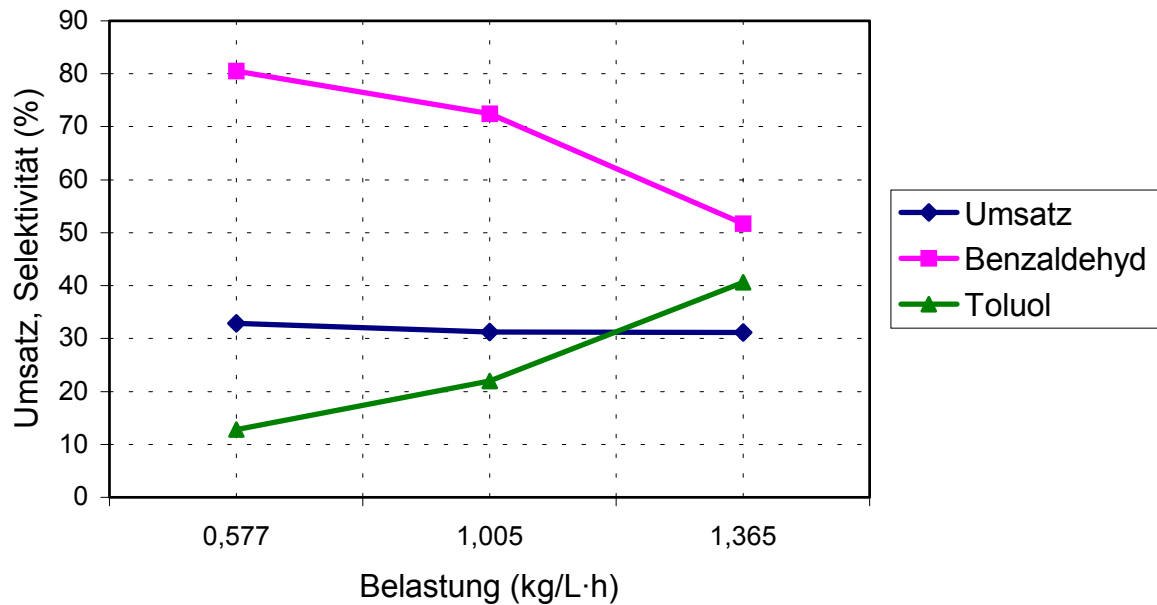


Abbildung 16. Katalytische Aktivität von β -W₂N/ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas.

Verweilzeit = 0,53 s

Temperatur = 300 °C

Verkokung des Katalysators

Allerdings ist es denkbar, dass Benzylalkohol mit oberflächlich gebundenem Wasserstoff, zum Beispiel aus der Dehydrierung von Benzylalkohol, unter Dehydratisierung zu Wasser und einer Benzylspezies reagiert. Eine solche, indirekt der Dehydrierung nachfolgenden, Reaktion ist bei vergleichsweise kurzen Verweilzeiten nur bei hohem Überschuss von Benzylalkohol möglich. Eine solche Reaktion wird auch in der Literatur diskutiert [69,127].

5.6 Dehydrierung an ZnO/SiO₂

5.6.1 Darstellung und Charakterisierung

Als direkte Vergleichsmöglichkeit zu den β -W₂N/ZnO/SiO₂ Kontakten wurde ein ZnO/SiO₂ Katalysator, analog zu den oben beschriebenen Katalysatorsystemen, gem. SIM dargestellt. Dazu wurde das SiO₂ (Fa. Solvay) Trägermaterial mit einer wässrigen Zinkoxidsuspension bei 100 °C rund sechs Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Die Pellets wurden weitere 12 Stunden bei 102 °C im Trockenschrank vom Restfeuchtigkeit befreit. Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie zeigt die typischen Signale des Zinkoxid (Abbildung 17).

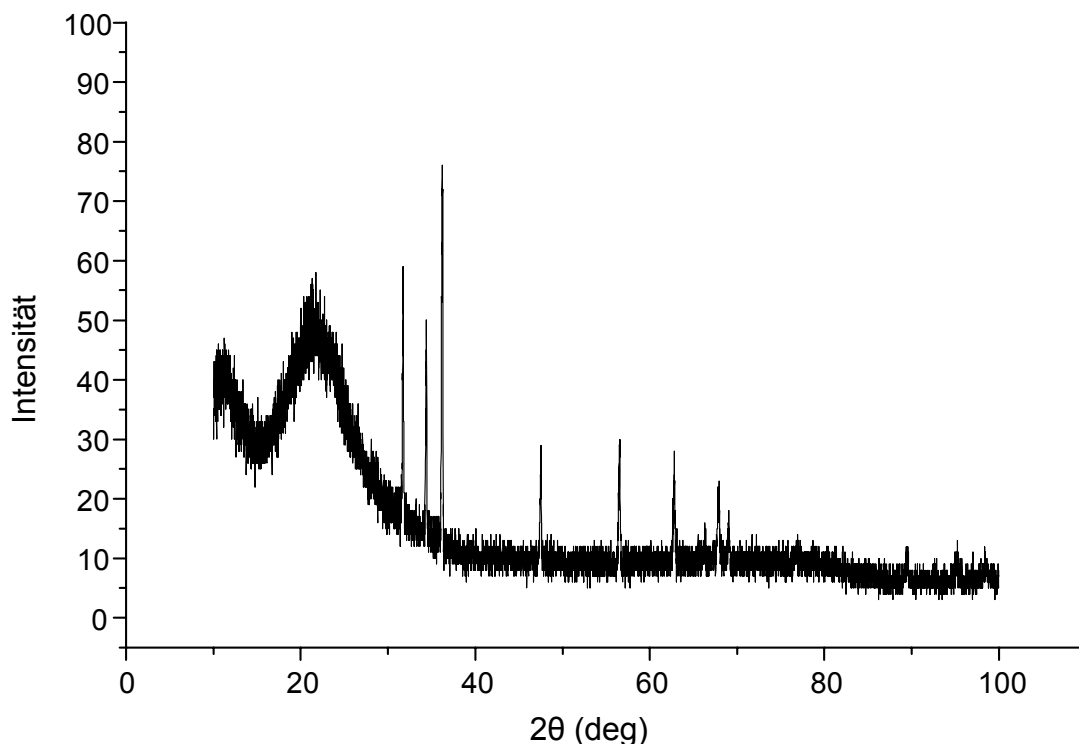


Abbildung 17. P-XRD Spektrum des ZnO/SiO₂ Katalysators.

Die Signale des Zinkoxids, insbesondere bei $2\theta = 36,23^\circ$ bzw. $31,74^\circ$ und $2\theta = 34,42^\circ$ sind eindeutig zu erkennen. Der Peak des Trägermaterials ist sehr breit. (Tabelle 18).

Tabelle 18. P-XRD Daten von ZnO/SiO₂.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
21,77	76	4,08		SiO ₂
31,74	78	2,82	0,23	ZnO
34,42	66	2,6	0,21	ZnO
36,23	100	2,48	0,24	ZnO
47,52	38	1,91	0,22	ZnO
56,57	39	1,63	0,29	ZnO
62,83	37	1,48	0,3	ZnO
67,95	30	1,38	0,48	ZnO
69,06	24	1,36	0,37	ZnO
95,26	17	1,04	0,22	ZnO

Die mit den Pellets durchgeführte Elementaranalyse und die BET-Oberflächenbestimmung ergaben keine Unterschiede zu den bekannten Systemen (Tabelle 19).

Tabelle 19. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von ZnO/SiO₂.

Massenanteil (%)				S_{BET}	V¹	D²
C	H	N	Zn	m²/g	(cm³/g)	(nm)
0,0	0,10	0,0	11	4,489	0,0045	6,195

¹ Porenvolumen ² Porenradius

5.6.2 Katalytische Dehydrierung an ZnO/SiO₂

Die Dehydrierungsaktivität des geträgerten Zinkoxids wurde über eine Versuchsdauer von rund vier Stunden an einer Schüttung durchgeführt. Der Umsatzverlauf steht überraschenderweise im Gegensatz zu dem des β -W₂N/ZnO/SiO₂ Katalysator. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C kann der Katalysator rund 51 % des Eduktes umsetzen. Nach einer Versuchsdauer von zwei Stunden sinkt der Umsatz trotz Temperaturerhöhung auf 350 °C um rund 10 % auf 41 % ab. Selbst bei einer weiteren Temperatursteigerung auf 400 °C nimmt der Umsatz bei Fortführung der Dehydrierung aufgrund der Verkokung kontinuierlich weiter auf 33 % ab (Abbildung 18).

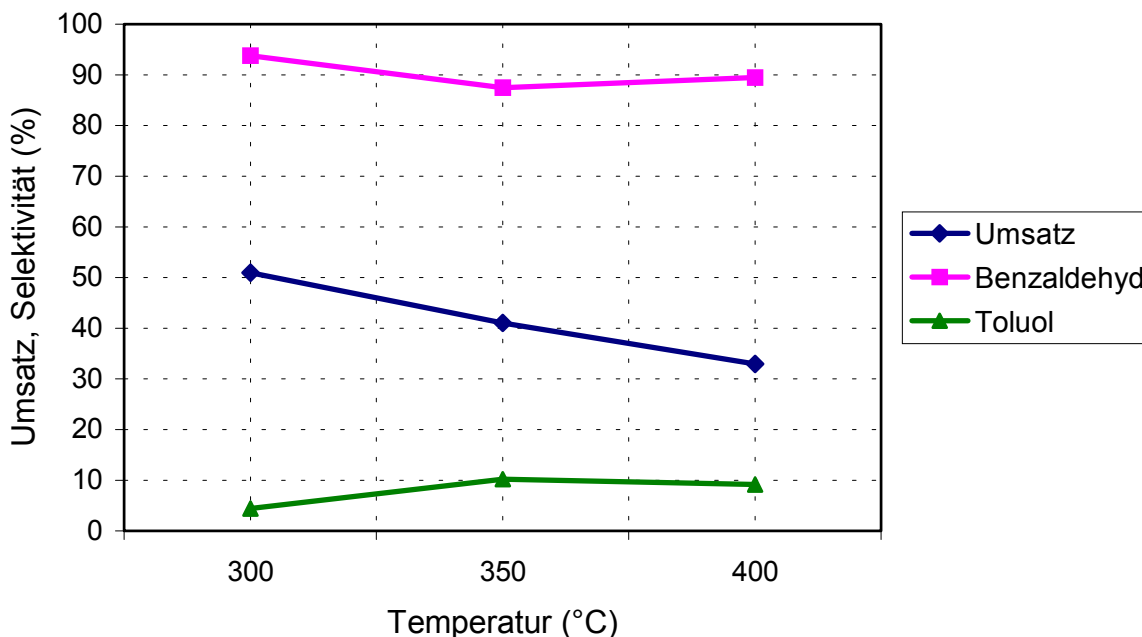


Abbildung 18. Umsatz der Dehydrierung von Benzylalkohol an ZnO/SiO_2 mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Starke Verkokung des Katalysators

Die gute Selektivität des ZnO/SiO_2 -Katalysators bleibt im Gegensatz zum Umsatz über den gesamten Temperaturbereich erhalten. Bei 300 °C beträgt sie rund 94 % und nimmt bei 350 °C nur etwas auf 88 % ab. Bei der Maximaltemperatur beträgt die Selektivität der Dehydrierung dann rund 90 %. Die Schwankungen sind innerhalb des Fehlerbereiches 5 %. Das wesentliche Nebenprodukt ist dabei Toluol, dessen Anteil im Zuge der Temperaturerhöhung stark zunimmt. Beträgt sein Anteil bei 300 °C noch 3 %, so nimmt dieser bereits bei 350 °C deutlich auf 10 % zu. Bei 400 °C bleibt der Toluolanteil dann mit ca. 9 % nahezu konstant. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl und *trans*-Stilben.

Beim Vergleich des ZnO/SiO_2 -Katalysators mit dem $\beta\text{-W}_2\text{N/ZnO/SiO}_2$ Katalysators fällt der gegensätzliche Aktivitätsverlauf auf. Während die Aktivität des Wolframnitrid-Systems am Anfang und auch bei 350 °C rund 25 % beträgt, jedoch bei 400 °C erheblich zunimmt, fällt die Aktivität des Zinkoxid Systems trotz Temperaturerhöhung von zunächst 51 % auf schließlich 33 % ab.

Der Aktivitätsverlauf beim Wolframnitrid enthaltenden Katalysator deutet auf eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere dieses Systems hin, die erst bei 400 °C überwunden werden kann. Dagegen scheint der ZnO/SiO₂ Katalysator generell eine höhere Aktivität zu besitzen, die jedoch durch Desaktivierung der Kontakte rasch verloren geht. Die Aktivität der β -W₂N/ZnO/SiO₂ Kontakte scheint deutlich weniger von der Verkokung der Oberfläche, als vielmehr von der Reaktionstemperatur abzuhängen. Der Selektivitätsverlauf der beiden Katalysatoren stimmt weitgehend überein. Während die Selektivität der Wolframnitrid Kontakte bei 300 °C noch über 90% liegt, dann leicht auf knapp über 80 % fällt, schwankt die Selektivität des reinen Zinkoxid Katalysator temperaturenabhängig um 90 %. Durch die Zugabe des dehydrierungsaktiven Wolframnitrids erhält das ebenfalls dehydrierungsaktive Zinkoxid eine metallartige Komponente, die u.U. eine Aktivierungsbarriere des Katalysatorsystems erhöht, indem es zu einer stärkeren Adsorption einer Spezies auf dem β -W₂N kommt. Diese kann erst bei höheren Temperaturen überwunden werden. Nach *Bell* et al stellen in interstitiellen Verbindungen die Metallatome Lewis-acide Zentren dar [128]. Weiterhin ist bekannt, dass die Abscheidung von Kohlenstoff insbesondere an den Lewis-aciden Zentren stattfindet [112]. Somit könnte das β -W₂N eine Stabilisierung der Aktivität bewirken, indem es zum Beispiel an seinen Lewis-aciden Zentren die Abscheidung von Kohlenstoff bindet und so eine großflächigere Verkokung verringert.

5.7 Desaktivierung der geträgerten Systeme

Bei allen hier untersuchten, geträgerten Katalysatorsystem wird die Aktivität durch die erhebliche Verkokung der Oberfläche stark vermindert. Die Standzeit der Katalysatoren liegt abgeschätzt nur zwischen einer und fünf Stunden. Weitere Desaktivierungsmechanismen waren der rein mechanische Abrieb der aktiven äußeren Schicht durch die Reibung der Pellets im Trägergasstrom. Während der Versuchsdurchführungen konnte der Austrag von Katalysatorsubstanz durch das Trägergas beobachtet werden. Der Abrieb lagerte sich in der Kühleranlage des Mikroreaktorsystem ab. Darüber hinaus haben die elementaranalytischen Untersuchungen einen steten Stickstoffverlust der Proben ergeben. Dieser Verlust ist durch die Bildung von Ammoniak bedingt, wie mittels GC-MS nachgewiesen werden konnte.

6 Mesoporöse Katalysatoren

(In Kooperation mit dem Projekt FORKAT II / A4)

6.1 Mesoporöse Materialien

Mesoporöse Materialien sind aufgrund ihrer Struktur von großem Interesse für die Festkörperchemie und die heterogene Katalyse [129,130]. MCM-41 oder die Substanzklasse M41-S besitzen einige bemerkenswerte Eigenschaften, die sie auch für katalytische Anwendungen prädestinieren. Neben einer spezifischen Oberfläche von bis zu 1000 m²/g und einem Porendurchmesser von 1,5 bis 10 nm zeichnet diese Materialien vor allem ihre weitgehend geordnete Porenstruktur aus. Die hohe spezifische Oberfläche und die im Vergleich zu mikroporösen Zeoliten großen Poren erlauben die gezielte Abscheidung (engl. grafting) auch sterisch anspruchsvoller Komplexe, verringern die Diffusionslimitierung bei Reaktionen und ermöglichen Reaktionen mit großen Molekülen.

Strukturell zu MCM-41 analoge Übergangsmetalloxide, wie zum Beispiel von Niob [131], Tantal [132], Zirkonium [133], Hafnium [134] oder Mangan [135] sind dabei von besonderem Interesse für die Katalyse. Sie könnten bei der Reduktion von NO_x in Abgasen, bei Oxidationsreaktionen, als Festkörpersäuren oder bei Polymerisationen eingesetzt werden [136,137]. Katalytische Anwendungen von MCM-41-analoger Materialien sind in der Literatur dokumentiert [138,139,140].

Aufgrund der besonderen Eigenschaften dieser Substanzen wurden mehrere mesoporöse Katalysatoren dargestellt und ihre Dehydrierungsaktivität eingehend untersucht. Dazu wurden die dehydrierungsaktiven Oxide Zinkoxid bzw. Kupferoxid auf mesoporösem Aluminiumoxid (*meso*-Al₂O₃) sowie Kupferoxid auf mesoporösem Titandioxid (*meso*-TiO₂) geträgert.

Mesoporöses Aluminiumoxid wird neben mesoporösem Silica häufig als Trägermaterial bei katalytischen Versuchen verwendet [141]. Die Synthese von *meso*-Al₂O₃ und *meso*-TiO₂ wurde von Q. Li im Rahmen des FORKAT Projektes A4 durchgeführt [142].

6.2 Darstellung und Charakterisierung

6.2.1 Mesoporöses Aluminiumoxid

Die mesoporösen CuO/*meso*-Al₂O₃ bzw. ZnO/*meso*-Al₂O₃ Katalysatoren wurden nach üblichen Fällungsmethoden dargestellt. Dazu wurde das Trägermaterial mit einer wässrigen Lösung von Kupferchlorid / Zinkchlorid imprägniert und durch Zugabe von 25%iger Ammoniaklösung eine Fällung von Kupfer- bzw. Zinkhydroxid durchgeführt. Das Material wurde solange nachgewaschen, bis keine Chloridionen mehr nachweisbar waren. Anschließend getrocknet und zwei Stunden bei 400 °C calciniert. Die wesentliche Problematik lag dabei in der mesoporösen Grundstruktur des Trägermaterials, die soweit als möglich erhalten bleiben sollte.

Für die katalytischen Untersuchungen wurden mehrere Katalysatoren mit jeweils unterschiedliche Kupferbeladung dargestellt und durch Elementaranalyse, P-XRD und BET-Oberflächenbestimmung charakterisiert (Tabelle 20).

Tabelle 20. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung der CuO/*meso*-Al₂O₃ Katalysatoren.

Massenanteil (%)						S _{BET}	V ¹	D ²
						(m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
Cu	C	H	N	Al	Cl			
8,8	0,43	1,33	0,00	39,9	0,10	355	0,585	5,2
6,4	0,30	1,60	0,00	40,6	0,05	353	0,559	5,0
4,0	0,51	1,73	0,00	42,0	0,00	365	0,591	5,1
0,0	0,66	2,3	0,00	41,0	0,00	413	0,645	5,1

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Aus den dabei ermittelten Daten ist zu erkennen, dass die Oberfläche von $413 \text{ m}^2/\text{g}$ auf bis zu $355 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen von $0,645 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $0,585 \text{ cm}^3/\text{g}$ mit zunehmender Kupferoxidbeladung etwas abnehmen. Der Porendurchmesser des Trägermaterials bleibt dagegen bei der Imprägnierung und Calcinierung erhalten (Abbildung 19).

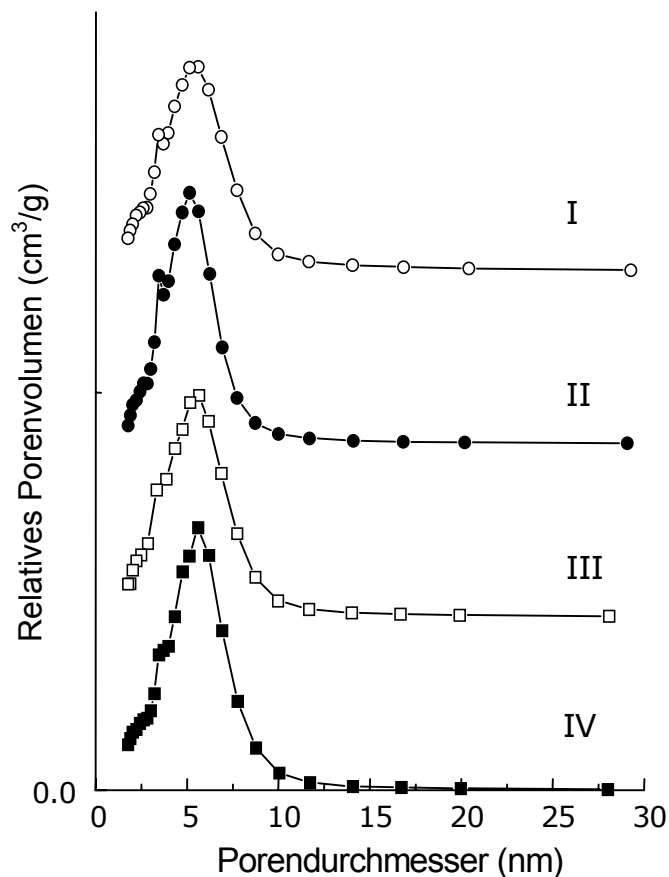


Abbildung 19. Verteilung des Porendurchmessers nach BET bei CuO-Beladungen von 8,8 % (I), 6,4 % (II), 4,0 % (III) und bei *meso-Al₂O₃* (IV).

Zur besseren Handhabung bei den Dehydrierungsversuchen wurden die mesoporösen Al_2O_3 -Katalysatoren mit einer Presse bei 5 bar Druck zu Pellets geformt, anschließend gebrochen und zu einer Partikelgröße von 0,2 bis 0,3 mm gesiebt. Bei den darauf folgenden BET-Untersuchungen ergab sich ein deutlicher Rückgang der spezifischen Oberfläche von rund $400 \text{ m}^2/\text{g}$ auf unter $300 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie des Porenvolumens von rund $0,7$ auf $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Es konnte allerdings kein Einfluss der Druckbelastung auf den mittleren Porenradius festgestellt werden.

In Untersuchungen an MCM-41 und MCM-48 konnte *Hartmann et al* zeigen, dass die Druckstabilität von mesoporösem Silica von der inneren Struktur und der Wandstärke abhängt. Bei geringen Belastungen bis 400 N/mm^2 wird die Adsorptionsfähigkeit von MCM-41 bzw. MCM-48 nur leicht verringert. Dagegen führt eine Belastung von über 480 N/mm^2 zu einem Einbruch der mesoporösen Strukturen. Aufgrund seiner dreidimensional ausgerichteten Porenstruktur und größerer Wandstärke ist die MCM-48 Struktur stabiler als die eindimensionale Röhrenstruktur von MCM-41 [143].

6.2.2 Mesoporöses Titandioxid

Die Darstellung der $\text{CuO}/\text{meso-TiO}_2$ Katalysatoren mit einem Kupfergehalt von 9,3 bis 1,2 Gew.-% erfolgte wie bei den Aluminiumoxid geträgerten Systemen durch wässrige Imprägnierung des Trägermaterials mit einer CuCl_2 -Lösung, anschließender Fällung von Kupferhydroxid mittels NH_3 , waschen, trocknen und calcinieren. Wie bei den $\text{meso-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Systemen wurden die meso-TiO_2 -Katalysatoren mittels einer Presse bei 5 bar zu Pellets gepresst. Diese wurden gebrochen und ausgesiebt, so dass Teilchen mit 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser erhalten wurden. Damit sollte der Einfluss einer Formgebung durch Druck auf die mesoporöse Struktur, die Oberfläche und u.U. auf die damit verbundene katalytische Aktivität untersucht werden.

In Übereinstimmung mit den BET-Messungen bei den Aluminiumoxid-Systemen konnte auch bei den Titandioxid-Systemen tendenziell ein leichter Rückgang der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens mit steigender Trägerbelegung festgestellt werden (Tabelle 21).

Tabelle 21. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung der CuO/meso-TiO₂ Katalysatoren; Pulver- vs. Partikel-Proben.

Cu Gew. %	Pulver-CuO/meso-TiO ₂			Partikel-CuO/meso-TiO ₂		
	S _{BET}	V ¹	D ²	S _{BET}	V ¹	D ²
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
9,3	227	0,273	3,54	243	0,254	3,37
7,2	176	0,233	3,94	198	0,236	3,69
4,9	211	0,257	3,59	209	0,222	3,42
2,4	258	0,291	3,43	221	0,241	3,47
1,2	258	0,295	3,48	254	0,259	3,30
0	230	0,285	3,84	300	0,298	3,90

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Der Vergleich zwischen den Pulver-Proben und den gepressten Partikel-Proben macht deutlich, dass die mechanische Formgebung des mesoporösen Titandioxid durch Druck nur zu einer geringen Abnahme des mittleren Porendurchmesser und des Porenvolumen führt. Diese leichte Abnahme kann auf ein Verstopfen einiger Poren zurückgeführt werden. Die mesoporöse Grundstruktur bleibt jedoch auch bei den Partikeln erhalten. Diese hohe mechanische Belastbarkeit kann auf die fachwerkartige Porenstruktur von Titandioxid im Gegensatz zur Netzstruktur des Aluminiumoxids zurückgeführt werden.

6.2.3 Wolframnitrid-Zinkoxid Partikel

Als Vergleichsprobe zu den mesoporösen Katalysatoren wurden WN/ZnO-Partikel dargestellt. Dazu wurde eine Pulvermischung aus Wolframtrioxid und Zinkoxid hergestellt. Diese wurde in einer Presse mit 8 bar Druck zu Pellets geformt. Diese wurden gebrochen und auf eine Partikelgröße von 0,2 bis 0,3 mm gesiebt. Mit den noch oxidischen Partikeln wurde eine temperaturkontrollierte Reduktion mit Ammoniak durchgeführt, um Wolframnitrid darzustellen. Die Reduktion erfolgte in einem Temperaturbereich von 700 bis 800 °C mit einer Heizrate von 0,42 °C / min. Aufgrund des hohen Dichteunterschiedes zwischen Wolframnitrid und Zinkoxid war eine Trockenmischung dieser Komponenten nicht möglich.

Nach der Reduktion wurden die Partikel nochmals gesiebt und mittels Elementaranalyse und P-XRD auf ihre Zusammensetzung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die durchgeführte Reduktion nicht vollständig verlaufen war. Aus dem P-XRD Diagramm ist zu erkennen, dass noch Wolframtrioxid in den Partikeln vorhanden ist. Das Zinkoxid ist nicht reduziert worden (Abbildung 20).

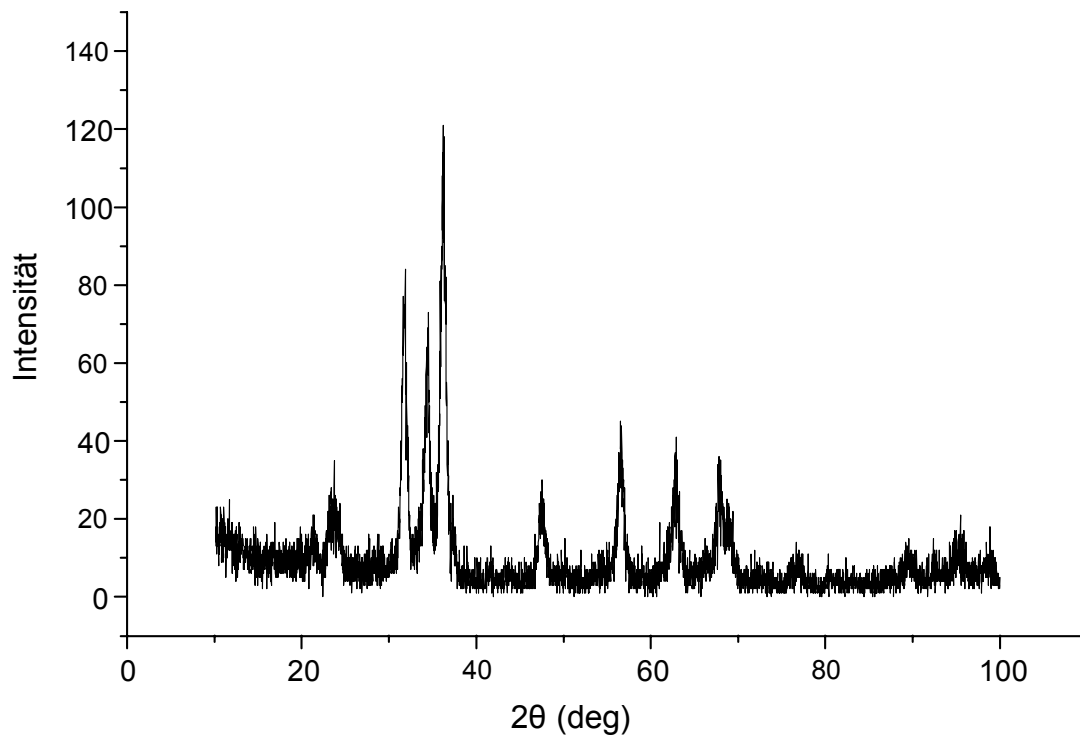


Abbildung 20. P-XRD Aufnahme der reduzierten WN/ZnO-Partikel.

Das Signal bei $2\theta = 23,76^\circ$ kann dem Wolframoxid $WO_{2,9}$ zugeordnet werden. Die weiteren Signale sind dem Zinkoxid zuzurechnen. Es sind keine Peaks metallischen Wolframs im Spektrum zu erkennen. Signale des Wolframnitrids, insbesondere bei $2\theta = 37,5^\circ$ bzw. $43,6^\circ$ sind nicht eindeutig zu erkennen. Das Signal bei $2\theta = 76^\circ$ weist jedoch auf β - W_2N hin (Tabelle 22).

Tabelle 22. P-XRD Daten der WN/ZnO-Partikel.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
23,76	28,9	3,74	0,58	WO _{2,9}
31,86	69,4	2,81	0,56	ZnO
34,54	60,3	2,59	0,66	ZnO
36,22	100	2,48	0,72	ZnO
47,56	24,8	1,91	0,54	ZnO
56,52	37,2	1,63	0,64	ZnO
62,96	33,9	1,48	1,3	ZnO
67,82	29,8	1,38	0,98	ZnO
76,66	11,6	1,24	0,7	W ₂ N
89,56	12,4	1,09	0,64	ZnO
95,5	17,4	1,04	0,58	ZnO
98,88	14,9	1,01	0,46	ZnO

Aus der Elementaranalyse ergeben sich Hinweise, dass β -W₂N gebildet worden ist (Tabelle 23).

Tabelle 23. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung der WN/ZnO Partikel.

Massenanteil (%)						S_{BET}	V¹	D²
C	H	N	O	Zn	W	m²/g	(cm³/g)	(nm)
0,00	0,00	2,82	12,9	51,5	32,7	5,019	0,0024	3,2

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die BET Oberflächenbestimmung zeigt, dass die WN/ZNO-Partikel nicht porös sind. Das Porenvolumen beträgt nur 0,0024 (cm³/g), d.h. die äußere Oberfläche der Partikel entspricht nahezu der Gesamtoberfläche.

6.3 Dehydrierung an mesoporösen Systemen

Ziel bei den Dehydrierungsversuchen an den mesoporösen Katalysatoren war es, den Einfluss der großen Oberfläche und der verschiedenen Beladungen der Träger mit dehydrierungsaktivem Kupfer- bzw. Zinkoxid bzgl. Umsatz und Selektivität zu untersuchen. Als Referenz wurde der WN/ZnO Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen eingesetzt.

Zur Durchführung der Dehydrierungsversuche an diesen Partikelproben war es notwendig das Mikroreaktorsystem zu modifizieren. Dazu wurde ein zweiteiliger Reaktor konstruiert, dessen Reaktionsraum nach unten und oben durch eine Glasfritte der Porosität $<0>$ abgeschlossen war. Anderenfalls wäre es möglich gewesen, dass Partikel in den Verdampfer fallen bzw. dass es zu einer Austragung der Schüttung mit dem Trägergas kommt. Die Temperaturmessung erfolgte über eine in die Reaktorwand eingeschmolzene Glaskapillare mit einem Ni/Cr/Ni-Thermoelement (Abbildung 21).

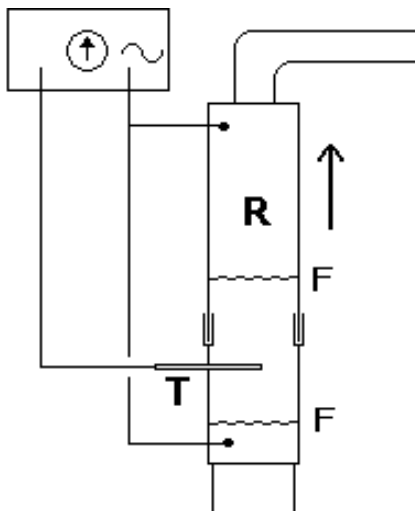


Abbildung 21.

Detailansicht des zweiteiligen Mikroreaktors zur Untersuchung der Pulverproben.

R: Rohrreaktor; **F:** Fritte; **T:** Thermoelement

Alle Experimente wurden bei einer Katalysatorbelastung von 0,577 kg/L·h und bei Temperaturen von 250 °C und z.T. 300 °C durchgeführt. Bei allen Versuchen kam es zu starken Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, wahrscheinlich durch zeitweise Verstopfungen der Glasfritten des Reaktors durch die kleinen Partikel. Es war deshalb nicht möglich die Verweilzeit genau zu bestimmen. Diese war jedoch, in grober Näherung, mit rund 1,5 bis 2 Sekunden deutlich größer als bei den bisherigen Dehydrierungsversuchen.

6.3.1 Katalytische Dehydrierung an CuO/meso-TiO₂

Bei der katalytischen Dehydrierung von Benzylalkohol an den CuO/meso-TiO₂-Kontakten bei 250 °C konnten Umsätze von 30 bis 50 % erzielt werden. Im Wesentlichen wurde jedoch nicht Benzylalkohol, sondern Toluol mit einer Selektivität von über 50 % gebildet. Die Selektivität bzgl. des eigentlichen Zielproduktes Benzaldehyd lag bei nur 20 bis 33 %. Als weiteres Nebenprodukt wurde mit bis zu 20 % Anteil am Umsatz Dibenzylether gebildet (Abbildung 22).

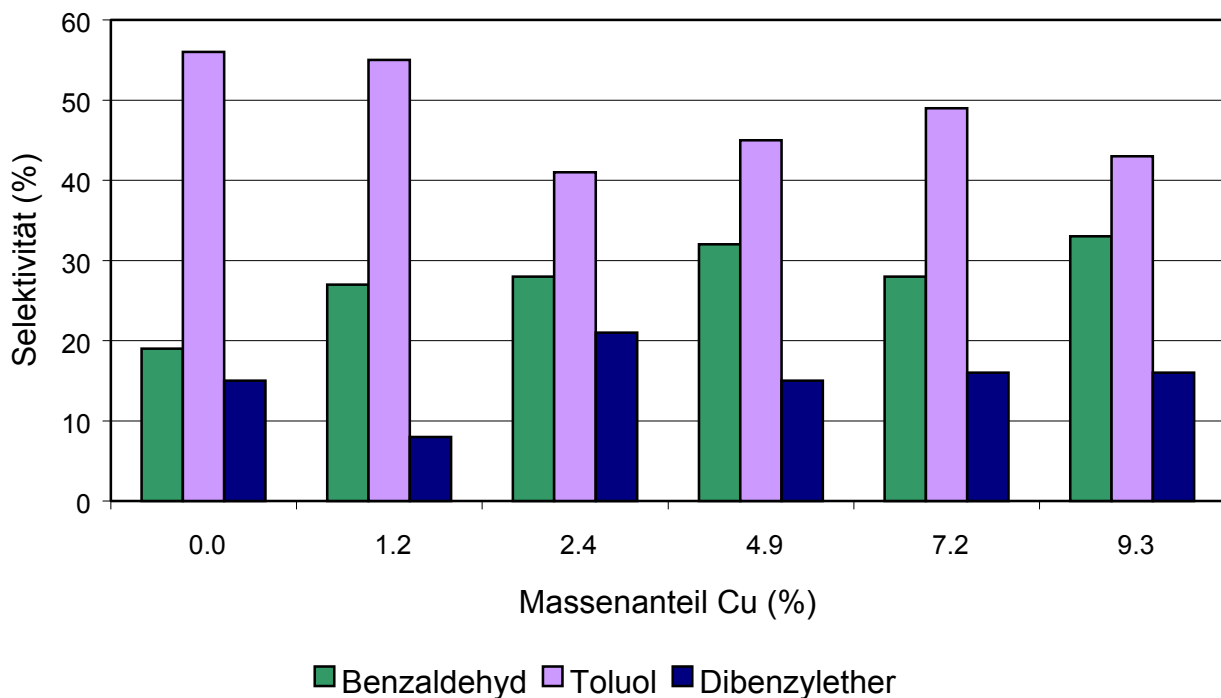


Abbildung 22. Selektivitätsverteilung der Dehydrierung von Benzylalkohol an CuO/meso-TiO₂ bei einem Cu-Anteil von 1,2 %, 2,4 %, 4,9 %, 7,2 % und 9,3 %.
Katalysatorbelastung 0,577 kg/L·h Temperatur 250 °C.
Starke Verkokung

Über alle Messungen gesehen nimmt der Anteil von Benzaldehyd am Produktspektrum und der Umsatz tendenziell zur CuO-Beladung der Katalysatoren zu. Zudem kam es bei den Titandioxid-Katalysatoren zu einer raschen und vollständigen Verkokung. Diese hatte einen dramatischen Umsatzeinbruch auf unter 10 % bei einer Versuchsdauer von über einer Stunde zur Folge.

6.3.2 Katalytische Dehydrierung an CuO/meso-Al₂O₃

Die Dehydrierungsexperimente an den mesoporösen Aluminiumoxid Kontakten mit verschiedenen Kupferbeladungen zeigen ein wesentlich differenzierteres Bild (Abbildung 23).

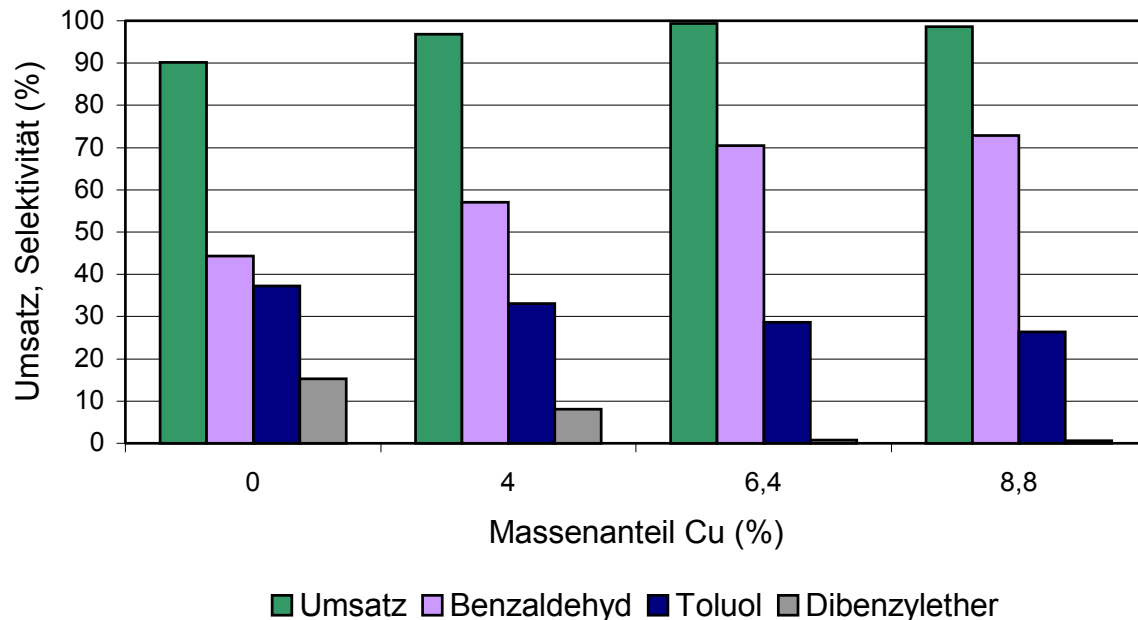


Abbildung 23. Umsatz und Selektivität der Dehydrierungen an CuO/meso-Al₂O₃ an reinem meso-Al₂O₃ und mit Cu-Beladungen von 4,0 %, 6,4 % sowie 8,8 %. Katalysatorbelastung 0,577 kg/L·h; Temperatur 250 °C; Geringe Verkokung.

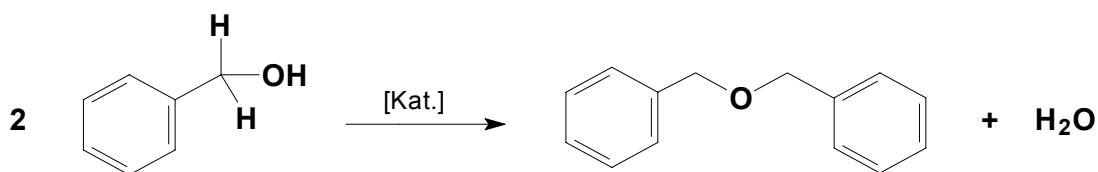
Bei den Versuchen mit dem reinen Trägermaterial wurde bei 250 °C ein Umsatz von 90 % erreicht, jedoch blieb die Selektivität bzgl. Benzaldehyd mit 44 % etwas zurück. Der Anteil von Toluol betrug unter diesen Bedingungen 37 %, der von Dibenzylether noch 15 %. Bereits bei einer geringen Kupfer Beladung von 4 % als Kupferoxid, ist eine Veränderung im Produktspektrum zu erkennen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen und einem leicht gesteigerten Umsatz von rund 97 % beträgt der Anteil von Benzaldehyd am Produktspektrum hier 57 %. Der Toluolanteil sinkt leicht auf 33 % ab und die Menge des gebildeten Dibenzylethers halbiert sich auf nur 8 %.

Mit steigender Kupferoxid Beladung des Aluminiumoxides erhöht sich auch die Selektivität. Sie erreicht bei fast quantitativen Umsatz von 99 % rund 70 % bzgl. Benzaldehyd. Infolge dessen sinkt der Anteil von Toluol am Umsatz auf 29 % ab. Dibenzylether kann nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Sein Anteil ist kleiner als 1 %. Dieser positive Trend setzt sich auch bei dem Katalysator mit der größten Kupferoxidbeladung fort. Dieser erzielt bei 250 °C einen Umsatz von rund 99 %. Die Selektivität, bezogen auf Benzaldehyd, erreicht 73 %. Der Anteil von Toluol bleibt mit 26 % praktisch konstant. Dibenzylether wird nur in Spuren gebildet.

Bemerkenswert war die vergleichsweise geringe Verkokung der CuO/*meso*-Al₂O₃ Kontakte während der gesamten Versuchsdauer.

6.3.3 Katalytische Dehydrierung an ZnO/*meso*-Al₂O₃

Ein dazu völlig andere katalytische Aktivität zeigt das System ZnO/*meso*-Al₂O₃. Unter identischen Reaktionsbedingungen erreicht zwar auch dieser Katalysator einen Umsatz von rund 82 %, jedoch unterscheidet sich das Produktspektrum überraschenderweise deutlich von dem des CuO/*meso*-Al₂O₃-Katalysators. Während beim letzteren mit steigendem Cu-Gehalt die Selektivität der Dehydrierung immer stärker auf der Seite des Benzaldehyds liegt, ist beim ZnO/*meso*-Al₂O₃ von Anfang an die Bildung von Dibenzylether favorisiert. Der Anteil des Kondensationsproduktes erreicht bis zu 72 % (Schema 47).



Schema 47. Kondensation von Benzylalkohol zu Dibenzylether.

Die auch in diesem Fall geringe Verkokung der Katalysatoroberfläche weist auf einen positiven Einfluss des Trägermaterials *meso*-Al₂O₃ hin.

6.3.4 Dehydrierungsaktivität der mesoporösen Katalysatoren

Die Dehydrierungsversuche an mesoporösen Katalysatoren zeigen ein geteiltes Bild. Einerseits zeigten die mesoporösen CuO/Al₂O₃-Systeme sehr gute Umsätze und hohe Selektivitäten bzgl. Benzaldehyd. Es konnte dabei ein direkter Zusammenhang zwischen der Kupfer-Beladung und der Aktivität nachgewiesen werden. Ein höherer Kupferoxid-Anteil begünstigt die Dehydrierung des Benzylalkohols. Mit dem ZnO/meso-Al₂O₃ konnte auch ein hoher Umsatz erzielt werden, allerdings wird hier bevorzugt Dibenzylether gebildet. Dieser Katalysator unterstützt also sowohl die Dehydratisierung wie auch die Dehydrierung des Benzylalkohols.

Andererseits wurde mit den mesoporösen TiO₂-Systeme nur geringe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Die ungünstige Aktivität und die schnelle Desaktivierung der meso-TiO₂ Katalysatoren ist offensichtlich durch das Trägermaterial bedingt. Der Einfluss der geträgerten Materialien ist nur gering. Die starke Verkokung begrenzt bei diesen Katalysatoren außerordentlich stark die Standzeit. Im Gegensatz dazu zeigten die meso-Al₂O₃-Systeme nur geringe Neigung zur Verkokung. Infolge dessen besaßen diese eine bemerkenswerte Aktivitätsstabilität.

In den hier durchgeführten Versuchen zur katalytischen Dehydrierung von Benzylalkohol waren die mesoporösen Al₂O₃-Katalysatoren den mesoporösen TiO₂-Katalysatoren sowohl in Umsatz und Selektivität als auch in der Lebensdauer deutlich überlegen. Wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat jedoch nicht die innere Struktur oder Porosität sondern das Trägermaterial an sich.

6.4 Dehydrierung an nicht mesoporösen Systemen

6.4.1 Katalytische Dehydrierung an ZnO/TiO₂(Anatas)

Als Ergänzung zu den mesoporösen-TiO₂ Kontakten und um die Ergebnisse der mesoporösen-Al₂O₃-Katalysatorsystemen zu überprüfen, wurden jeweils ein Kupferoxid- und Zinkoxidkatalysator mit nicht mesoporösem Titandioxid in Anatas Modifikation (*ana*-TiO₂), wie oben beschrieben, präpariert. Diese Katalysatoren waren mit einer BET-Oberfläche von rund 185 m²/g und einem Kupfergehalt von 6,3 % bzw. einem Zinkgehalt von 8,1 % mit den mesoporösen Systeme vergleichbar.

Wesentlicher Unterschied in der Struktur des Trägermaterials war der deutlich größere mittlere Porendurchmesser von 4,3 nm im Vergleich zu ca. 3,5 nm der *meso*-TiO₂-Katalysatoren. Mit dem CuO/*ana*-TiO₂ Katalysator konnte bei den Dehydrierungsexperimenten überraschenderweise bereits bei 250 °C ein Umsatz von 78 % erzielt werden. Die Anteile von Toluol und Benzaldehyd am Produktspektrum lagen bei 40 und 46 %. In einer neuen Versuchsreihe mit frischer Katalysatorschüttung konnte bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C schließlich ein nahezu quantitativer Umsatz des Benzylalkohols erreicht werden. Dabei ergab sich jedoch eine erhebliche Zunahme des Toluolanteils im Produktspektrum. Der Anteil von Toluol stieg von 46 auf 76 % an, während der Anteil von Benzaldehyd von 40 auf 24 % abnahm.

Auch der ZnO/*ana*-TiO₂ Katalysator erreichte bereits bei einer Temperatur von 250 °C einen Umsatz von 77 %. Die Selektivitäten von Benzaldehyd bzw. Toluol lagen bei 43 und 31 %. Als weiteres Nebenprodukt wurde Dibenzylether mit rund 21 % Selektivität gebildet. In einer neuen Versuchsreihe mit dem ZnO/*ana*-TiO₂ System bei einer Temperatur von 300 °C erzielte dieser Katalysator 90 % Umsatz. Allerdings konnte auch hier eine Zunahme des Toluolanteils auf 57 % und infolge dessen eine Abnahme der Anteile von Benzaldehyd auf 32 %, von Dibenzylether auf rund 9 % festgestellt werden.

Bei beiden Katalysatoren kam es zu einer starken Verkokung während der Versuchsdurchführung.

6.4.2 Katalytische Dehydrierung an β -W₂N/WO₃/ZnO

In einer dazu analogen Versuchsdurchführung wurde die Dehydrierungsaktivität auch an dem β -W₂N/WO₃/ZnO-Katalysator untersucht. Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C konnte an diesem Katalysator nahezu quantitativer Umsatz des Benzylalkohols erzielt werden. Die Selektivität von Benzaldehyd erreichte jedoch nur 35 %, während der Anteil des Hauptproduktes Toluol einen Anteil von 55 % am Produktspektrum einnahm. Weitere Nebenprodukte waren Bibenzyl mit rund 1,2 %, Dibenzylether mit 4,3 % und möglicherweise aufgrund der langen Verweilzeit *trans*-Stilben mit 3 %. Somit besitzt dieser praktisch nicht poröse Katalysator eine ähnliche Aktivität wie die porösen TiO₂ Kontakte. Die geringe Selektivität ist u.U. auf die unvollständige Reduktion des Wolframtrioxids zurückzuführen. Aufgrund starker Verkokung kam es auch hier zu einem raschen Aktivitätsverlust.

6.4.3 Dehydrierungsaktivität an nicht mesoporösen Katalysatoren

Ein Vergleich der Dehydrierungsaktivitäten der drei nicht mesoporösen Partikel-Katalysatoren macht deutlich, dass bei einer Verweilzeit von ca. 1.5 Sekunden die spezifische Oberfläche der Systeme und ihre innere Struktur nur sehr geringen Einfluss auf den Umsatz hat. Obwohl der WN/ZnO -Katalysator die bei weitem kleinste Oberfläche von nur ca. $5 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt, erreicht er einen ebenso hohen Umsatz wie die übrigen Systeme mit sehr viel größerer Oberfläche. Die Selektivität ist bei allen drei Katalysatoren nur gering. Bei diesen Systemen scheint die Dehydratisierung des Benzylalkohols die bevorzugte Reaktion zu sein, da als Hauptprodukt Toluol gebildet wird. Das Produktspektrum und die Selektivität hängen bei diesen Katalysatoren stärker von dem Trägersystem TiO_2 als von den darauf geträgerten Oxiden ab. Die Aktivität des $\beta\text{-W}_2\text{N/WO}_3/\text{ZnO}$ Katalysators wird dabei stark von dem sauren Wolframtrioxid beeinflusst. (Abbildung 24).

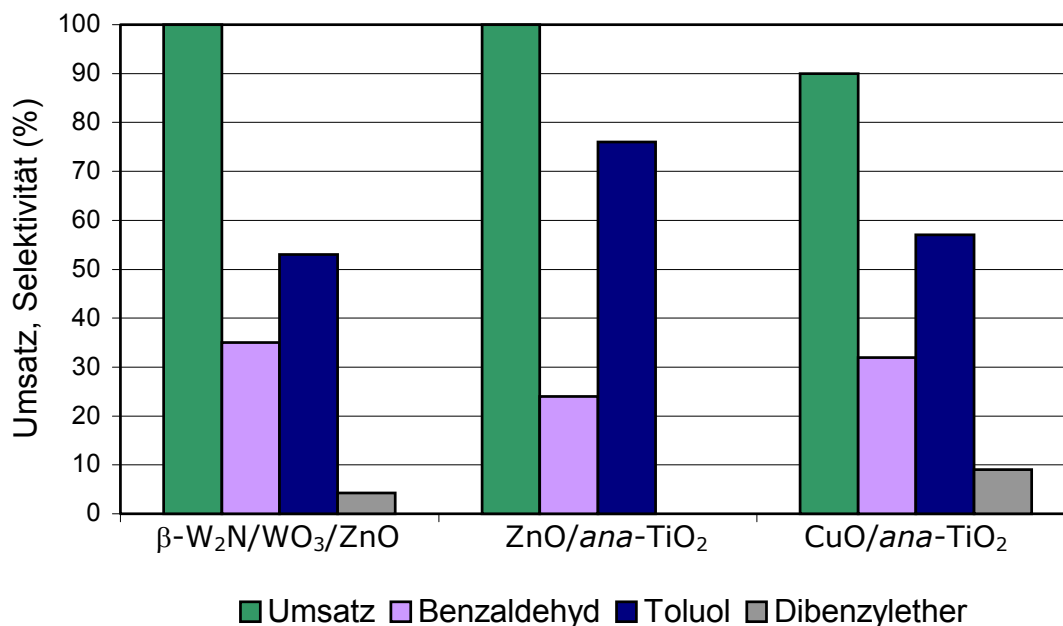


Abbildung 24. Umsatz und Selektivität von $\beta\text{-W}_2\text{N/WO}_3/\text{ZnO}$, $\text{ZnO}/\text{ana-TiO}_2$ und $\text{CuO}/\text{ana-TiO}_2$ bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Katalysatorbelastung $0,577 \text{ kg/L}\cdot\text{h}$; Temperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$;

Starke Verkockung.

Der Einfluss des Trägersystems zeigt sich auch in der nur ungenügenden Standzeit der TiO_2 -Katalysatoren. Unabhängig von der Art und Menge des darauf geträgerten Oxides zeigt sich bei diesen Systemen eine ausgeprägte Verkockung der Oberfläche.

Dies führt zwangsläufig zu einer raschen Desaktivierung der Katalysatoren. Die starke Neigung zur Verkokung konnte auch bei den *meso*-TiO₂-Systemen festgestellt werden. Der Vergleich mit diesen Systemen macht deutlich, dass nicht die besondere Struktur der mesoporösen Materialien die bestimmende Größe ist.

6.5 Untersuchungen zur Standzeit an mesoporösen Al₂O₃

Aufgrund der guten Ergebnisse bei den Dehydrierungsversuchen mit den CuO/*meso*-Al₂O₃ Katalysatoren, insbesondere aufgrund der geringen Verkokung, wurden mit diesem System Untersuchungen zur Standzeit durchgeführt. Dazu wurde Kupferoxid auf mesoporöses Al₂O₃ wie oben beschrieben geträgert und zu Partikeln von 0,2 bis 0,3 mm gepresst. Der Kupferanteil der Partikel betrug 6,4 %. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 250 °C und einer Katalysatorbelastung von 0,577 kg/L·h über zehn Stunden durchgeführt. Um den zeitlichen Verlauf der Dehydrierungsaktivität ermitteln zu können, wurden während der Reaktion alle 60 Minuten repräsentative Proben entnommen und mittels GC-FID analysiert (Abbildung 25).

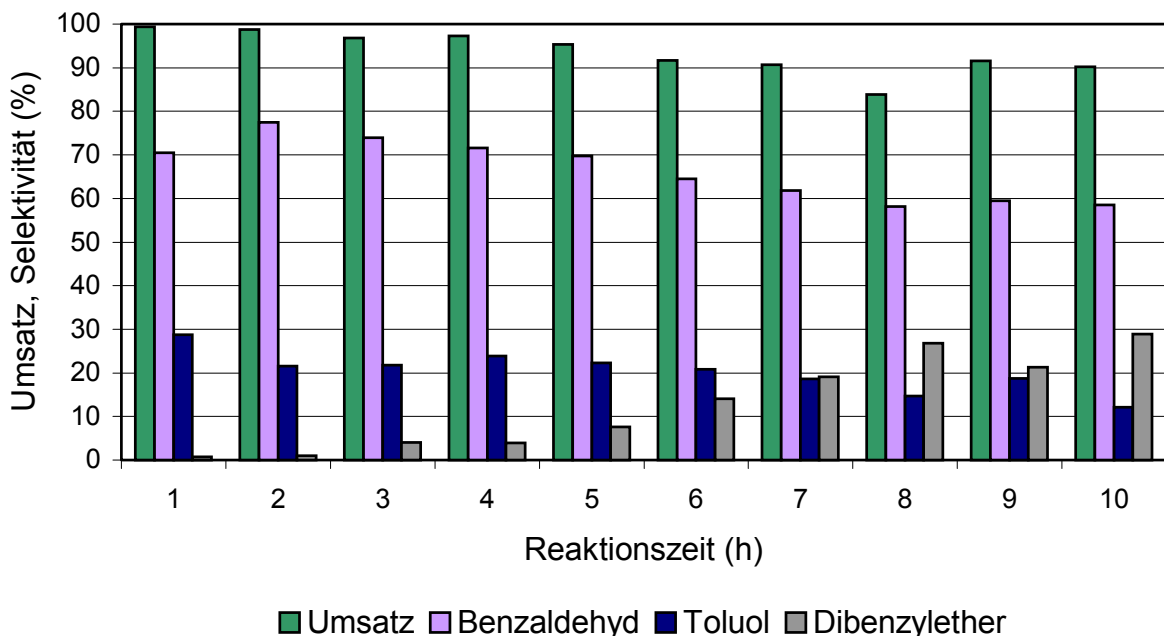


Abbildung 25. Standzeittest an CuO/*meso*-Al₂O₃; Kupferbeladung 6,4 %; Katalysatorbelastung 0,577 g/L·h; Temperatur 250 °C;

Anhand des zeitlichen Aktivitätsverlaufes ist zu erkennen, dass das hohe Umsatzniveau der Einzelmessungen bestätigt werden kann. Zu Beginn der Versuchsreihe erreicht der CuO/*meso*-Al₂O₃ Katalysator praktisch quantitativen Umsatz des Benzylalkohols. Erst nach rund fünf Stunden Reaktionsdauer ist ein signifikanter Rückgang auf rund 95 % zu sehen. Im weiteren Verlauf nimmt der Umsatz leicht auf letztlich 90 % nach zehn Stunden ab.

Das Produktspektrum wird von Benzaldehyd, Toluol und Dibenzylether gebildet. Die Selektivität des Katalysators bzgl. Benzaldehyd beträgt nach einer Stunde ca. 70 % und entspricht somit den Erwartungen. Im Laufe der Versuchsdauer nimmt die Selektivität jedoch deutlich auf knapp unter 50 % ab. Der Grund hierfür ist die erhebliche Zunahme an Dibenzylether. Während zu Beginn praktisch kein Dibenzylether gebildet wird, steigt sein Anteil im Produktspektrum stetig auf beinahe 30 % an. Im Gegensatz dazu verbleibt der Anteil von Toluol über die gesamte Reaktionsdauer von zehn Stunden, ohne erkennbare Tendenz, zwischen 20 bis 30 %. Der leichte Umsatzrückgang kann durch die Verkokung der spezifischen Oberfläche erklärt werden. Durch die Kohlenstoffablagerungen verringerte sich die Oberfläche der Partikel von ca. 350 m²/g auf nur 30 m²/g. Diese Ablagerungen könne jedoch nicht nur auf den Umsatz, sondern durch Blockierung aktiver Zentren des Katalysators, auch auf die Selektivität Einfluss nehmen. Das sich während der Reaktion verändernde Produktspektrum könnte darüber hinaus auf die partielle Reduktion des Kupferoxids durch den, bei der Dehydrierung entstehenden Wasserstoff sein. In P-XRD Messungen am gebrauchten Katalysator konnte metallische Kupfer nachgewiesen werden.

Nach der gesamten experimentellen Dauer waren auf der Oberfläche des CuO/*meso*-Al₂O₃ Katalysators erhebliche Kohlenstoffablagerungen zu erkennen. In Untersuchungen zur BET-Oberfläche vor und nach dem Standzeittest zeigte sich, dass es auch innerhalb der Porenstruktur zu Verkokungen gekommen ist, da das Porenvolumen deutlich abgenommen hat (Tabelle 24).

Ein wichtiges Kriterium für die Praxistauglichkeit eines Katalysators ist neben der unmittelbaren Standzeit auch die Möglichkeit, den deaktivierten Katalysator auf einfache Weise wieder regenerieren zu können. Im Falle der verkokten CuO/*meso*-Al₂O₃ Kontakte wurde deshalb versucht, durch Abbrennen der Kohlenstoffablagerungen die volle katalytische Aktivität des Katalysators wieder darstellen zu können.

Zu diesem Zweck wurden die Partikel bei 400 °C im für zwei Stunden mit Luftsauerstoff behandelt. Die anschließenden BET-Oberflächen Untersuchungen zeigten, dass die ursprüngliche Oberfläche wiederhergestellt werden konnte (Tabelle 24).

Tabelle 24. BET-Oberflächenbestimmung der CuO/meso-Al₂O₃ Katalysatoren.

	neu	Kat. ¹	Reg. ²
S _{BET} (m ² /g)	353	30	311

¹nach Katalyse ² nach Regenerierung

Auch das Porenvolumen und die Verteilung der Porendurchmesser des regenerierten Katalysators stimmen mit den vor dem Standzeittest ermittelten Werten gut überein (Abbildungen 26, 27).

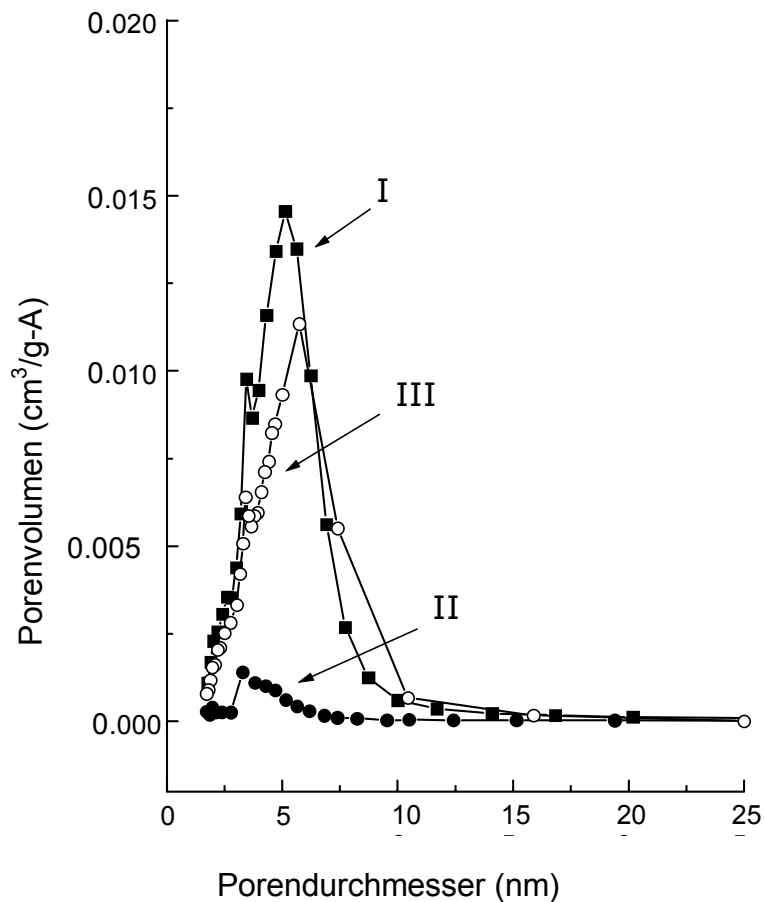


Abbildung 26. Verteilung des Porendurchmessers nach BET der CuO/meso-Al₂O₃ Kontakte vor (I) und nach (II) dem Standzeittest, sowie nach Regeneration der Kontakte (III).



Abbildung 27. N₂-Adsorption-Desorptions-Isotherme der CuO/*meso*-Al₂O₃ Kontakte vor (I) und nach (II) dem Standzeittest, sowie nach Regeneration der Kontakte (III).

In einem abschließenden Dehydrierungsversuch, analog zu den oben beschriebenen, erreichte der regenerierte CuO/*meso*-Al₂O₃ Katalysator bei 250 °C einen Umsatz von 98 %. Der Anteil von Benzaldehyd am Umsatz lag bei rund 80 %. Toluol bzw. Dibenzylether wurden zu 16 bzw. 4 % gebildet. Somit konnte die volle Regenerationsfähigkeit des Katalysators durch Abbrennen der Kohlenstoffablagerungen eindeutig nachgewiesen werden.

7 Bulk-Katalysatoren

Aufgrund der richtungsweisenden Ergebnisse bei den Dehydrierungsversuchen mit den mesoporösen Katalysatoren und dem β -W₂N/WO₃/ZnO Kontakt sollten weitere Dehydrierungsexperimente an Vollkontakt- oder Bulk-Katalysatoren durchgeführt werden. Diese Katalysatoren versprachen die bekannten Nachteile der geträgerten Systeme wie zum Beispiel zu geringe Umsätze und den steten Verlust der aktiven Komponente durch Abrieb zu vermeiden. Weiterhin konnte bei der Darstellung dieser Katalysatoren auf die industrieübliche Herstellung durch Präzipitation zurückgegriffen werden. Somit sollte es möglich sein, auch größere Katalysatormengen rationell darstellen zu können.

Die Grundmatrix der Katalysatoren sollte Zinkoxid darstellen, da es bereits bei den geträgerten Systemen, in Kombination mit β -W₂N, seine hervorragenden Dehydrierungsfähigkeiten bewiesen hatte. Als Übergangsmetallnitrid bzw. -carbid sollte einerseits das bekannte β -Diwolframnitrid, andererseits handelsübliches Wolframcarbid (Fa. Aldrich) verwendet werden.

7.1 Darstellung und Charakterisierung

7.1.1 Katalysatorpräparation durch Fällung

Zur Herstellung von Katalysatoren existiert eine Vielzahl von Verfahren. Die Wahl der richtigen Herstellungsmethode hängt entscheidend von den gewünschten Eigenschaften des späteren Katalysators ab. Dabei ist nicht nur die chemische Zusammensetzung des Katalysators zu beachten, sondern auch physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel Druckfestigkeit, Porosität und Korngröße. Darüber hinaus sind auch die Einsatzbedingungen des Katalysators zu berücksichtigen. Allerdings gibt es bislang nur wenige wissenschaftliche Ansätze zur Beschreibung der Einflussfaktoren. Weiterhin müssen Katalysatoren experimentell optimiert werden. In der Literatur wird daher die Herstellung von Katalysatoren mehr als Kunst, denn als Wissenschaft betrachtet [144,145,146]. Es lassen sich jedoch einige grundlegende Erkenntnisse zur Katalysatorpräparation durch Fällung zusammenzufassen.

Die Mehrzahl der industriell eingesetzten Katalysatoren sind sog. Fällungskatalysatoren [146,147] (Tabelle 25).

Tabelle 25. Beispiele für Fällungskatalysatoren.

Chemische Zusammensetzung	Verwendung
Fe_2O_3	Fischer-Tropsch-Reaktionen
TiO_2	DeNOx-Verfahren
Cu/ZnO	Methanolsynthese
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Säurekatalysierte Reaktionen z.B. Isomerisierungen
$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	Selektive Oxidationen z.B. Butan zu Maleinsäureanhydrid

Prinzipiell kann man zwischen Fällungs- und Co-Fällungsverfahren unterscheiden. Den ersten Begriff verwendet man bei der Fällung einer einzelnen chemischen Verbindung. Das Produkt der Co-Fällung besteht dagegen aus mehreren Verbindungen, die aus der selben Lösung gefällt werden.

Die große Verbreitung dieses Herstellungsverfahrens ist darin begründet, dass durch Fällung chemisch reine Produkte dargestellt werden können. Die Co-Fällung ist gut geeignet, Katalysatorvorläufer von hoher Homogenität herzustellen und einen hohen Dispersionsgrad der aktiven Komponente im fertigen Katalysator sicherzustellen [146]. Das Fällungsprodukt kann dabei je nach Herstellungsbedingungen amorph sein, eine kristalline Struktur aufweisen oder teilweise amorph und teilweise kristallin sein. Das Prinzip von Fällung und Co-Fällung besteht darin, eine Übersättigung der zu fällenden Komponenten in einer Lösung herbeizuführen. Dadurch bildet sich in der flüssigen Phase das Fällungsprodukt, das dann mit geeigneten Verfahren von der Mutterlösung isoliert wird. Häufig werden zwei oder mehrere Lösungen verwendet, zumindest eine Metallsalzlösung und eine Lösung des Fällungsreagenzes. Die Lösung des Metallsalzes bzw. der Metallsalze für die Fällung oder Co-Fällung sollte möglichst hochkonzentriert sein.

Für die Herstellung der Metallsalzlösungen werden häufig die Nitrate der Übergangsmetalle verwendet, da sie überwiegend sehr gut löslich sind. Als

Fällungsreagenz wird üblicherweise Natriumcarbonat eingesetzt, da die Carbonate der Übergangsmetalle im Gegensatz zu den Nitraten in der Regel sehr schlecht löslich sind. Je nach pH-Wert bei dem die Fällung durchgeführt wird, besteht das Fällungsprodukt aus den Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Mischformen aus beiden. Als Lösungsmittel wird zumeist destilliertes Wasser verwendet, da dieses chemisch rein und kostengünstig ist. Die Verfahren zur Erzeugung der Übersättigung sind unterschiedlich und entsprechend der gewünschten Eigenschaften der jeweiligen Fällungsprodukte ausgerichtet [146].

Das apparativ einfachste Verfahren ist die chargenweise Fällung bei variablem pH-Wert. Dabei wird in einem Gefäß ohne Ablauf eine der beiden Lösungen vorgelegt und die andere zudosiert. In der Vorlage befindet sich zumeist die Metallsalzlösung, und das Fällungsreagenz wird zugegeben. Ein Rührer sorgt für eine gute Durchmischung der Komponenten. Da die Metallsalzlösung oftmals sauer und die Lösung des Fällungsreagenzes alkalisch ist, steigt der pH-Wert im Laufe der Fällung an. Das Produkt ist somit nicht identisch, wenn man seine Zusammensetzung zu Beginn der Fällung und gegen Ende der Zugabe vergleicht.

Das zweite Verfahren ist die chargenweise Fällung bei konstantem pH-Wert. Beide Lösungen werden gleichzeitig zudosiert, und die Fällung erfolgt in vorgelegtem, reinen Lösungsmittel. Der pH-Wert im Fällungsgefäß wird dabei durch das Verhältnis der Volumenströme beider Lösungen geregelt. Das Produkt ist bei diesem Fällungsverfahren homogener in seiner Zusammensetzung. Problematisch ist jedoch, dass sich die nicht gefällten Gegenionen in der Lösung anreichern und so insbesondere gegen Ende der Fällung in dem Fällungsprodukt eingeschlossen werden können. Noch gravierender ist aber die unterschiedliche Zeit, die den zuerst ausgefallenen Kristalliten gegenüber den später ausgefallten für eventuelle Alterungsprozesse, wie zum Beispiel Rekristallisierung, Temperung, Modifikationsänderung oder Polymerisation, verbleibt. Alle diese Vorgänge verringern die Homogenität der Fällungsprodukte bzw. der Katalysatorvorläufer.

Das hinsichtlich der Homogenität des Produktes beste Verfahren ist die kontinuierliche Fällung. Die Vorgehensweise erfolgt analog zur chargenweisen Fällung bei konstantem pH-Wert, allerdings wird das Fällungsprodukt kontinuierlich aus dem Fällungsansatz entfernt.

Dadurch wird eine nahezu einheitliche Verweilzeit für die Kristallite erreicht, so dass alle annähernd identischen Veränderungen unterliegen [146].

Außerdem ist bei diesem Verfahren stets das Keimwachstums dominierend, während die Verfahren mit chargenweiser Fällung zu Beginn die Keimbildung begünstigen und dagegen das Keimwachstum erst verhältnismäßig spät der dominierende Prozess wird. Der große Nachteil der kontinuierlichen Fällung ist die aufwendige Prozesskontrolle, denn es müssen gleichzeitig Temperatur, Konzentrationen der Zuläufe, der pH-Wert und die Verweilzeit der Kristallite genau geregelt werden.

Die Einflussfaktoren auf die Qualität des fertigen Katalysators lassen sich oft nur qualitativ beschreiben. Durch Variation der Rührintensität während der Fällung kann Einfluss auf die Kristallitgröße genommen werden. Durch experimentelle Überprüfung wurde ermittelt, dass eine erhöhte Rührintensität zu kleineren Kristallen und gleichzeitig engerer Korngrößenverteilung führt [148]. Auch für die Temperaturabhängigkeit verschiedener Katalysatoreigenschaften können keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden. So ist anzunehmen, dass die Fällung der Katalysatorvorstufen stark temperaturabhängig sein müsste, da die Keimbildungsrate exponentiell von der Temperatur beeinflusst wird. Allerdings wurden bei verschiedenen Katalysatorvorläufern auch verschiedene Abhängigkeiten beobachtet [146]. Insbesondere der Einfluss des pH-Wertes lässt sich kaum vorhersagen. Je nach voreingestelltem pH-Wert können bei der Fällung unterschiedlich zusammengesetzte Katalysatorvorläufer ausgebildet werden. In einigen Fällen kann keine zuverlässige Aussage getroffen werden, welche chemische Zusammensetzung die Katalysatorvorstufen besitzen.

Nach der Fällung oder Co-Fällung erhält man zunächst ein Zwischenprodukt. Durch weitere Aufbereitungsschritte wie Filtration, Waschen, Trocknen, Calcinieren, Formieren und Aktivieren entsteht aus dem Fällungsprodukt dann das gewünschte Endprodukt.

Durch Filtration und Waschen des Fällungsproduktes sollen eventuell eingeschlossene Verunreinigungen wie zum Beispiel Gegenionen aus der Metallsalz Lösung, entfernt werden. Diese werden aufgrund der Verdünnung desorbiert und beim Filtrieren mit dem Filtrat abgezogen oder beim Waschen ausgespült. Das Waschen erfolgt im allgemeinen mit destilliertem Wasser.

Bei der Trocknung wird das Wasser aus dem Filterkuchen verdampft, so dass zum Beispiel die trockenen Metallcarbonate zurückbleiben. Daran anschließend erfolgt häufig die Calciniertung der Katalysatorvorstufen, da als Katalysatoren oder handelsübliche Katalysatorvorläufer zumeist die Metalloxide verwendet werden. Die Calciniertungstemperatur sollte oberhalb der Einsatztemperatur und der Temperatur eines eventuellen Regenerationsschrittes des Katalysators liegen. Allerdings sollte sie auch nicht wesentlich darüber hinausgehen, denn die thermische Behandlung ist auch mit Sintereffekten verbunden, wobei die spezifische Katalysatoroberfläche abnimmt. Die Calciniertung wird durchgeführt, um thermisch instabile und katalytisch nicht aktive Verbindungen durch Zersetzung in andere Verbindungen, zumeist in Metalloxide, zu überführen. So zersetzen sich zum Beispiel die Metallcarbonate unter Freisetzung von CO_2 zu den korrespondierenden Metalloxiden.

Die Formgebung des Katalysators kann vor oder nach der Calciniertung erfolgen. Dabei können unterschiedliche Methoden angewandt werden, die zu einer Agglomeration der einzelnen Körner führen. Diese meist mechanischen Verfahren, wie zum Beispiel Extrudieren oder Pressen, sind in der Literatur ausführlich beschrieben [149,150]. Zumeist werden Pellets, Tabletten oder Granulate geformt.

Die Oxide der aktiven Komponenten des Katalysators müssen in einigen Fällen in einem abschließenden Schritt aktiviert werden. Dies geschieht oftmals erst im Reaktor selbst zum Beispiel durch Reduktion mit Prozessgas, da sich die Oxide besser lagern und transportieren lassen. Andere aktive Komponenten wie zum Beispiel metallisches Kupfer reagieren bei Kontakt mit Luft zu ihren inaktiven Oxiden und müssen reaktiviert werden [147].

7.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $\beta\text{-W}_2\text{N}$

Mit den Erfahrungen bei der Darstellung der geträgerten Katalysatoren und des $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{WO}_3/\text{ZnO}$ Katalysators wurden bei den neuen Bulk-Katalysatoren eine getrennte Herstellung der Carbide bzw. Nitrid-Komponenten von der Katalysatormatrix durchgeführt.

Während Wolframcarbid eine handelsübliche Verbindung ist, musste das Wolframnitrid durch geeignete Reduktion mit Ammoniak dargestellt werden. Dazu wurde Wolframtrioxid in einer temperaturprogrammierten Reduktion anlag zu der Synthese der $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ Systeme mit NH_3 im Temperaturbereich von 740 bis 840 °C reduziert.

Dabei wurde eine Heizrate von 0,42 °C/min eingestellt, so dass das Prinzip der geringsten Temperaturgradienten im kritischen Temperaturbereich erfüllt war. Die Bestimmung der genauen Wolframphase mittels XRD zeigte, dass wieder das thermodynamisch stabile β -W₂N entstanden ist. Weiterhin sind starke Signale von metallischem Wolfram zu erkennen. Aufgrund der großen und scharfen Signale ist zu erkennen, dass das Material aus gut geordneten, großen Kristalliten besteht. Dies kann auf die hohen Temperaturen bei der Reduktion zurückgeführt werden. Allerdings hat dies auch eine eher geringe Oberfläche zur Folge. Weiterhin kann daraus abgeschätzt werden, dass das Wolfram : Wolframnitrid Verhältnis in dem Material ungefähr 1:0,7 beträgt (Abbildung 28).

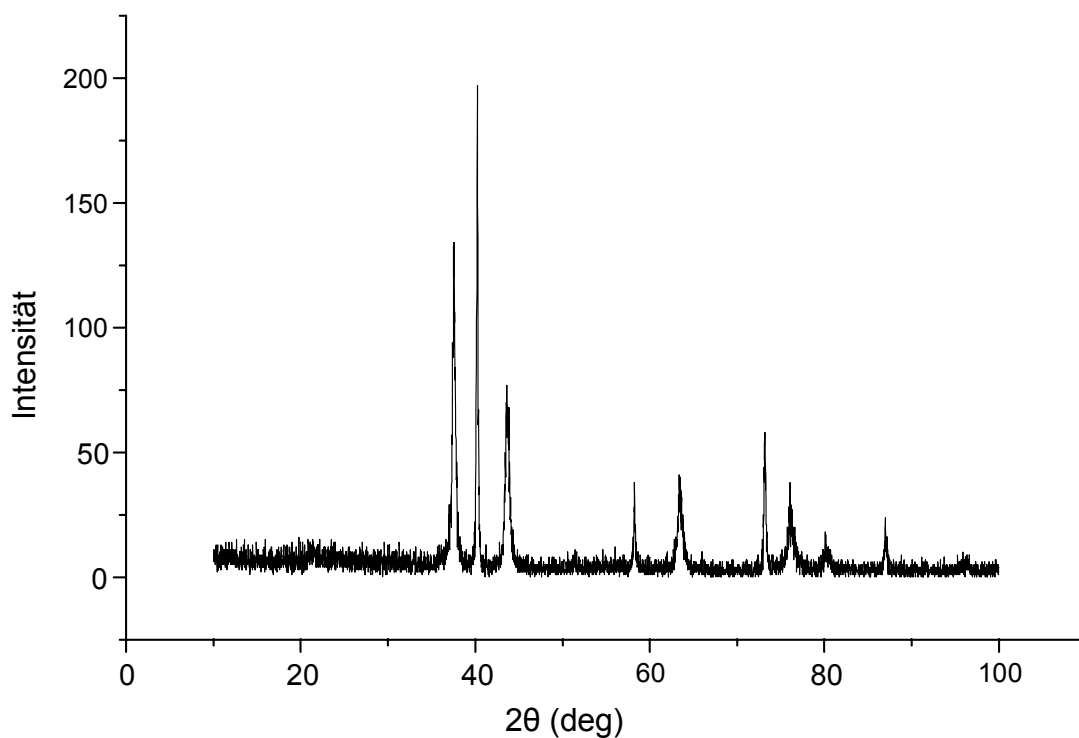


Abbildung 28. P-XRD Spektrum des synthetisierten Wolframnitrids.

Die Signale von β -Diwolframnitrid, insbesondere bei $2\theta = 37,58^\circ$ bzw. $43,62^\circ$ sind eindeutig zu erkennen. Darüber hinaus sind Peaks metallischen Wolframs im Spektrum zu erkennen wie zum Beispiel bei $2\theta = 40,26^\circ$ oder $2\theta = 73,20^\circ$ (Tabelle 26).

Tabelle 26. P-XRD Daten von β -W₂N.

2 θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
37,58	68	2,39	0,31	β -W ₂ N
40,26	100	2,24	0,16	W
43,62	39	2,07	0,62	β -W ₂ N
58,26	19	1,58	0,25	W
63,38	21	1,47	0,76	β -W ₂ N
73,2	29	1,29	0,38	W
76,12	19	1,25	0,88	β -W ₂ N
80,1	9	1,2	0,36	β -W ₂ N
87	12	1,12	0,41	W

Das Wolframnitrid wurde darüber hinaus mittels Elementaranalyse und BET-Oberflächen Bestimmung untersucht (Tabelle 27).

Tabelle 27. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N.

Massenanteil (%)				S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
0,00	0,56	5,24	93,1	5,259	0,0059	7,38

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die BET-Oberflächen-Bestimmung zeigt, dass das erhaltene Wolframnitrid nur wenig poröse ist. Seine spezifische Oberfläche von rund 5,3 m²/g und das geringe Porenvolumen von 0,0059 cm³/g weisen darauf hin, dass lediglich die äußere Oberfläche relevant ist. Die N₂-Adsorption-Desorptions-Isotherme zeigt nur eine schwach ausgeprägte Hysteresisschleife. Der flache Volumenanstieg bei kleinen Drücken deutet auf nur geringe Porosität hin (Abbildung 29).

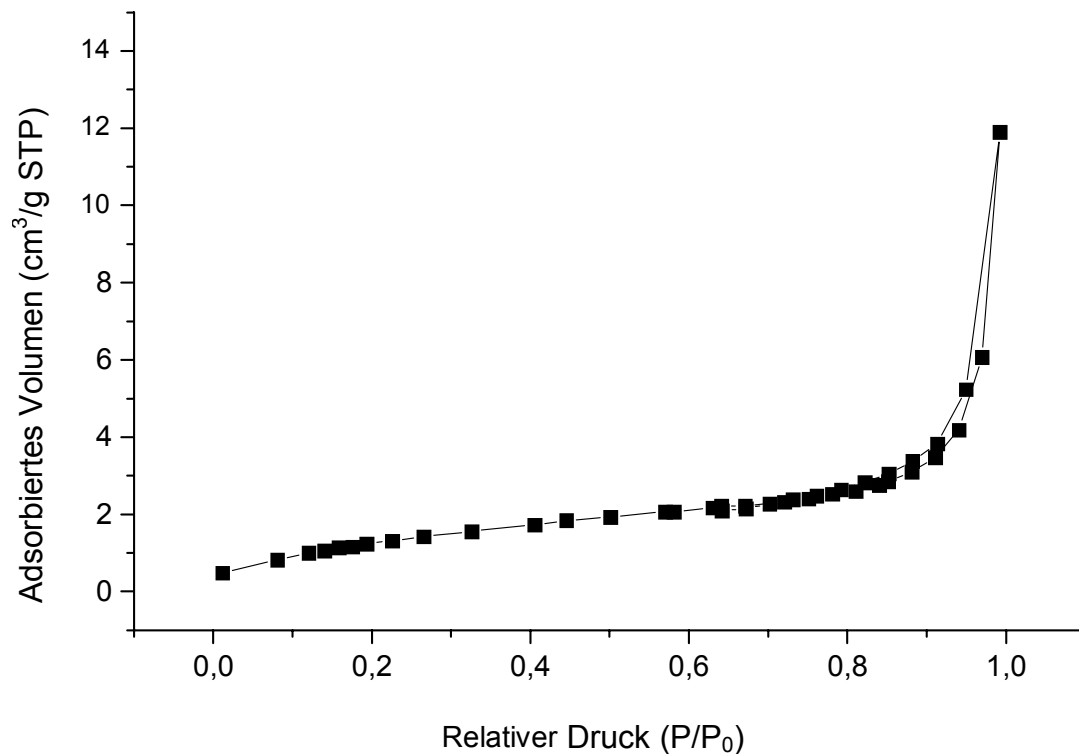


Abbildung 29. N₂-Adsorption-Desorptions-Isotherme von β-W₂N.

Der Vergleich mit Literaturangaben macht deutlich, dass hier noch eine Optimierung des Darstellungsverfahrens möglich ist [25]. Vorrangiges Ziel dieser Synthese war jedoch nicht die Synthese von Wolframnitrid mit möglichst hoher Oberfläche. In der Elementaranalyse fällt der im Verhältnis zum Wolframgehalt zu hohe Stickstoffanteil auf. Obwohl rund die Hälfte des insgesamt enthaltenen Wolframs wohl als Metall vorliegt, entspricht der enthaltene Stickstoff einem Verhältnis von ca. 1:1. Der zusätzlich enthaltene große Wasserstoffanteil deutet jedoch darauf hin, dass es sich hier um oberflächlich adsorbierte NH₂-Spezies aus der Reduktion mit NH₃ handeln könnte [151,152] (Schema 48).



Schema 48. Adsorption von Ammoniak auf W₂N.

Die Morphologie des durch NH_3 -Reduktion erhaltenen Wolframnitrids ist in *Abbildung 30* zu sehen.

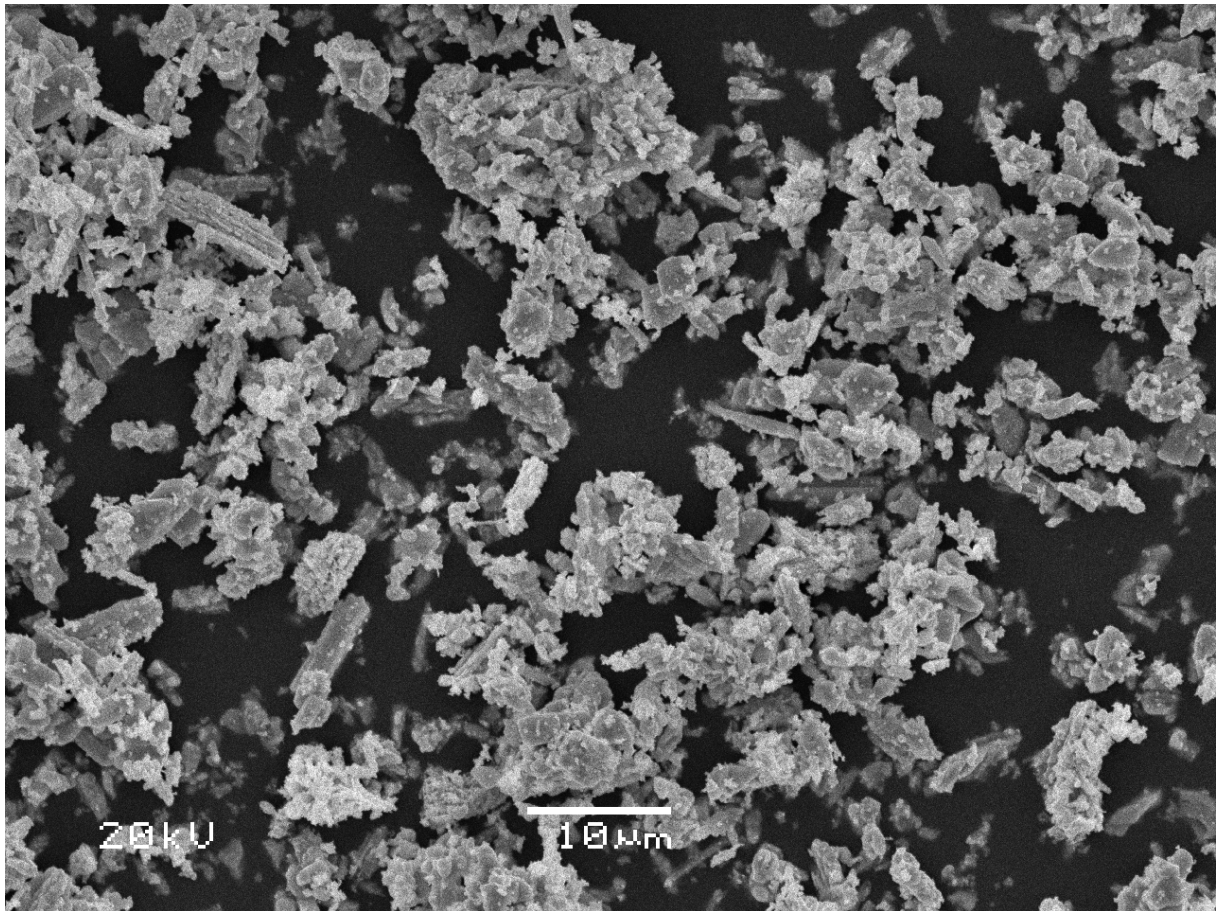


Abbildung 30. REM-Aufnahme des erhaltenen $\beta\text{-W}_2\text{N}$ -Pulvers bei 1500facher Vergrößerung (schwarzer Hintergrund des Probenträgers).

7.1.3 Charakterisierung des Wolframcarbids

Das bei den Bulk-Katalysatoren verwendete Wolframcarbidge wurde von der Fa. *Aldrich* bezogen. Die Charakterisierung mittels P-XRD, BET-Oberflächenbestimmung und Elementaranalyse zeigen, dass es sich wahrscheinlich um hochgesintertes Material handelt. Die üblichen Darstellungsverfahren von Carbiden sind die Carburierung der Metalle oder Metalloxide als verdichtete Gemenge mit Kohlenstoff. Dabei werden Temperaturen von 900 bis zu 2300 °C benötigt [153].

Das P-XRD Spektrum zeigt die für hexagonales Wolframcarbidge typischen Signale. Die Signale sind dabei bemerkenswert scharf, was auf hohen Ordnungsgrad der Pulverprobe schließen lässt. Dies ist nur mit hohen Sinterungstemperaturen bei der Synthese zu erreichen. Im Spektrum sind keine weiteren Peaks, wie zum Beispiel von metallischem Wolfram, zu sehen (Abbildung 31).

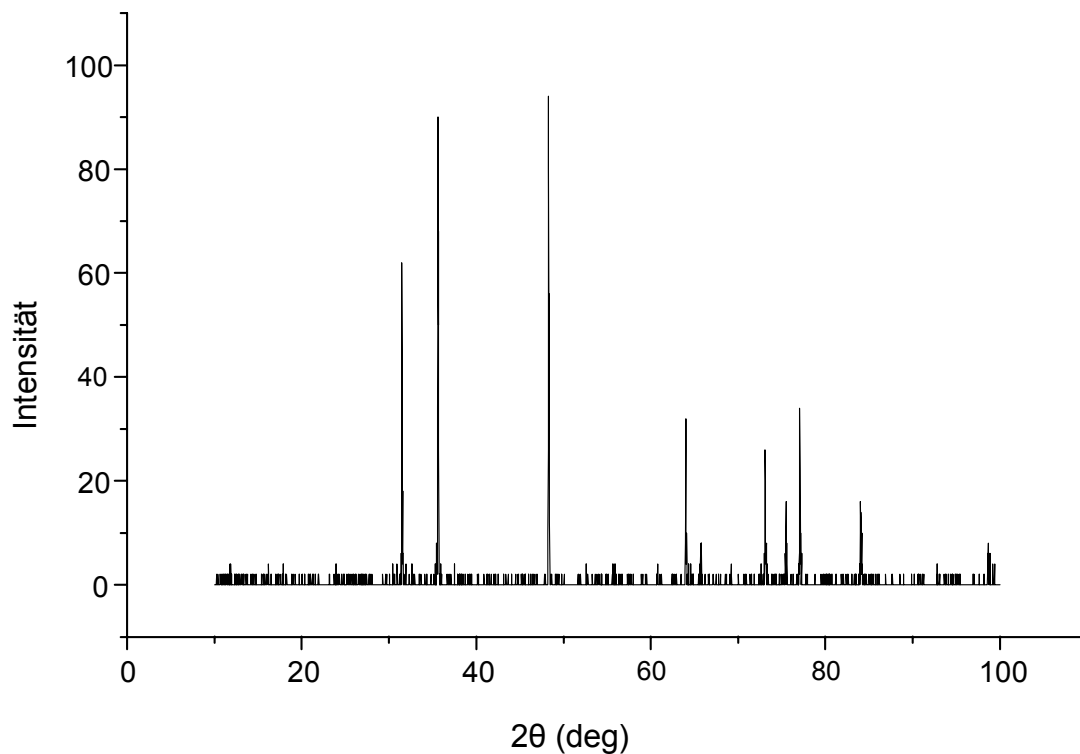


Abbildung 31. P-XRD Spektrum des handelsüblichen Wolframcarbids.

Die Signale von Wolframcarbidge, insbesondere bei $2\theta = 35,62^\circ$ sowie $48,26^\circ$ und $2\theta = 31,5^\circ$ sind eindeutig zu erkennen (Tabelle 28).

Tabelle 28. P-XRD-Daten des Wolframcarbids.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert ($^\circ$)	Phase
31,5	66	2,84	0,06	WC
35,62	96	2,52	0,08	WC
48,26	100	1,88	0,06	WC
64,02	34	1,45	0,06	WC
65,72	9	1,42	0,06	WC
73,08	28	1,29	0,06	WC
75,5	17	1,26	0,06	WC
77,1	36	1,24	0,08	WC
84,04	17	1,15	0,06	WC
98,68	9	1,02	0,08	WC

Auch aus der BET-Oberflächen Bestimmung ist zu sehen, dass es sich wahrscheinlich um hochgesintertes Wolframcarbid handelt. Sowohl die geringe Oberfläche, als auch das Porenvolumen zeigen, dass analog zum β -W₂N hier auch nur die äußere Oberfläche Einfluss nimmt (Tabelle 29).

Tabelle 29. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von WC.

Massenanteil (%)				S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
6,18	0,00	0,00	92,9	2,372	0,0035	4,28

¹ Porenvolumen ² Porenradius

7.1.4 Allgemeine Darstellung der Bulk-Katalysatoren

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte nach den oben beschriebenen Kriterien durch chargenweise Fällung bei variablem pH-Wert. Dazu wurde eine Lösung von Zinksulfat-Heptahydrat mit einem Gehalt von 1,74 mol/L hergestellt. Als Fällungsreagenz wurde separat eine zweite Lösung der Konzentration 2,12 mol/L aus wasserfreiem Natriumcarbonat verwendet. Zur Fällung wurde eine wässrige Suspension von WC bzw. β -W₂N vorgelegt. Diese musste schon vor Beginn der Fällung und während dieser immer sehr stark aufgerührt werden, da WC und β -W₂N aufgrund ihrer großen Dichte von rund 16 g/cm³ sich sofort am Boden ansammeln würden. Zu dieser Suspension wurde zuerst die Lösung des Zinksulfats gegeben. Nun erfolgte unter starkem Rühren die schnelle Zugabe der ebenfalls auf RT temperierten Na₂CO₃-Lösung. Hierbei war eine Temperaturkontrolle notwendig, da das Lösen von Natriumcarbonat zu einer deutlichen Abkühlung der Lösung führt. Sofort nach der Zugabe bildete sich ein grauer, *stockender* Niederschlag aus Zinkcarbonat und Zinkhydroxid. Bei dieser Fällungsart wurde das suspendierte WC bzw. β -W₂N vollständig im Niederschlag eingeschlossen. Dieser wurde möglichst schnell mittels Unterdruck abfiltriert und so von eingeschlossenem Lösungsmittel getrennt. Auf diese Weise konnte eine möglichst homogene Verteilung des Wolframcarbides- bzw. -nitrides erhalten werden.

Der erhaltene Niederschlag wurde nun mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, um die im Filterkuchen eingeschlossenen Gegenionen Na⁺ und SO₄²⁻ auszuspülen.

Schwefel oder Schwefelverbindungen sind bekannte Katalysatorgifte, da viele Übergangsmetalle stabile Sulfide, wie zum Beispiel Zinksulfid, bilden. Beim Auswaschen der Gegenionen wurde versucht, den Niederschlag nicht aufzuschlämmen, da dies ein Absetzen des WC bzw. β -W₂N gefördert hätte. Das Filtrat wurde mit einer kalt gesättigten BaCl₂-Lösung auf vorhandenen Sulfationen getestet. Sobald keine Sulfationen mehr im Waschwasser nachzuweisen waren, wurde der Niederschlag ca. 30 Minuten mittels Unterdruck noch weiter vom Lösungsmittel befreit. Der Niederschlag wurde bei ca. 102 °C mindestens sechs Stunden getrocknet. Die abschließende Calcinierung erfolgte im leichtem Luftstrom über zwei Stunden bei 400 °C.

Das so erhaltene Pulver wurde vor Verwendung mit einer Presse bei ca. 2 bar zu Pellets von 10 mm Durchmesser geformt. Diese Pelletes wurden solange gebrochen und gesiebt, bis Teilchen einer Größe von 2 bis 4 mm entstanden waren. Diese konnten dann ohne weitere Behandlung oder Aktivierung bei den Dehydrierungsversuchen eingesetzt.

7.1.5 Charakterisierung des β -W₂N/ZnO Katalysators

Das P-XRD-Spektrum des β -W₂N/ZnO Katalysators gibt sehr deutlich den hohen Anteil von Zinkoxid im Katalysator wieder. Die Signale von Zinkoxid, insbesondere bei $2\theta = 36,14^\circ$ sowie $31,68^\circ$ und $2\theta = 34,48^\circ$ sind eindeutig zu identifizieren. Signale von β -W₂N sind dagegen nicht klar zu erkennen. Lediglich ein kleines Signal bei $2\theta = 76,85^\circ$ könnte aus dem Verlauf der Basislinie interpretiert werden. Die Hauptsignale von β -W₂N werden ansonsten von den breiten ZnO-Peaks verdeckt. Überraschenderweise sind im Spektrum keine Reflexionen von metallischem Wolfram zu sehen. Möglicherweise kam es bei der Calcinierung zu einer Oxidation des ursprünglich enthaltenen Wolframs. Allerdings sind im P-XRD Spektrum keine klaren Signale von WO_x oder ZnWO_x-Spezies zu erkennen (Abbildung 32; Tabelle 30).

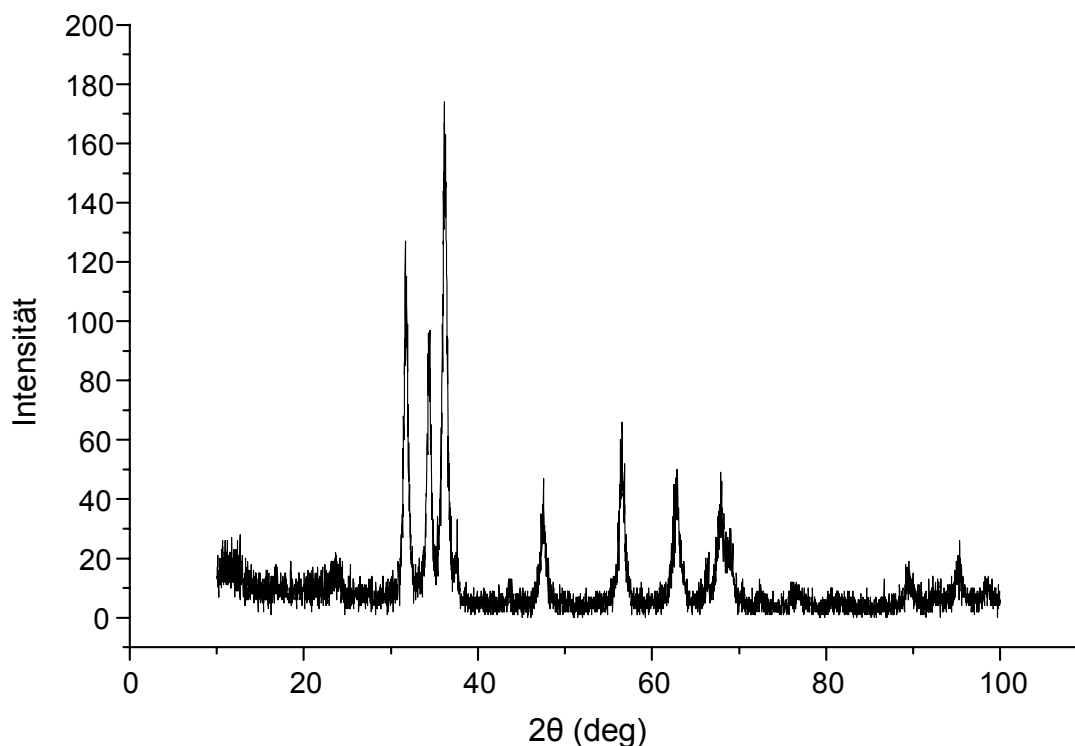


Abbildung 32. P-XRD Spektrum des β -W₂N/ZnO-Katalysators.

Tabelle 30. P-XRD Daten des β -W₂N/ZnO Katalysators.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
23,79	9	3,74	0,48	(WO _{2,9})
31,68	73	2,82	0,46	ZnO
34,48	56	2,6	0,56	ZnO
36,14	100	2,48	0,66	ZnO
47,54	27	1,91	0,6	ZnO
56,58	38	1,63	0,36	ZnO
62,86	29	1,48	0,92	ZnO
66,44	11	1,41	0,38	--
67,92	28	1,38	0,8	ZnO
72,68	5	1,3	0,42	ZnO
76,85	5	1,24	0,26	(β -W ₂ N)
89,52	11	1,09	0,52	ZnO
95,36	15	1,04	0,42	ZnO

Die Elementaranalyse zeigt, dass ein erheblicher Anteil von Wolfram im Katalysator enthalten ist. Der im Katalysator festgestellte Stickstoff weist auf die Existenz von β -W₂N hin. Der einfache Test auf Sulfationen im Waschwasser mit BaCl₂ bei der Darstellung des Katalysators kann bestätigt werden, da kein Schwefel im Katalysator nachgewiesen werden konnte (Tabelle 31).

Tabelle 31. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N /ZnO.

Massenanteil (%)						S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	O	Zn	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
0,15	0,20	0,69	21,2	61,8	16,0	78,904	0,3295	15,005

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die Oberflächenbestimmung durch N₂-Physisorption nach BET ergab erwartungsgemäß nur eine geringe Porosität (Abbildung 33).

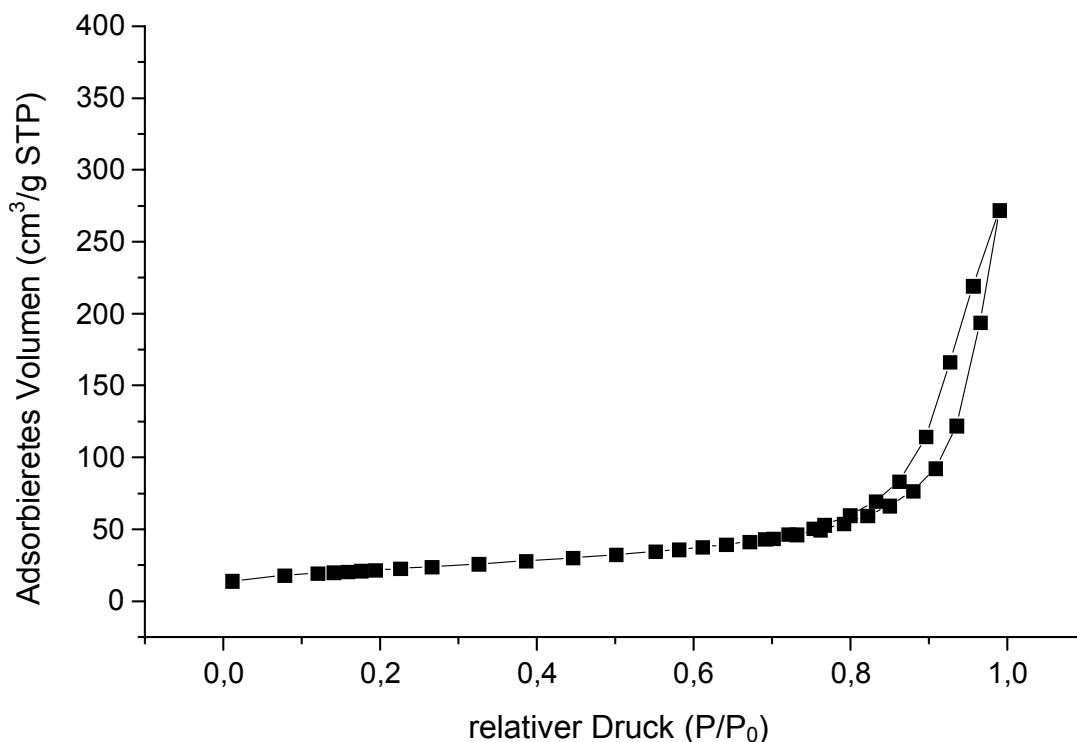
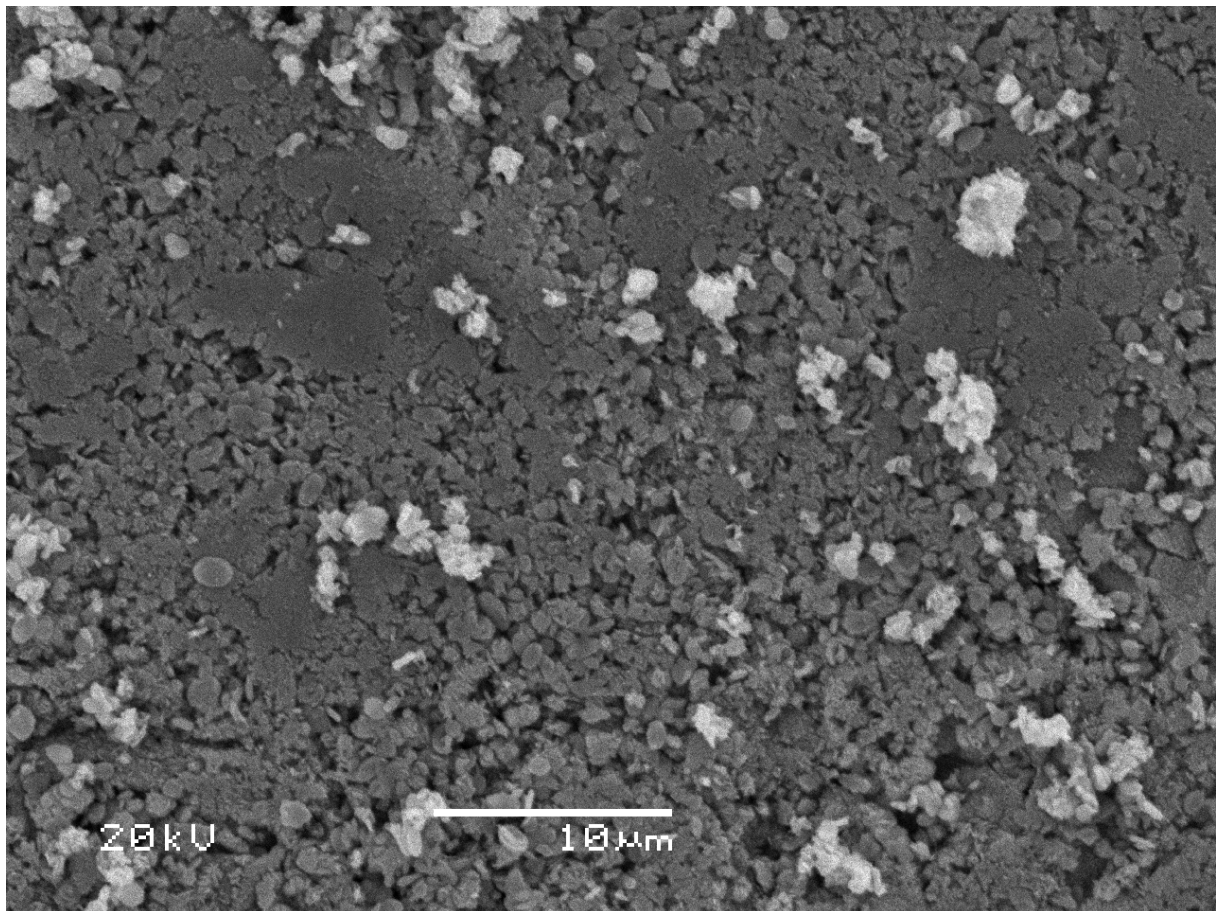


Abbildung 33. N₂-Adsorption-Desorptions-Isotherme von β -W₂N/ZnO.

Die N_2 -Adsorptions Isotherme zeigt, dass der Katalysator kaum porös ist, da erst bei hohem Druck das adsorbierte Volumen etwas zunimmt. Die Porosität ist im Wesentlichen auf das Volumen zwischen den zusammengepressten Partikeln beschränkt. Der Katalysator besitzt eine überraschend hohe Oberfläche von rund $79 \text{ m}^2/\text{g}$, obwohl bei der Darstellung keinerlei entsprechende Hilfsstoffe wie zum Beispiel Graphit verwendet wurden. Die Morphologie des $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}$ Katalysators ist in *Abbildung 34* zu sehen.



Abbildungen 34. REM-Aufnahme des $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}$ Katalysators bei 2500facher Vergrößerung.

7.1.6 Charakterisierung des WC/ZnO Katalysators

Im P-XRD-Spektrum des WC/ZnO Katalysators sind sowohl deutliche Signale des Zinkoxids, als auch des enthaltenen Wolframcarbides zu sehen. Die dominierenden Signale von Zinkoxid sind bei $2\theta = 36,16^\circ$ sowie $31,72^\circ$ und $2\theta = 34,35^\circ$ eindeutig zu identifizieren. Die Hauptsignale des Wolframcarbids sind bei $2\theta = 35,62^\circ$ und $48,25^\circ$ als auch bei $2\theta = 63,97^\circ$ zuzuordnen. Das Signal bei $2\theta = 31,72^\circ$ verdeckt offensichtlich den entsprechenden WC-Peak (Abbildung 35).

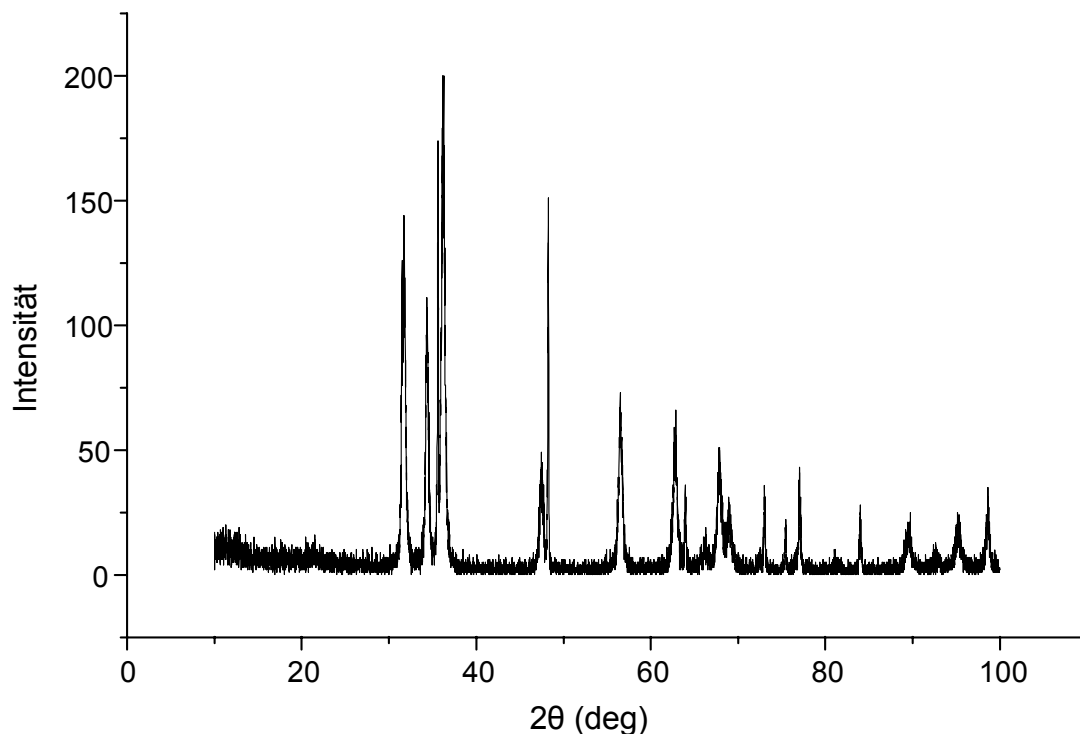


Abbildung 35. P-XRD Spektrum des WC/ZnO Katalysators.

Einige Peaks können nicht eindeutig zugeteilt werden wie zum Beispiel bei $2\theta = 73,04^\circ$ und $77,08^\circ$. Metallische oder oxidische Spezies können im P-XRD Spektrum nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Spektrum des β -W₂N/ZnO Katalysators können im Fall des WC/ZnO Katalysators beide enthaltenen Komponenten nachgewiesen werden (Tabelle 32).

Tabelle 32. P-XRD-Daten des WC/ZnO Katalysators.

2θ (deg)	Rel. Intensität (%)	d-Wert (Å)	B-Wert (°)	Phase
31,72	72	2,82	0,46	ZnO
34,35	56	2,61	0,36	ZnO
35,62	85	2,52	0,15	WC
36,16	100	2,48	0,4	ZnO
47,49	25	1,91	0,39	ZnO
48,25	76	1,88	0,19	WC
56,49	37	1,63	0,5	ZnO
62,86	33	1,48	0,5	ZnO
63,97	18	1,45	0,21	WC
66,3	10	1,41	0,24	WC
67,85	26	1,38	0,54	ZnO
68,95	16	1,36	0,38	--
73,04	18	1,29	0,25	ZnO
75,47	11	1,26	0,18	WC
77,08	22	1,24	0,25	ZnO
81,4	5	1,18	0,2	--
84,01	14	1,15	0,27	WC
89,77	13	1,09	0,25	ZnO
92,68	7	1,06	0,21	WC
95,16	13	1,04	0,33	ZnO

Die Elementaranalyse entspricht der, bei der Synthese des Katalysators angestrebten Zusammensetzung von rund 20 Gew.% Wolfram. Auch hier konnte kein Schwefel nachgewiesen werden (Tabelle 33).

Tabelle 33. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von WC/ZnO.

Massenanteil (%)						S_{BET}	V¹	D²
C	H	N	O	Zn	W	m²/g	(cm³/g)	(nm)
1,12	0,00	0,00	19,5	61,4	18,3	64,175	0,2196	14,099

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Die Oberfläche der WC/ZnO Kontakte ist mit rund $64 \text{ m}^2/\text{g}$ wie schon bei dem analog dargestellten $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}$ Katalysator bemerkenswert hoch. Die N_2 -Adsorptions Isotherme zeigt, dass auch der WC/ZnO Katalysator wenig porös ist, da erst bei hohem Druck das adsorbierte Volumen merklich steigt. In Verbindung mit der wenig ausgeprägten Hystereseschleife deutet dies auf wenige, sehr kleine Poren hin. Das adsorbierete Volumen ist insgesamt deutlich kleiner, als das Adsorptionsvolumen der $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}$ Kontakte (Abbildung 36).

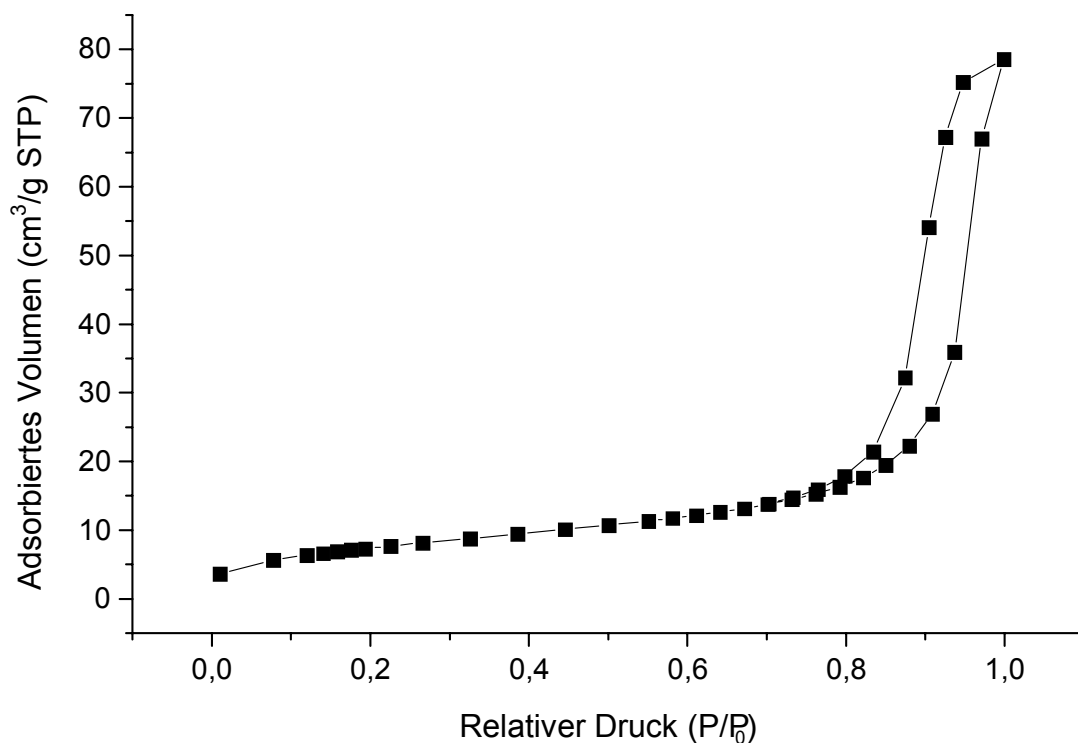


Abbildung 36. N_2 -Adsorption-Desorptions-Isotherme von WC/ZnO.

7.2. Einfluss der Temperatur

Der wesentliche Faktor bei jeder Dehydrierung ist die Temperatur, da diese Reaktionen endotherm verlaufen. Entscheidend jedoch für die katalytische Dehydrierung ist die Lage des Reaktionsgleichgewichtes. Erst bei Temperaturen von 250 bis 300 °C ist die katalytische Dehydrierung sinnvoll durchzuführen. Dies entspricht dem Temperaturbereich der Kupfer-Katalysatoren. Oxidische Katalysatoren benötigen deutlich höhere Temperaturen, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen.

Wie sich bei den Dehydrierungsversuchen an den geträgerten Wolframnitrid-Kontakten gezeigt hat, sind auch bei diesen gemischten Systemen ähnlich hohe Temperaturen notwendig. Allerdings kann es infolge dieser Temperaturen zu unerwünschten Neben- oder Folgereaktionen kommen. Weiterhin besteht die Gefahr, dass es zu Pyrolyse des Eduktes bzw. des Produktes kommt.

Die Experimente zum Temperaturverhalten der Wolframcarbid- und Wolframnitrid-Katalysatoren wurden über einen Temperaturbereich von 300 bis 400 °C jeweils an einer Schüttung mit drei Messpunkten durchgeführt. Für jeden Messpunkt wurde die Aktivität des eingesetzten Katalysators über eine Stunde zusammengefasst und mittels GC-FID analysiert. Die gesamte Messdauer betrug so pro Versuch rund vier Stunden. Dabei sollte nicht nur die Temperaturabhängigkeit des betreffenden Katalysators bestimmt, sondern auch eine mögliche Desaktivierung ersichtlich werden.

7.2.1 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an WC/ZnO

Die Dehydrierungsversuche mit dem WC/ZnO Katalysator zeigen einen sehr günstigen Umsatzverlauf. Obwohl der Umsatz bei der Anfangstemperatur von 300 °C nur rund 20 % beträgt, erreicht er nach der Temperaturerhöhung um lediglich 50 °C auf 350 °C schon 54 %. Bei der maximalen Reaktionstemperatur von 400 °C erzielt der Umsatz dann ca. 74 %. Der Umsatzverlauf des WC/ZnO Katalysator ist dabei stark temperaturabhängig. Die Zunahme der Aktivität steigt fast linear mit der Temperatur an. Die Selektivität des Wolframcarbid/Zinkoxid-Katalysators bleibt dabei in jedem Fall deutlich über 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 94 %. Mit steigender Temperatur beträgt die Selektivität dann bei 350 °C rund 97 %. Sie erreicht auch bei 400 °C und maximalem Umsatz noch 95 %. Das Selektivitätsverhalten ist somit im betrachteten Temperaturbereich nicht von dieser abhängig (Abbildung 37).

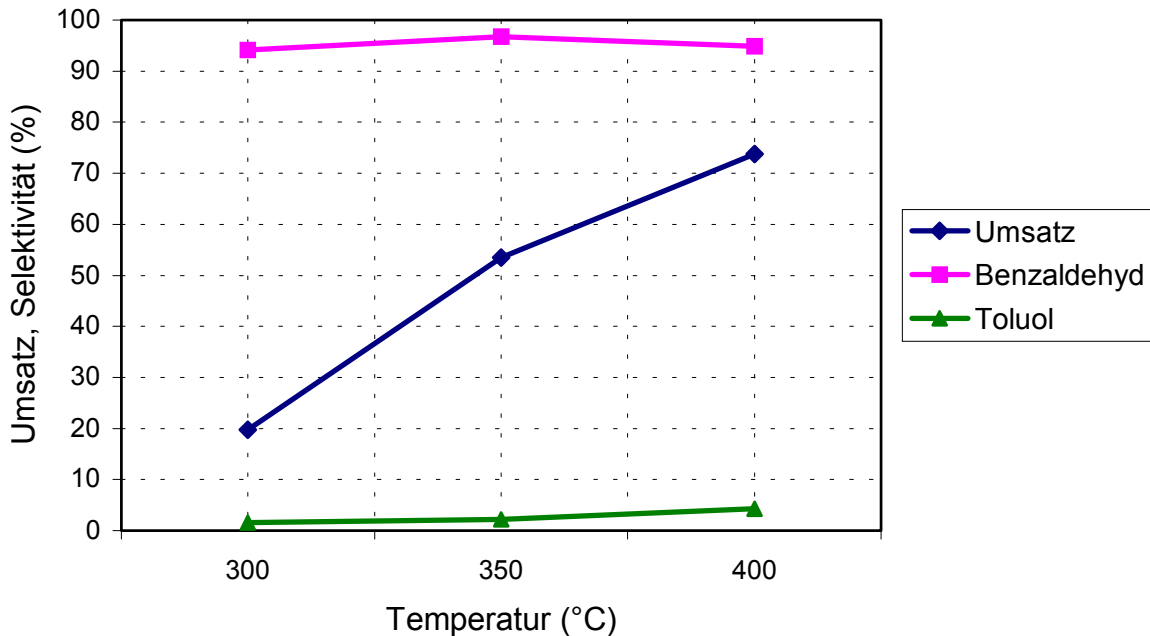


Abbildung 37. Umsatz und Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0,35 s

Starke Verkokung des Katalysators

Das Nebenproduktspektrum aus der Dehydrierung mit WC/ZnO ist weitgehend identisch mit dem aus den Versuchen an den geträgerten Katalysatoren. Hauptbestandteil ist auch hier Toluol, dessen Anteil mit der Temperatur von 1,6 % bei 300 °C auf 4 % bei 400 °C zunimmt. Die Selektivität ist im wesentlichen durch den Toluolanteil bedingt. Weitere Nebenprodukte sind Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben. Die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Dehydrierung von Benzylalkohol an dem WC/ZnO Katalysator zeigen, dass auch die Kombination von Wolframcarbidge und Zinkoxid einen sehr guten Dehydrierungskatalysator darstellt. Die Aktivität dieses Katalysators ist erheblich größer, als die der bislang untersuchten, geträgerten Wolframnitrid-Zinkoxid-Systeme.

Nach rund vier Stunden Versuchsdauer bei Temperaturen von 300 bis 400 °C sind auf den WC/ZnO Kontakten starke Kohlenstoffablagerungen zu sehen. Aufgrund der Verkokung nimmt die BET-Oberfläche auf 58 m²/g leicht ab. Die Röntgenpulverdiffraktometrie Messung zeigt dagegen keine Veränderungen des Katalysators. Die Kohlenstoffablagerungen sind folglich amorph.

Die Elementaranalyse der WC/ZnO Kontakte vor und nach den Experimenten macht jedoch die erhebliche Verkokung der Pellets deutlich (Tabelle 34).

Tabelle 34. Elementaranalysen WC/ZnO vor und nach der Dehydrierung.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	1,14	0,00	0,00	19,5	61,4	18,3
%- Anteil nach Katalyse	3,13	0,2	0,00	18,5	60,9	17,8

7.2.2 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an β -W₂N/ZnO

Der Umsatzverlauf des β -W₂N/ZnO Katalysators zeigt eine ebenso starke Abhängigkeit von der Temperatur wie die WC/ZnO Kontakte. Der wesentliche Unterschied ist jedoch das insgesamt noch höhere Umsatzniveau. Bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C erzielt der mit Wolframnitrid dotierte Katalysator einen Umsatz von 48 %. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt auch der Umsatz auf rund 68 %. Bei weiter ansteigender Temperatur erzielt der Umsatz schließlich bei 400 °C rund 81 %. Der Anstieg des Umsatzes erfolgt dabei wiederum nahezu linear zur Reaktionstemperatur (Abbildung 38).

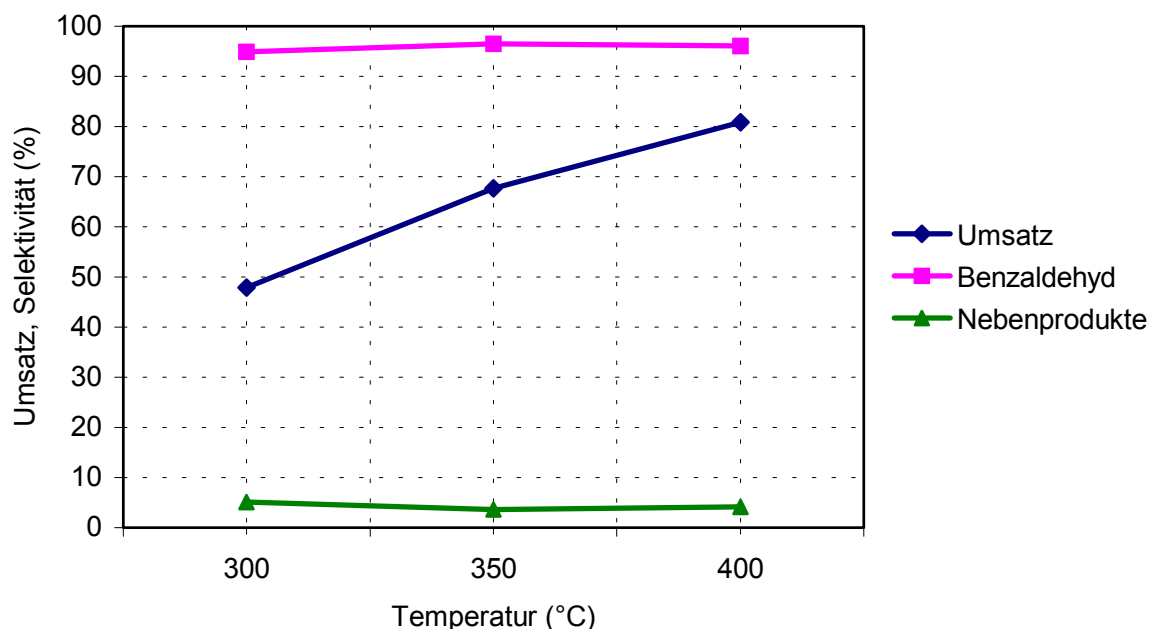


Abbildung 38. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0,35 s

Starke Verkokung des Katalysators

Das Selektivitätsverhalten des Wolframnitrid dotierten Katalysators ist analog zu dem des WC/ZnO Systems. Die Selektivität liegt im gesamten betrachteten Temperaturbereich deutlich über 90 %. Sie erreicht bei der Anfangstemperatur von 300 °C ca. 95 %. Auch bei 350 °C und 400 °C kann Die Selektivität mit 97 bzw. 96 % das sehr hohe Niveau halten. Wesentliches Nebenprodukt ist wiederum Toluol, dessen Anteil von 1,6 % bei 300 °C auf bis zu 3 % bei 400 °C ansteigt. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Dehydrierung von Benzylalkohol an dem Wolframnitrid/Zinkoxid-Katalysator zeigen, dass auch die Kombination von Wolframnitrid und Zinkoxid einen sehr guten Dehydrierungskatalysator darstellt. Die Aktivität dieses Katalysators ist erheblich größer, als die der vergleichbaren geträgerten Wolframnitrid-Zinkoxid-Systeme.

Allerdings weisen auch die β -W₂N/ZnO Kontakte nach vier Stunden Reaktionsdauer deutliche Verkokungen auf. Die BET-Oberfläche nimmt um ca. 25 auf 54,2 m²/g ab. Die P-XRD Messung ergaben hingegen keine Veränderungen des Katalysators. Die Elementaranalyse der β -W₂N/ZnO Kontakte vor und nach den Versuchsreihen zeigen, dass eine erhebliche Anlagerung von Kohlenstoff stattgefunden hat (Tabelle 35).

Tabelle 35. Elementaranalysen β -W₂N/ZnO vor und nach der Dehydrierung.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	0,15	0,20	0,69	21,2	61,8	16,0
%- Anteil nach Katalyse	2,69	0,20	0,42	20,6	60,1	15,7

7.2.3 Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an ZnO

Der wesentliche Bestandteil der Wolframcarbid bzw. –nitrid Katalysatoren ist, wie aus den Elementaranalysen zu ersehen, Zinkoxid.

Um den Einfluss dieser Dotierungen auf die katalytische Aktivität des Zinkoxids abschätzen zu können, wurden analoge Versuchsreihen zur Temperaturabhängigkeit der Dehydrierung an bloßem Zinkoxid durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse am Zinkoxid Katalysator zeigen, dass von Beginn an ein hoher Umsatz erreicht wird. Bei einer Temperatur von 300 °C werden bereits 41 % des Benzylalkohols umgesetzt. Erwartungsgemäß erhöht sich mit der Temperatur auch der Umsatz. Dieser steigert sich bei 350 °C auf 63 % und erreicht schließlich bei 400 °C gute 71 %. Die starke Abhängigkeit der Wolframcarbid und Wolframnitrid haltigen Katalysatoren von der Reaktions-temperatur ist auch durch das Zinkoxid bedingt. Der Umsatz steigt auch im Falle des Zinkoxid-Katalysators nahezu linear mit der Temperatur an, jedoch ist der Anstieg weniger steil wie bei den dotierten Systemen (Abbildung 39).

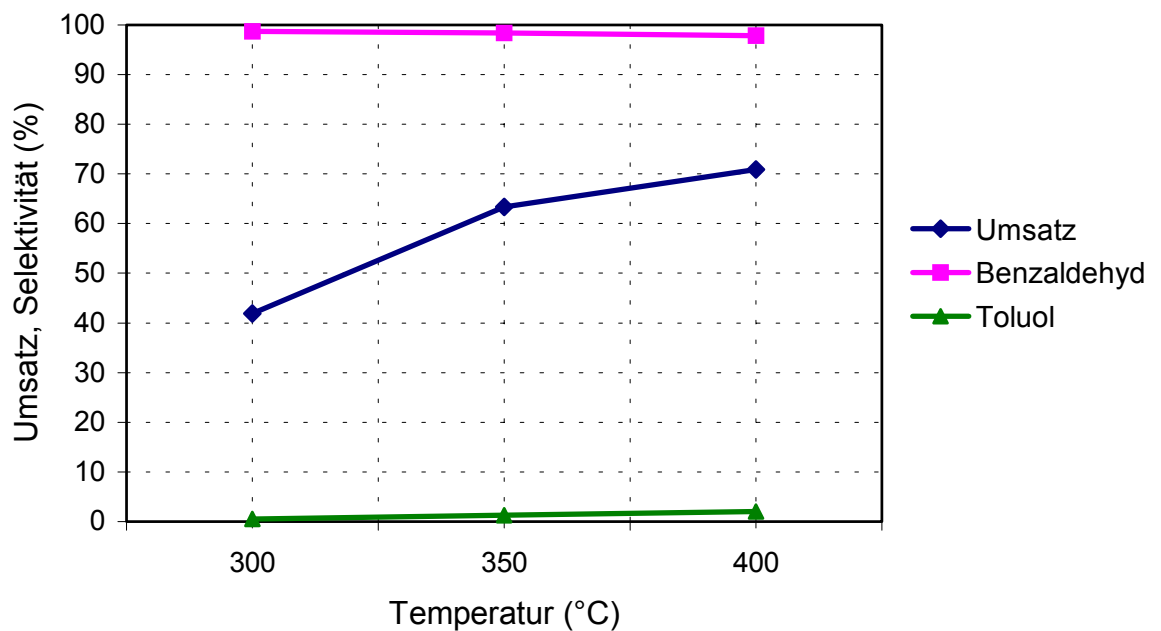


Abbildung 39. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an ZnO mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0,35 s

Starke Verkokung des Katalysators

Die Selektivität des ZnO Katalysators beträgt während der gesamten Dauer der Versuche über 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 99 %. Mit steigender Temperatur und trotz höherem Umsatz bleibt die Selektivität auch bei 350 °C bei 99 % erhalten und erreicht bei 400 °C noch 96 %.

Das Selektivitätsverhalten verläuft damit analog zu dem der dotierten Katalysatoren und auch das Nebenproduktspektrum entspricht der bekannten Zusammensetzung. Hauptbestandteil ist wiederum Toluol, dessen Anteil mit der Temperatur von 0,5 % bei 300 °C auf 2 % bei 400 °C zunimmt. Darüber hinaus werden Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben gebildet.

Nach einer Versuchsdauer von vier Stunden ist auch die Oberfläche des ZnO Katalysator stark verkockt. Offensichtlich wird ein Teil des Eduktes bzw. der Produkte infolge der hohen Temperaturen am Katalysator pyrolysiert. Die Elementaranalyse der ZnO Kontakte nach den Experimenten zeigt auch hier einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil der Pellets (Tabelle 36).

Tabelle 36. Elementaranalysen ZnO vor und nach der Dehydrierung.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	0,2	0,0	0,0	23,5	76,3	0,0
%- Anteil nach Katalyse	1,73	0,04	0,0	22,0	76,1	0,0

7.2.4 Temperaturabhängigkeit

Bei den untersuchten Dehydrierungskatalysatoren WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO ist der Einfluss der Reaktionstemperatur erwartungsgemäß sehr groß. Beide Systeme weisen einen nahezu linearen Anstieg ihrer Aktivität mit der Temperatur auf. Allerdings zeigt sich, dass der Wolframcarbid dotierte Katalysator bei niedrigen Temperaturen deutlich weniger aktiv ist, als der Wolframnitrid dotierte Katalysator. Auch die Grundmatrix Zinkoxid ist hier deutlich dehydrierungs-aktiver. Erst bei höheren Temperaturen steigert sich die Aktivität der WC/ZnO Kontakte und erreicht fast das Niveau des β -W₂N/ZnO Katalysators. Die Aktivität und der Aktivitätsverlauf dieses Systems entspricht nahezu dem des Zinkoxids. Die Temperaturabhängigkeit der β -W₂N/ZnO Kontakte und des ZnO ist aufgrund der geringeren Steigung der Umsatzkurven weniger stark ausgeprägt wie beim WC/ZnO. Selektivitätsverlauf und -niveau sind bei allen drei Systemen nahezu identisch.

Die Gleichgewichtslage der Dehydrierung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd scheint im betrachteten Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C nicht den Umsatz der Katalysatorsysteme zu begrenzen.

Eine mögliche Begrenzung der Umsätze könnte aufgrund der sehr kurzen Verweilzeit eine Transportlimitierung des Eduktes darstellen. Allerdings ist die Porosität und damit die Oberfläche der Katalysator Pellets mit nur 4 bis 5 m²/g recht gering. Darüber hinaus scheint aufgrund der Konzeption des Mikroreaktorsystems und der vergleichsweise hohen Katalysatorbelastung von 1,04 kg/L·h eine Transportlimitierung eher nicht vorzuliegen. Insbesondere beim WC/ZnO Katalysator ist eine Reaktionslimitierung anzunehmen, da bei 300 und 350 °C die β -W₂N/ZnO bzw. ZnO Systeme unter gleichen Bedingungen deutlich höhere Umsätze erzielen.

Bei der Dehydrierung von Benzylalkohol wird als ratenbestimmender Schritt die Desorption des gebildeten Benzaldehyds angesehen [69]. Der besondere Aktivitätsverlauf des WC/ZnO-Katalysator könnte also darauf zurückgeführt werden, dass das Wolframcarbidge die Desorption des Aldehyds erschwert. Im Gegensatz dazu scheint Wolframnitrid beim Vergleich mit Zinkoxid keinen ähnlichen Einfluss zu haben.

7.3 Einfluss der Verweilzeit

Die Verweilzeit ist eines der wichtigsten Verfahrensmerkmale. Die katalytische Dehydrierung ist eine schnelle Gleichgewichtsreaktion. Für die Einstellung eines möglichst günstigen Edukt : Produkt Verhältnisses sind jedoch vergleichsweise hohe Temperaturen notwendig. Dabei besteht immer die Gefahr, dass es zur Pyrolyse von Edukt oder Produkten kommt. Bei allzu langer Verweilzeit im Reaktor kann es zu einer verstärkten Bildung höherer Produkte infolge von Konsekutivreaktionen kommen. Es ist deshalb sinnvoll, die Verweilzeit möglichst kurz zu halten und die Reaktionsgase nach dem Reaktordurchgang rasch abzukühlen. Die Verweilzeit hat direkten Einfluss auf die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens. Während bei den geträgerten Systemen die Verweilzeit auf eine halbe Sekunde begrenzt war, da es sonst zu einem Austrag der Katalysatorschüttung gekommen wäre, so konnten die Messungen zur Temperaturabhängigkeit der schwereren Bulk-Katalysatoren bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden durchgeführt werden.

Wie bei den geträgerten Systemen wurde auch bei den Bulk-Katalysatoren auf Wolframcarbidge- bzw. Wolframnitrid-Zinkoxid Basis der Einfluss einer maßvoll erhöhten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivität untersucht.

Dazu wurden die Dehydrierungsversuche bei einer konstanten Temperatur von 350 °C und einer Katalysatorbelastung von 1,04 kg/L·h Benzylalkohol durchgeführt. Die Verweilzeiten wurden bei einem Trägergasdurchfluss von 80 L/h zu 0,35 Sekunden, 60 L/h zu 0,5 Sekunden und bei 40 L/h zu 0,7 Sekunden festgelegt.

7.3.1 Verweilzeitabhängigkeit der Dehydrierung an WC/ZnO

Die Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten des β -W₂N/ZnO Katalysators zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit. Der Katalysator erreicht bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden einen Umsatz von rund 57 %. Dies entspricht den bisherigen Ergebnissen bei diesen Reaktionsbedingungen. Wird die Verweilzeit jedoch auf 0,5 Sekunden erhöht, d.h. eine Verlängerung der möglichen Reaktionsdauer um ca. 43 %, so erhöht sich der Umsatz auf 70 %. Auch bei einer weiteren Steigerung der Verweilzeit auf 0,7 Sekunden kann das Wolframcarbidsystem nochmals mehr Edukt umsetzen. Der Umsatz beträgt nun ca. 81 %. Die Zunahme des Umsatzes verläuft dabei trotz des bereits hohen Niveaus nahezu linear mit der Verweilzeit (Abbildung 40).

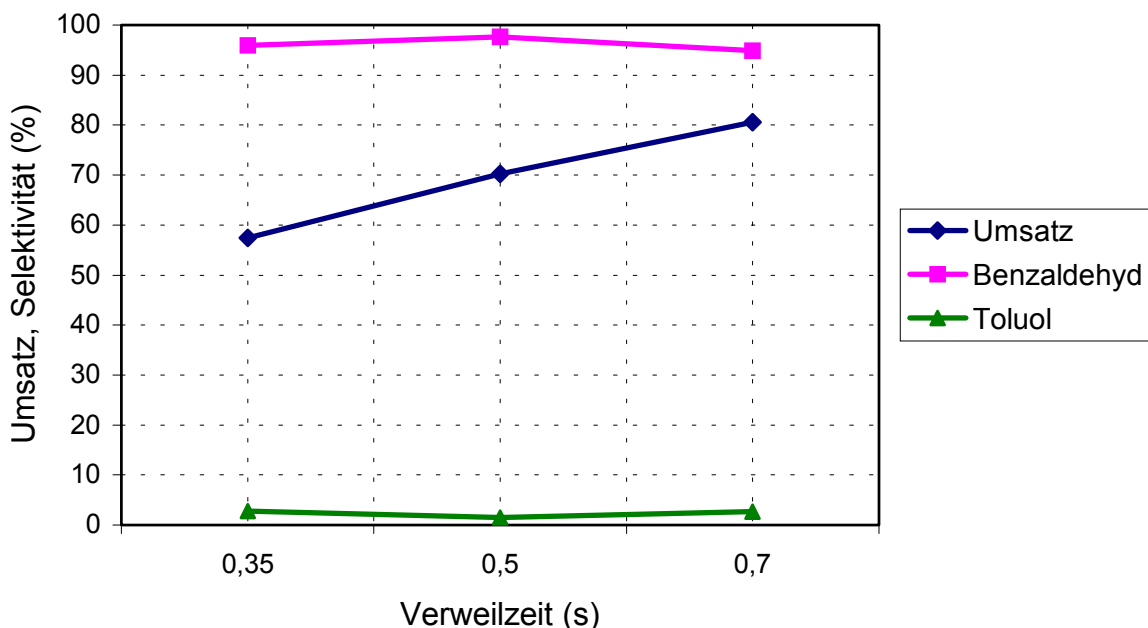


Abbildung 40. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Temperatur = 350 °C
Starke Verkokung des Katalysators

Die Selektivität des Katalysators bleibt bei allen Versuchen auf konstant hohem Niveau. Bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden beträgt sie 96 %. Auch nach Erhöhung der Verweilzeit auf 0,5 Sekunden und schließlich auf 0,7 Sekunden bleibt die Selektivität mit 98 % bzw. 95 % erhalten. jedoch auf 88 % ab. Das überwiegend gebildete Nebenprodukt ist mit einem Anteil von 2 bis 3 % Toluol. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl, *trans*-Stilben und Dibenzylether.

Im Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen zum Temperaturverhalten des WC/ZnO Katalysators kann hier die gute katalytische Aktivität dieses Systems bestätigt werden. Der Umsatz und Selektivität bei 350 °C und einer sehr kurzen Verweilzeit von 0.35 Sekunden zeigen die Reproduzierbarkeit der Dehydrierungen. Auffällig ist jedoch die starke Zunahme des Umsatzes mit längerer Verweilzeit.

Dies kann zum einen auf eine Transportlimitierung, aufgrund der zu kurzen Verweilzeit, hindeuten. Aufgrund der Oberfläche von rund 65 m²/g und der geringen Porosität der hier untersuchten Bulk-Katalysatoren ist dies, trotz der sehr kurzen Verweilzeit, wenig wahrscheinlich. Die Versuche an den mesoporösen Katalysatoren haben gezeigt, dass bei Verweilzeiten von über einer Sekunde die Oberfläche nur noch geringen Einfluss auf den Umsatz besitzt. Zum anderen ist es möglich, dass es zu einer starken Adsorption einer, während der Katalyse gebildeten Oberflächenspezies wie zum Beispiel einer Benzoyl-Spezies, kommt. Die Desorption erfolgt dann vergleichsweise langsam und so wird ein Teil der aktiven Zentren des Katalysator-Systems innerhalb der Verweilzeit blockiert. Den gleichen experimentellen Befunde würde auch eine Limitierung bei der Anzahl aktiver Zentren ergeben. In beiden Fällen ist der Katalysator Reaktionslimitiert. Mit Verlängerung der Verweilzeit kann mehr Edukt umgesetzt werden, da während der längeren Reaktionszeit wieder aktive Zentren frei werden. Wie schon bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit zeigten die Katalysator Pellets deutliche Verkokungen.

7.3.2 Verweilzeitabhängigkeit der Dehydrierung an β -W₂N/ZnO

Die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens von β -W₂N/ZnO zeigt ein völlig anderes Bild als bei WC/ZnO. Es werden auch hier die Dehydrierungsergebnisse aus den Experimenten zur Temperaturabhängigkeit bei 350 °C bei einer einheitlichen Verweilzeit von 0.35 Sekunden weitgehend bestätigt werden.

Der Umsatz erreicht bei diesen Untersuchungen rund 67 % im Vergleich zu 58 % bei den hier erfolgten Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten. Doch auch nach der Erhöhung der Verweilzeit auf 0,5 Sekunden bleibt der Umsatz auf ca. 60 % limitiert. Bei weiterer Verlängerung der Verweilzeit um ca. 40 % auf 0,7 Sekunden bleibt das Umsatzniveau erhalten. Ein Einfluss der Verweilzeit auf den Umsatz des Wolframnitrid/Zinkoxid Katalysators ist nicht festzustellen (Abbildung 41).

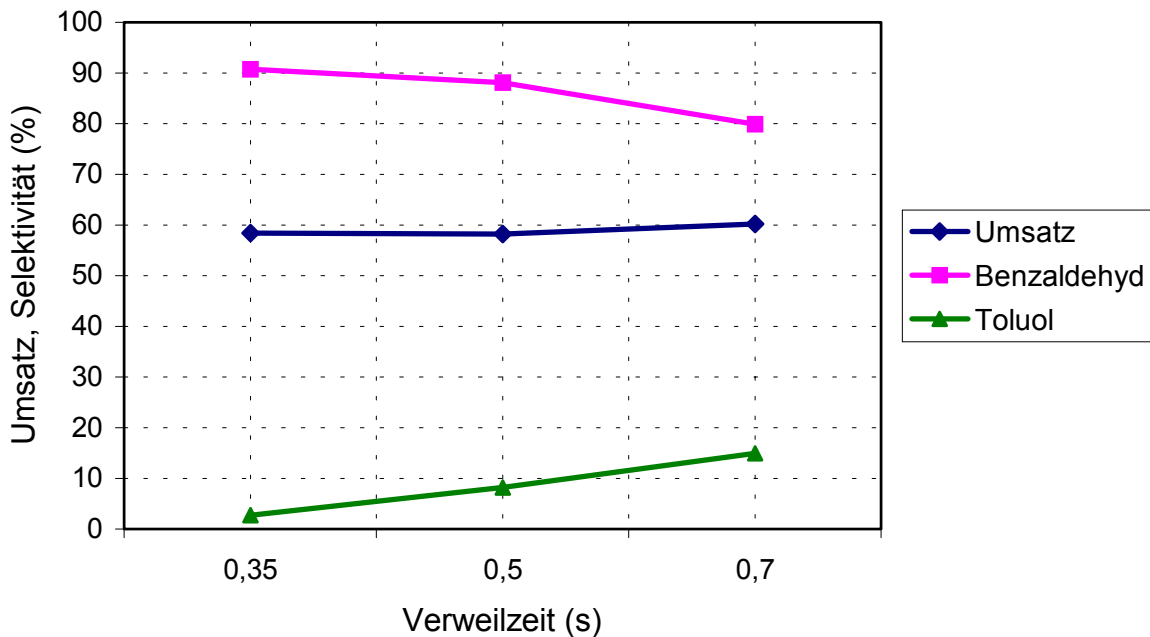


Abbildung 41. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β - $W_2N/ZnO/SiO_2$ mit Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Temperatur = 350 °C
Starke Verkokung des Katalysators

Im Gegensatz dazu ist ein deutlicher Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivität zu sehen. Während bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden die Selektivität bzgl. Benzaldehyd noch 91 % erreicht, so fällt sie bei längeren Reaktionszeiten klar ab. Bei einer Verweilzeit von 0,5 Sekunden beträgt sie noch 88 %, doch sinkt die Selektivität mit der Verlängerung der Verweilzeit auf 0,7 Sekunden auf nur noch 80 % ab. Verantwortlich für diese erhebliche Abnahme ist die starke Zunahme des Toluolanteils im Nebenproduktspektrum.

Beträgt dieser bei kurzen Reaktionszeiten von 0,35 Sekunden noch ca. 3 %, so steigt dieser überproportional mit der Verweilzeiterhöhung auf 8 % an. Bei weiterer Verlängerung der Reaktionsdauer auf 0,7 Sekunden erreicht der Toluolanteil rund 15 %. Auch der Anteil von *trans*-Stilben nimmt, wenn auch auf deutlich niedrigerem Niveau, von ca. 0,5 % auf 3 % zu. Weitere Nebenprodukte sind Bibenzyl und Dibenzylether. Die Untersuchungen zum Temperaturverhalten des β -W₂N/ZnO Katalysators zeigen eine hohe katalytische Aktivität dieses Systems. Die Experimente zum Verweilzeitverhalten zeigen dagegen, dass dabei bereits das Umsatzlimit des Katalysators erreicht worden ist. Die Verlängerung der Verweilzeit hat überraschenderweise praktisch keinen Einfluss auf die Aktivität des β -W₂N/ZnO Katalysators. Bereits bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden erreicht das System seine volle Aktivität. Dieses experimentelle Ergebnis kann nur eingeschränkt durch übliche Limitierungen erklärt werden.

Aus den analogen Experimenten am WC/ZnO Katalysator ist zu ersehen, dass das thermodynamische Gleichgewicht der Dehydrierung von Benzylalkohol bei 350 °C mit rund 80 % weit auf der Seite des Benzaldehyds liegt. Im Weiterem kann wohl eine Transportlimitierung ausgeschlossen werden, da ansonsten bei längeren Verweilzeiten eine Umsatzsteigerung zu beobachten gewesen wäre. Deshalb ist anzunehmen, dass auch in diesem Fall der Katalysator der umsatzbegrenzende Faktor ist. Wie beim Wolframcarbid-System kann die Desorptionsrate oder die Anzahl der aktiven Zentren die Umsatzgrenze setzen. Letzteres scheint nicht gegeben zu sein, da sich auch hier eine Umsatzerhöhung bei längeren Verweilzeiten ergeben hätte. Auf eine starke Adsorption eines Reaktanden weist hingegen die deutliche Zunahme der Nebenprodukte hin. Sind alle aktiven Zentren belegt, so sind vermehrt Folgereaktionen der adsorbierten Spezies zu beobachten. Die Bildung von Toluol kann durch Hydrogenolyse von Benzylalkohol oder adsorbierter Benzyl-Gruppen, erklärt werden. Nach vier Stunden Versuchsdauer tragen die Pellets deutlich Kohlenstoffablagerungen.

7.3.3 Verweilzeitabhängigkeit

Das Verweilzeitverhalten der beiden Katalysatorsysteme WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO ist trotz des vergleichbar hohen Zinkoxidanteils sehr unterschiedlich. Es wird deutlich, dass der Wolframcarbidge- bzw. Wolframnitrid-Anteil einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität besitzt. Es zeigt sich, dass die Verweilzeit beim β -W₂N/ZnO Katalysator keinen Einfluss auf den Umsatz hat. Bereits bei einer Verweilzeit von 0,35 Sekunden erreicht der Katalysator seine maximale Umsatzrate.

Infolge der längeren Verweildauer im Reaktor kommt es jedoch, möglicherweise durch Konsekutivreaktionen, zu einer unerwünschten Zunahme der Nebenprodukte, insbesondere von Toluol. Dagegen hat beim WC/ZnO Katalysator die Verweilzeit erheblichen Einfluss auf den Umsatz. Mit Verlängerung der Verweilzeit im Reaktor erhöht sich der Umsatz deutlich, ohne dass es zu einer stärkeren Bildung von Nebenprodukten kommt. Dies bestätigt die Annahme aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit, dass die Umsatzrate des WC/ZnO Katalysators möglicherweise aufgrund einer geringeren Anzahl aktiven Zentren limitiert ist.

Weiterhin ist der Einfluss der Verweilzeit auf die Anteile von Bibenzyl und *trans*- und *cis*-Stilben zu beachten. Vorallem beim β -W₂N/ZnO Katalysator ist, im Rahmen der Messgenauigkeit, ersichtlich, dass u.U. die Bildung von Stilben auf die Dehydrierung von Bibenzyl als Konsekutivreaktion zurückzuführen ist. Zunächst beträgt der Bibenzylanteil rund 1 % während der Stilbenanteil unter 1 % liegt. Bei Verlängerung der Verweilzeit auf 0,5 Sekunden erhöht sich der Anteil des Bibenzyl auf rund 2 % und der Anteil Stilben bleibt mit ca. 1 % nahezu konstant. Bei einer Verweilzeit von 0,7 Sekunden verringert sich der Bibenzylanteil wieder auf 1 % und der Stilbenanteil erhöht sich nun auf 3 %. Dazu muss jedoch ein weiterer Kontakt mit dem Katalysator möglich sein. Dies ist bei längerer Verweilzeit eher wahrscheinlich.

7.4 Einfluss des Trägergases

7.4.1 Trägergas Stickstoff

Die neuartigen Katalysatorsysteme WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO wurden bzgl. der Dehydrierung von Benzylalkohol zu Benzaldehyd eingehend auf ihre katalytische Aktivität in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit untersucht. Bei diesen Versuchen wurde zunächst hochreines Argon mit einem Gehalt von 99,996 % als Trägergas verwendet. Damit konnten die Experimente unter standardisierten Bedingungen durchgeführt werden. Um den industriellen Gegebenheiten bzgl. Trägergasen stärker zu berücksichtigen wurde insbesondere aus Kostengründen die Reaktoranlage auf die Verwendung von Stickstoff als Trägergas eingerichtet. Dabei wurde der Stickstoff der Hausleitung ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die bei der industriellen Dehydrierung verwendeten Gase sind zum einen Stickstoff oder im Falle der oxidativen Dehydrierung Stickstoff mit einem genau fixiertem Sauerstoffanteil, um Überoxidation zu vermeiden. Das einfachste und somit kostengünstigste Trägergas ist Luft, das jedoch oftmals einen zu hohen Sauerstoffanteil von rund 21 Vol.-% enthält. Beim Vergleich der Versuche mit Stickstoff als Trägergas zu den unter Argon durchgeführten Untersuchungen ergaben sich keinerlei Unterschiede. Bei den Bulk-Katalysatoren konnte mittels Elementaranalyse kein Einfluss des Trägergases auf die Zusammensetzung der Kontakte festgestellt werden. Als Referenz wurden deshalb die Aktivitäten unter Stickstoffatmosphäre festgelegt.

Wie bei den Experimenten zur Temperaturabhängigkeit gezeigt wurden unter Stickstoffgas Umsätze von 20 % bei 300 °C bis zu 74 % bei 400 °C mit den Wolframcarbid Kontakten erreicht. Die Wolframnitrid-Katalysatoren erzielten Umsätze von rund 50 % bei 300 °C und 81 % bei 400 °C. Die Selektivität war für beide Systeme im betrachteten Temperaturbereich stets größer 94 % (Abbildung 42).

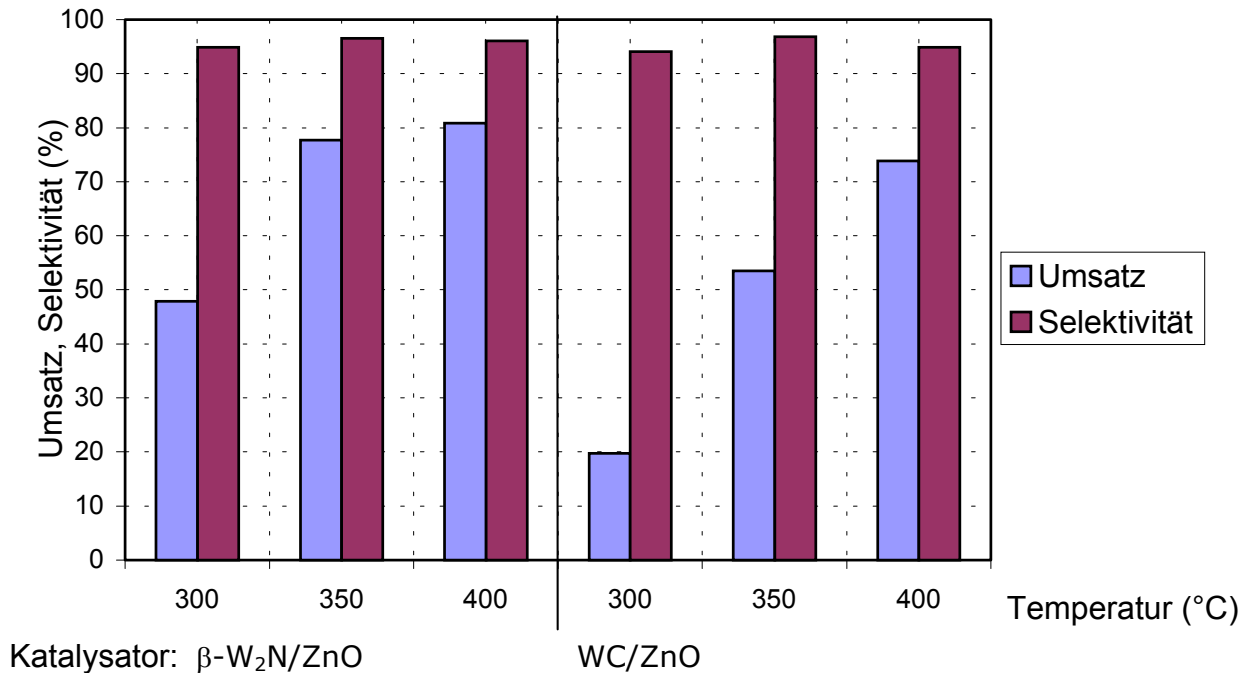


Abbildung 42. Vergleich der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO und β -W₂N/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Im Verlauf der Katalyse, die jeweils an einer Schüttung über einen Zeitraum von vier Stunden durchgeführt wurde, zeigte sich jedoch eine ausgeprägte Verkokung der Oberfläche. Somit war die Lebensdauer der Kontakte bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas durch die Belegung mit Kohlenstoff begrenzt. Die einfache Quantifizierung der durch Pyrolyse gebildeten Verkokung kann durch Bestimmung der Masse der Katalysatorschüttung vor und nach den Dehydrierungsversuchen nicht durchgeführt werden, da einerseits eine Austragung kleinster Katalysatorpartikel durch das Trägergas nicht ausgeschlossen werden kann. Andererseits die Pellets während der Katalyse einen Gewichtsverlust erleiden. Diese Abnahme könnte durch Wasser- oder Kohlendioxidabgabe aus unzureichend calciniertem Zinkhydroxycarbonat oder nicht erfasstem Substanzverlust, insbesondere von Zinkoxid, durch die thermische Belastung z.B. durch Sublimation, bedingt sein.

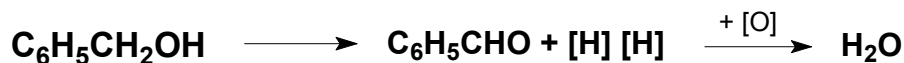
Schüttungsgewicht vor und nach den Dehydrierungsexperimenten:

WC/ZnO:	m(Kat.) vor: 5,44 g	m(Kat.) nach: 5,17 g
β -W ₂ N/ZnO:	m(Kat.) vor: 5,39 g	m(Kat.) nach: 5,05 g
ZnO:	m(Kat.) vor: 4,97 g	m(Kat.) nach: 4,73 g

Weiterhin ist eine Quantifizierung der Anteile an Edukt bzw. Produkt, die während der Reaktionsdauer infolge ihrer Pyrolyse zu CO, CO₂ oder kleinere Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel CH₄ abgebaut werden, nicht möglich, da alle bei RT gasförmigen Produkte mit der hier verwendeten Produktisolierung nicht erfasst werden.

7.4.2 Trägergas Luft

Untersuchungen zur Dehydrierung von Benzylalkohol an Mischoxiden mit Perovskit Struktur ergaben einen engen Zusammenhang zwischen der Reduzierbarkeit des Katalysators und der Aktivität [154,155,156]. Desto leichter ein oxidischer Katalysator durch adsorbierten Wasserstoff reduziert werden kann, umso höher ist seine Dehydrierungsaktivität. Dabei wird davon ausgegangen, dass der durch die Dehydrierung gebildete Wasserstoff mit dem Gittersauerstoff zu Wasser umgesetzt wird (Schema 49).



Schema 49. Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff des Katalysators.

Wird dem System zusätzlich Sauerstoff zugeführt, der auf der Oberfläche adsorbieren werden kann, so kann dies, wie entsprechende Untersuchungen gezeigt haben, einen positiven Effekt auf die Dehydrierungsaktivität ausüben. Bei Verwendung von Argon oder Stickstoff als Trägergas erzielten die Katalysatoren zwar gute Umsätze bei sehr hohen Selektivitäten, ihre Standzeit war jedoch infolge starker Verkokung, auf wenige Stunden begrenzt. Die auf der Oberfläche gebildete Kohlenstoffschicht konnte allerdings bei 500 °C innerhalb von zehn Stunden im Luftstrom abgebrannt werden.

Aus diesen Gründen sollte der Einfluss von Sauerstoff auf die Aktivität und die Standzeit der Wolframcarbidge- und -nitrid-Katalysatoren bei der Dehydrierung von Benzylalkohol untersucht werden.

Bei der Verwendung von Luft als Trägergas kann es infolge des großen Überschusses an Sauerstoff mit rund 21 Vol.-% im Trägergas, zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen kommen. Dabei ist es einerseits möglich, dass der Alkohol durch den Sauerstoff zum Aldehyd oxidiert wird. Wahrscheinlicher ist jedoch die Überoxidation zur entsprechenden Carbonsäure, da Aldehyde im allgemeinen leichter oxidierbar sind als Alkohole. Andererseits kann es als Folgerreaktion zur Decarboxylierung der Säure kommen. Auf einer nahezu analogen Verfahrensweise beruht die Phenol-Darstellung von Dow. Dabei wird Toluol zu Benzoesäure oxidiert und diese dann durch eine oxidative Decarboxylierung zu Phenol umgesetzt [157].

Weiterhin kann der Sauerstoff neben der möglichen Verbrennung des Eduktes bzw. der Produkte infolge der reaktionsbedingten Bildung von atomar adsorbierten Wasserstoff zu einer mit $\Delta H_B^\circ = -242 \text{ kJ/mol}$ stark exothermen Knallgas-Reaktion führen. Dies stellt eine erhebliche Gefahrenquelle bei der Durchführung dieser Experimente dar. Andererseits könnte es bei Anwesenheit von Sauerstoff zu einer deutlich verminderten Verkokung der Kontakten kommen, da der gebildete Kohlenstoff abgebrannt werden kann.

Die Untersuchungen der beiden Katalysatorsysteme WC/ZnO und β -W₂N/ZnO mit Luft als Trägergas erfolgten analog zu den Versuchen mit Stickstoff als Trägergas. Dazu wurde nicht vorgereinigte Druckluft aus der Hausleitung verwendet. Zur Berechnung der Verweilzeit wurden die Rotameter der Reaktoranlage neu kalibriert.

7.4.2.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO in Luft

Die Temperaturabhängigkeit des WC/ZnO-Katalysators unter dem Einfluss von Sauerstoff zeigt, dass von Beginn an ein deutlich geringerer Umsatz erreicht wird. Bei einer Temperatur von 300 °C werden lediglich 16 % des Benzylalkohols umgesetzt. Auch bei einer Temperaturerhöhung bleiben die Umsätze im Vergleich zu denen im Stickstoffstrom erreichten klar zurück. Der Umsatz bei 350 °C steigert sich auf 40 % und erreicht selbst bei 400 °C gerade 64 %. Im gleichen Temperaturbereich erzielt der Katalysator ohne Sauerstoffzufuhr bis zu 74 % Umsatz. Die starke Abhängigkeit des Wolframcarbidge-Katalysators von der Reaktionstemperatur bleibt jedoch erhalten. Der Umsatz steigt auch in diesem Fall nahezu linear mit der Temperatur an (Abbildung 43).

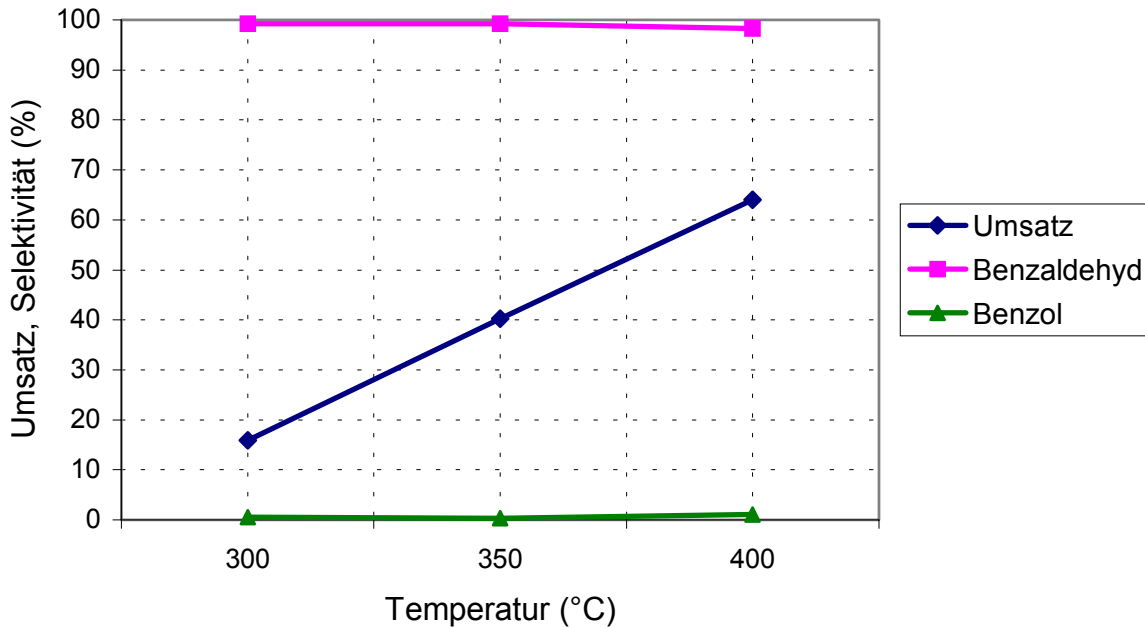


Abbildung 43. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO mit Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Keine Verkokung des Katalysators

Die Selektivität der Dehydrierung ist, im Rahmen der angenommenen Messgenauigkeit von $\pm 2,5\%$, unabhängig von der Wahl des Trägergases. Im Luftstrom erreicht sie über den gesamten betrachteten Temperaturbereich über 98 %. Im Gegensatz zur Dehydrierung unter Stickstoffatmosphäre wird als Nebenprodukt insbesondere Benzol mit bis zu 1 % bei 400 °C gebildet. Die Bildung von Toluol ist stark zurückgegangen und liegt auch bei höheren Temperaturen deutlich unterhalb 1 %. Als weitere Nebenprodukte bilden sich Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben in Mengen kleiner als 1 %.

Bei der Dehydrierung von Benzylalkohol an dem WC/ZnO Katalysator bei Verwendung von Luft als Trägergas bleibt folglich die hohe Selektivität von rund 95 % aus der Dehydrierung unter Stickstoff erhalten. Das Nebenproduktspektrum bleibt dabei erhalten. Allerdings ergibt sich zusätzlich, als neues Hauptnebenprodukt statt Toluol, nun Benzol. Insgesamt verringert sich jedoch die Aktivität des Katalysators über den gesamten betrachteten Temperaturbereich um jeweils ca. 10 %. Die fast lineare Temperaturabhängigkeit des WC/ZnO Katalysators bleibt dabei erhalten. Bemerkenswert ist, dass die Katalysatoroberfläche auch nach vier Stunden Reaktionsdauer keinerlei Verkokungen aufweist.

Die BET-Oberfläche von ca. 4 m²/g bleibt erhalten. Die Elementaranalysen der WC/ZnO Kontakte vor und nach den Versuchsreihen unter Sauerstoffatmosphäre sind nahezu identisch (Tabelle 37).

Tabelle 37. Elementaranalysen WC/ZnO vor und nach der Dehydrierung unter Sauerstoffatmosphäre.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	1,04	0,0	0,0	19,5	61,7	17,5
%- Anteil nach Katalyse	1,20	0,02	0,0	19,7	61,6	17,8

Eine Oxidation des Wolframcarbids zu Wolframoxid unter diesen Reaktionsbedingungen kann mittels P-XRD nicht nachgewiesen werden. Der Katalysator WC/ZnO ist folglich auch unter dem Einfluss von Luftsauerstoff stabil.

7.4.2.2 Temperaturabhängigkeit an β -W₂N/ZnO in Luft

Die hohe Aktivität des β -W₂N/ZnO Katalysators in Stickstoff bleibt auch bei Dehydrierung in Luft erhalten. Allerdings ist der Umsatz stärker temperaturabhängig. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht das β -W₂N/ZnO System einen Umsatz von 29 %. Dieser steigert sich bei Erhöhung der Temperatur um 50 °C auf 48 %. Erst bei der maximalen Temperatur von 400 °C wird ein Umsatz von 81 % erzielt. Der Verlauf des Umsatzes erfolgt bei Verwendung von Luft als Trägergas nahezu linear zur Temperaturerhöhung. Dieses Verhalten des β -W₂N/ZnO Katalysator erfolgt somit analog zum Umsatzverlauf des WC/ZnO Katalysators (Abbildung 44).

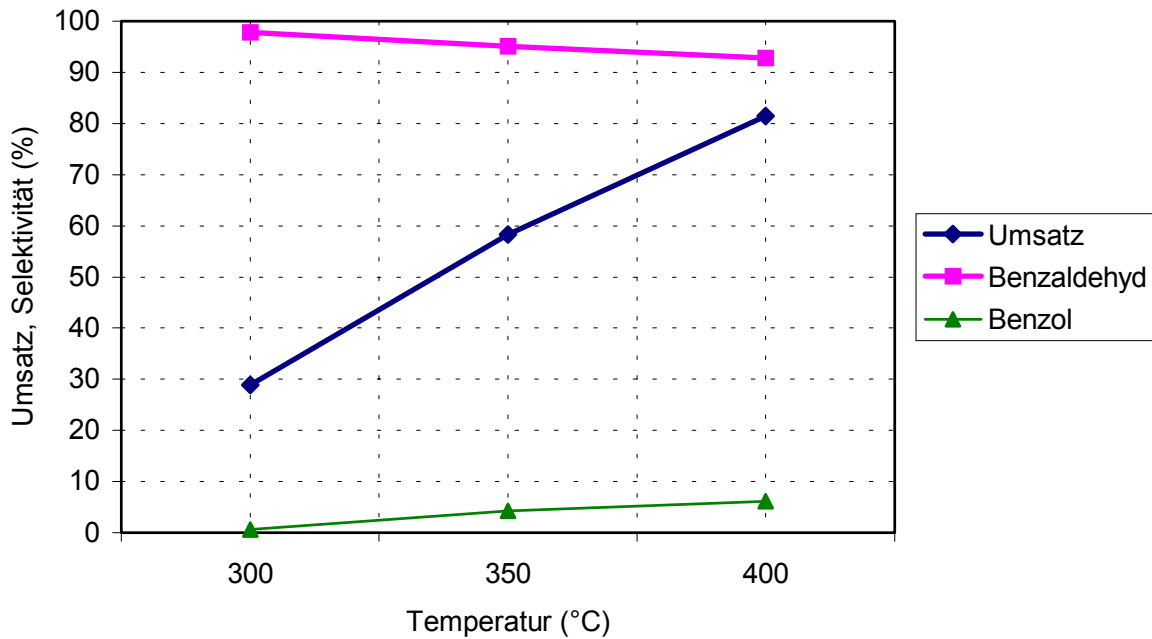


Abbildung 44. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/ZnO mit Luft als Trägergas.
 Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Keine Verkokung des Katalysators

Die hohe Selektivität des β -W₂N/ZnO Katalysators sinkt im Verlaufe der Reaktion leicht von 98 % bei 300 °C auf 95 % bei 350 °C und schließlich auf 93 % bei 400 °C. Somit unterscheidet sich der Selektivitätsverlauf bei den β -W₂N/ZnO Kontakten zu dem der WC/ZnO Kontakte. Das Produktspektrum enthält als Hauptanteil Benzol, das von anfänglich 1 % bei 300 °C bis zu 6 % bei 400 °C zunimmt.

Die verringerte Selektivität ist im Wesentlichen auf die vermehrte Bildung von Benzol zurückzuführen. Die weiteren Nebenprodukte sind Toluol, Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben. Darüber hinaus weisen die β -W₂N/ZnO Pellets auch nach der gesamten Versuchsdauer von vier Stunden keinerlei Verkokungen auf. Durch P-XRD Aufnahmen kann gezeigt werden, dass es nicht zur Bildung von Wolframoxiden kommt. Auch die ursprüngliche BET-Oberfläche von 4 bis 5 m²/g bleibt erhalten. Wie das System WC/ZnO ist auch der Katalysator β -W₂N/ZnO bei der Verwendung von Luft als Trägergas stabil. Der Vergleich der Elementaranalysen zeigt, dass es zu keinen, zumindest hier nicht erkennbaren, Veränderungen in der Zusammensetzung des Katalysators kommt (Tabelle 38).

Tabelle 38. Elementaranalysen β -W₂N/ZnO vor und nach der Dehydrierung unter Sauerstoffatmosphäre.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	0,05	0,02	0,74	19,8	60,4	17,1
%- Anteil nach Katalyse	0,20	0,10	0,65	19,7	60,2	17,3

Der Rückgang der Selektivität bei der Dehydrierung an den β -W₂N/ZnO Kontakten liegt gerade noch innerhalb der angenommenen Fehlerbreite von 5 % und entspricht damit der Selektivität bei Stickstoff von 95 bis 96 %. Ein Einfluss des Trägergases auf die Selektivität beim Vergleich zwischen Luft- und Stickstoffatmosphäre ist folglich nicht feststellbar. Ein differenzierteres Bild zeigt allerdings die Betrachtung der Umsätze. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C besitzt der β -W₂N/ZnO Katalysator eine um 18 % geringere Aktivität im Vergleich zu den sauerstofffreien Dehydrierungen. Auch bei 350 °C liegt der Umsatz hier um rund 10 % unter den Vorgaben. Erst bei 400 °C erreicht der Katalysator das bei den Experimenten mit Stickstoff als Trägergas erzielte Umsatzniveau von ca. 80 %. Dies kann möglicherweise auf eine höhere Aktivierungsenergie, wie sie möglicherweise auch beim WC/ZnO Katalysator vorliegt, zurückgeführt werden.

7.4.2.3 Temperaturabhängigkeit an ZnO in Luft

Der hauptsächliche Bestandteil der Katalysatorsysteme ist basisches Zinkoxid. Es ist im wesentlichen für die katalytische Aktivität verantwortlich. Bei den WC/ZnO und β -W₂N/ZnO Kontakten kommt es unter dem Einfluss von Sauerstoff im Trägergas zu einem deutlichen Rückgang der Dehydrierungsaktivität. Die Analytischen Untersuchungen nach den Dehydrierungsversuchen mittels Elementaranalyse und P-XRD sowie BET-Oberflächenbestimmung zeigen keine Veränderungen der Kontakte. Es ist jedoch anzunehmen, dass die entscheidende Einflussnahme auf die Aktivität unter Sauerstoffatmosphäre wesentlich vom Zinkoxidanteil der Kontakte abhängt. Zur Klärung dieser Annahme wurden analog zu den oben beschriebenen Dehydrierungsversuchen auch Experimente an reinem Zinkoxid durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, dass es bei den ZnO Kontakten unter den oxidativen Bedingungen zu einem erheblichen Rückgang der Dehydrierungsaktivität kommt. Der Katalysator erreicht bei einer Temperatur von 300 °C nur einen Umsatz von 18 %. Nach Temperaturerhöhung auf 350 °C ergibt sich ein Umsatz von 48 %.

Erst bei der Maximaltemperatur von 400 °C werden mit 55 % etwas mehr als die Hälfte des Benzylalkohols dehydriert. Die erzielten Umsätze an den Zinkoxid-Kontakten unter Verwendung von Luft als Trägergas bleiben somit klar hinter den Umsätzen unter sauerstofffreien Reaktionsbedingungen zurück (Abbildung 45).

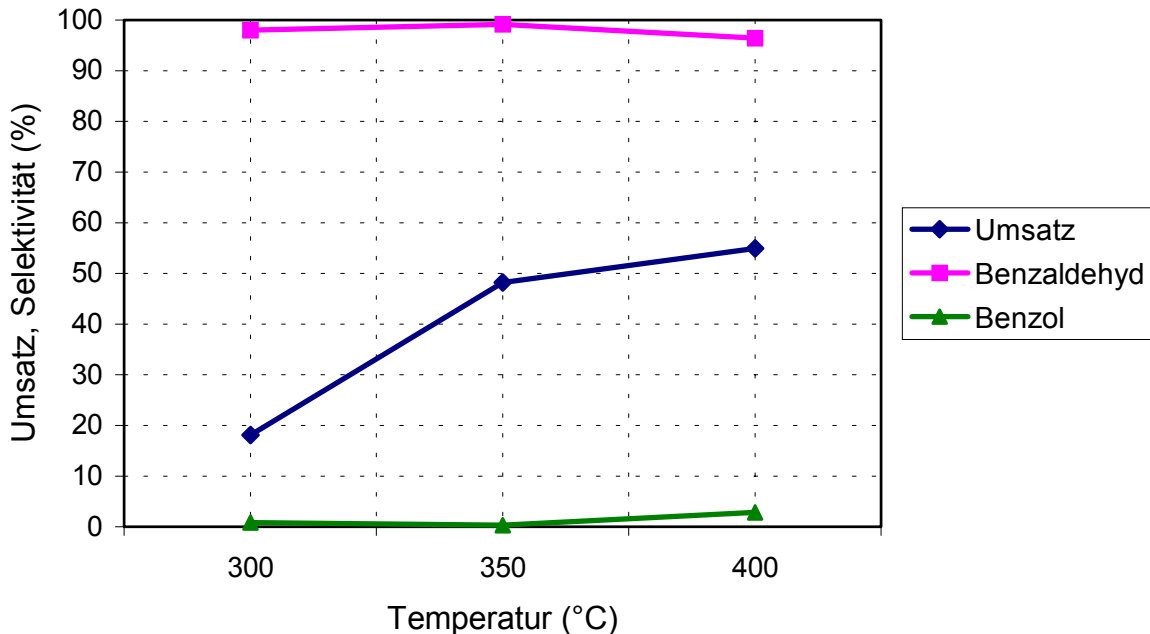


Abbildung 45. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an ZnO mit Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Keine Verkokung des Katalysators

Die Selektivität des Zinkoxids bleibt über den gesamten Temperaturbereich mit 96 bis 98 % nahezu konstant auf hohem Niveau. Im Gegensatz zur Dehydrierung unter Stickstoffatmosphäre ist hier Benzol das Hauptnebenprodukt mit bis zu 3 % bei 400 °C. Das weitere Nebenproduktspektrum entspricht der, aus den Dehydrierungen an den WC/ZnO und β -W₂N/ZnO Systemen bekannten Zusammensetzung.

Beim Vergleich der Aktivität der Zinkoxid-Katalysatoren mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas ist ersichtlich, dass die Umsätze bei Anwesenheit von Sauerstoff deutlich geringer sind. Dieser Einfluss ist umso stärker, je niedriger die Reaktionstemperatur ist. Dies wird deutlich, wenn man die relative Aktivitätsdifferenz, bezogen auf den Maximalumsatz bei gegebener Temperatur, betrachtet.

Beträgt diese beim ZnO-Katalysator bei 300 °C Reaktionstemperatur noch 57 %, so verringert sie sich auf 23 % bei 400 °C. Diese Tendenz (Ausnahme WC/ZnO: 19 %

bei 300 °C aufgrund geringen Umsatzes) ist auch bei den Wolframcarbid- bzw. Wolframnitrid- enthaltenden Katalysatoren zu erkennen (Tabelle 39).

Tabelle 39. Aktivitätsdifferenz der Dehydrierung an ZnO, WC/ZnO und β -W₂N/ZnO unter Stickstoff- bzw. Luft-Atmosphäre.

Temperatur (°C)	Relative Aktivitätsdifferenz (%)		
	ZnO	WC/ZnO	β -W ₂ N/ZnO
300	57	19	40
350	24	25	25
400	23	13	0,7

Daraus lässt sich erkennen, dass für die bei allen drei Katalysatoren beobachtete, überwiegend geringere Dehydrierungsaktivität unter Sauerstoffeinfluss auf das Zinkoxid zurückzuführen ist. Die Aktivitätsverminderung ist offensichtlich temperaturabhängig. Sie ist umso kleiner, je höher die Temperatur ist. Weiterhin wird hier ein positiver Effekt des Wolframcarbides bzw. Wolframnitrides deutlich, da bei diesen Katalysatoren die relative Aktivitätsminderung insbesondere bei 400 °C deutlich kleiner ist.

7.4.2.4 Einfluss von Sauerstoff auf Zinkoxid

Die offensichtliche Verringerung der Dehydrierungsaktivität von Zinkoxid bei Verwendung von Luft als Trägergas ist durch den Sauerstoffanteil im Gas bedingt. Ein möglicher Erklärungsansatz ergibt sich daraus, dass Zinkoxid bereits bei Temperaturen unterhalb der anfänglichen Reaktionstemperatur von 300 °C dazu neigt, einen Teil des in seiner metalloxidischen Zinkblende-Struktur befindlichen Sauerstoff als Gas abzugeben. Dabei bleiben die Lewis-aciden Zink-Zentren zurück, wohingegen sich die Anzahl der Lewis-basischen Sauerstoff-Zentren verringert. Ist nun im Trägergas bereits ein bestimmter Sauerstoffgehalt vorhanden, d.h. es besteht von vornherein ein gegebener Sauerstoffpartialdruck, so sinkt die Tendenz des Zinkoxids, Gittersauerstoff abzugeben. Möglicherweise sind jedoch diese Strukturdefekte eine Bedingung der Dehydrierungsaktivität.

Verringert sich die Anzahl der Sauerstoffdefekte in der Zinkblende-Struktur, so könnte dies eine Verminderung der Aktivität zur Folge haben. Bei Erhöhung der

Temperatur steigt die Abgabetendenz von Gitter-Sauerstoff aus dem Zinkoxid überproportional im Vergleich zum Sauerstoffpartialdruck an, so dass wieder mehr Fehlstellen gebildet werden. Dies könnte die Dehydrierungsaktivität deutlich erhöhen. Die Abgabe von Sauerstoff aus der Gitterstruktur hat darüber hinaus entscheidenden Einfluss auf die n-Halbleiter Eigenschaften des Zinkoxids, da diese direkt mit Abgabe von Gittersauerstoff korrelieren [158].

Ein weiterer Ansatz ist, dass der erhöhte Sauerstoffpartialdruck zu einer vermehrten Adsorption von Sauerstoff auf den Zink-Zentren führt und so mögliche Adsorptionsstellen für Alkoxy-Gruppen, wie zum Beispiel einer Benzoxo-Gruppe, im Falle der Dehydrierung von Benzylalkohol blockiert. Somit können weniger Alkoxy-Spezies auf der Oberfläche stabilisiert werden.

7.4.2.5 Einfluss von Sauerstoff auf WC bzw. β -W₂N

Die Dehydrierungsexperimente an Zinkoxid mit Luft als Trägergas zeigen, dass der Rückgang des Umsatzes bei Anwesenheit von Sauerstoff auf die geminderte Aktivität des Zinkoxids zurückzuführen ist. Es ist, trotz eingehender Untersuchungen mittels Elementaranalysen und P-XRD nicht auszuschließen, dass auch die Co-Katalysatoren Wolframcarbid und Wolframnitrid unter diesen Reaktionsbedingungen gewisse Veränderungen erfahren. Der Einfluss von Sauerstoff auf die katalytische Aktivität wurde eingehend von *Muller* et al. bei der Umsetzung von 2-Methylpentan an Wolframcarbid untersucht [159]. Dabei konnte eine starke Abhängigkeit der Selektivität des Katalysators von der Zusammensetzung des Reaktionsgases festgestellt werden.

Bei striktem Ausschluss von Sauerstoff in Wasserstoffatmosphäre wird das Edukt 2-Methylpentan durch Crackreaktionen zu Methan, n-Pentan, n-Butan und weiteren Kohlenwasserstoffen abgebaut. In Anwesenheit von Sauerstoff konnte dagegen ausschließlich die Isomerisierung des Eduktes zu Methylcyclopentan und Cyclohexan beobachtet werden. Diese Aktivitätsänderung wurde auf die Bildung stabiler, oberflächengebundener Oxo-Spezies zurückgeführt, welche die metallischen Wolfram- bzw. Wolframcarbid-Zentren blockieren. Diese Zentren sind jedoch für die Hydrierungs- und Dehydrierungsaktivität verantwortlich. Die gebildeten Lewis-basischen Oxo-Gruppen sind dagegen an der Bildung von Alkoxy-Gruppen beteiligt und ermöglichen so die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen [159,160].

Die Aktivität und Selektivität carbidischer Katalysatoren wie zum Beispiel WC, W₂C, Mo₂C oder TiC werden wesentlich von der Belegung der Oberfläche mit Kohlenstoff

oder Sauerstoff beeinflusst. Dabei kann sich die Aktivität der Katalysatoren erheblich verringern und sich das Produktspektrum deutlich verändern [161].

Zu ähnlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen kommen auch *Neylon* et al. bei der Dehydrierung und Isomerisierung von n-Butan an verschiedenen Carbiden und Nitriden der 6. und 7. Gruppe [25].

Der Einfluss von Sauerstoff beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Bildung oberflächlich gebundener Spezies. Sauerstoff ist in der Lage, sich analog zu Kohlenstoff und Stickstoff in den interstitiellen Lücken von Übergangsmetallen einzulagern [162,163]. Die Kristallstrukturen der entstehenden Oxycarbide bzw. Oxynitride sind denen der Carbide und Nitride sehr ähnlich. Allerdings führt die Bildung dieser Spezies oft zu amorphen Verbindungen, die mittels P-XRD nicht erfasst werden können. Das Auftreten solcher Verbindungen könnte beim Wolframnitrid ausgeprägter sein, da dieses thermodynamisch weniger stabil als Wolframcarbid ist. Die Bildung dieser amorphen Verbindungen und deren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der ursprünglichen Carbide und Nitride wurde eingehend untersucht [164,161a]. Beispielsweise führte die Bildung amorpher WO_x -Spezies bei der Behandlung von Wolframcarbid mit Sauerstoff zu einem bifunktionellem Material, das wiederum verstärkt die Isomerisierung von Alkanen katalysierte [165].

7.4.3 Trägergas Stickstoff mit 10 Vol.-% Sauerstoff

Die Dehydrierungsexperimente mit den Katalysatoren WC/ZnO bzw. β - W_2N/ZnO unter Verwendung von Luft als Trägergas zeigten, dass der Anteil von rund 21 Vol.-% Sauerstoffgehalt einen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzt. Die bei einer Temperatur von 300 und 350 °C erzielten Umsätze waren mit beiden Katalysatoren deutlich geringer als mit dem sauerstofffreiem Trägergas. Lediglich der Wolframnitrid haltige Katalysator konnte bei 400 °C das vorgegebene Umsatzniveau erreichen, während der Umsatz des Wolframcarbid-Zinkoxid Katalysator auch hier ca. 10 % zurückblieb. Der Umsatzverlauf beider Systeme war hier stärker temperaturabhängig als unter analogen Versuchen mit Stickstoffatmosphäre. Es konnte kein Einfluss des Sauerstoffs auf die Selektivität der Dehydrierung festgestellt werden. In allen Fällen lag diese über 95 %.

Das Hauptnebenprodukt war jedoch Benzol und nicht wie unter Stickstoffatmosphäre Toluol. Besonders positiv war jedoch, dass es unter diesen Bedingungen auch nach

vier Stunden Reaktionsdauer zu keinerlei sichtbarer Verkokung der eingesetzten Katalysatoren kam. Die deutliche Desaktivierung der Kontakte bei sauerstofffreiem Trägergas konnte bei Anwesenheit von Sauerstoff stark oder gänzlich vermindert werden.

Es sollte deshalb untersucht werden, ob es bei verringertem Sauerstoffanteil im Trägergas zu ähnlichen Ergebnissen, wie bei der Verwendung von Luft kommt. Dazu wurde die Gaszufuhr des Mikroreaktorsystem derart modifiziert, dass eine Gasmischung aus Stickstoff und Luft dem Verdampfer zugeführt werden konnte. Die Regelung der jeweiligen Volumenströme erfolgte mittels geeichter Rotameter. Die Durchmischung der Gase sollte durch ein zwischengeschaltetes, mit Raschig-Ringen gefülltes Rohr gewährleistet sein (Abbildung 46).

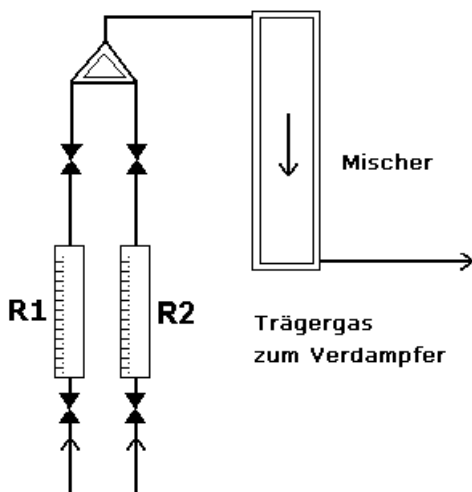


Abbildung 46.

Skizze der Apparatur zur Darstellung von Gasmischung.

Der Stickstoff- bzw. Sauerstoff- Durchfluss wird separat mit den Rotametern **R1** bzw. **R2** geregelt und durch den **Mischer** in den Verdampfer geleitet.

Aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Durchflussmengen mit den Rotametern wurden diese Dehydrierungsexperimente nur mit einer 1 : 1 Mischung aus Stickstoff und Luft durchgeführt, was einem Sauerstoffgehalt im Trägergas von rund 10 Vol.-% entspricht. Die Experimente zum Temperaturverhalten bei 10 Vol.-% Sauerstoff im Trägergas erfolgten analog zu den Versuchen mit Luft als Trägergas. Dabei wurde der gesamte Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C über insgesamt vier Stunden an einer Schüttung untersucht. Damit sollte sowohl die Aktivität als auch eine mögliche Desaktivierung des Katalysators erfasst werden.

7.4.3.1 Temperaturverhalten an WC/ZnO

Der Umsatzverlauf des WC/ZnO Katalysators zeigt die typische, fast lineare, Abhängigkeit der Aktivität dieses Systems von der Temperatur. Der Umsatz erreicht bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C rund 23 % und steigt bei Erhöhung um 50 °C auf 53 % an. Bei einer Temperatur von 400 °C können knapp 75 % Umsatz erzielt werden. Die Selektivität des WC/ZnO Katalysators liegt auch unter diesen Bedingungen in jedem Fall über 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 99 %. Mit steigender Temperatur und höherem Umsatz sinkt die Selektivität dann bei 350 °C auf 96 % ab und erreicht bei 400 °C noch 92 %. Das Selektivitätsverhalten verläuft damit leicht entgegen dem Umsatz. Für die Bestimmung der Ausbeute ist dies jedoch nicht wesentlich, da die Umsatzsteigerung stärkeren Einfluss nimmt (Abbildung 47).

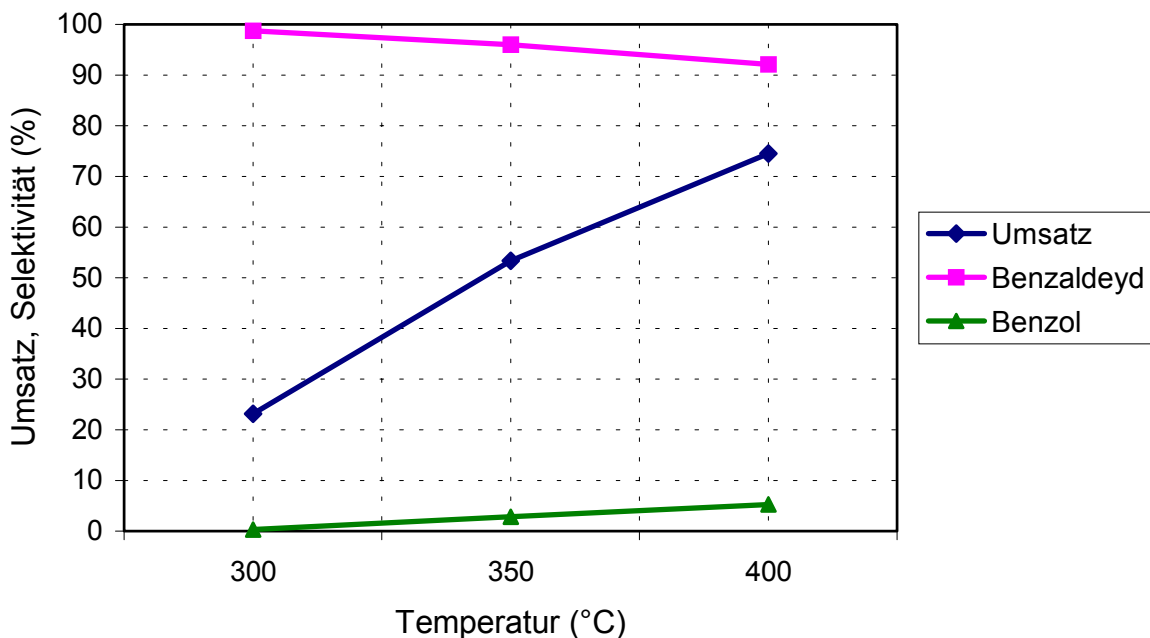


Abbildung 47. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO mit 10 Vol.-% Sauerstoff im Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Keine Verkokung des Katalysators

Das Nebenproduktspektrum aus der Dehydrierung mit 10 Vol.-% Sauerstoffgehalt ist identisch mit dem der Versuche unter Luft-Atmosphäre. Hauptbestandteil ist wiederum Benzol, dessen Anteil deutlich mit der Temperatur von 0,3 % bei 300 °C auf 5 % bei 400 °C zunimmt.

Die Abnahme der Selektivität kann der Zunahme von Benzol zugeschrieben werden. Weitere Nebenprodukte sind Toluol, Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben. Der Einfluss des Sauerstoffanteils im Trägergas zeigt sich auch darin, dass es wie bei den Versuchen mit Luft als Trägergas, zu keinerlei Kohlenstoffanlagerungen auf den Kontakten kommt. Auch die Elementaruntersuchungen der eingesetzten Katalysatoren ergaben nur geringe Spuren von Kohlenstoff, die klar unterhalb der Messgrenzen der Analytik lagen. Die BET-Oberflächen und P-XRD Untersuchungen zeigten keine wesentlichen Veränderungen der WC/ZnO Kontakte.

Der Vergleich von Umsatz und Selektivität bei WC/ZnO mit 21 Vol.-% bzw. 10 Vol.-% Sauerstoffanteil im Trägergas zeigt, dass ein geringerer Sauerstoffanteil günstiger bei der Dehydrierung von Benzylalkohol ist.

Der Umsatz im betrachteten Temperaturbereich ist bei geringerem Sauerstoffanteil im Schnitt rund 10 % größer als unter Luftatmosphäre und erreicht das Umsatzniveau der Experimente mit Stickstoff als Trägergas. Unter allen Bedingungen beträgt die Selektivität mehr als 92 %. Die Selektivitätsabnahme bei den Versuchen mit 10 Vol.-% Sauerstoffanteil liegt dabei innerhalb der Fehlergrenzen. Auch bei verringertem Sauerstoffanteil kam es während der Durchführung der Versuche nicht zur Verkokung der Katalysatoren.

7.4.3.2 Temperaturverhalten an β -W₂N/ZnO

Die Dehydrierungsversuche mit β -W₂N/ZnO zeigen eine ähnlich günstige Beeinflussung des Umsatzverlaufes durch den um ca. 10 Vol.-% geringeren Sauerstoffanteil des Trägergases. Der bei 300 °C erzielte Umsatz liegt bei rund 44 % und steigt bei einer Temperatur von 350 °C auf 60 % deutlich an. Bei der maximalen Reaktionstemperatur von 400 °C erreicht der Umsatz rund 79 %. Der Aktivitätsverlauf des β -W₂N/ZnO Katalysator ist stark temperaturabhängig. Die Zunahme der Aktivität steigt nahezu linear mit der Temperatur an (Abbildung 48).

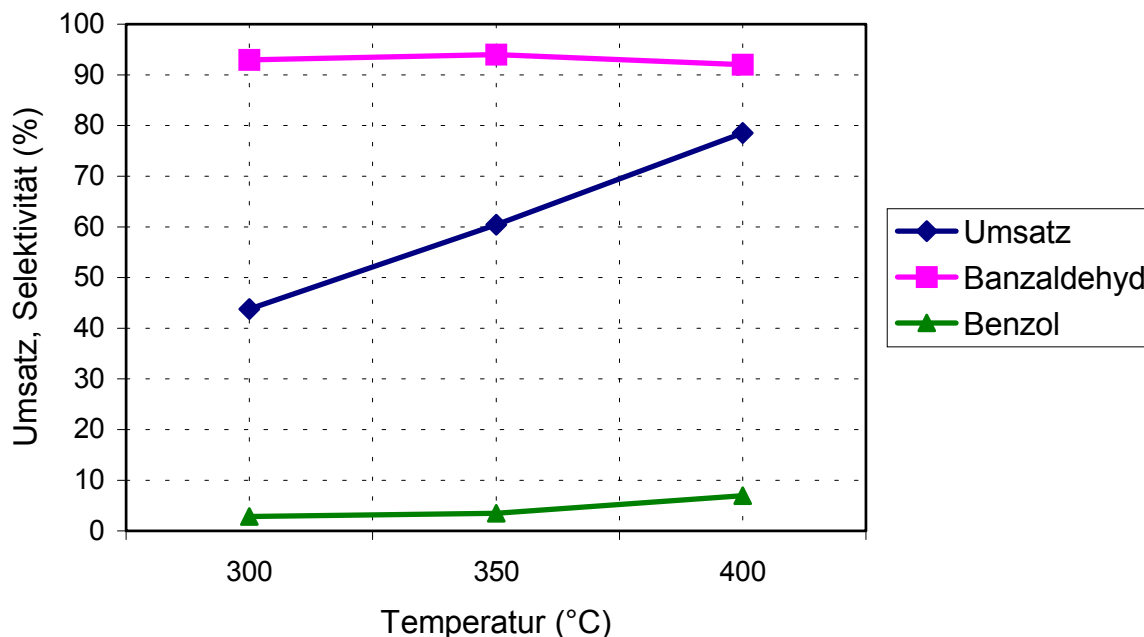


Abbildung 48. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/ZnO mit 10 Vol.-% Sauerstoff im Trägergas. Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s Keine Verkokung des Katalysators

Die Selektivität der Benzylalkohol Dehydrierung liegt zwar nach wie vor auf über 90 %, bleibt aber hinter dem Niveau der bisherigen Experimente etwas zurück. Sie verläuft nahezu konstant zwischen 93 % bei 300 °C, 94 % bei 350 °C und 92 % bei 400 °C. Wie bei allen Dehydrierungsversuchen mit einem Sauerstoffanteil im Trägergas ist auch hier die Bildung von Benzol wesentlich für die Selektivität verantwortlich. Beträgt der Anteil von Benzol bei 300 °C noch 3 % nimmt dieser mit steigender Temperatur auf 7 % bei 400 °C zu. Die Summe der Nebenprodukte bleibt über den Temperaturbereich nahezu konstant. Insgesamt liegt der Anteil der Nebenprodukte Toluol, Dibenzylether und *trans*-Stilben etwas höher als bei den bisherigen Versuchen.

Auffällig ist, dass die Anteile dieser Produkte während der Versuchsdauer von vier Stunden trotz Temperaturerhöhung abnimmt. Beträgt der Toluolanteil zu Beginn noch 1,5 %, so nimmt er bei 400 °C auf 1 % ab. Der Anteil von Dibenzylether beträgt bei 300 °C rund 2 % und sinkt auf unter 1 % ab. Ebenso fällt der Anteil von *trans*-Stilben von 2 % zu Beginn der Messreihe auf 0,5 % ab. Die vermehrte Bildung dieser Nebenprodukte, insbesondere zu Beginn, kann nicht auf die geänderten Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden.

Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die Präparation der eingesetzten Katalysatorcharge, wie zum Beispiel der Qualität des verwendeten β - W_2N , und einer Formierungsphase des Katalysators bedingt.

Wie schon beim WC/ZnO Katalysator beobachtet, sind auch unter diesen Bedingungen an den β - W_2N /ZnO Pellets keinerlei Verkokungen festzustellen. Auch die Standardgemäß durchgeführten Untersuchungen zur Elementarzusammensetzung, BET-Oberflächenbestimmung und Pulver-Röntgendiffraktometrie ergeben keine Hinweise auf wesentliche Veränderungen der Kontakte. Der β - W_2N /ZnO Katalysator ist innerhalb der Versuchsbedingungen stabil.

Der Vergleich zwischen den Katalyseexperimenten in Luft mit rund 21 Vol.-% und mit rund 10 Vol.-% Sauerstoffanteil des Trägergases zeigt, dass dieser einen deutlichen Einfluss auf die Dehydrierungsaktivität besitzt. Durch die Halbierung des Sauerstoffanteils konnte der Umsatz bei der Anfangstemperatur von 300 °C von 29 % in Luft auf 44 % erhöht werden. Im Weiteren Temperaturverlauf wurden die hohen Umsätze des β - W_2N /ZnO Katalysators bestätigt. Die hohe Selektivität von über 90 % bleibt weitgehend erhalten, zeigt jedoch einen etwas anderen Verlauf.

Während in Luft als Trägergas die Selektivität mit steigender Temperatur erwartungsgemäß leicht abnimmt, so bleibt sie bei den Versuchen mit verringertem Sauerstoffanteil unabhängig von der Temperatur zwischen 92 und 94 %. Allerdings ergeben sich in Abhängigkeit von der Versuchsdauer deutliche Änderungen innerhalb der Zusammensetzung des Nebenproduktspektrums. Der positive Einfluss des Sauerstoffes auf die Desaktivierung der Kontakte durch Verkokung konnte mit 10 Vol.-% Sauerstoffanteil bestätigt werden. Auch nach vier Stunden Reaktionsdauer mit Reaktionstemperaturen von bis zu 400 °C treten keine Kohlenstoffablagerungen auf.

7.4.4 Einfluss von Sauerstoff auf die Dehydrierungsaktivität

Die Versuchsreihen mit Luft im Trägergas zeigen, dass die katalytische Dehydrierung an den neuen Systemen Wolframcarbidge- bzw. Wolframnitrid-Zinkoxid auch unter oxidierenden Bedingungen sehr gut durchzuführen ist. Die Umsätze erreichen dabei in starker Abhängigkeit von der Temperatur mit 64 % am WC/ZnO und 81 % am β - W_2N /ZnO Katalysator durchaus praxisrelevante Werte. Der Umsatzverlauf ist bei beiden Systemen in Luft stärker temperaturabhängig.

Es zeigt sich, dass unter diesen Reaktionsbedingungen der β -W₂N/ZnO Katalysator einen günstigeren Umsatzverlauf als der WC/ZnO Katalysator besitzt.

Die Selektivitäten lagen bei allen Versuchen klar über 90 % bzgl. Benzaldehyd und konnten somit die hohen Vorgaben aus den Versuchen mit Stickstoff als Trägergas bestätigen. Der WC/ZnO Katalysator erzielte bei 400 °C eine maximale Ausbeute von 63 %. Dies sind lediglich 7 % weniger als bei der Vergleichsdehydrierung unter Stickstoff. Die Verringerung des Sauerstoffanteil im Trägergas von 21 auf 10 Vol.-% führt bei allen Temperaturen zu einem merklichen Ansteigen der Ausbeute (Tabelle 40).

Tabelle 40. Ausbeute der Dehydrierung an WC/ZnO mit 0 Vol.-%, 10 Vol.-% und 21 Vol.-% Sauerstoffanteil im Trägergas.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)		
	0 Vol.-% O ₂	10 Vol.-% O ₂	21 Vol.-% O ₂
300	19	23	16
350	52	51	40
400	70	67	63

Der β -W₂N/ZnO Katalysator erzielt bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C mit 75 % eine nahezu ebenso gute Ausbeute wie unter Stickstoffatmosphäre. Bei niedrigeren Temperaturen bleibt die Ausbeute dagegen etwas zurück. Ein verringerter Sauerstoffanteil im Trägergas wirkt sich insbesondere bei niedrigeren Temperaturen aus (Tabelle 41).

Tabelle 41. Ausbeute der Dehydrierung an β -W₂N/ZnO mit 0 Vol.-%, 10 Vol.-% und 21 Vol.-% Sauerstoffanteil im Trägergas.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)		
	0 Vol.-% O ₂	10 Vol.-% O ₂	21 Vol.-% O ₂
300	45	41	28
350	76	57	55
400	78	72	75

Auffällig bei allen Dehydrierungsversuchen mit Sauerstoffanteilen ist die vermehrte Bildung von Benzol, das nun mit z.T. über 5 % bei 400 °C das wesentliche Nebenprodukt darstellt. Die Bildung von Benzol könnte die Folge der Bildung von Benzoessäure durch Luftoxidation des Alkohols oder des Aldehyds und anschließender Decarboxylierung sein. Die Bildung von Benzoessäure konnte allerdings bislang nicht nachgewiesen werden. Als weitere Nebenprodukte werden erwartungsgemäß Toluol, Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben gebildet.

Der wesentliche Einflussfaktor auf den Umsatz ist, wie die Vergleichsuntersuchungen in Luft zeigen, durch das Zinkoxid gegeben. Die Aktivität von Zinkoxid nimmt bei Anwesenheit von Sauerstoff im Trägergas deutlich ab. Innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 300 bis 400 °C bleiben die bei der Dehydrierung unter Luftatmosphäre erzielten Ausbeuten deutlich unterhalb der Vorgaben aus den Versuchen mit Stickstoff-Trägergas (Tabelle 42).

Tabelle 42. Ausbeute der Dehydrierung an ZnO mit 0 Vol.-% und 21 Vol.-% Sauerstoffanteil im Trägergas.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
	0 Vol.-% O ₂	21 Vol.-% O ₂
300	42	17
350	62	48
400	70	53

Der wesentliche Vorteil bei der Verwendung von Luft als Trägergas zeigt sich nach der gesamten Versuchsdauer von vier Stunden, da sich auf der Oberfläche der Katalysatoren keinerlei Kohlenstoffablagerungen bilden. Die Desaktivierung des Katalysators ist deshalb deutlich geringer bzw. kann innerhalb dieser Versuchsreihen nicht festgestellt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass es auch in diesem Fall infolge der hohen Temperaturen zur Pyrolyse von Edukt und Produkte kommt. Allerdings können die Anteile an Edukt bzw. Produkten, die als CO oder CO₂ austreten mittels der GC-Analytik nicht erfasst werden.

Ein Nachteil bei der Reaktionsführung mit Sauerstoffanteilen im Trägergas ist die in einzelnen Fällen aufgetretene Verbrennung von Edukt bzw. Produkt im Reaktor. Insbesondere zu Beginn der Versuchsdurchführung kann es beim Starten der Eduktzufuhr zur Entzündung an einzelnen Pellets kommen.

Das Verbrennen von Edukt bzw. bereits gebildetem Produkt führt zu einem raschen Temperaturanstieg im Reaktor. Innerhalb weniger Sekunden steigt diese dann um 200 °C und mehr an. Durch Abschalten der Eduktzufuhr kann diese Verbrennung unterbunden werden. Ist diese kritische erste Phase überwunden, d.h. die ersten Minuten nach Start der Eduktzufuhr bis zur Gleichgewichtseinstellung, so verläuft die Dehydrierung bei vorgegebener Temperatur ohne weitere problematische Nebenreaktionen. Insbesondere kommt es nicht zu einer stark exothermen Knallgasreaktion im Reaktor, obwohl Sauerstoff und Wasserstoff im System vorhanden sind. Die geringen Mengen gebildeten freien Wasserstoffs aus der Dehydrierung werden durch das Trägergas mit seinem hohen Stickstoffanteil zudem stark verdünnt.

Abschließend beurteilt ist die Reaktionsführung mit Sauerstoffanteilen im Trägergas ein wirksames Verfahren die starke Verkokung des Katalysators bei der Dehydrierung von Alkoholen, insbesondere bei kohlenstoffreichen aromatischen Verbindungen wie zum Beispiel Benzylalkohol, zu verhindern. Um zugleich möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen ist es vorteilhaft den Sauerstoffanteil auf maximal 10 Vol.-% im Trägergas zu begrenzen. Der Vergleich der Dehydrierungsaktivitäten der Wolframcarbid bzw. Wolframnitrid-Katalysatoren unter diesen Bedingungen bestätigt die sehr guten Ergebnisse aus den Experimenten unter Stickstoffatmosphäre. Der β -W₂N/ZnO Katalysator erzielt gegenüber dem WC/ZnO Katalysator etwas höhere Ausbeuten und besitzt einen günstigeren Aktivitätsverlauf. Beide Katalysatoren sind unter Reaktionsbedingungen bemerkenswert oxidationsstabil.

7.4.5 Trägergas Stickstoff mit 10 Vol.-% Wasserstoff

Bei der katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen wird im Reaktionszyklus stets Wasserstoff freigesetzt. Dabei muss in jedem Fall Energie aufgewendet werden, da die Dehydrierung endotherm ist. Der gebildete Wasserstoff kann als Gas von der Oberfläche desorbieren oder an dieser mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion zu Wasser umgesetzt werden. Im letzteren Fall wird versucht in einer autothermen Verfahrensweise eine ausgeglichene Energiebilanz zu erzielen. Der Einfluss von Sauerstoff auf die katalytische Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO wurde bereits oben eingehend diskutiert.

Die Verwendung von Zinkoxid als Katalysator bei Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen beruht z.T. auf der Fähigkeit von Zinkoxid, elementaren Wasserstoff heterolytisch spalten zu können. Dabei wird das Hydrid auf den Zink-Zentren und das Proton auf den Sauerstoff-Zentren adsorbiert. Wolframcarbid und Wolframnitrid können in den freien tetraedrischen Lücken der kubisch-dichtesten Metallatom-Packung noch Wasserstoffatome einlagern [23]. Sie können somit als Wasserstoffspeicher bzw. -puffer auftreten. Die Aktivität von Wolframcarbid, analog zu der von Platin oder Palladium, ist in den Arbeiten von *Boudart* et al. vorgestellt worden [4]. In technischen Dehydrierungen ist die Zugabe von Wasserstoff zum Trägergas bislang nicht bekannt.

Der Einsatz von Wasserstoff kann sich negativ auf die Gleichgewichtseinstellung auswirken und u.U. die Brand und Explosionsgefahr erhöhen.

Demgemäss wurde ein möglicher Einfluss von Wasserstoff auf die Dehydrierungsaktivität der WC/ZnO- bzw. β -W₂N/ZnO-Katalysatoren untersucht. Aus Sicherheitsgründen wurde bei den Experimenten eine Formiergasmischung aus 10 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff als Trägergas verwendet. Die einzelnen Versuchsreihen wurden jeweils an einer Katalysatorschüttung im Temperaturbereich von 300 °C bis 400 °C über vier Stunden durchgeführt. Damit sollte einerseits die Temperaturabhängigkeit als auch eine mögliche Desaktivierung untersucht werden. Vor Versuchsbeginn wurden die Katalysatoren ca. 30 Minuten bei 300 °C mit Formiergas behandelt, um eine mögliche Wasserstoffadsorption bzw. Einlagerung zu ermöglichen.

7.4.5.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO

Die Dehydrierungsversuche an WC/ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoffanteil im Trägergas zeigen einen außerordentlich günstigen Umsatzverlauf. Bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C beträgt der Umsatz rund 40 % und steigt bei einer Temperatur von 350 °C auf 70 % nochmals deutlich an. Bei der maximalen Reaktionstemperatur von 400 °C erreicht der Umsatz rund 85 %. Der Umsatzverlauf des WC/ZnO-Katalysator ist dabei erwartungsgemäss stark temperaturabhängig. Die Zunahme der Aktivität steigt nahezu linear mit der Temperatur an.

Die Selektivität des WC/ZnO Katalysators liegt unter diesen Bedingungen in jedem Fall klar über 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 98 %. Mit steigender Temperatur und höherem Umsatz sinkt die Selektivität bei 350 °C nur geringfügig auf 96 % ab und erreicht bei 400 °C noch 93 %. Die Selektivität bleibt damit über dem gesamten Temperaturbereich erhalten. Für die Bestimmung der Ausbeute ist wesentlich, dass der Umsatz erheblich stärker zunimmt (Abbildung 49).

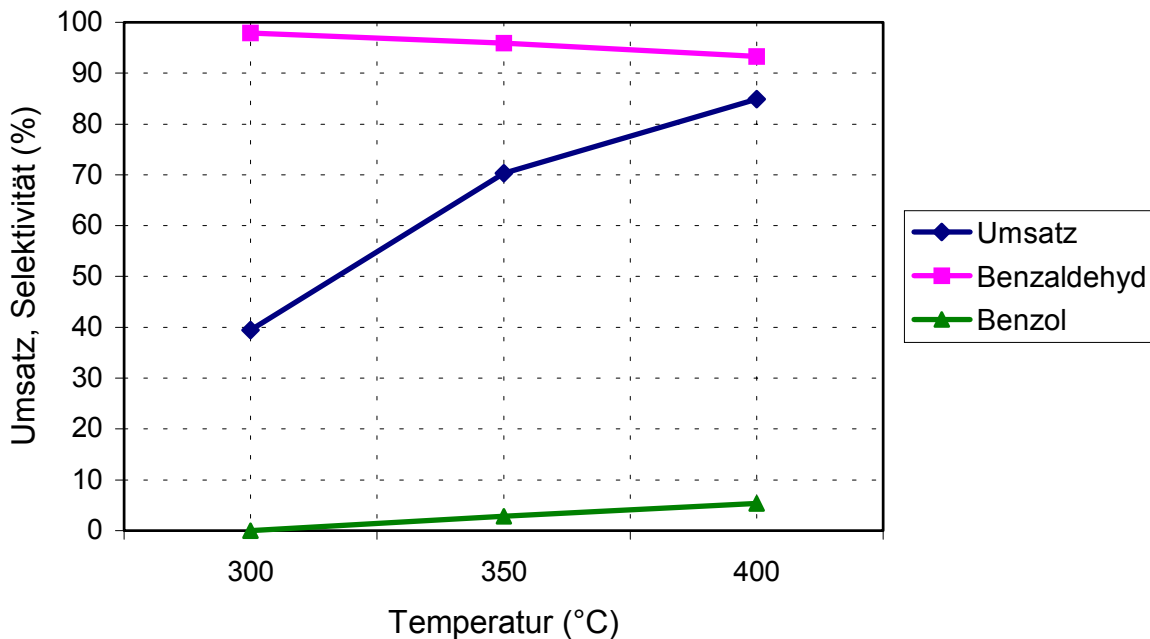


Abbildung 49. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoff im Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Leichte Verkokung des Katalysators

Das Nebenproduktspektrum aus der Dehydrierung mit 10 Vol.-% Wasserstoffgehalt ist überraschenderweise nahezu identisch mit dem der Versuche unter Luft-Atmosphäre. Hauptnebenprodukt ist Benzol, dessen Bildung deutlich temperaturabhängig ist. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C kann kein Benzol ermittelt werden. Erst bei 350 °C ergibt sich ein Benzolanteil von 3 % der dann auf 5 % bei 400 °C zunimmt. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil von Toluol bei Temperaturerhöhung ab. Beträgt sein Anteil bei 300 °C noch 1,4 %, so nimmt dieser bei 350 °C und 400 °C auf rund 1 % ab. Die Abnahme der Selektivität kann somit fast ausschließlich auf die Erhöhung des Benzolanteils zurückgeführt werden.

Weitere Nebenprodukte sind Bibenzyl und *trans*-Stilben. Die Bildung von Dibenzylether kann nicht nachgewiesen werden.

Im Vergleich zu den Versuchen an WC/ZnO unter reiner Stickstoffatmosphäre fällt auf, dass die Dehydrierung mit 10 Vol.-% Wasserstoffanteil bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C einen rund 20 % höheren Umsatz erzielt. Auch bei 350 °C liegt der Umsatz rund 20 % höher. Erst bei 400 °C nähern sich die Aktivitäten etwas an. Dennoch ist auch hier die Aktivität bei Wasserstoffzugabe rund 10 % größer. Die Selektivität liegt in beiden Fällen auf ähnlich hohem Niveau zwischen 93 % und 98 %. Die Beimischung von 10 Vol.-% Wasserstoff zum Trägergas hat beim Wolframcarbidge-Katalysator offensichtlich eine Aktivierung, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen bewirkt.

Nach vier Stunden Versuchsdauer sind an den WC/ZnO Pellets deutliche Verkokungen zu erkennen, die jedoch weniger ausgeprägt wie bei den Versuchsreihen mit reiner Stickstoffatmosphäre sind. Die standardgemäß durchgeführten Untersuchungen zur Elementzusammensetzung, BET-Oberflächenbestimmung und Pulver-Röntgendiffraktometrie ergeben keine Hinweise auf Veränderungen des Katalysators. Der WC/ZnO Katalysator ist innerhalb der Versuchsbedingungen reduktionsstabil.

7.4.5.2 Temperaturverhalten an β -W₂N/ZnO

Ein völlig anderes Verhalten unter dem Einfluss von 10 Vol.-% Wasserstoff zeigt hingegen der β -W₂N/ZnO Katalysator. Bereits von Versuchsbeginn an, bei einer Temperatur von 300 °C, ist praktisch kein Umsatz des Alkohols vorhanden. Der Umsatz beträgt im Rahmen der Fehlerbreite lediglich 4 %. Auch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 350 °C und 400 °C erfolgt keine Steigerung des Umsatzes. Dieser bleibt nahezu konstant auf diesem sehr niedrigem Niveau.

Aufgrund der sehr niedrigen Umsätze ist eine genaue Aussage über den Selektivitätsverlauf nicht möglich. Im Wesentlichen wird über den gesamten Temperaturbereich Benzaldehyd mit rund 87 % Selektivität gebildet. Als Nebenprodukte können Toluol mit einem Anteil von rund 11 % und Bibenzyl mit einem Anteil von ca. 2 % nachgewiesen werden. Auch die Bildung der Nebenprodukte scheint unter diesen Reaktionsbedingungen temperatur-unabhängig. Die Wasserstoffzugabe beim Wolframnitrid-Katalysator bewirkt bereits vor dem eigentlichen Versuchsbeginn in der Formierungsphase eine völlige Desaktivierung (Abbildung 50).

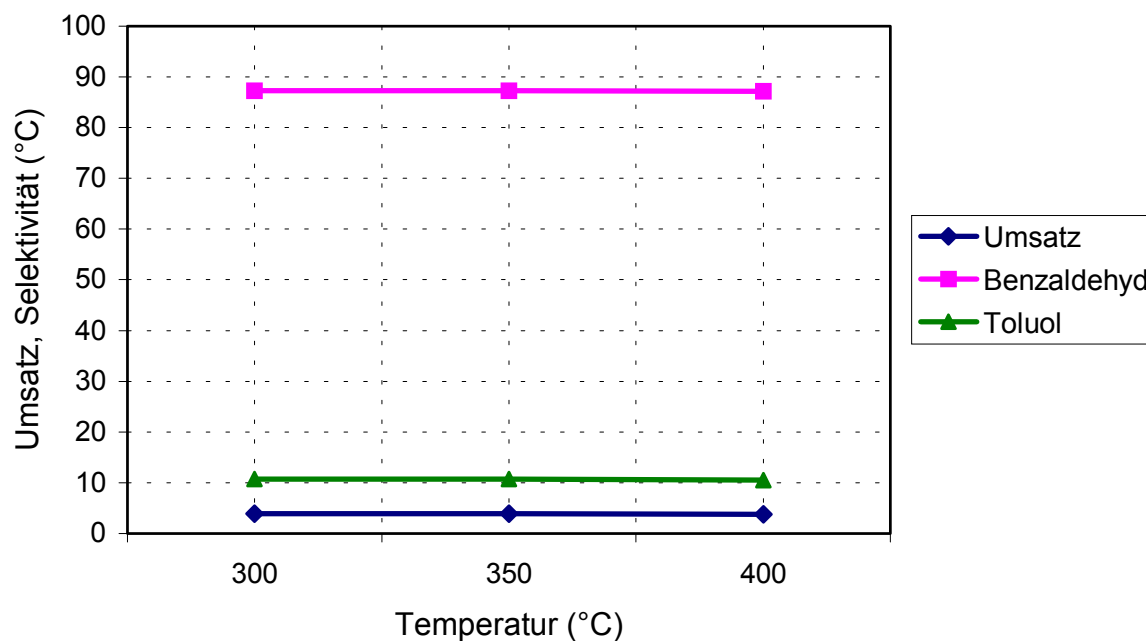


Abbildung 50. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β - W_2N/ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoff im Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Deutliche Verkokung des Katalysators

Nach vier Stunden Versuchsdauer sind an den WC/ZnO Pellets erhebliche Verkokungen zu erkennen. Die im Anschluss durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die völlige Inaktivität des β - W_2N/ZnO Systems durch eine erhebliche Veränderung der Elementzusammensetzung bedingt ist. Die mehrfach durchgeführten Untersuchungen zur Elementzusammensetzung belegen eindeutig, dass der β - W_2N/ZnO Katalysator kaum noch Stickstoff enthält (Tabelle 43).

Tabelle 43. Elementaranalysen β - W_2N/ZnO vor und nach der Dehydrierung mit Formiergas.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	0,25	0,02	0,8	19,7	60,8	17,4
%- Anteil nach Katalyse	0,04	0,2	0,3	19,1	60,9	17,8

In weiteren Experimenten zur Bestätigung dieser Ergebnisse kann der Austritt des im Wolfram-Atomgitter eingelagerten Stickstoffs gezeigt werden. Es kann mittels GC-MS und durch Bestimmung des pH-Wertes des Trägergases gezeigt werden, dass der Stickstoff als Ammoniak austritt. Bereits innerhalb von 15 bis 20 Minuten nach Beginn der Wasserstoffzufuhr ist der Stickstoffverlust erfolgt, da anschließend kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die weiter oben diskutierten, geträgerten Wolframnitrid-Systeme. Die BET-Oberflächenbestimmung zeigt hingegen keine wesentlichen Veränderungen der Oberfläche. Im Gegensatz zum Wolframcarbidge-Katalysator sind die Wolframnitrid-Kontakte innerhalb der Versuchsbedingungen mit Wasserstoffzugabe nicht stabil. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten der Dehydrierung unter reiner Stickstoffatmosphäre zeigt, dass die β - W_2N/ZnO Kontakte nur bei Abwesenheit von Wasserstoff katalytisch aktiv sind.

7.4.5.3 Temperaturabhängigkeit an ZnO

Zinkoxid ist der wesentliche Bestandteil der Katalysatorsysteme. Trotzdem zeigen die Wolframcarbidge- und die Wolframnitrid-Kontakte bei Anwesenheit von Wasserstoff im Trägergas völlig unterschiedliches Verhalten. Die Co-Katalysatoren Wolframcarbidge bzw. -nitrid scheinen dabei, im Gegensatz zu den Versuchen unter Sauerstoffzugabe, den entscheidenden Einfluss auf die Dehydrierungsaktivität zu haben. Die Rolle des Zinkoxids ist dabei jedoch noch ungeklärt.

Aus diesem Grund wurden analog zu den oben beschriebenen Dehydrierungsversuchen auch Experimente mit reinem Zinkoxid durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigen, dass es bei den ZnO Kontakten unter den Wasserstoff Bedingungen zu keiner relevanten Änderung der Dehydrierungsaktivität kommt. Der Katalysator erreicht bei einer Temperatur von 300 °C einen Umsatz von 35 %. Nach Temperaturerhöhung auf 350 °C ergibt sich ein Umsatz von 59 %. Bei der Maximaltemperatur von 400 °C erzielt der ZnO Katalysator mit 80 % einen ähnlich hohen Umsatz wie der Wolframcarbidge haltige Katalysator. Der Aktivitätsverlauf erfolgt dabei erwartungsgemäß nahezu linear mit der Temperatur (Abbildung 51).

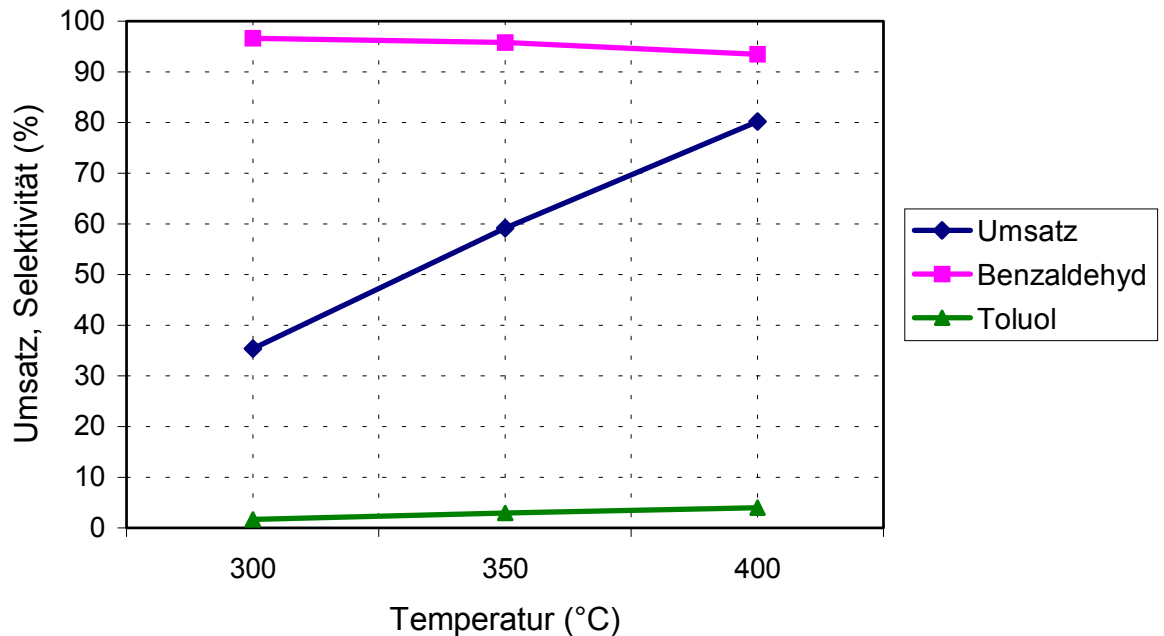


Abbildung 51. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoff im Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Deutliche Verkokung des Katalysators

Die Selektivität des Zinkoxids bleibt dabei in jedem Fall klar über 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 97 %. Mit steigender Temperatur sinkt die Selektivität dann bei 350 °C auf 96 % leicht ab und erreicht bei 400 °C und deutlich höherem Umsatz noch 94 %. Auch das Selektivitätsverhalten verläuft damit analog zu dem des Wolframcarbidgekatalysators. Das Nebenproduktspektrum aus der Dehydrierung mit 10 Vol.-% Wasserstoffgehalt ist identisch mit dem der Versuche unter Stickstoff-Atmosphäre. Hauptbestandteil ist Toluol, dessen Anteil mit der Temperatur von 1,7 % bei 300 °C auf 4 % bei 400 °C zunimmt. Die Abnahme der Selektivität ist somit durch den Toluol-Anteil bedingt. Weitere Nebenprodukte sind Benzol und Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben.

Der Vergleich mit der Dehydrierung in Stickstoffatmosphäre zeigt, dass der Zusatz von Wasserstoff bei Zinkoxid keinen wesentlichen Einfluss auf die Aktivität besitzt. Lediglich bei 400 °C ergibt sich eine Erhöhung der Aktivität. Auffällig ist jedoch die Beobachtung, dass in diesem Fall Toluol das Hauptnebenprodukt darstellt. Obwohl der WC/ZnO-Katalysator ähnliche Aktivität und Selektivität besitzt, wird bei diesem Benzol als Hauptnebenprodukt gebildet.

Die Untersuchungen zur Elementzusammensetzung, BET-Oberflächenbestimmung und Pulver-Röntgen-Diffraktometrie ergeben keine Hinweise auf Veränderungen des Katalysators. Nach der Versuchsdauer von vier Stunden sind jedoch auf den ZnO Pellets deutliche Kohlenstoffablagerungen zu erkennen. Der ZnO Katalysator ist auch mit 10 Vol.-% Wasserstoffanteil im Trägergas stabil. Die mögliche Reduktion des Zinkoxids zu metallischem Zink unter Freisetzung von Wasser kann auch mittels P-XRD nicht festgestellt werden.

7.4.5.4 Temperaturabhängigkeit an W/ZnO

Die Dehydrierungsversuche an Zinkoxid konnten die überraschende Inaktivität des β -W₂N/ZnO Katalysators bei Anwesenheit von 10 Vol.-% Wasserstoff im Trägergas nicht erklären. Wie aus den Experimenten und der Elementaranalyse zusehen ist, reagiert der im Wolframmetallgitter eingelagerte Stickstoff mit dem Wasserstoff und wird als Ammoniak ausgetragen. Dabei können sich u.a. auch rein metallische Wolframphasen bilden. Diese beeinflussen möglicherweise die katalytische Aktivität der Pellets. Es wurde deshalb unter analogen Reaktionsbedingungen Dehydrierungsversuche an Wolfram-Zinkoxid-Kontakten durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit des W/ZnO Katalysators unter dem Einfluss von Wasserstoff zeigt, dass von Beginn an ein deutlich höherer Umsatz als beim β -W₂N/ZnO Katalysator erreicht wird. Bei einer Temperatur von 300 °C werden 29 % des Benzylalkohols umgesetzt. Bei Temperaturerhöhung auf 350 °C steigert sich der Umsatz auf 48 % und erreicht schließlich bei 400 °C gute 69 %. Im gleichen Temperaturbereich ist der vergleichbare Wolframnitrid-Katalysator praktisch völlig inaktiv. Die starke, lineare Abhängigkeit aller Zinkoxid-Katalysatoren von der Reaktionstemperatur bleibt auch hier erhalten.

Die Selektivität des W/ZnO Katalysators liegt bei diesen stark reduzierenden Bedingungen klar unterhalb 90 %. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C erreicht sie rund 87 %. Mit steigender Temperatur und höherem Umsatz bleibt die Selektivität praktisch konstant. Sie erreicht bei einer Temperatur von 350 °C ca. 89 % und liegt bei 400 °C noch bei 85 % (Abbildung 52).

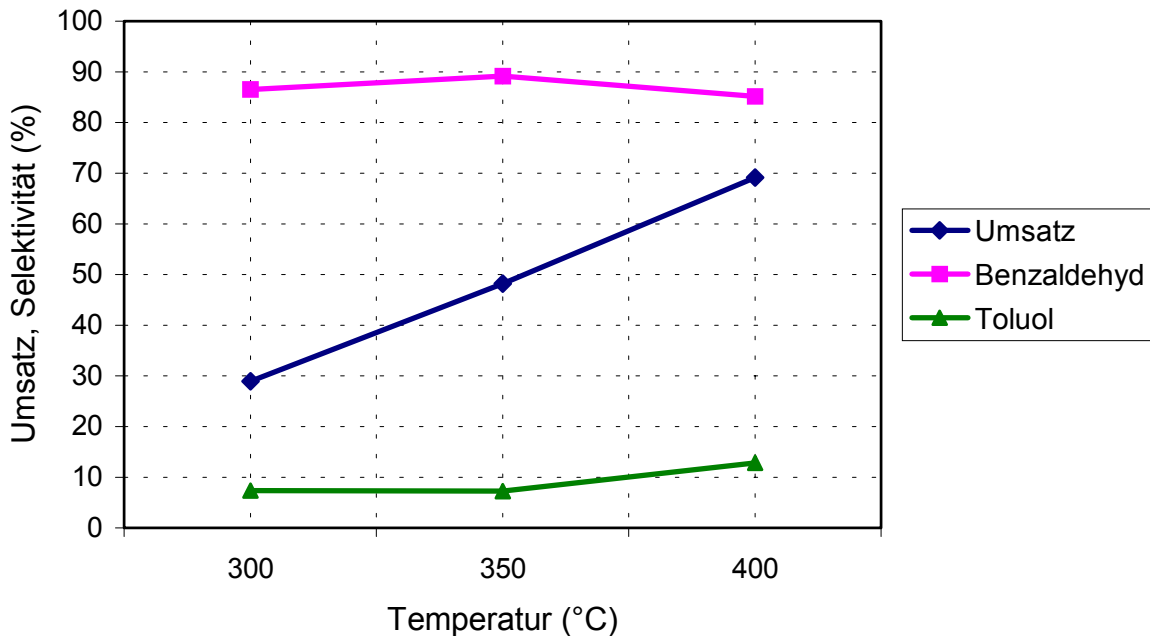


Abbildung 52. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an W/ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoff im Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Das Nebenproduktspektrum des W/ZnO Katalysators aus der Dehydrierung mit 10 Vol.-% Wasserstoffgehalt zeigt Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus den Versuchen an β -W₂N/ZnO. Hauptbestandteil ist wiederum Toluol, dessen vergleichsweise hoher Anteil deutlich mit der Temperatur von 7 % bei 300 °C auf 13 % bei 400 °C ansteigt. Die Abnahme der Selektivität ist somit durch die Zunahme von Toluol bedingt. Weitere Nebenprodukte sind Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben.

Die Dehydrierungsversuche an dem W/ZnO Katalysator zeigen, dass auch metallisches Wolfram in Kombination mit Zinkoxid eine bemerkenswerte Dehydrierungsaktivität aufweist. Auch in Anwesenheit eines großen Überschusses an Wasserstoff im Trägergas, besitzt der Katalysator eine fast ebenso hohe Aktivität, wie die ZnO Kontakte. Die Aktivität liegt im betrachteten Temperaturbereich nur ca. 10 % unterhalb der Vorgaben. Nachteilig ist jedoch die geringere Selektivität des Wolfram-Katalysators, die im Gegensatz zur Selektivität von ZnO immer unter 90 % liegt. Der WC/ZnO Katalysator ist darüber hinaus auch beim Umsatz vorteilhafter, da er bereits bei 350 °C hohe Aktivität besitzt.

Wie die Elementaranalyse und die P-XRD Untersuchung zeigen, ist der W/ZnO Katalysator unter diesen Reaktionsbedingungen stabil. Die W/ZnO Pellets weisen nach der Versuchsdurchführung nur leichte Verkokungen auf (Tabelle 44).

Tabelle 44. Elementaranalysen W/ZnO vor und nach der Dehydrierung mit Formiergas.

Element	C	H	N	O	Zn	W
%-Anteil vor Katalyse	1,2	0,0	0,0	20,9	60,7	17,5
%- Anteil nach Katalyse	1,7	0,3	0,0	20,7	60,4	17,4

7.4.6 Einfluss von Wasserstoff auf die Dehydrierung

Die Versuche über den Einfluss von Wasserstoff auf die Dehydrierungsaktivität ergeben sehr differenzierte Ergebnisse. Der Wolframcarbidge-dotierte Katalysator erzielt unter diesen Bedingungen bei niedrigeren Temperaturen weit höhere Ausbeuten als bei den Vergleichsuntersuchungen unter Stickstoffatmosphäre. Bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C erzielt der Katalysator eine rund doppelt so hohe Ausbeute. Bei 400 °C erzielt der Katalysator eine Ausbeute von fast 80 %. Die Selektivität liegt dabei im gesamten Temperaturbereich über 90 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass der zusätzliche Wasserstoff das Gleichgewicht der Dehydrierung bei den gegebenen Temperaturen kaum verändert, sondern die Bildung des Benzaldehyds fördert (Tabelle 45).

Tabelle 45. Ausbeute der Dehydrierung an WC/ZnO mit 0 Vol.-% und 10 Vol.-% Wasserstoffanteil im Trägergas.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
	0 Vol.-% H ₂	10 Vol.-% H ₂
300	19	39
350	52	67
400	70	79

Dies kann durch eine beschleunigte Desorption von Oberflächenspezies und/oder durch eine Erhöhung der Anzahl aktiver Zentren auf der Oberfläche erfolgen.

Bei der Dehydrierung von Benzylalkohol wird als ratenbestimmender Schritt u.a. die Desorption von adsorbiertem Benzaldehyd angesehen [69]. Dabei ist jedoch eine

Beteiligung von adsorbiertem Wasserstoff, als Hydrid oder Proton, wenig plausibel. Wahrscheinlicher erscheint dagegen eine mögliche Reduktion der an der Oberfläche gebundenen Oxo- bzw. Hydroxy-Gruppen zu sein. Es ist bekannt, dass Wolframcarbid Oxo- und Hydroxy-Gruppen oberflächlich adsorbieren kann [69,160]. Diese Adsorptionsplätze könnten an der Dehydrierung beteiligt sein. Beim Anfahren des Reaktors mit Formiergas kann beobachtet werden, dass in den ersten 30 Sekunden eine nicht näher bestimmte Menge Wasser ausgetragen wird. Dies ist nur bei Verwendung von Formiergas als Trägergas der Fall. Im Gegensatz zum WC/ZnO Katalysator ist das β -W₂N/ZnO System unter den Wasserstoffbedingungen nahezu völlig inaktiv. Die Ausbeute innerhalb des gesamten Temperaturbereiches beträgt weniger als 5 %. Bereits innerhalb der Formierungsphase tritt ein beträchtlicher Teil des im Diwolframnitrid eingelagerten Stickstoffes als Ammoniak aus. Die daraus gebildete Phase kann jedoch nur zum Teil aus metallischem Wolfram und Zinkoxid bestehen. Wie Experimente an Zinkoxid und Wolfram/Zinkoxid zeigen, sind beide Systeme unter diesen Reaktionsbedingungen dehydrierungsaktiv (Tabelle 46).

Tabelle 46. Ausbeute der Dehydrierung an ZnO mit 0 Vol.-% und 10 Vol.-% bzw. W/ZnO mit 10 Vol.-% Wasserstoffanteil im Trägergas.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)		W/ZnO	
	0 Vol.-% O ₂	10 Vol.-% H ₂	10 Vol.-% H ₂	
300	42	34	25	
350	62	57	43	
400	70	75	59	

In Abhängigkeit von der Temperatur erzielt Zinkoxid Ausbeuten von 34 % bei 300 °C bis zu 75 % bei 400 °C. Somit kann experimentell, wie beim WC/ZnO Katalysator zu sehen, ein negativer Einfluss des Wasserstoffs auf die Zinkoxidkomponente des Katalysators ausgeschlossen werden. Der Wolfram/Zinkoxid Katalysator ist dagegen etwas weniger aktiv. Dennoch werden Ausbeuten von 25 % bei 300 °C bis zu 59 % bei 400 °C erreicht. Eine einfache Wechselwirkung zwischen metallischem Wolfram und Zinkoxid kann deshalb die Inaktivität der β -W₂N/ZnO Kontakte nicht erklären.

Eine mögliche Ursache für den dramatischen Aktivitätsverlust des β -W₂N/ZnO Systems kann die Bildung von Wolframoxid-Spezies durch Reduktion des Zinkoxids oder durch Sauerstoffabstraktion von adsorbierten Alkoxy-Spezies sein. Weiterhin ist

die Bildung von Zinkwolframat möglich. In Dehydrierungsexperimenten an WO_3/ZnO unter Stickstoffatmosphäre zeigt sich, dass auch dieses System kaum dehydrierungsaktiv ist und schnell desaktiviert (Tabelle 47).

Tabelle 47. Umsatz und Selektivität der Dehydrierung an WO_3/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.

Temperatur (°C)	WO_3/ZnO	
	Umsatz	Selektivität
300	6	79
350	2	72
400	2	52

7.5 Katalytische Dehydrierung mit Wasserzusatz

Die Beimischung von Wasser oder Wasserdampf zum Reaktionsgas ist ein gängiges technisches Verfahren, das insbesondere bei stark exothermen und / oder Oxidationsreaktionen sowie Reaktionen bei hohen Temperaturen angewendet wird [166]. Wichtige industrielle Anwendungen sind zum Beispiel die Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein bzw. Acrylsäure und die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [167]. In beiden Fällen soll der Wasserzusatz eine gute Wärmeverteilung und -ableitung gewährleisten, die Selektivität und Stabilität des Katalysators erhöhen.

Wasser wird aufgrund seiner hohen Polarität stärker als die meisten organischen Verbindungen an der Oberfläche von Katalysatoren adsorbiert. Der Zusatz von Wasser zum Träger- bzw. Reaktionsgas kann die Desorption polarer Produkte erhöhen, da sie von stärker bindenden Wassermolekülen von der Oberfläche des Katalysators verdrängt werden. Dies kann, wie zum Beispiel bei der Darstellung von Acrylsäure, zu einer Erhöhung der Ausbeute führen.

Zudem kann durch eine schnellere Desorption der Produkte die Selektivität erhöht werden, da weiterführende Nebenreaktionen auf der Katalysatoroberfläche vermieden werden. Der Zusatz von Wasser bzw. Wasserdampf verbessert die Wärmeableitung bei stark exothermen Reaktionen, da die Diffusionsrate von

Molekülen indirekt proportional zur Molekülmasse ist und sich die Wärmekapazität eines Gases mit der Anzahl der kleineren Moleküle erhöht. Neben Wasser sind Methan und Ammoniak die kleinsten stabilen Moleküle.

Auch bei der endothermen katalytischen Dehydrierung von Alkoholen könnte die Zugabe von Wasser zu einer Verbesserung der Ausbeuten führen. Wassermoleküle können an der Katalysatoroberfläche adsorbierte Alkoxy-Spezies wie zum Beispiel Benzoxy-Gruppen verdrängen. Dies ist insbesondere von großem Interesse, da aufgrund der Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Kontakte eine solche Blockierung der aktiven Zentren nahe liegt. Weiterhin könnte die Beimischung von Wasser zum Trägergas zu einer besseren und schnelleren Wärmeverteilung innerhalb des Verdampfers und des Reaktors führen. Dies wäre insbesondere bei einer externen Wärmezufuhr wie zum Beispiel einer elektrischen Außenheizung von Vorteil.

Die Versuche mit Wasserzusatz wurden mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt, um weiteren Einfluss des Trägergases auf die Dehydrierung zu vermeiden. Wegen der schlechten Mischbarkeit des Eduktes Benzylalkohol mit Wasser und aufgrund der Konstruktion der Dehydrierungsapparatur war es nicht möglich genaue Volumina Wasser, wie zum Beispiel im Verhältnis Edukt : Wasser 1:1, zuzuführen. Es wurde deshalb versucht, mit dem Trägergas eine gewisse Menge Wasser zur Reaktion beizufügen. Zu diesem Zweck wurde zwischen dem Gasrotameter und dem Verdampfer eine mit einer ausreichenden Menge dest. Wasser befüllte Waschflasche eingebaut. Innerhalb der Versuchsdauer von vier Stunden wurden durchschnittlich 3,7 mL Wasser verbraucht. Dies entspricht rechnerisch einem Edukt : Wasser Verhältnis von 5:1. Die Messungen wurden mit einem deutlichen und eher ungünstigen Eduktüberschuss durchgeführt.

7.5.1 Temperaturabhängigkeit an WC/ZnO

Das Temperaturverhalten des WC/ZnO Katalysators bei wassergesättigtem Trägergas ist analog zu den Versuchen ohne Wasserzusatz. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C werden lediglich 14 % des Alkohols umgesetzt. Die Temperaturerhöhung auf 350 °C bewirkt eine Verdreifachung des Umsatzes auf 42 %. Dieser steigert sich bei 400 °C weiter auf 78 %. Der Umsatz ist stark temperaturabhängig und steigt linear mit dieser an (Abbildung 53).

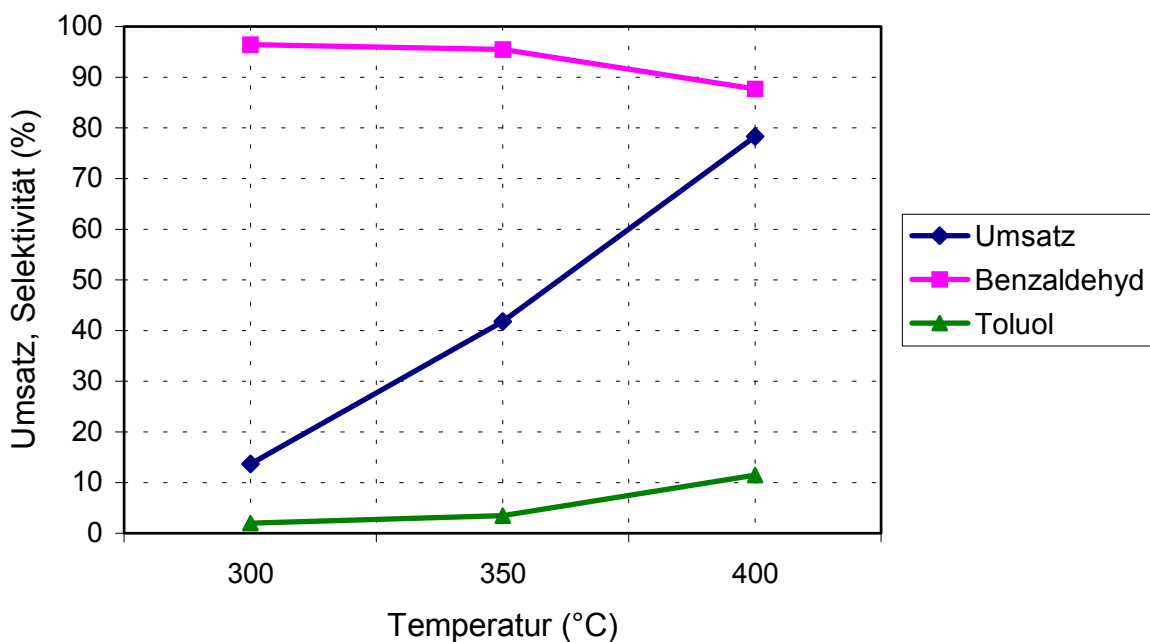


Abbildung 53. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WC/ZnO mit wassergesättigtem Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Deutliche Verkokung des Katalysators

Die Selektivität des Katalysators erreicht bei 300 und 350 °C jeweils Werte von 96 % und bestätigt somit die hohen Vorgaben aus den Versuchen ohne Wasserzusatz. Bei der Temperaturerhöhung auf 400 °C fällt die Selektivität jedoch auf 88 % ab. Verantwortlich für diesen deutlichen Rückgang ist die vermehrte Bildung von Toluol, dessen Anteil von 2 % bei 300 °C auf 12 % bei 400 °C ansteigt. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben. Der Vergleich mit den Dehydrierungen in Stickstoffatmosphäre zeigt, dass der Wasserzusatz bei niedrigeren Temperaturen den Umsatz leicht verringert, jedoch bei höheren Temperaturen tendenziell erhöht.

Auffällig ist dabei die starke Zunahme von Toluol bei 400 °C während die Anteile der weiteren Nebenprodukte im üblichen Rahmen bleiben. Die Steigerung des Umsatzes kann somit auf die vermehrte Bildung von Toluol zurückgeführt werden. Zudem zeigen sich strukturelle Schwächen der Pellets während der Katalyse, infolge einer möglichen Aufweichung durch den Wasserzusatz. Dies ist jedoch eher ein präparatives Problem bei der Darstellung der Pellets. Die nach der Katalyse durchgeführten Untersuchungen wie Elementaranalyse, P-XRD, und BET-Oberflächenbestimmung ergeben keine Veränderungen des WC/ZnO Katalysators durch den Wasserzusatz im Trägergas. Die Verkokung der Pellets ist rein optisch beurteilt geringer als bei den Experimenten mit Stickstoff als Trägergas.

7.5.2 Temperaturabhängigkeit an β -W₂N/ZnO

Der Zusatz von Wasser im Trägergas bei der Dehydrierung am β -W₂N/ZnO Katalysator bewirkt eine relevante Abnahme der Aktivität. Bei der Anfangstemperatur von 300 °C beträgt der Umsatz rund 20 %. Bei 350 °C werden rund 54 % des Eduktes umgesetzt. Erst bei der maximalen Reaktionstemperatur von 400 °C erreicht der Katalysator mit ca. 74 % Umsatz annähernd die vorgegebene Aktivität. Der β -W₂N/ZnO Katalysator kommt damit in seinem Aktivitätsverlauf dem des WC/ZnO Katalysators nahe. Einen anderen Verlauf zeigt hingegen die Selektivität des β -W₂N/ZnO Katalysators. Über den gesamten betrachteten Temperaturbereich von 300 bis 400 °C beträgt die Selektivität 94 bis 97 %. Die Selektivität bleibt somit nahezu konstant auf dem hohen Niveau der wasserfreien Reaktionsführung. Auch das Nebenproduktspektrum spricht demgemäß mit diesen Vorgaben gut überein. Die vermehrte Bildung von Toluol bei höheren Temperaturen, wie bei den WC/ZnO Kontakten festgestellt, wird beim β -W₂N/ZnO Katalysator nicht beobachtet. Der Anteil von Toluol bei 400 °C beträgt rund 4 %. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben. Die Dehydrierungsaktivität des β -W₂N/ZnO Katalysators wird durch den Wasserzusatz deutlich verringert. Im Temperaturbereich bis 350 °C bleibt die Aktivität des Katalysators um rund 25 % hinter den Vorgaben aus den Versuchen unter Stickstoffatmosphäre zurück. Auch bei 400 °C erreicht die Aktivität mit 74 % umgesetzten Alkohol nicht ganz das Zielniveau von rund 80 % Umsatz (Abbildung 54).

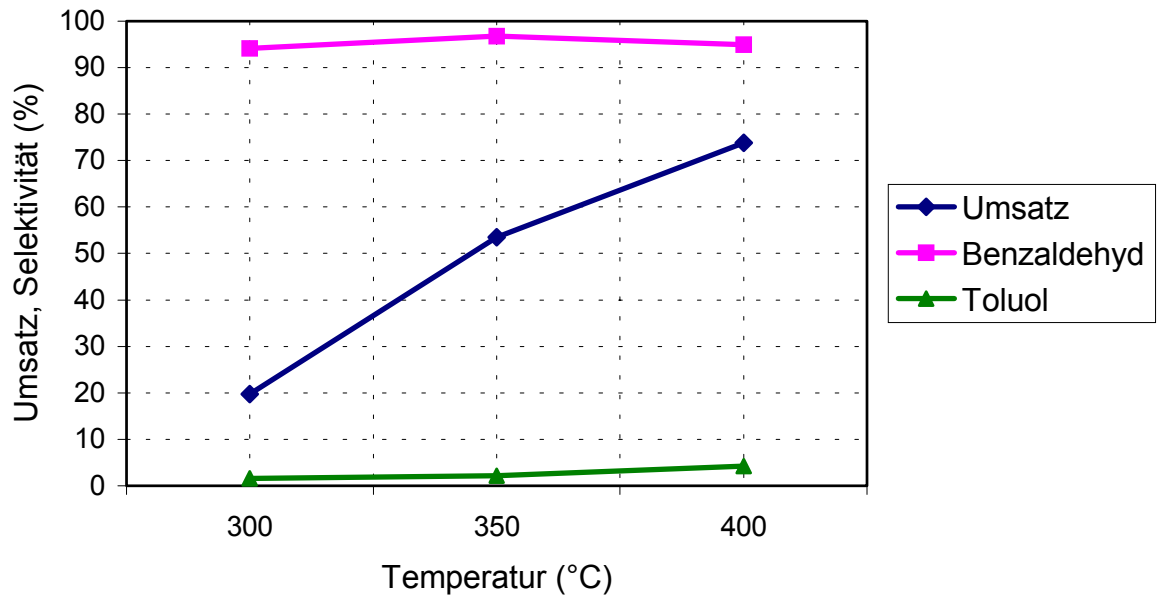


Abbildung 54. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β - W_2N /ZnO mit wassergesättigtem Stickstoff als Trägergas. Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Deutliche Verkokung des Katalysators

Auch die β - W_2N /ZnO Pellets zeigen während der Versuchsdurchführung Anzeichen von Formerweichung. Anschaulich beurteilt ist die Verkokung der Schüttung etwas geringer als bei den Vergleichsuntersuchungen. Die im Anschluss an die Experimente durchgeführten Untersuchungen mit P-XRD ergaben keine Veränderungen der Kontakte.

7.5.3 Einfluss des Wasserzusatzes

Der angestrebte positive Einfluss der Wasserzugabe zum Trägergas auf die Dehydrierung von Benzylalkohol konnte nicht beobachtet werden. Tendenziell ist sowohl beim WC/ZnO als auch beim β - W_2N /ZnO Katalysator eine Verringerung der Dehydrierungsaktivität erfolgt. Insbesondere im Temperaturbereich von 300 °C bis 350 °C erreichen die Ausbeuten nicht die Zielvorgaben aus den Versuchen unter Stickstoffatmosphäre.

Die Aktivität des WC/ZnO Katalysator bleibt in diesem Messbereich rund 10 % hinter den Werten aus der Dehydrierung mit Stickstoff als Trägergas zurück. Dies deutet, wie bereits in den Versuchen zum Verweilzeiteinfluss diskutiert, auf eine starke Adsorption insbesondere polarer Spezies auf der Oberfläche dieses Katalysators hin.

Erst bei der Maximaltemperatur von 400 °C erreicht der Katalysator die Vorgabe, jedoch auf Kosten der Selektivität, die infolge der verstärkten Bildung von Toluol auf unter 90 % abfällt (Tabelle 48).

Tabelle 48. Ausbeute der Dehydrierung an WC/ZnO ohne bzw. mit Wasserzusatz im Trägergas Stickstoff.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
	N ₂	N ₂ +H ₂ O
300	19	13
350	52	40
400	70	69

Die mit dem β -W₂N/ZnO Katalysator erzielten Ausbeuten bleiben im gesamten Temperaturbereich, aufgrund deutlich geringerer Umsätze, hinter den Erwartungen zurück. Bei 300 und 350 °C ist jeweils ein Umsatzrückgang um rund 25 % zu verzeichnen. Wie bei der Dehydrierung unter Sauerstoffeinfluss nähert sich die Ausbeute erst bei 400 °C den Vorgaben an. Das hohe Selektivitätsniveau von über 90 % bleibt jedoch erhalten (Tabelle 49).

Tabelle 49. Ausbeute der Dehydrierung an β -W₂N/ZnO ohne bzw. mit Wasserzusatz im Trägergas Stickstoff.

Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	
	N ₂	N ₂ +H ₂ O
300	45	19
350	76	52
400	78	70

Insgesamt wirkt sich hier die Zugabe von Wasser tendenziell aktivitätsmindernd aus. Wie bereits weiter oben diskutiert, ist es möglich, dass Wassermoleküle aufgrund ihrer Polarität stark an aktive Zentren des Katalysators adsorbieren und diese so blockieren. Dadurch könnte die Adsorption von Alkoholmolekülen mit ihrer polaren Hydroxy-Funktion auf der Katalysatoroberfläche behindert werden.

Untersuchungen bei Wolframcarbid haben gezeigt, dass sich auf der Oberfläche Brönsted-saure OH-Gruppen bilden können, die zu einer Umfunktionalisierung der Oberfläche führen [159,160,161].

Die vermehrte Bildung von Toluol an den WC/ZnO Kontakten könnte durch eine Dehydratisierung des Alkohols unter Beteiligung dieser Gruppen erfolgen. Ähnliche Untersuchungen an β -W₂N sind nicht bekannt.

Der Vergleich der Dehydrierungsaktivitäten der Wolframcarbid bzw. Wolframnitrid-Katalysatoren unter diesen Bedingungen zeigt einmal mehr, dass bei der Dehydrierung von Alkoholen die Temperatur den entscheidenden Einfluss besitzt. Die Aktivität des WC/ZnO Katalysators bleibt auch unter diesen Bedingungen gegenüber der Aktivität der β -W₂N/ZnO Kontakte etwas zurück. Der Zusatz von Wasser bewirkt eine Aufweichung der Pellets. Dies kann u.U. zu einem problematischen Verkleben der Schüttung führen. Verbesserte präparative Methoden bei der Darstellung der Pellets können dies jedoch verhindern.

Positiv ist, dass die Verkokung der Katalysatorschüttung bei der Reaktionsführung mit Wasserzusatz optisch geringer ist, als bei wasserfreien Bedingungen. Dies ist wahrscheinlich auf eine gleichmäßigere Wärmeverteilung im Reaktor zurückzuführen.

7.6 Untersuchungen zur Standzeit der Katalysatoren

Neben Umsatz und Selektivität ist die Standzeit eines heterogenen Katalysators die wichtigste Kenngröße. Unter der Standzeit eines Katalysators versteht man die Zeitdauer, in der das Katalysatorsystem eine noch ausreichende bzw. ökonomisch rentable Aktivität für die katalysierte Reaktion besitzt. Nur Katalysatoren, die eine ausreichend große Standzeit aufweisen und/oder eine gute Regenerierung zulassen, sind für den industriellen Einsatz geeignet.

Alle hier untersuchten Katalysatorsysteme unterlagen während der Versuchsdauer bei nicht oxidativen Bedingungen einer mehr oder weniger starken Desaktivierung durch Verkokung.

7.6.1 Katalysatordeaktivierung und Regeneration

Unter der Deaktivierung eines Katalysators versteht man die Abnahme der katalytischen Aktivität bzgl. einer chemischen Reaktion, im zeitlichen Verlauf. Die vier wesentlichen Gründe für die Deaktivierung heterogener Katalysatoren sind das sog. Vergiften des Katalysators, die Sinterung der Oberfläche, der Verlust des Katalysatormaterials und die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Fremdstoffen (engl. fouling).

Die Deaktivierung eines Katalysators kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [168,169]:

$$-\frac{dc}{dt} = k * A_s [Edukt, Produkt]^\alpha * \eta$$

wobei k = Ratenkonstante der Reaktion

A_s = Spezifische Oberfläche

α = Reaktionsordnung

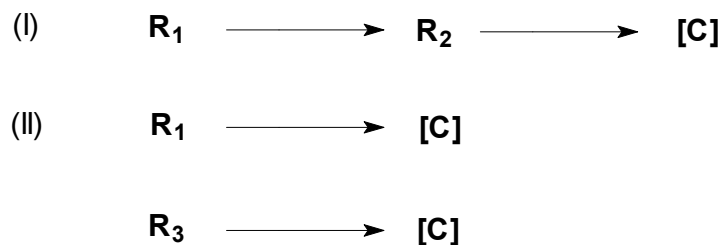
η = Einflussfaktor

Das Vergiften des Katalysators erfolgt durch Reaktion einer Substanz mit dem Katalysator, wobei sich dieser in seiner chemischen Reaktivität ändert. Dabei werden sowohl k als auch η verändert. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von Sulfiden aus der Gasphase mit Übergangsmetall enthaltenden Katalysatoren unter Ausbildung sehr stabiler Oberflächenmetallsulfide. Diese haben andere chemische Eigenschaften als die ursprünglichen Metalle [170,171].

Das thermisch bedingte Sintern des Katalysators kann die Oberfläche vermindern, indem Poren verschlossen werden oder aktive Bereiche des Katalysators wie zum Beispiel an Stufen, oder Kanten der Oberfläche nivelliert werden. Bei hohen Temperaturen kann es zu einer Modifikationsänderung einzelner Komponenten, wie zum Beispiel von γ - Al_2O_3 mit 200 m^2/g zu α - Al_2O_3 mit 1-2 m^2/g bei ca. 1100 °C, kommen [170]. Ebenso ist ein verstärktes Kristallwachstum möglich, wobei die spezifische Oberfläche des Katalysators abnimmt [172]. Weiterhin können Festkörperreaktionen zwischen einzelnen Katalysatorbestandteilen auftreten. In diesem Fall kann auch die chemische Reaktivität des Katalysators verändert werden, so dass in der obigen Ratengleichung neben dem Faktor A_s auch k und η beeinträchtigt werden.

Der Verlust des katalytisch aktiven Materials kann einerseits rein mechanisch bedingt sein, wie zum Beispiel durch Prallzerkleinerung und anschließendem Austrag mit dem Trägergas in Wirbelschichtreaktoren. Andererseits kann das Katalysatormaterial durch thermisch bedingte Sublimation oder nach Reaktion mit anderen Komponenten, wie zum Beispiel mit Halogenen oder Kohlenmonoxid, als leicht flüchtige Metallkomplex, verringert werden.

In der Praxis treten üblicherweise eine Reihe von Deaktivierungseinflüssen parallel auf. So kann Kohlenmonoxid als Katalysatorgift sich an aktive Zentren anlagern, zur Verkokung der Oberfläche führen, mit Metallen stabile Carbide bilden oder zum Verlust der Metalle durch die Bildung flüchtiger Metallcarbonyle führen [173,174]. Die Belegung der spezifischen Oberfläche (A_s) kann einerseits die aktiven Zentren des Katalysators blockieren, andererseits können Poren durch Ablagerungen verstopft werden und so die für die Reaktanden tatsächlich zugängliche Oberfläche verringern. Die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche bzw. die Verkokung ist ein Beispiel für diese Art der Desaktivierung. Kohlenstoff kann dabei entweder in einer Konsekutivreaktion oder parallel zur eigentlichen Reaktion erfolgen (Schema 50).



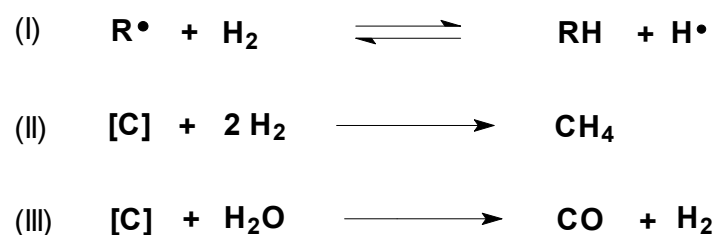
Schema 50. Verkokung als Konsekutivreaktion (I) oder als Parallelreaktion (II).

Der genaue Ort der Verkokung des Katalysators hängt dabei von der Reaktionsgeschwindigkeit der Verkokung als auch vom Stofftransport ab. Sind der Stofftransport und die katalytische Reaktion schnell, dagegen die Verkokung langsam, so bildet sich der Kohlenstoff gleichmäßig im Porensystem des Katalysators. Erfolgt dagegen die Verkokung schnell und ist der Stofftransport langsam, so werden sich die Kohlenstoffablagerungen vornehmlich an der äußeren Oberfläche bilden.

Ist die Verkokung eine Folgereaktion, so nimmt diese mit längerer Verweilzeit der Reaktanden am Katalysator bzw. in den Poren zu. In diesem Fall sollte der Diffusionswiderstand in den Poren verringert bzw. die Verweilzeit verkürzt werden. Erfolgt die Verkokung als Parallelreaktion, so wird sich Kohlenstoff bevorzugt im äußeren Porenbereich abscheiden. Der Porendiffusionswiderstand sollte deshalb möglichst hoch sein [175,176].

Der steten Verkokung des Katalysators kann jedoch entgegengewirkt werden. Verkokung tritt bevorzugt bei hohen Temperaturen und hohen Drücken auf [177]. Deshalb ist es sinnvoll, katalytische Reaktionen, soweit reaktionsbedingt zulässig, bei möglichst tiefen Temperatur und niedrigen Drücken durchzuführen. Weiterhin sollte die Verweilzeit der Reaktanden möglichst kurz sein.

Eine weitere Möglichkeit ist es, die Reaktionsphase zu verdünnen. Dazu kann entweder ein inertes Gas, wie zum Beispiel Stickstoff, oder ein reaktives Gas, wie zum Beispiel Wasserstoff oder Wasserdampf, verwendet werden. Diese Gase erniedrigen dabei nicht nur die Kohlenwasserstoffkonzentration, sondern können auch als Radikalfänger wirken (Schema 51).



Schema 51. Einfluss von Wasserstoff bzw. Wasserdampf bei der Verkokung.

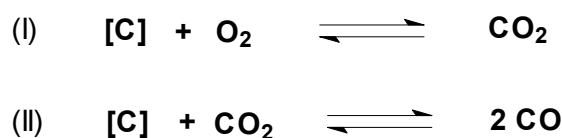
Wasserstoff reagiert mit radikalischen Kohlenwasserstoffen, die zur Verkokung führen können, und ersetzt diese, so dass kein Kohlenstoff mehr abgeschieden werden kann (I). Bereits auf der Oberfläche befindlicher Kohlenstoff kann durch Reaktion mit Wasserstoff als Methan in die Gasphase überführt werden (II) [178]. Auch Wasserdampf kann, unter entsprechenden Reaktionsbedingungen, mit bereits abgeschiedenen Kohlenstoff reagieren, wobei Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet werden (III) [178].

Die Ablagerung von Kohlenstoff ist eine der wenigen reversiblen Desaktivierungsmechanismen. Die Regenerierbarkeit hängt jedoch stark von der Modifikation des oberflächlichen Kohlenstoffbelages ab [179] (Tabelle 50).

Tabelle 50. Mögliche Kohlenstofftypen bei der Verkokung von Katalysatoren.

Kohlenstoff Typ	Ursprung	Bildungs-temp. (°C)	Verhältnis C:H	Überführung in Gasphase
C_α	atomarer Kohlenstoff auf Oberfläche adsorbiert	> 200	α	leicht
C_B	amorphes Polymer	> 300	$\approx 8:1$	möglich
[C] Fäden	Kohlenstoff-Ketten/Fäden	> 300	$\approx 8:1$	z.T. möglich
carbidisch	Metallcarbide			z.T. möglich
[C] Oberfläche	aus Gasphase abgeschieden	> 300	$\approx 50:1$	schwierig
[C] Gasphase	aus Gasphase	> 600	$\approx 8:1$	schwierig
Graphit aus Gasphase	aus Gasphase	> 1000	hoch	schwierig
[C] aus Flüssigphase	aus Flüssigphase, Schweröle usw.	≈ 400	$\approx 1:1$	schwierig

Amorphe, ungeordnete Kohlenstoffablagerungen sind leichter zu entfernen als gut strukturierter, graphitischer Kohlenstoff. $[C]_\alpha$ ist dabei stets der Beginn weiterer Kohlenstoffablagerungen durch [C]-Polymerisation. Die Oxidation des Kohlenstoffes, bevorzugt durch Luftsauerstoff, ist die schnellste und auch gebräuchlichste Regenerierung bei Verkokung (Schema 52).



Schema 52. Vergasung der Kohlenstoffablagerungen mit Sauerstoff.

Das Abbrennen des Kohlenstoffes hat jedoch den Nachteil, dass es als exotherme Reaktion zu einer partiellen Überhitzung und Sinterung des Katalysators führen kann

[177]. Die Regenerierung des Katalysators erfolgt deshalb in mehreren Phasen wie im Folgendem bei einem Reformierungs-Katalysator dargelegt [180]:

- (1) Temperatur < 425 °C; O_2 Partialdruck ansteigend von 0,007 bis 0,175 bar; Wasserdampfdruck 0,1 bar.
- (2) Temperatur 425 bis 485 °C; O_2 Partialdruck 0,007 bis 0,175 bar; Wasserdampfdruck 0,175 bar; Zugabe von halogenierten Substanzen.
- (3) Temperatur 485 bis 650 °C; O_2 Partialdruck $> 0,175$ bar; Wasserdampfdruck $> 0,175$ bar; Zugabe von halogenierten Substanzen.
- (4) Spülen mit Stickstoff.
- (5) Mit Wasserstoff bei ca. 310 °C reduzieren.

Die Möglichkeit zur einfachen Regeneration des Katalysators ist auch vor dem Hintergrund eventuell enthaltener giftiger Schwermetalle ein ökologisch wichtiger Gesichtspunkt. In allen Fällen ist es jedoch besser, von vornherein die Desaktivierung des Katalysators, zum Beispiel durch Zugabe eines reaktiven Gases, zu minimieren.

7.6.2 Desaktivierung der WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Katalysatoren

Die stärkste Desaktivierung wurde bei den geträgerten β -W₂N/ZnO/SiO₂ Systemen festgestellt. Bereits nach einer Versuchsdauer von rund zwei Stunden verloren diese deutlich an Aktivität. Wesentliche Gründe hierfür waren der rein mechanische Abrieb der aktiven, äußeren Schicht der Pellets, der stete Verlust von Stickstoff aus dem Wolframnitrid als Ammoniak und vor allem die sehr starke Verkokung der Oberfläche.

Auch die mesoporösen Katalysatoren wie zum Beispiel CuO/meso-TiO₂ zeigten eine ausgeprägte Verkokung ihrer Oberfläche. Hier zeigte sich ein bemerkenswerter Einfluss des Trägermaterials auf die Verkokung. Während die Kontakte mit mesoporösem Titandioxid erhebliche Kohlenstoffbelegung zeigten, wiesen die Systeme mit mesoporösem Aluminiumoxid unter gleichen Versuchsbedingungen sehr viel weniger Verkokungen auf. An diesen Katalysatoren konnte die vollständige Regenerierbarkeit durch einfache Luftoxidation des oberflächlichen Kohlenstoffs gezeigt werden.

Die eingehend untersuchten β -W₂N/ZnO und WC/ZnO Katalysatoren zeigten nach vier Stunden Reaktionsdauer unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas und

auch mit Wasserzusatz erhebliche Verkokungen. Bei der Verwendung von Luft oder einem Stickstoff-Luftgemisch mit ca. 10 Vol.-% Sauerstoffanteil als Trägergas waren bei ansonsten identischer Reaktionsführung, praktisch keine Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche zu erkennen. Auch die Experimente in Wasserstoffatmosphäre führten bei den WC/ZnO Kontakten zu einer geringeren Verkokung.

Aus diesen Gründen wurden mit den Bulk-Katalysatoren β -W₂N/ZnO und WC/ZnO Untersuchungen zur Standzeit durchgeführt. Die Versuche sollten zum einen unter reduzierenden Bedingungen mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt werden. Zum anderen unter oxidativen Bedingungen mit Luft als Trägergas. Dabei sollte auch die Regenerierbarkeit der Katalysatoren untersucht werden. Bei den bisher durchgeführten Versuchen wurden die Katalysatoren über vier Stunden Reaktionsdauer belastet. Dabei wurde stufenweise die Reaktionstemperatur von anfänglich 300 °C auf bis zu 400 °C erhöht. Mit dieser Versuchsdurchführung konnte sowohl die Temperaturabhängigkeit des Katalysators als auch die Desaktivierung der Kontakte durch Verkokung der Oberfläche festgestellt werden.

Die Versuche zur Standzeit des Katalysators wurden isotherm bei einer Temperatur von 350 °C über zehn Stunden durchgeführt. Diese mittlere Reaktionstemperatur wurde ausgewählt, um bei aussagefähigen Umsätzen eine problemlose Durchführung der Experimente zu gewährleisten. Nach je einer Stunde Versuchsdauer wurde das dabei gebildete Produktspektrum mittels GC-FID analysiert. Die Katalysatorbelastung betrug wieder 1,04 kg/L·h bei einer Verweilzeit von 0,35 s.

7.6.3 Standzeitversuche an β -W₂N/ZnO

7.6.3.1 Reduzierende Bedingungen unter Stickstoff

Nach einer Stunde Reaktionsdauer entsprechen sowohl der Umsatz mit 58 % als auch die Selektivität mit 93 % den Erwartungen aus den Untersuchungen zum Temperaturverhalten des β -W₂N/ZnO Katalysators.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit ist eine Zunahme des Umsatzes auf 65 % bei Erhalt der Selektivität zu beobachten. Dieses untypische Verhalten könnte auf eine Konditionierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein.

Im weiteren Verlauf über acht Stunden nimmt der Umsatz stetig um insgesamt rund 20 % ab und beträgt nach zehn Stunden Gesamtdauer noch 42 %. Im Gegensatz dazu Selektivität bleibt über die gesamte Versuchsdauer bei rund 94 % auf sehr hohem Niveau (Abbildung 55).

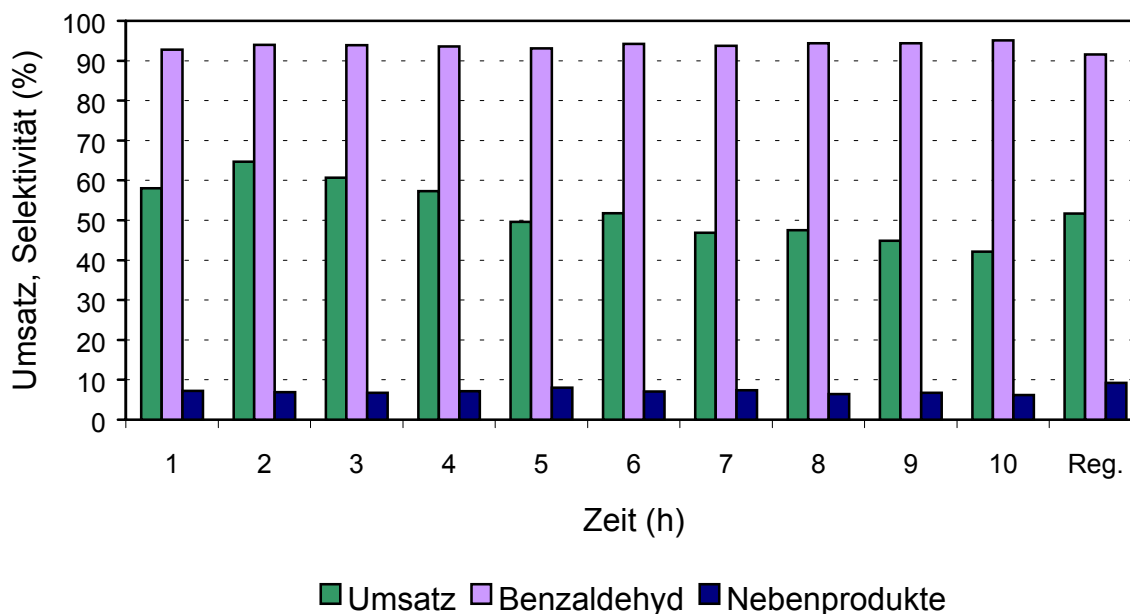


Abbildung 55. Standzeittest mit β -W₂N/ZnO unter reduzierenden Bedingungen.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

Keine Verkokung des Katalysators

T = 350 °C

Wesentliches Nebenprodukt ist erwartungsgemäß Toluol, dessen Anteil im Laufe der Katalyse von 2,54 und 3,05 zu Beginn auf 2,17 abnimmt. Die Anteile der anderen Nebenprodukte Bibenzyl und Dibenzylether nehmen tendenziell ab. Laut Literatur neigen insbesondere Lewis-saure Katalysatoren zur Verkokung [112]. Diese sind möglicherweise auch an der Bildung der Nebenprodukte durch Dehydratisierung von Benzylalkohol unter Bildung von Benzyl-Spezies beteiligt. Werden bevorzugt die Lewis-sauren Zentren von Kohlenstoff blockiert, könnte dies zu einer Abnahme der Nebenproduktbildung führen.

Nach der Versuchsreihe wiesen die β -W₂N/ZnO Kontakte erhebliche Kohlenstoffablagerungen auf. Der Vergleich der Elementaranalysen des Katalysators vor und nach der Versuchsdurchführung zeigt eine deutliche Zunahme des

Kohlenstoffanteils. Im Gegensatz dazu ergibt die BET-Oberflächen Bestimmung keine relevanten Daten. Hier ist die Oberflächenbestimmung an einer subjektiv gewählten Katalysatorprobe nicht aussagefähig (Tabelle 51).

Tabelle 51. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/ZnO vor und nach der Versuchsdurchführung.

	Massenanteil (%)						S _{BET} m ² /g	V ¹ (cm ³ /g)	D ² (nm)
	C	H	N	O	Zn	W			
vor	0,0	0,0	0,5	21,0	62,9	16,3	59,23	0,2040	10,32
nach	2,3	0,2	0,4	21,8	62,3	15,9	55,56	0,1954	10,65

¹ Porenvolumen ² Porenradius

Zur Regenerierung der Katalysatorschüttung wurden die stark verkokten, aber nicht verklebten Pellets im TPR-Ofen zehn Stunden bei 500 °C im leichten Luftstrom oxidiert. Auf den Pellets waren optisch keine Kohlenstoffablagerungen zu erkennen. In der folgenden Dehydrierung mit identischen Reaktionsbedingungen erzielt der regenerierte Katalysator mit einem Umsatz von 52 % und einer Selektivität von 92 % nicht mehr ganz die ursprüngliche Aktivität. Bemerkenswert ist, dass nun der Anteil der Nebenprodukte mit rund 10 % wieder das anfängliche Niveau erreicht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der β -W₂N/ZnO Katalysator durch einfache Lufoxidation regenerierbar ist.

7.6.3.2 Oxidierende Bedingungen unter Luft

Die Untersuchungen zur Standzeit des β -W₂N/ZnO Katalysators bei Verwendung von Luft als Trägergas zeigen ein deutlich niedrigeres Umsatzniveau als unter reduzierenden Bedingungen. Allerdings können auch die Vorgaben aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit nicht bestätigt werden. Der Umsatz bei diesen Messungen über 50 % lag, beträgt hier der Umsatz eine Stunde nach Versuchsbeginn nur rund 33 %. Im Laufe der Versuchsdauer bleibt er jedoch nahezu konstant bei rund 30 %.

Eine Konditionierung des Katalysator innerhalb der ersten zwei Stunden, wie bei der Versuchsdurchführung mit Stickstoff als Trägergas beobachtet, kann hier nicht festgestellt werden.

Die Selektivität des β -W₂N/ZnO-Katalysators liegt von Beginn der Messdauer an bei rund 95 %. Sie bleibt über die gesamte Versuchsdauer auf diesem Niveau erhalten (Abbildung 56).

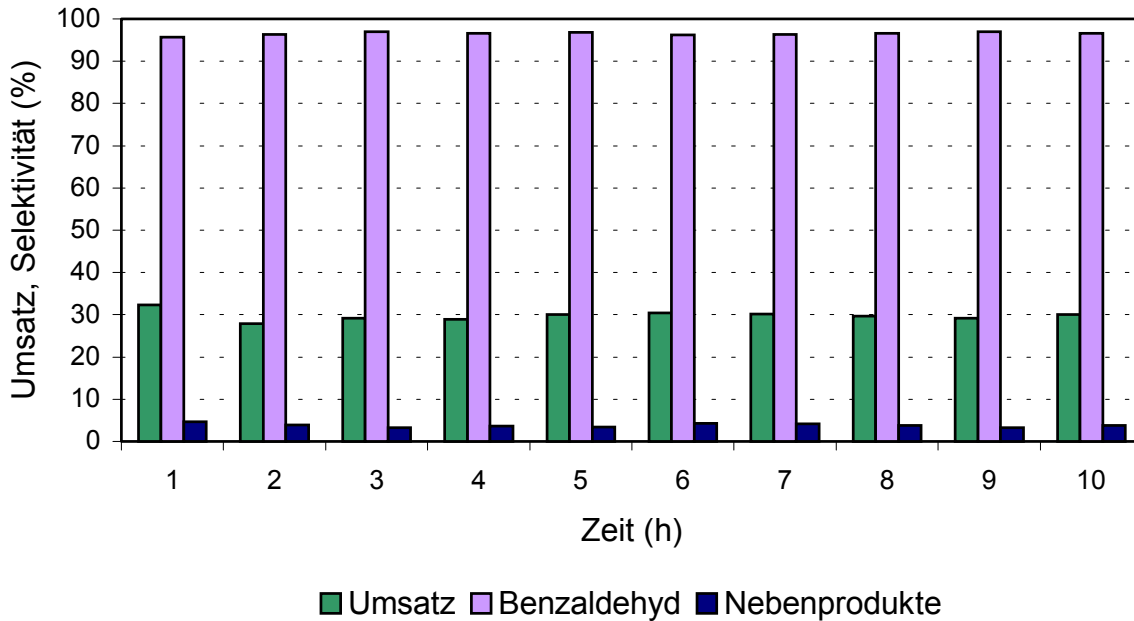


Abbildung 56. Standzeittest mit β -W₂N/ZnO unter oxidierenden Bedingungen.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

Keine Verkokung des Katalysators

T = 350 °C

Mit rund 2 % stellt Benzol den größten Anteil am Nebenproduktspektrum dar. Dagegen beträgt der Anteil von Toluol nur 0,3 %. Die mögliche Oxidation von Benzylalkohol zu Benzoesäure mit anschließender Decarboxylierung wurde bereits weiter oben diskutiert. Das Nebenproduktspektrum enthält zudem Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben, deren Anteile aber jeweils weniger als 1 % ausmachen. Eine Abnahme der Nebenprodukte im Laufe der Versuchsdauer konnte nicht festgestellt werden. Wesentlicher Vorteil der katalytischen Dehydrierung unter Verwendung von Luft als Trägergas ist, dass es auch nach zehn Stunden zu keiner Kohlenstoffabscheidung auf der Oberfläche kommt. Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung des Katalysators nach der Versuchsdurchführung haben keinerlei relevante Kohlenstoffanteile ergeben.

Auch die BET-Oberflächenbestimmung oder die P-XRD Messung haben, wie schon bei den weiter oben diskutierten Experimenten mit Luft als Trägergas, keinerlei Veränderungen der β -W₂N/ZnO Kontakte ergeben.

Offensichtlich ergibt sich hier, zu der sicherlich noch vorhandenen Kohlenstoffabscheidung, eine schnelle Oxidation des adsorbierten Kohlenstoffes. Es ist deshalb anzunehmen, dass der erzielte Umsatz bzw. das hohe Selektivitätsniveau des Katalysators unter diesen Bedingungen, auch über die Versuchsdauer hinaus erhalten bleiben. Die Regenerierung des Katalysators ist bei Verwendung von Luft als Trägergas nicht mehr notwendig.

7.6.4 Standzeitversuche an WC/ZnO

7.6.4.1 Reduzierende Bedingungen unter Stickstoff

Die Untersuchung der Standzeit des WC/ZnO Katalysators zeigt, dass die guten Vorgaben aus den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit dieses Katalysators reproduzierbar sind. Nach einer Stunde Versuchsdauer erzielt der Katalysator einen Umsatz von ca. 55 %. Innerhalb der zweiten Betriebsstunde sinkt der Umsatz leicht auf 52 % ab, kann jedoch im weiteren Verlauf der Messdauer ein Niveau von rund 60 % erzielen. Eine Abnahme des Umsatzes kann auch nach zehn Stunden nicht beobachtet werden. Die Selektivität erreicht von Anfang an sehr gute Werte von klar über 95 % und nimmt auch über die Dauer des Experimentes nicht ab. Das Nebenproduktspektrum wird auch hier überwiegend von Toluol mit einem Anteil von rund 1,5 % dominiert. Die weiteren Nebenprodukte sind Bibenzyl, Dibenzylether und *trans*-Stilben. Aufgrund der sehr hohen Selektivität ist eine Aussage über die Bildung der Nebenprodukte im zeitlichen Verlauf und zunehmender Verkokung nicht möglich. Beim WC/ZnO Katalysator kann u.U., wie auch beim Wolframnitrid System, innerhalb der ersten beiden Stunden eine Konditionierungsphase gesehen werden. Zunächst fällt der Umsatz ab, erreicht aber dann ein klar höheres Niveau als zu Beginn der Dehydrierung. Eine Konditionierung kann durch eine weitere CO₂ bzw. H₂O Abgabe aus dem, möglicherweise noch vorhandenem, Zinkhydroxycarbonat der Katalysatorsubstanz oder zum Beispiel durch die Desorption oberflächlich gebundener Substanzen aus der Atmosphäre, wie zum Beispiel Wasser oder Sauerstoff, erfolgen.

Auf eine solche Konditionierung des Katalysators weist auch der bei den jeweiligen Versuchen zum Temperaturverhalten z.T. beobachtete Aktivitätsanstieg nach einer Stunde Reaktionsdauer und Temperaturerhöhung auf 350 °C hin (Abbildung 57).

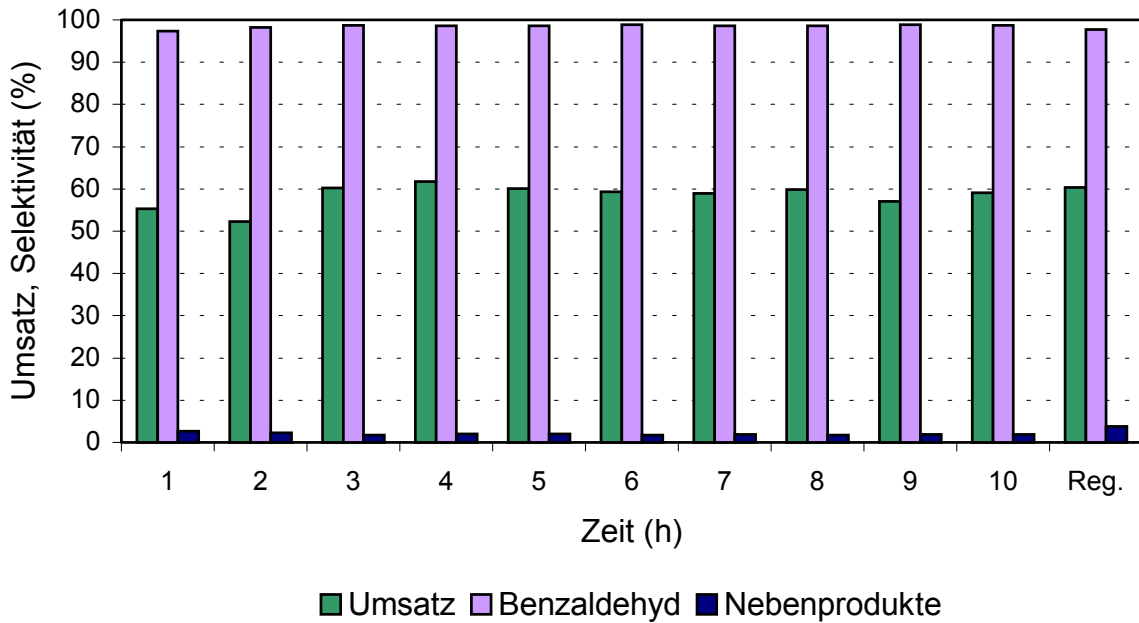


Abbildung 57. Standzeittest mit WC/ZnO unter reduzierenden Bedingungen.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

Starke Verkokung des Katalysators

T = 350 °C

Im Gegensatz zum WC/ZnO Katalysator unterliegt der β -W₂N/ZnO Katalysator jedoch einer starken Desaktivierung, so dass eine Aussage nur eingeschränkt möglich ist. Obwohl kein Rückgang des Umsatzes während der Messdauer festgestellt werden konnte, waren die WC/ZnO Kontakte nach zehn Stunden stark verkocht (Tabelle 52).

Tabelle 52. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von WC/ZnO vor und nach der Versuchsdurchführung.

	Massenanteil (%)						S _{BET} m ² /g	V ¹ (cm ³ /g)	D ² (nm)
	C	H	N	O	Zn	W			
vor	1,0	0,0	0,0	20,7	61,9	17,3	54,41	0,1731	12,56
nach	2,7	0,02	0,0	19,8	60,3	17,8	59,17	0,1751	11,47

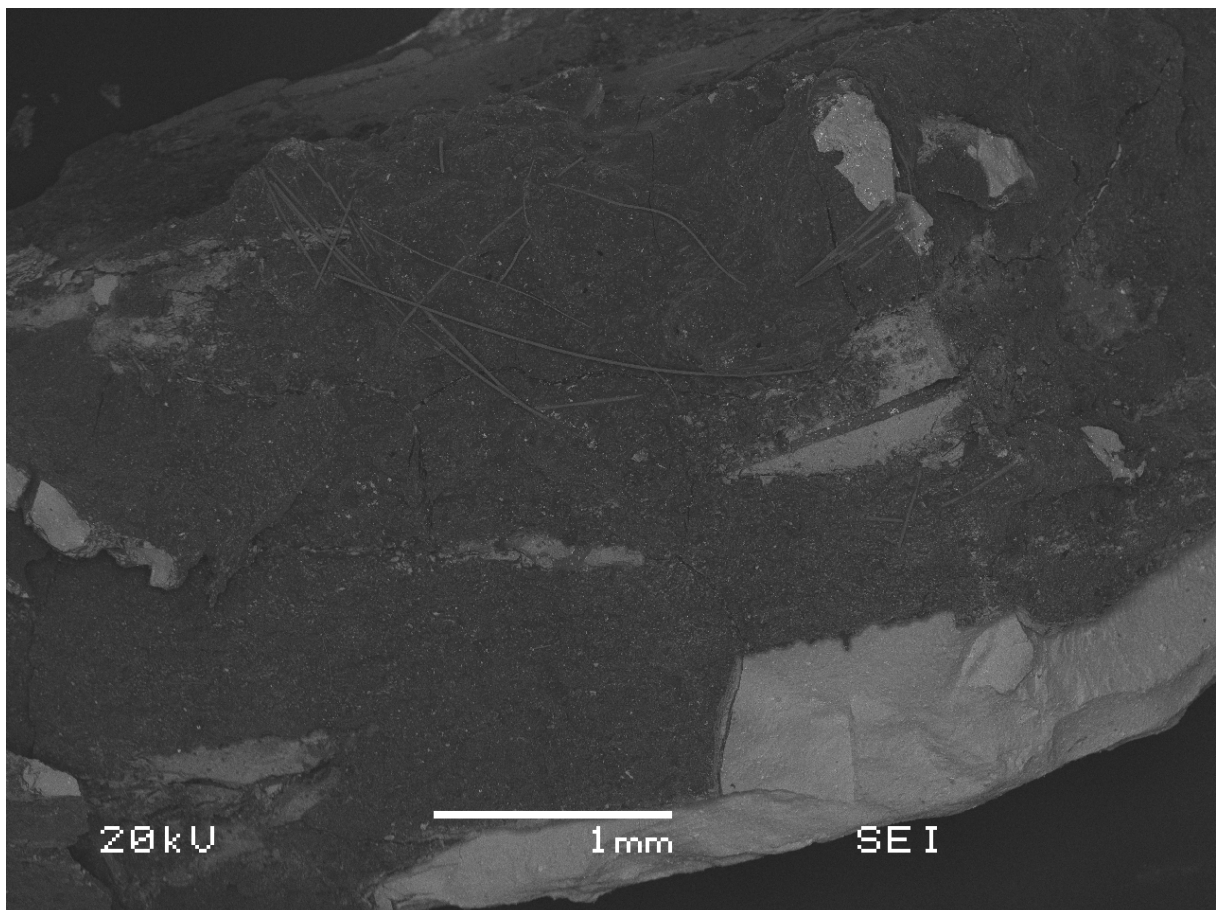
¹ Porenvolumen ² Porenradius

Dagegen ist aufgrund der BET-Oberflächen Bestimmung keine weitergehende Aussage möglich. Im P-XRD kann der amorphe Kohlenstoffbelag nicht nachgewiesen werden. Die Morphologie der Kohlenstoffablagerungen kann jedoch

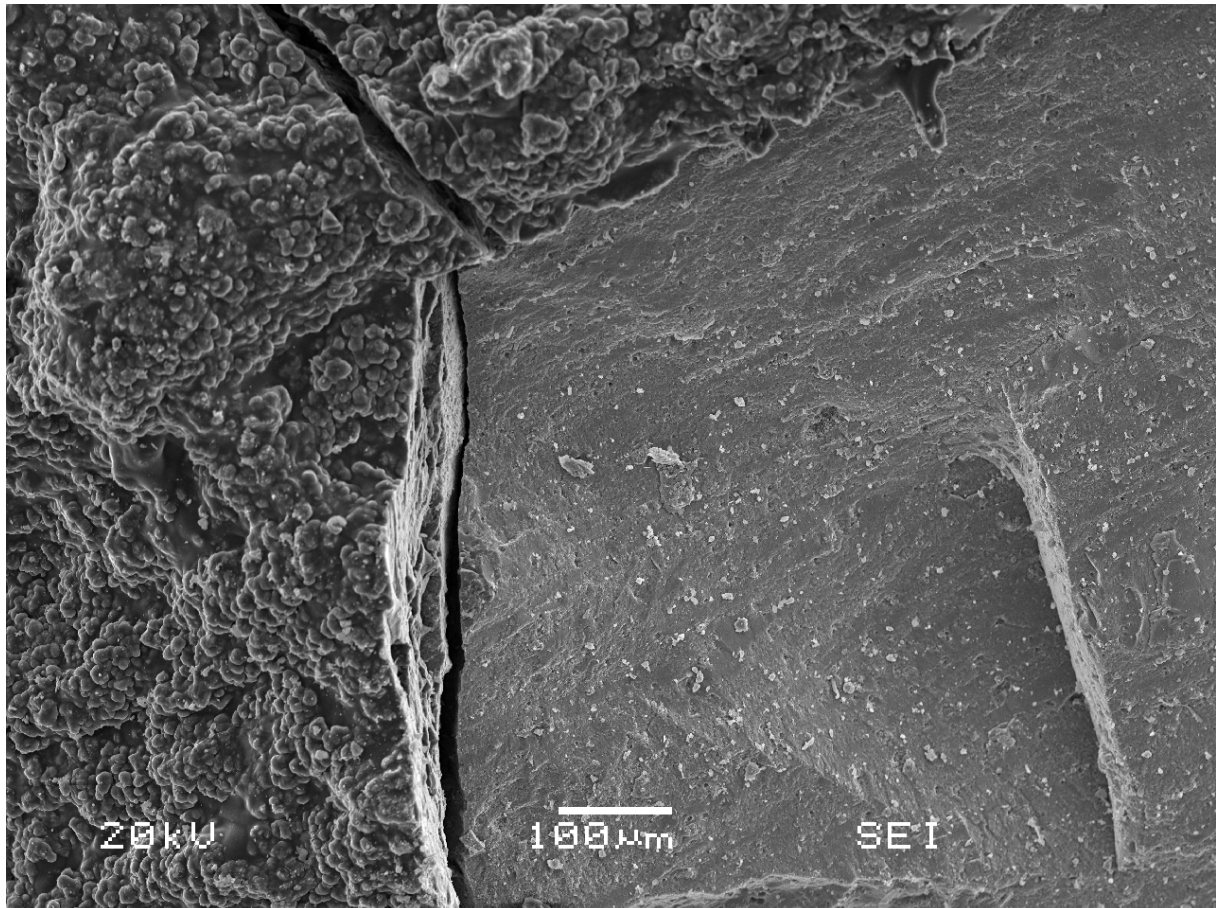
durch Raster-Elektronen-Mikroskopie deutlich gemacht werden. Mit Hilfe der Backscattering Technik oder Kontrastmessung können substanzielle Unterschiede in der Zusammensetzung der Oberfläche als Helligkeitsunterschiede deutlich gemacht werden.

Abbildung 58 zeigt im Überblick ein WC/ZnO Pellet mit 25facher Vergrößerung. In dieser Backscattering Aufnahme ist die erhebliche Verkokung des Katalysators als dunkler Belag deutlich zu erkennen. Es fällt auf, dass die Verkokung nur an der äußeren Oberfläche auftritt. Dies kann darauf hindeuten, dass die Verkokung in diesem Fall eine Parallelreaktion ist und/oder Reaktionen aufgrund der geringen Porosität und der kurzen Verweilzeit nur an der äußeren Oberfläche stattfinden.

Abbildung 59 zeigt einen Detailausschnitt ohne Backscattering. Hier ist die, in der Literatur beschriebene, kugelige Morphologie der Kohlenstoffablagerungen zu erkennen [181,182].



Abbildungen 58. REM-Aufnahme eines WC/ZnO Pellets in 25facher Vergrößerung mit Backscattering.



Abbildungen 59. REM-Detaillanschnitt aus *Abbildung 58* ohne Backscattering in 250facher Vergrößerung.

7.6.4.2 Oxidierende Bedingungen unter Luft

Die Untersuchungen zur Standzeit des WC/ZnO Katalysators bei Verwendung von Luft als Trägergas ergeben erwartungsgemäß einen geringeren Umsatz als die Versuche mit Stickstoff als Trägergas. Die Vorgaben aus den Messungen zur Temperaturabhängigkeit mit rund 40 % umgesetzten Benzylalkohol können weitgehend bestätigt werden. Der Umsatz liegt zu Beginn bei rund 30 % und bleibt während der gesamten Versuchsdauer erhalten. Tendenziell kann eine leichte Erhöhung des Umsatzes auf ca. 33 % festgestellt werden. beträgt hier der Umsatz eine Stunde nach Versuchsbeginn nur rund 33 %. Eine Konditionierung des Katalysators innerhalb der ersten zwei Stunden kann hier nicht festgestellt werden. Die Selektivität des WC/ZnO Katalysators liegt von Beginn der Dehydrierung an bei rund 95 % und bleibt über die gesamte Versuchsdauer nahezu konstant auf diesem Niveau (Abbildung 60).

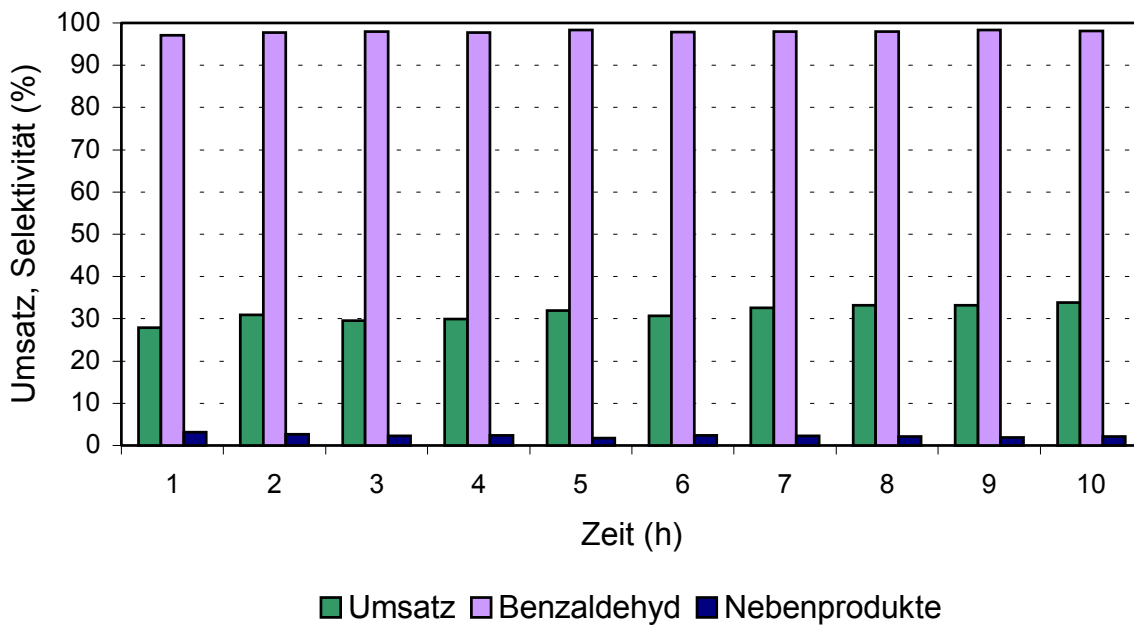


Abbildung 60. Standzeittest mit WC/ZnO unter oxidierenden Bedingungen.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

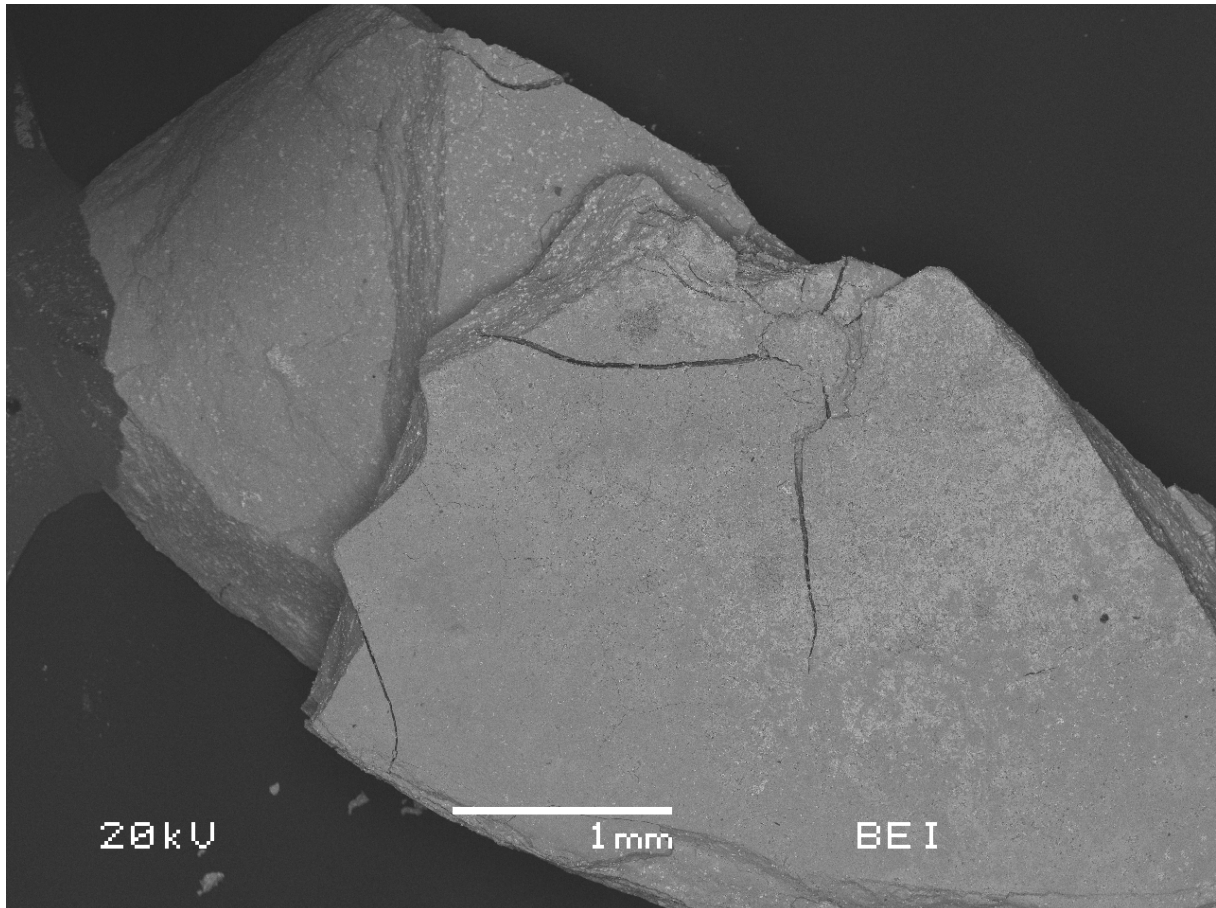
Keine Verkokung des Katalysators

T = 350 °C

Das Nebenproduktspektrum wird von Benzol, Toluol, Bibenzyl sowie Dibenzylether und *trans*-Stilben gebildet. Auch bei der Dehydrierung an den WC/ZnO Kontakten verhindert der Sauerstoffanteil im Trägergas die dauerhafte Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche.

Somit kommt es nicht zur Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung. Die Elementaranalyse des gebrauchten Katalysators zeigt, dass nur geringe Mengen Kohlenstoff (< 0,1 Gew.-%) vorhanden sind. Auch die BET-Oberflächenbestimmung oder die P-XRD Messung zeigen analog zu den Untersuchungen am β -W₂N/ZnO System mit Luft als Trägergas, keinerlei Veränderungen der WC/ZnO Kontakte. Der wesentliche Vorteil bei der Verwendung von Luft als Trägergas ist, dass keine Desaktivierung aufgrund der Verkokung der Katalysatoroberfläche stattfindet.

Auch die mit den Wolframcarbidgepellets nach der Dehydrierung durchgeführten REM-Aufnahmen zeigen, dass auf der Katalysatoroberfläche keine Kohlenstoffabscheidungen vorhanden sind (Abbildung 61).



Abbildungen 61. REM-Aufnahme eines WC/ZnO Pellets in 25facher Vergrößerung mit Backscattering.

7.7 Weitere Katalysatoren

Die Katalysatorsysteme WC/ZnO und β -W₂N/ZnO haben wiederholt ihre sehr hohe Dehydrierungsaktivität bewiesen. Darüber hinaus wurden jedoch noch weitere Kombinationen von Zinkoxid mit interstitiellen und nicht interstitiellen Verbindungen bzgl. ihrer katalytischen Dehydrierungsaktivität untersucht. Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden diese Versuche unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei den WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Kontakten durchführt. Als Modellsystem wurde auch hier die Dehydrierung von Benzylalkohol untersucht. Die Darstellung dieser Katalysatoren erfolgte nach dem gleichen Verfahren durch Copräzipitation von Zinkhydroxycarbonat in eine wässrige Suspension der wasserunlöslichen Carbide bzw. Nitride. Die Trocknung wurde über 6 bis 8 Stunden bei 102 °C durchgeführt. Die Calcinierung erfolgte über vier Stunden bei 400 °C im Luftstrom.

7.7.1 Dehydrierung an WC/ZnO und β -W₂N/ZnO

Die bislang untersuchten Standardkatalysatoren WC/ZnO und β -W₂N/ZnO Kontakte hatten jeweils einen Wolfram Anteil von rund 18 Gew.-%. Der Einfluss der interstitiellen Verbindung auf die Dehydrierungsaktivität ist jedoch u.U. auch vom Anteil dieser am Katalysator abhängig. Deshalb wurden jeweils WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Katalysatoren mit rund 30 Gew.-% Wolfram und mit ca. 8 Gew.-% Wolfram dargestellt und ihre Dehydrierungsaktivität untersucht. Dabei zeigten der WC/ZnO Katalysator mit höherem Wolframcarbidgehalt und der β -W₂N/ZnO Katalysator mit geringerem Wolframnitridanteil im Vergleich zu den Standardkatalysatoren eine bemerkenswerte Aktivität. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 53 wiedergegeben.

Tabelle 53. Elementaranalysen WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO.

	Massenanteil (%)					
	C	H	N	O	Zn	W
WC/ZnO	2,29	0,2	0,0	13,0	54,4	30,6
β -W ₂ N/ZnO	0,75	0,03	0,5	23,7	69,2	7,76

Der angereicherte β -W₂N/ZnO Katalysator erzielt bei der Dehydrierung von Benzylalkohol bereits bei der Anfangstemperatur von 300 °C einen Umsatz von rund 56 %. Dieser steigt sich bei Temperaturerhöhung um 50 °C auf ca. 91 % und bei 400 °C schließlich auf 97 %. Dies sind die bislang höchsten erreichten Umsätze mit diesem System. Auch die Selektivität liegt über die gesamte Versuchsdauer von vier Stunden mit ca. 90 % auf sehr hohem Niveau.

Eine ähnlich gute katalytische Aktivität zeigte der angereicherte WC/ZnO Katalysator. Der Umsatz ist hier jedoch sehr temperaturabhängig. Bei 300 °C beträgt dieser nur rund 15 %. Mit zunehmender Temperatur steigt der Umsatz deutlich an. So werden bei 350 °C bereits 57 % und bei 400 °C 85 % des Benzylalkohols dehydriert.

Bemerkenswert ist die sehr hohe Selektivität, die auch bei der Maximaltemperatur 95 % beträgt (Abbildung 62).

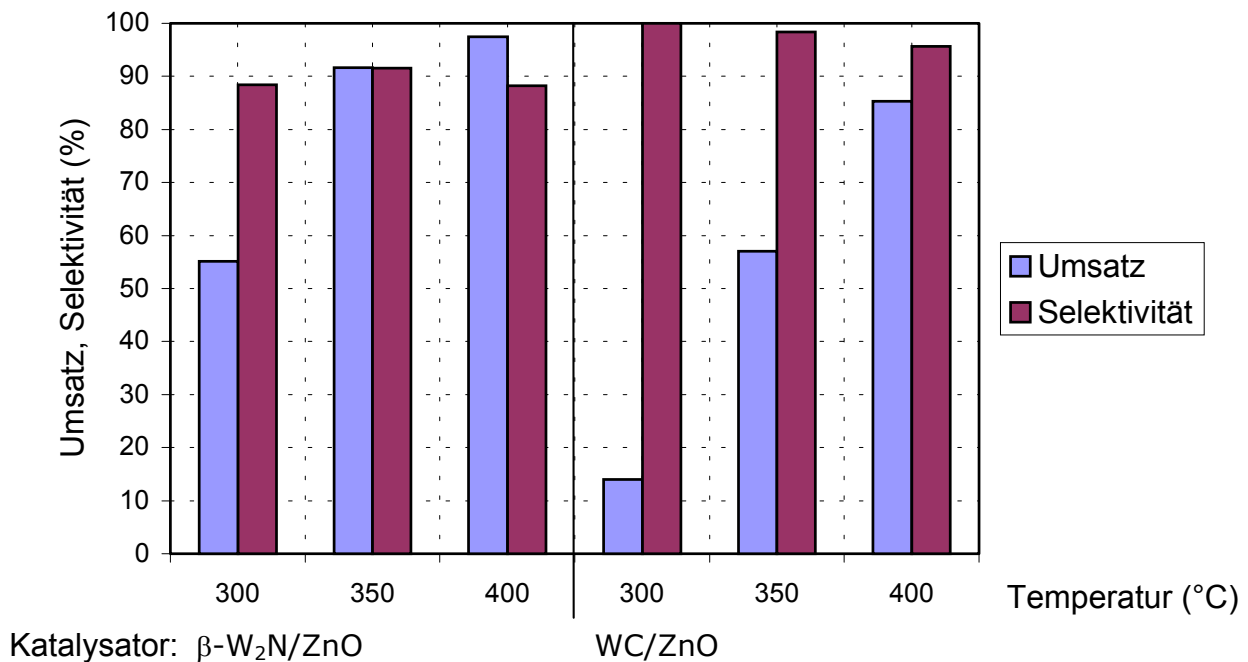


Abbildung 62. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an β -W₂N/ZnO (10 Gew.-% W) bzw. WC/ZnO (30 Gew.-% W) mit Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Verkokung der Katalysatoren

Die Dehydrierung an WC/ZnO mit einem Wolframgehalt von rund 8 Gew.-% zeigte keine wesentlichen Veränderungen der Aktivität im Vergleich zu dem Standardkatalysator. Allerdings ergab sich beim angereicherten β -W₂N/ZnO Katalysator mit rund 28 Gew.-% W bei 300 °C zwar ein hoher Umsatz von 52 %, jedoch nur eine Selektivität von 44 %.

Nach der Temperaturerhöhung auf 350 °C kam es zu einem Verkleben der Schüttung und infolge dessen zu einem Reaktorverschluss. Die WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Katalysatoren zeigen also ein völlig unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Anteilen der jeweiligen Einlagerungsverbindung. Die optimale Zusammensetzung des β -W₂N/ZnO Katalysators scheint bei rund 10 Gew.-% Wolfram zu sein, während der WC/ZnO-Katalysator seine höchsten Aktivitäten mit rund 30 Gew.-% Wolfram erreicht.

7.7.2 Dehydrierung an WO_3/ZnO und WO_2/ZnO

Die Dehydrierungsversuche an WC/ZnO und $\beta\text{-W}_2\text{N}/\text{ZnO}$ unter oxidierenden Bedingungen haben gezeigt, dass es dabei zu einer deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität kommt. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass dies auf den Zinkoxidanteil der Katalysatoren zurückzuführen ist. Obwohl mittels P-XRD die Bildung von Wolfram-Sauerstoffspezies ausgeschlossen werden konnte, stellte sich die Frage, welchen Einfluss Wolframoxide auf die Dehydrierungsaktivität haben. Es wurden deshalb zwei rein oxidische Katalysatoren mit Wolframtrioxid und Wolframdioxid präpariert und bei der Dehydrierung von Benzylalkohol eingesetzt. Die elementare Zusammensetzung dieser Kontakte zeigt Tabelle 54.

Tabelle 54. Elementaranalysen WO_3/ZnO bzw. WO_2/ZnO .

	Massenanteil (%)					
	C	H	N	O	Zn	W
WO_3/ZnO	0,0	0,0	0,0	20,7	67,5	11,8
WO_2/ZnO	0,0	0,0	0,0	17,6	69,7	12,7

Das WO_3/ZnO System zeigt von Anfang an praktische keine Dehydrierungsaktivität. Bei 300 °C werden nur rund 5 % des Benzylalkohol umgesetzt. Nachfolgend sinkt der Umsatz auf praktisch Null. Im Rahmen des geringen Umsätze ist eine Aussage über die Selektivität nicht möglich. Bemerkenswert ist jedoch die tendenzielle Abnahme.

Wesentlich bessere Ergebnisse ergibt die Dehydrierung an WO_2/ZnO .

Bei 300 °C erreicht der Umsatz rund 25 %. Mit der Temperaturerhöhung auf 350 °C nimmt auch der Umsatz auf knapp 48 % zu. Bei 400 °C ist jedoch ein Rückgang auf das Anfangsniveau zu verzeichnen. Wesentliche Einflussfaktor dabei ist die zunehmende Verkokung der Katalysatoroberfläche. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt die Selektivität einen ähnlichen Verlauf, da sie zunächst bei rund 80 % liegt, dann auf 90 % anstieg und schließlich wieder auf 80 % abnimmt (Abbildung 63).

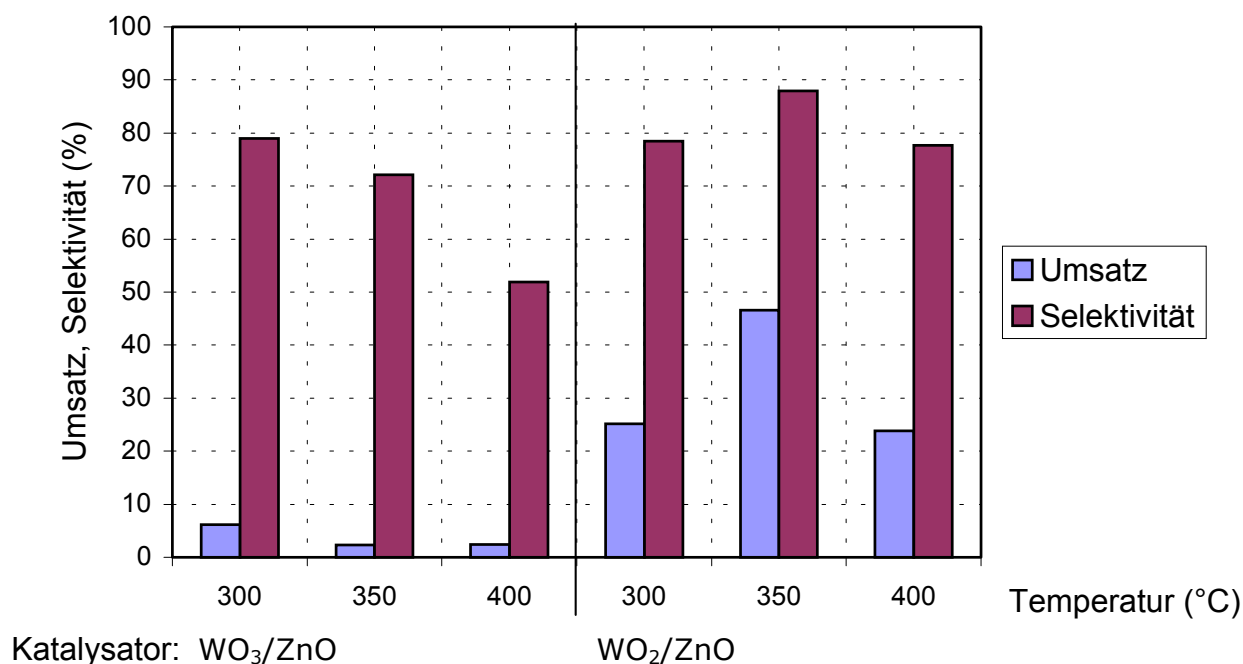


Abbildung 63. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an WO₃/ZnO bzw. WO₂/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.
 Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Verkokung der Katalysatoren

Die wesentlichen Nebenprodukte der Dehydrierung an WO₃/ZnO und WO₂/ZnO sind Toluol und *trans*-Stilben. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt wahrscheinlich durch Dehydratisierung an den Lewis-aciden Zentren des Katalysators. Der besondere Selektivitätsverlauf des WO₃/ZnO Katalysators könnte darauf hinweisen, dass die wenigen dehydrierungsaktiven Zentren rasch deaktiviert werden und der weitere Umsatz nur noch thermisch bedingt ist. Sowohl die WO₃/ZnO als auch die WO₂/ZnO Kontakte zeigen nach Versuchsdurchführung starke Kohlenstoffablagerungen. Die Bildung von Zinkwolframat konnte bei beiden Systemen nicht nachgewiesen werden.

7.7.3 Dehydrierung an γ -Mo₂N/ZnO und VN/ZnO

In zahlreichen Experimenten mit vergleichbaren Übergangsmetallnitriden konnte sowohl bei γ -Mo₂N als auch VN eine katalytischen Aktivität nachgewiesen werden. γ -Mo₂N wurde u.a. bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid [44], der Hydrolyse, Dehydrierung und Isomerisierung von n-Butan [25], der Hydrierung von Aldehyden [183] oder Ammonoxidation [5] als Katalysator eingesetzt.

Auch VN fand bereits bei der Hydrolyse, Dehydrierung und Isomerisierung von n-Butan [25] sowie bei der Ammonoxidation [5] Verwendung.

Aus diesen Gründen wurde die Dehydrierungsaktivität von γ -Mo₂N und VN in Kombination mit Zinkoxid untersucht. Die nähere Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte durch Elementaranalyse (Tabelle 55).

Tabelle 55. Elementaranalysen γ -Mo₂N /ZnO bzw. VN/ZnO.

	Massenanteil (%)					
	C	H	N	Zn	Mo	V
γ -Mo ₂ N/ZnO	0,0	0,3	0,96	66,9	13,1	--
VN/ZnO	0,0	0,2	2,7	69,5	--	11,3

Die Dehydrierung an γ -Mo₂N/ZnO zeigt, dass die Anwesenheit von γ -Mo₂N zu einer erheblichen Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften führt. Beträgt der Umsatz bei 300 °C noch knapp 20 %, so nimmt dieser im Laufe der Versuchsdurchführung auf praktisch Null ab. Wesentlicher Einflussfaktor dabei ist die sehr schnelle Verkokung und das Verkleben der Katalysatorschüttung. Aufgrund der sehr niedrigen Umsätze ist die Beurteilung des Selektivitätsverhaltens nicht möglich. Eine ähnlich ungenügende katalytische Aktivität ergibt die Dehydrierung an VN/ZnO. Infolge ebenso starker Verkokung erreicht hier der Umsatz nur zu Beginn der Messung ca. 20 %, nimmt jedoch rasch auf maximal 10 % ab. Die Selektivität liegt zunächst bei ca. 55 %. Mit zunehmender Reaktionsdauer steigt sie auf bis zu 83 % an (Abbildung 64).

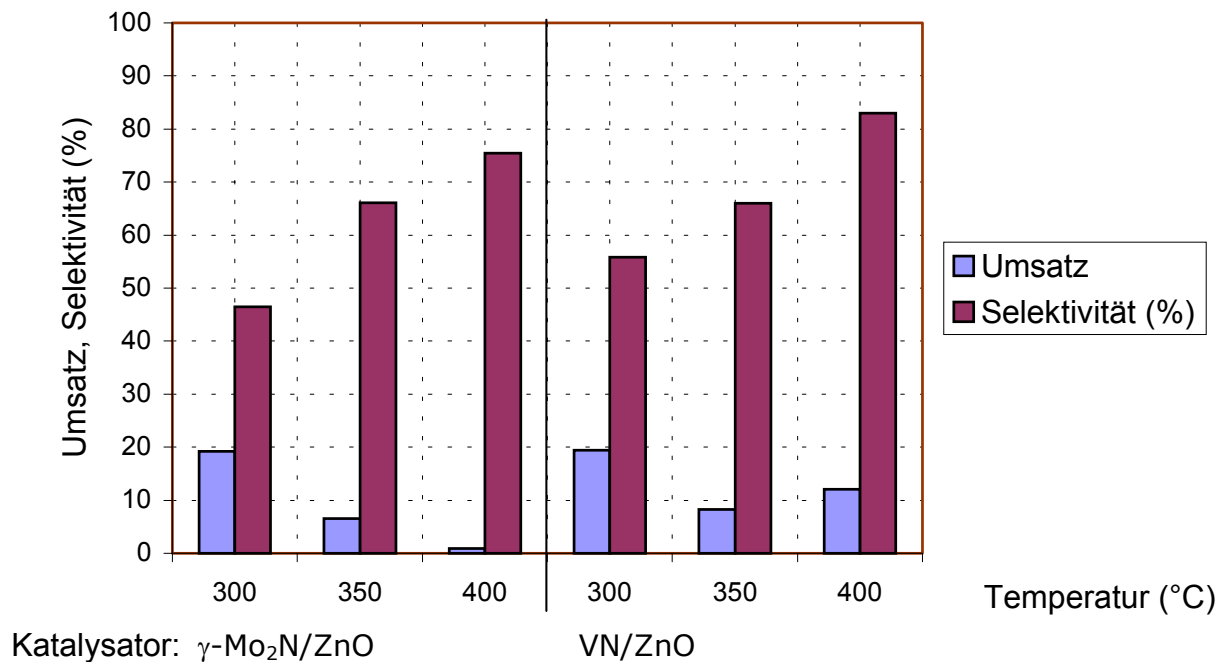


Abbildung 64. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an γ -Mo₂N/ZnO bzw. VN/ZnO mit Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
Starke Verkokung der Katalysatoren

Beide Systeme sind nur kurze Zeit katalytisch aktiv. Limitierend ist in beiden Fällen die sehr rasche Verkokung der Oberfläche. Hier zeigt sich der negative Einfluss von γ -Mo₂N bzw. VN, da diese auch die Aktivität des Zinkoxids stark behindern. Der besondere Selektivitätsverlauf ist möglicherweise ein Hinweis auf die bevorzugte Verkokung Lewis-acider Zentren an der Oberfläche [112].

7.7.4 Dehydrierung an β -W₂N/CdO und CdO

Das im Periodensystem unterhalb des Zink stehende Cadmium besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie dieses. Die Kristallstrukturen der Sauerstoffverbindungen beider Elemente basieren auf der gleichen kubisch dichtesten O²⁻ Packung und haben die Fähigkeit Sauerstoff abzugeben. Auch Cadmiumoxid wird vereinzelt als Katalysator bei Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen eingesetzt. Wesentliche Einschränkung von Cadmiumoxid ist die hohe Toxizität des Metalls und zahlreicher Cd-Verbindungen, die zum Beispiel zur tödlichen Itai-Itai-Krankheit führen können [184].

Trotz dieses gravierenden Nachteils wurde aufgrund der chemischen Analogien anstelle von Zinkoxid Cadmium als Grundmaterial eines Dehydrierungskatalysators eingesetzt. Die Darstellung erfolgte durch Fällung von Cadmiumhydroxycarbonat aus einer Cadmiumsulfat Lösung mit Natriumcarbonat. Als interstitielle Verbindung wurde β -W₂N eingesetzt. Neben β -W₂N/CdO mit rund 18 Gew.-% Wolfram wurde auch CdO bei den Dehydrierungsversuchen eingesetzt.

Die Dehydrierungsversuche mit den β -W₂N/CdO Kontakten zeigen, dass diese Kombination ebenso katalytisch aktiv ist, wie der entsprechende Zinkoxid Katalysator. Bei 300 °C beträgt der Umsatz rund 51 %. Die Selektivität der Reaktion bleibt mit knapp unter 80 % jedoch etwas zurück. Nach Temperaturerhöhung auf 350 °C kommt es jedoch zu einer sehr bedenklichen Zersetzung des Katalysators. Augenscheinlich wird das Cadmiumoxid reduziert. Das metallische Cadmium (Schmelzpunkt 321 °C) sublimiert aus dem Reaktor und lagert sich im Kühlsystem ab. Infolge der Zersetzung des Katalysators bricht der Umsatz dramatisch bei höheren Temperaturen auf nur noch 15 bis 12 % ein. Die Selektivität bleibt weitgehend erhalten (Abbildung 65).

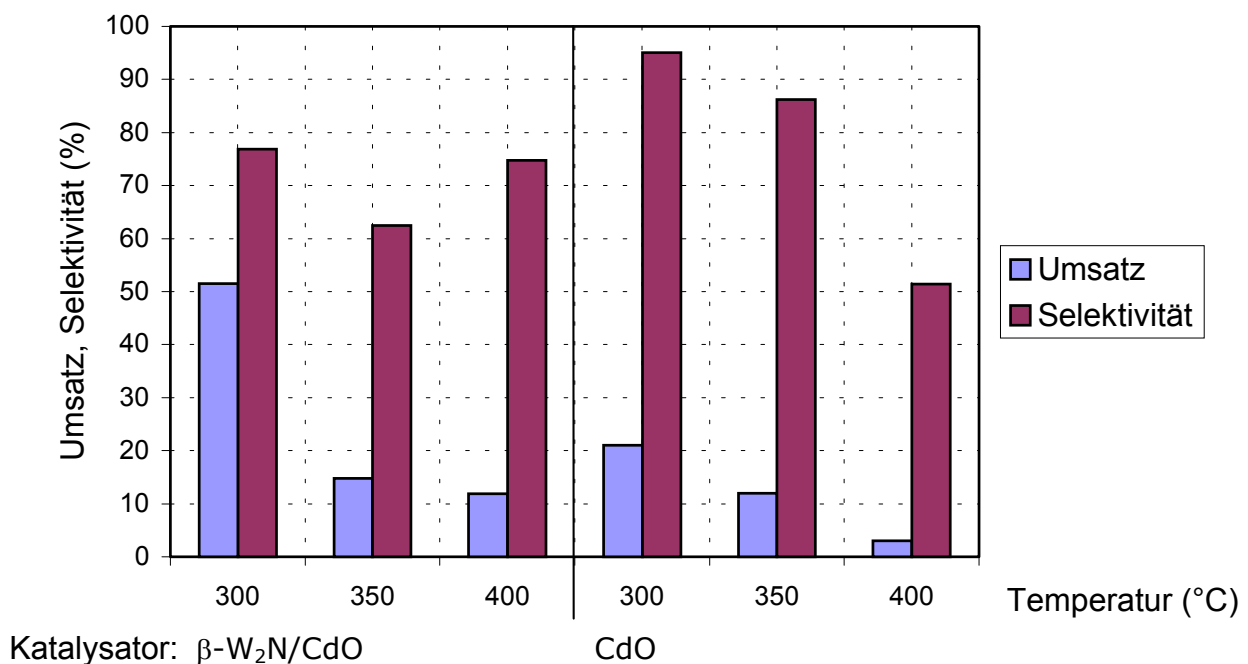


Abbildung 65. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an

β -W₂N/CdO bzw. CdO mit Stickstoff als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1.04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Zersetzung der Katalysatoren

Trotz der Zersetzung des β -W₂N/CdO Katalysators bei Reaktionstemperaturen ab 350 °C wurde in einer zweiten Katalysereihe die Dehydrierungsaktivität von reinem Cadmiumoxid untersucht. Diese Kontakte erreichten bei 300 °C einen Umsatz von rund 20 % und eine sehr gute Selektivität von ca. 95 %. Bei höheren Temperaturen kam es während der Dehydrierung erneut zur Zersetzung des Cadmiumoxids. Infolgedessen kam es auch hier zu einem steten Rückgang des Umsatzes. Bemerkenswert ist dabei, dass auch die Selektivität deutlich von 95 % auf nur noch 51 % zurückging. Im Vergleich zum β -W₂N/CdO Katalysator zeigt sich hier u.U., dass die Dehydrierungsaktivität dieses Katalysators ab 350 °C überwiegend durch die Aktivität des β -W₂N gegeben ist.

Die Dehydrierungsversuche mit dem β -W₂N/CdO bzw. CdO Kontakten beweisen, dass auch Cadmiumoxid dehydrierungsaktiv ist. Die Kombination von CdO mit β -W₂N führt zu einer Verdopplung des Umsatzes im Vergleich zum reinen Oxid. Die geringe Stabilität von Cadmiumoxid unter den Reaktionsbedingungen schließt jedoch aufgrund der hohen Toxizität der Cd-Dämpfe eine praktische Verwendung von CdO aus.

7.7.5 Industrielle Dehydrierungskatalysatoren

Als Vergleichssysteme zu den hier entwickelten neuen Dehydrierungskatalysatoren wurden bei der Degussa AG zwei kommerziell erhältliche Kupfer basierenden Katalysatoren auf ihre Dehydrierungsaktivität bzgl. Benzylalkohol untersucht. Der Katalysator DE-G132 ist ein CuO/ZnO System mit einer Oberfläche von rund 40 m²/g, der Katalysator DE-G22 ist ein CuO/Cr₂O₃/BaO System mit vergleichbarer Oberfläche. Beide Katalysatoren werden industriell vor allem bei der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon eingesetzt. Von den technischen Anwendungen kommt diese Umsetzung dem hier untersuchten Modellsystem der Dehydrierung von Benzylalkohol am nächsten.

Beide Katalysatoren zeigen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches von 250 bis 350 °C sehr hohe Aktivitäten. Bereits bei 250 °C erreichen sie Umsätze von ca. 90 %. Bei nur etwas höheren Temperaturen erreicht der Katalysator DE-G132 praktisch vollständigen Umsatz; der Katalysator DE-G22 erreicht mit rund 95 % nur knapp weniger Umsatz.

Im Gegensatz zum sehr guten Umsatz beträgt die Selektivität der beiden Katalysatoren über den gesamten Temperaturbereich nur rund 65 % (Abbildung 66).

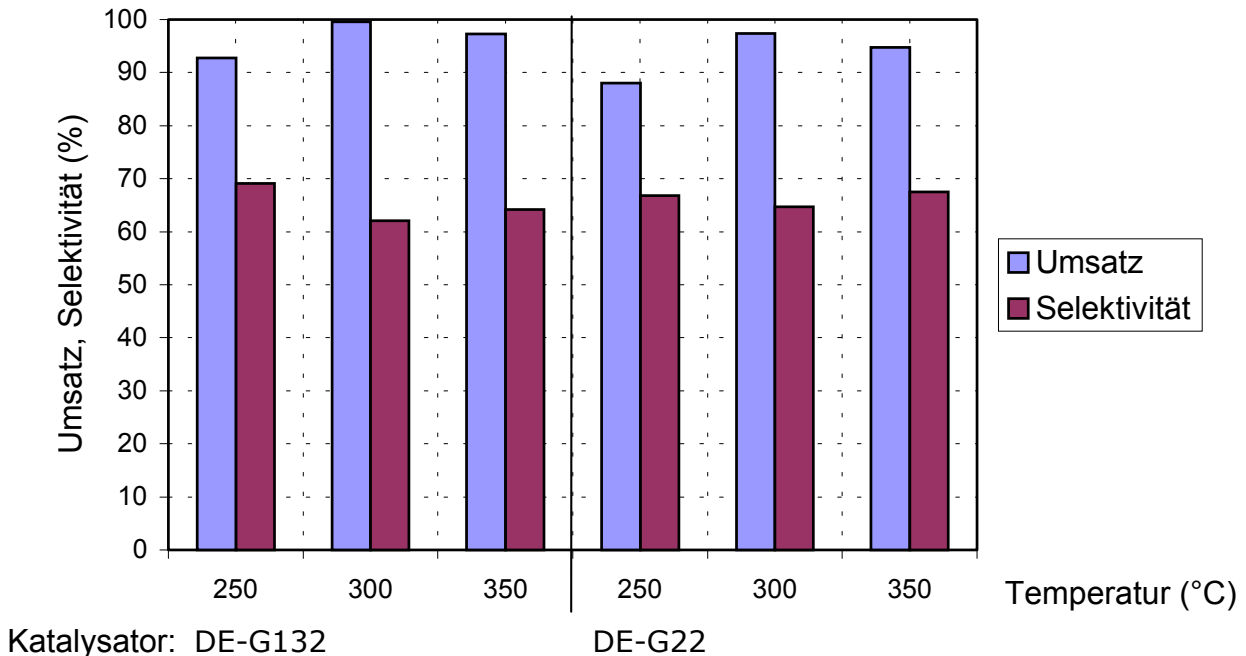


Abbildung 66. Umsatz, Selektivität der Dehydrierung von Benzylalkohol an DE-G132 bzw. DE-G22 mit Stickstoff als Trägergas.
Katalysatorbelastung = 1.05 kg/L·h Verweilzeit = 0.65 s

7.7.5.1 Industriekatalysatoren vs. WC/ZnO, β -W₂N/ZnO

Im direkten Vergleich der Industriekatalysatoren DE-G132 bzw. DE-G22 mit den neuen WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Systemen fällt zunächst der unterschiedliche Temperaturbereich auf, indem die jeweils höchste Aktivität erzielt wird. Die Industriekatalysatoren erreichen bereits bei 250 °C sehr hohe Aktivitäten, während die WC und β -W₂N basierenden System stark temperaturabhängig sind und erst bei einer verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur von 400 °C ihre höchsten Aktivitäten erreichen. Dies hat zwangsläufig eine stärkere Verkokung der Kontakte zur Folge. Die Desaktivierung der Industriekatalysatoren ergibt sich im Wesentlichen aus der Sinterung der Oberfläche.

Die absoluten Umsätze der Industriekatalysatoren liegen mit praktisch 100 % deutlich über den Umsätzen der WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Systemen. Diese Katalysatoren weisen jedoch eine erhebliche höhere Selektivität auf. Die absoluten Selektivitäten der WC und β -W₂N basierenden Kontakte liegt bei rund 95 %, während die industriellen Katalysatoren nur rund 65 % Selektivität erreichen. Aus dem Produkt von Umsatz und Selektivität ergibt sich die Ausbeute. Die maximale Ausbeute an Benzaldehyd der Industriekatalysatoren DE-G132 bzw. DE-G22 beträgt 62 bis 64 % bei 300 bis 350 °C. Die maximale Ausbeute der WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Katalysatoren beträgt 70 % bzw. 75 bis 78 % im Temperaturbereich von 350 bis 400 °C (Tabelle 56).

Tabelle 56. Erzielte Ausbeuten an Benzaldehyd mit verschiedenen Katalysatoren.

Temp. (°C)	Kat.	Ausbeute (%)			
		DE-G132	DE-G22	WC/ZnO	β -W ₂ N/ZnO
250		64	59	—	—
300		62	63	45	19
350		62	64	75	52
400		—	—	78	70

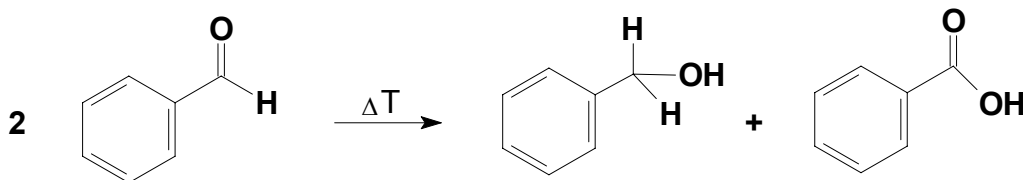
Die Vorteile der Industriekatalysatoren DE-G132 bzw. DE-G22 sind der praktisch quantitative Umsatz und der niedrigere Temperaturbereich. Gravierender Nachteil ist jedoch ihre ungenügende Selektivität.

Bei den WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Systeme werden entsprechend große Umsätze erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht. Nachteilig ist die, bei diesen hohen Temperaturen auftretende, starke Verkokung der Kontakte. Wesentlicher Vorteil der WC/ZnO bzw. β -W₂N/ZnO Katalysatoren ist jedoch ihre sehr hohe Selektivität.

8. Produktspektrum

8.1 Thermisches Verhalten von Benzylalkohol / Benzaldehyd

Um erste Hinweise auf die Bildung der Nebenprodukte zu erhalten, wurde das thermische Verhalten von Benzylalkohol und Benzaldehyd untersucht. Insbesondere sollte eine mögliche, thermisch bedingte Disproportionierung des Benzaldehyds zu Benzylalkohol und Benzoesäure (*Cannizzaro-Reaktion*) oder einer Aldol-Kondensation an der Schüttung untersucht werden (Schema 53).



Schema 53. Disproportionierung von Benzaldehyd (*Cannizzaro-Reaktion*).

Das thermische Verhalten von Benzylalkohol unter Reaktionsbedingungen wurde an einer Schüttung aus Glas-Raschig-Ringen untersucht. Die Durchführung und Analytik dieser „Blindproben“ wurde analog zu den Katalyseversuchen durchgeführt. Die Verweilzeit betrug bei allen Versuchen 0,65 Sekunden, die Belastung wurde auf 5 mL Substrat je Stunde eingestellt; als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Um nach jeder Temperaturstufe eine mögliche Verkokung der Schüttung überprüfen zu können, wurde der Reaktor vor jeden Durchgang neu beladen.

Die Untersuchungen zeigen, dass im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C und auch bei 500 °C keine Zersetzung des Benzylalkohols im Reaktor stattfindet. Die Kontrolle des Kondensats ergab nahezu ausschließlich Edukt. Lediglich bei 450 °C und 500 °C konnten Spuren von Benzaldehyd gefunden werden. Die entsprechenden Signale in den Spektren waren jedoch so klein, dass sie nicht integriert werden konnten. Weitere Substanzen oder Zersetzungsprodukte wurden nicht beobachtet. Darüber hinaus waren auch an den Glas-Raschig-Ringen optisch nur geringe Verkokungsspuren zu erkennen.

Das Zielprodukt Benzaldehyd wurde in einer analogen Versuchsreihe untersucht.

Die Untersuchungen zeigten, dass im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C keine thermisch bedingte Reaktion des Benzaldehyds an der Glasschüttung stattfindet. Die Kontrolle des Kondensats in der Kühlfalle mittels GC-Analytik entsprach in allen Fällen dem GC Spektrum des zugeführten Benzaldehyds. Keines aus den Katalyseversuche bekannten Nebenprodukten wie Toluol, Bibenzyl, *cis*- und *trans*-Stilben oder Dibenzylether konnte in der GC-Analytik nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Benzylalkohol oder Benzoesäure wurde nicht beobachtet. Bei 350 und 400 °C war das Kondensat hellgelb gefärbt. Bei 450 °C waren an den Glas-Raschig-Ringen optisch geringe Verkokungsspuren zu erkennen.

Die Untersuchungen zeigten, dass unter Reaktionsbedingungen sowohl Benzylalkohol als auch Benzaldehyd thermisch stabil sind und die Bildung der Nebenprodukte auf den eingesetzten Katalysator zurückzuführen ist.

8.2 Charakterisierung des Produktspektrums

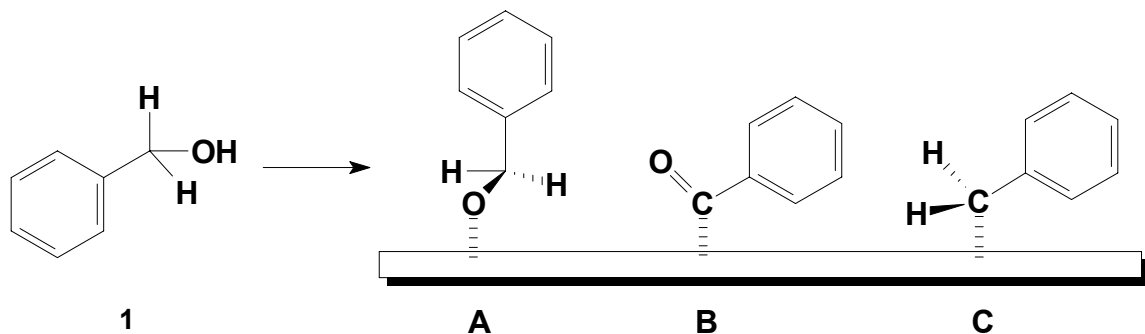
In *Tabelle 57* sind die bei der Dehydrierung von Benzylalkohol aufgetretenen Substanzen zusammengefasst. Alle Substanzen konnten durch GC-MS eindeutig identifiziert werden.

Tabelle 57. Produktspektrum der Katalytischen Dehydrierung.

Nummer	Bezeichnung	Summen- formel	Kondensations/ Festpunkt (°C)
1	Benzylalkohol	C ₇ H ₈ O	Kp. 205
2	Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	Kp. 178-179
3	Toluol	C ₇ H ₈	Kp. 111
4	Benzol	C ₆ H ₆	Kp. 80
5	Bibenzyl	C ₁₄ H ₁₄	Fp. 50-53
6	<i>trans</i> -Stilben	C ₁₄ H ₁₂	Fp. 122-124
7	<i>cis</i> -Stilben	C ₁₄ H ₁₂	Kp. 82-84
8	Dibenzylether	C ₁₄ H ₁₄ O	Kp. 298
9	Desoxybenzoin	C ₁₄ H ₁₂ O	Fp. 56
10	Benzoessäurebenzylester	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Kp. 323

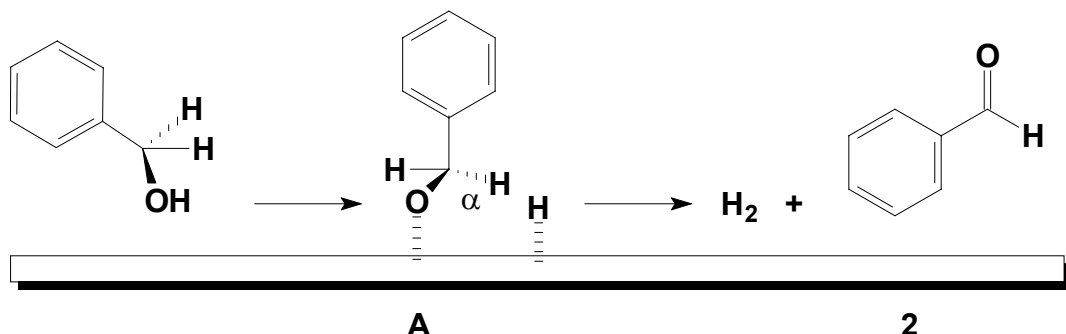
8.2.1 Bildung möglicher Oberflächenspezies

Aufgrund des beobachteten Produktspektrums neben Benzaldehyd, u.a. werden Toluol, Bibenzyl, Stilben sowie Dibenzylether und Benzoessäurebenzylether gebildet, entstehen bei der Katalyse aus dem Edukt Benzylalkohol **1** möglicherweise drei Oberflächenspezies. Zum einen durch katalytische Dehydrierung die Benzoxo-Spezies **A** und die Benzoyl-Spezies **B**, zum anderen als Nebenreaktion durch Spaltung der C-O-Bindung die Benzyl-Spezies **C**. Eine Adsorption über die Phenylgruppe scheint dagegen, auch auf WC bzw. β -W₂N, eher unwahrscheinlich zu sein [185] (Schema 54).



Schema 54. Bildung möglicher Oberflächenspezies aus Benzylalkohol **1**.

Die Bildung oberflächlicher Alkoxy-Gruppen wie der Spezies **A** auf oxidischen Katalysatoren konnte durch quantenmechanische Rechnungen bestärkt werden [186]. Aus der Oberflächenspezies **A** kann durch weitere Wasserstoff-Abspaltung das gewünschte Produkt Benzaldehyd **2** gebildet werden (Schema 55):

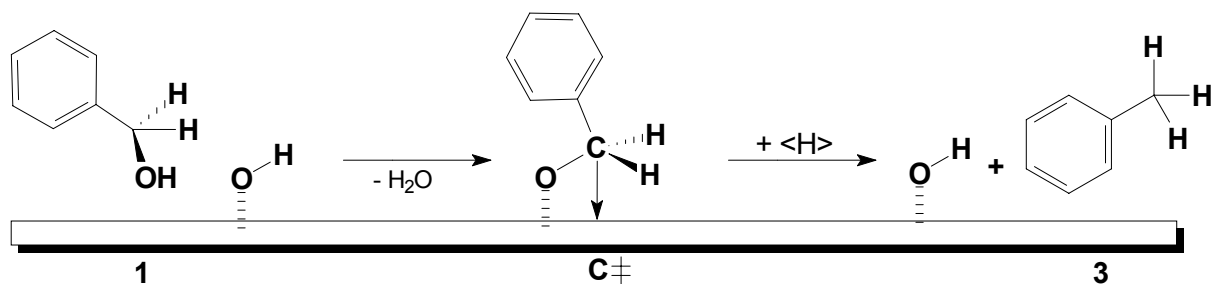


Schema 55. Mögliche Bildung der Benzoxo-Spezies **A** und Benzaldehyd **2**.

Die Bildung von **2** erfolgt dabei über den <Carbonyl-Mechanismus> [63,64], da eine Beteiligung eines Wasserstoffes des aromatischen Rings höchst unwahrscheinlich ist. Möglicherweise verläuft die Reaktion u.U. über die Spezies **B**. Deuterierungsexperimenten ergaben Hinweise, dass hier die Abspaltung eines α -H Atoms der ratenbestimmende Schritt ist [186,187,188]. Hier könnten Wolframcarbid bzw. β -W₂N aufgrund ihrer bekannten katalytischen Fähigkeiten zur Hydrierung, Hydrolyse, Dehydrierung und Isomerisierung die Abspaltung eines α -H Atoms erleichtern. Die Desorption von Benzaldehyd wird jedoch auch als ratenbestimmender Schritt diskutiert [69].

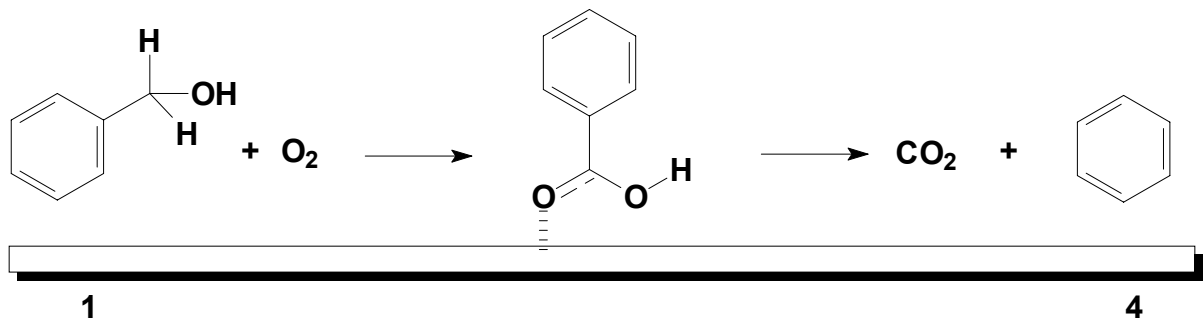
8.2.2 Bildung von Toluol und Benzol

Reagiert die Benzyl-Spezies **C** mit an der Oberfläche adsorbierten atomarem Wasserstoff, so könnte Toluol entstehen. Die Bildung von Toluol **3** durch Dehydratisierung als Parallelreaktion ist die wichtigste Nebenreaktion bei der Dehydrierung von Benzylalkohol **1** (Schema 56).



Schema 56. Bildung der Benzyl-Spezies **C** durch Dehydratisierung von **1** und Darstellung von Toluol **3**.

Das bei der Dehydratisierung gebildete Wasser konnte mittels GC-MS nachgewiesen werden. Durch eine Untersuchungsreihe, bei der Toluol als Edukt eingesetzt wurde, konnte gezeigt werden, dass Toluol nicht weiter unter Bildung höherer Produkte reagiert. Neben Toluol entsteht bei der Katalyse, insbesondere unter oxidierenden Bedingungen Benzol. Die Bildung von Benzol erfolgt unter diesen Bedingungen möglicherweise über die Oxidation zu Benzoesäure und nachfolgender Decarboxylierung (Schema 57).

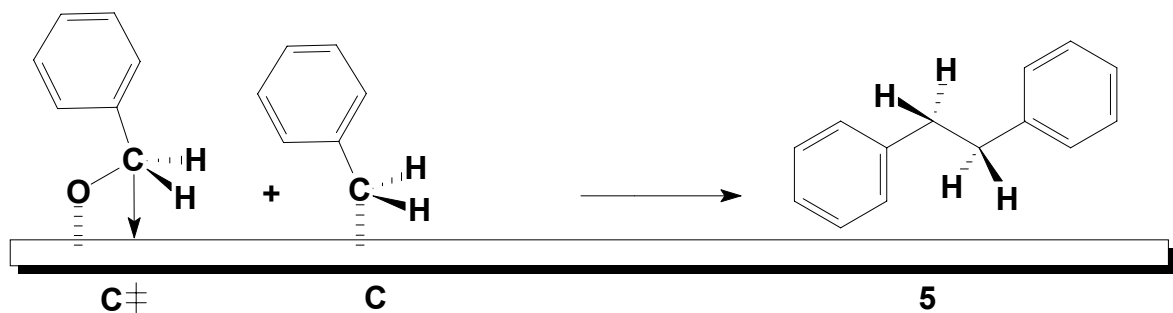


Schema 57. Luftoxidation von Benzylalkohol **1** und Decarboxylierung zu Benzol **4**.

Allerdings konnte die Bildung von Benzoesäure nicht nachgewiesen werden.

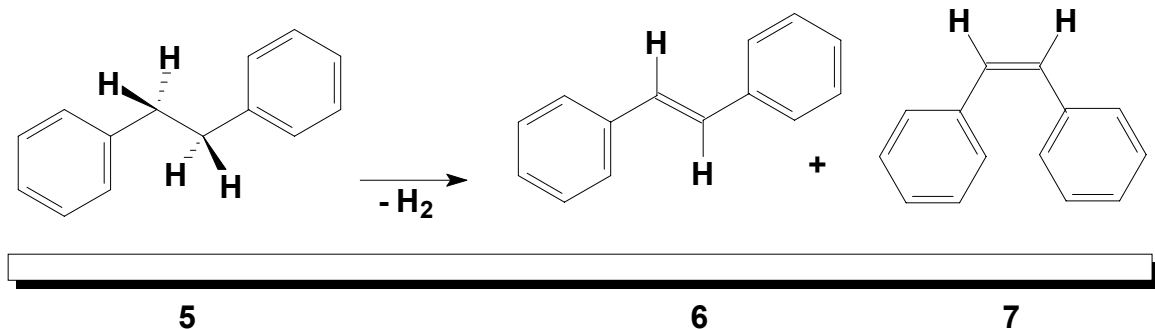
8.2.3 Bildung höherer Nebenprodukte

Die Bildung der weiteren Nebenprodukte könnte u.U. auch von der Benzyl-Spezies **C** ausgehen. Bei der Reaktion zweier Spezies **C** könnte leicht zu Bibenzyl **5** führen (Schema 58).



Schema 58. Mögliche Dimerisierung der Spezies **C** zu Bibenzyl **5**.

Bibenzyl **5** kann jedoch vom Katalysator dehydriert werden, wobei *trans*-Stilben **6** und *cis*-Stilben **7** gebildet werden (Schema 59).



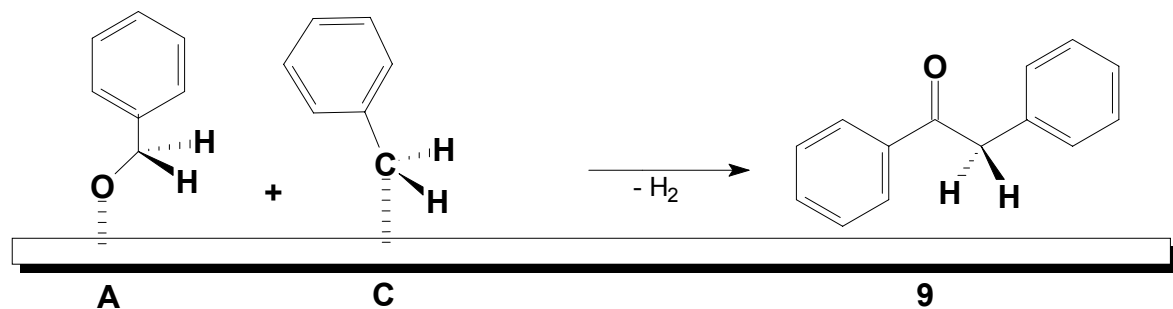
Schema 59. Bildung von *trans*-Stilben **6** bzw. *cis*-Stilben **7**.

Die Bildung von Dibenzylether **8** könnte durch eine Kondensationsreaktion zwischen einer Benzoxy-Spezies **A** und einem Molekül Benzylalkohol **1** erfolgen (Schema 60).



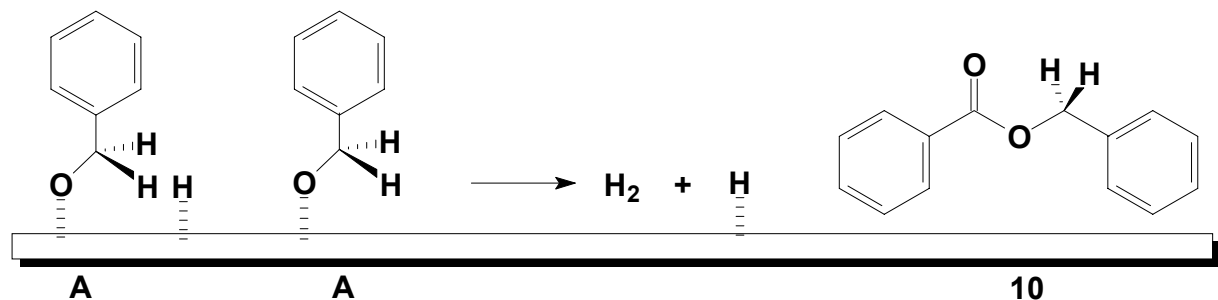
Schema 60. Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von Dibenzylether **8**.

Die Bildung von Desoxybenzoin **9** ist möglicherweise auf eine Reaktion zwischen einer Oberflächenspezies **A** und der Spezies **C** zurückzuführen (Schema 61).



Schema 61. Mögliche Bildung von Desoxybenzoin **9**.

Als weiteres Nebenprodukt könnte aus der Reaktion zweier Benzoxy-Spezies **A**, analog zur Bildung von Dibenzylether jedoch ohne Kondensation, Benzoessäurebenzylester **10**, gebildet werden (Schema 62).



Schema 62. Mögliche Bildung von Benzoessäurebenzylester **10**.

9 Dehydrierung weiterer Alkohole

In zahlreichen Experimenten zur Dehydrierung von Benzylalkohol, konnte die Wolframcarbid/Zinkoxid bzw. Wolframnitrid/Zinkoxid Katalysatoren ihre hohe Aktivität beweisen. Besonders kennzeichnend für die Katalysatoren ist unter allen Reaktionsbedingungen ihre hervorragende Selektivität.

Um jedoch eine allgemeine Aussage zur Dehydrierungsaktivität dieser Katalysatorsysteme treffen zu können, sollte die Darstellung weiterer, strukturell unterschiedlicher Aldehyde und Ketone untersucht werden. Dabei sollten auch nicht aromatische Alkohole als Edukte Verwendung finden. Zur Auswahl kamen die Dehydrierung von Cyclohexanol, als ein bereits in der Technik etabliertes Verfahren und 4-Methylcyclohexanol, um den Einfluss der Substitution zu untersuchen. Weitergehend wurde 1-Octanol, stellvertretend für aliphatische Alkohole mit einbezogen. Zudem wurde die Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol und Furfurylalkohol als weitere Edukte untersucht.

Als Katalysator wurde WC/ZnO verwendet, um die möglichen Qualitätsschwankungen bei der Darstellung des Katalysators, insbesondere im Hinblick auf die verwendete interstitielle Verbindung, zu minimieren. Die Dehydrierungsaktivität wurde dabei in Abhängigkeit von der Temperatur, als wesentlichen Einflussfaktor, ermittelt. Dabei wurden die Untersuchungen wiederum an jeweils einer Katalysatorschüttung über einen Zeitraum von rund vier Stunden durchgeführt, um sowohl die katalytische Aktivität als auch die Desaktivierung der Kontakte zu untersuchen.

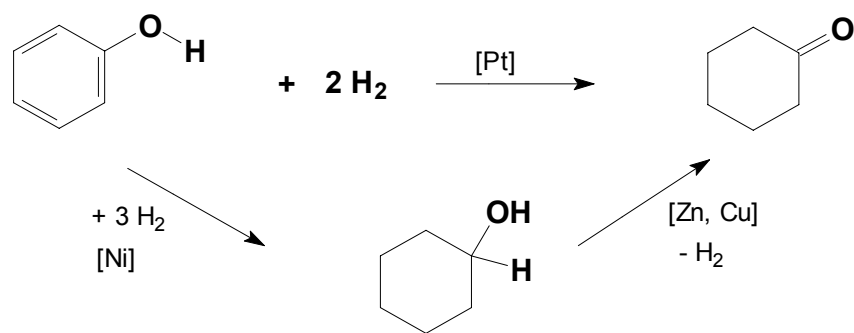
Es wurden jeweils zwei getrennte Versuchsreihen durchgeführt. Zum einen mit Stickstoff unter reduzierenden Bedingungen, wobei neben einer höheren Aktivität auch eine deutliche Verkokung zu erwarten war. Zum anderen unter oxidierenden Bedingungen mit Luft und der Gefahr einer möglichen Oxidation der Reaktanden, jedoch geringerer Verkokung des Katalysators.

Die Charakterisierung des Produktspektrums erfolgte durch GC-MS (qualitativ) und GC-FID (quantitativ).

9.1 Synthese von Cyclohexanon

9.1.1 Technische Darstellung und Verwendung

Cyclohexanol als auch Cyclohexanon können durch Hydrierung von Phenol gewonnen werden. Die Hydrierung von Phenol kann in zwei Prozessen erfolgen. Im älteren zweistufigen Verfahren wird zunächst mit Nickelkatalysatoren die Hydrierung des Aromatenkerns am Phenol durchgeführt. Anschließend erfolgt die katalytische Dehydrierung der Alkoholfunktion an Cu-ZnO-Kontakten. Im moderneren Verfahren der selektiven Phenol Hydrierung an Platin Kontakten ist die Darstellung von Cyclohexanon in einer Reaktionsstufe möglich [189] (Schema 63).



Schema 63. Synthese von Cyclohexanon durch Hydrierung von Phenol.

Die Darstellung von Cyclohexanon durch partielle Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen mit Ruthenium Katalysatoren und anschließender säurekatalysierter Hydratisierung ist technisch noch nicht umgesetzt [189,190].

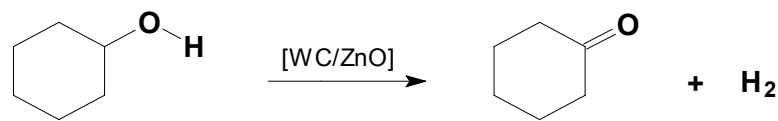
Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Cyclohexanon ist die katalytische Dehydrierung von Cyclohexanol. Diese wird bei 400 bis 450 °C und Atmosphärendruck an Kupfer- oder Zinkoxid Kontakten durchgeführt. Dabei wird ein Umsatz von rund 90 % bei einer Selektivität bzgl. Cyclohexanon von ca. 95 % erreicht [191]. Die Dehydrierung kann auch rein thermisch ohne Katalysator durchgeführt werden [192].

Cyclohexanon wird zum allergrößten Teil bei der Synthese von ϵ -Caprolactam eingesetzt. Dieses wiederum dient für die Synthese von Nylon 6. In der klassischen Syntheseroute wird zunächst Cyclohexanon dargestellt, um es mit Hydroxylamin zu Cyclohexanonoxim umzusetzen.

Daran anschließend erfolgt eine Beckmann-Umlagerung [193] zum ϵ -Caprolactam. Derzeit werden rund 95 % des ϵ -Caprolactams mit dem Cyclohexanon Verfahren dargestellt.

9.1.2 Dehydrierung von Cyclohexanol

Die katalytische Dehydrierung von Cyclohexanol an WC/ZnO erfolgte unter gleichen Reaktionsbedingungen wie die oben beschriebene technische Darstellung. Die erzielten Resultate können deshalb direkt mit den Vorgaben der industriellen Synthese verglichen werden (Schema 64).



Schema 64. Katalytische Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon.

Die Dehydrierung von Cyclohexanol an dem WC/ZnO Katalysator unter reduzierenden Bedingungen zeigt eine beachtenswerte Aktivität. Der stark temperaturabhängige Umsatz nimmt von 61 % bei 300 °C auf rund 85 % bei 400 °C zu. Die Selektivität bleibt über den gesamten Messbereich nahezu konstant auf sehr hohem Niveau von rund 95 %. Im Vergleich mit den industriellen Vorgaben, rund 90 % Umsatz bei 95 % Selektivität im Temperaturbereich von 400 bis 450 °C, kann der WC/ZnO Katalysator seine sehr hohe Dehydrierungsaktivität voll bestätigen (Abbildung 67).

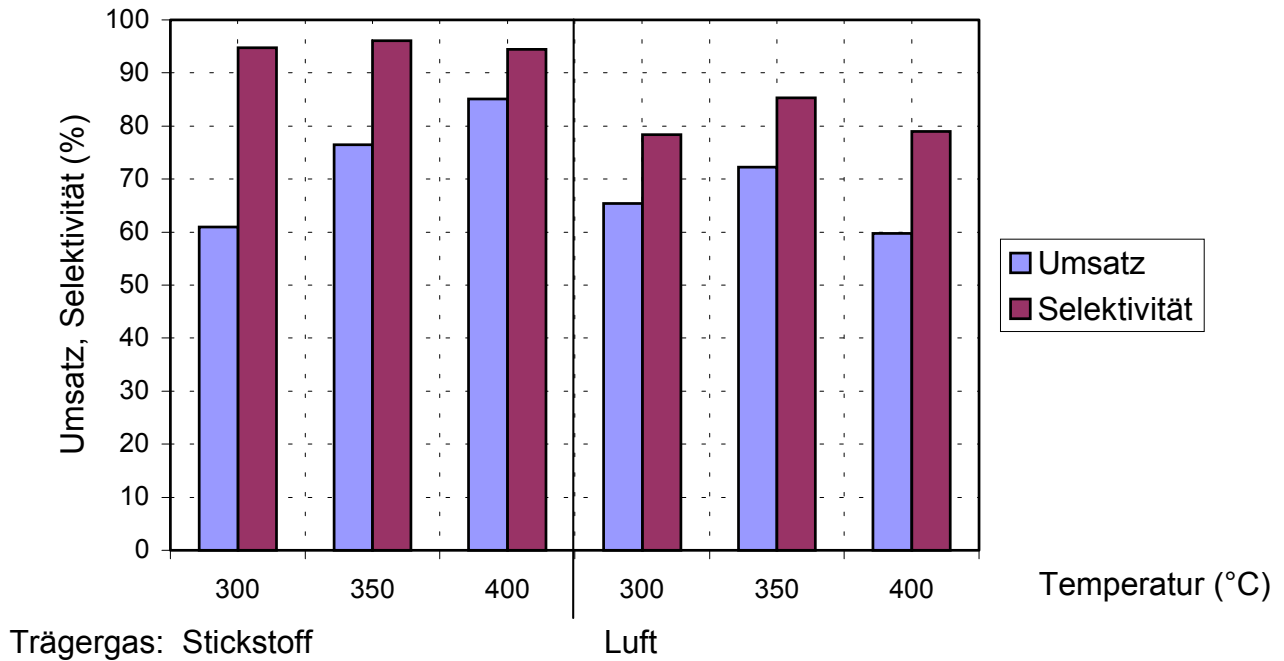


Abbildung 67. Dehydrierung von Cyclohexanol an WC/ZnO mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Auch unter oxidierenden Reaktionsbedingungen erreicht der Umsatz an Cyclohexanol über 60 %. Der Umsatz ist dabei nur gering temperaturabhängig. Das Selektivitätsniveau liegt mit rund 80 bis 85 % nur 10 % unter den Vorgaben. Eine Verkokung der WC/ZnO Kontakte konnte unter diesen Bedingungen nicht festgestellt werden. Das Nebenproduktspektrum zeigt, dass der Katalysator auch eine gewisse Hydrierungsaktivität besitzt. Darauf weist die Bildung von Phenol und o-Hydroxybiphenyl hin (Abbildung 68).

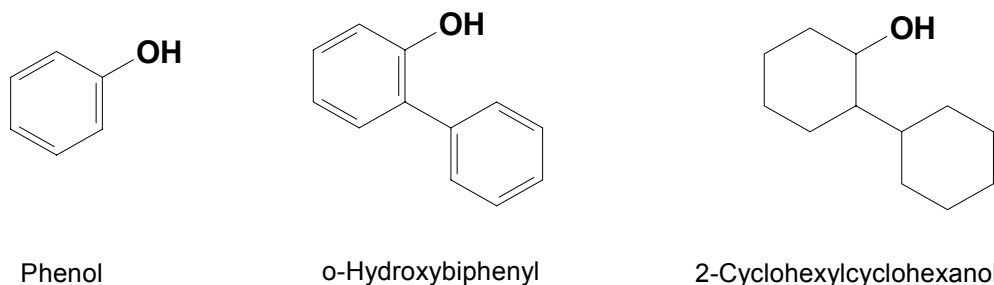
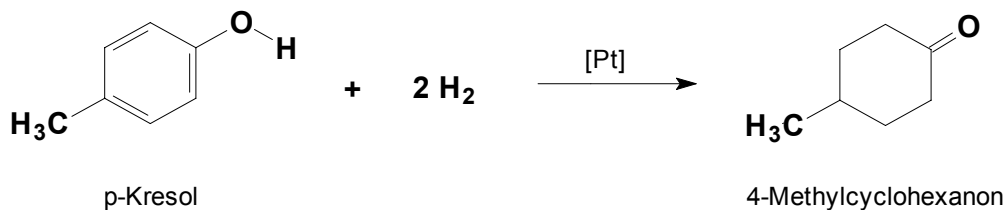


Abbildung 68. Wesentliche Nebenprodukte der Dehydrierung von Cyclohexanol.

9.2 Synthese von 4-Methylcyclohexanon

9.2.1 Technische Darstellung und Verwendung

Der Alkohol Methylcyclohexanol ist oftmals nur als *cis* und *trans* Gemisch zusammen mit den weiteren Isomeren wie zum Beispiel 2-, 3-, und 4-Methylcyclohexanol erhältlich. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt durch Hydrierung der korrespondierenden Kresolen. Ebenso wie der Alkohol wird Methylcyclohexanon üblicherweise als Isomerengemisch eingesetzt. Die Herstellung kann durch katalytische Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol erfolgen. Die Direktsynthese von 4-Methylcyclohexanon ist durch Hydrierung von p-Kresol möglich (Schema 65).

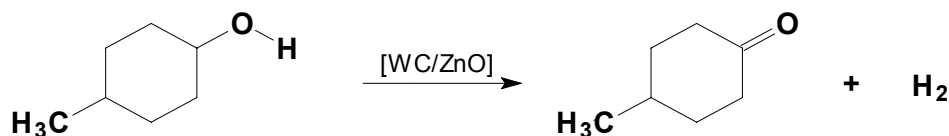


Schema 65. Synthese von 4-Methylcyclohexanon durch Hydrierung von p-Kresol.

4-Methylcyclohexanon, 4-Methylcyclohexanol und die weiteren Isomere werden überwiegend als Lösungsmittel in der Farb- und Lackindustrie verwendet.

9.2.2 Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol

Von 4-Methylcyclohexanol ausgehend, vermeidet die katalytische Dehydrierung oxidative Nebenreaktionen (Schema 66).



Schema 66. Katalytische Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol zu 4-Methylcyclohexanon.

Die Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol an WC/ZnO ergibt vergleichsweise geringere Umsätze, als die Dehydrierung von Cyclohexanol. Bei reduzierenden Bedingungen beträgt dieser zwischen 54 und 68 %. Es zeigt sich allerdings eine schnellere Verkokung des Katalysators, möglicherweise aufgrund der Substitution.

Die anfänglich hohe Selektivität von 98 % nimmt rasch auf ca. 80 % ab. Noch deutlicher fällt die Selektivität bei der Dehydrierung mit Luft als Trägergas. Hier nimmt die Selektivität mit jeder Temperaturerhöhung von 94 % bei 300 °C auf 85 % bei 350 und schließlich auf 58 % bei 400 °C dramatisch ab. Der Umsatz verläuft im Gegensatz dazu mit der Reaktionstemperatur. Er erhöht sich von 17 % auf letztlich 41 % (Abbildung 69).

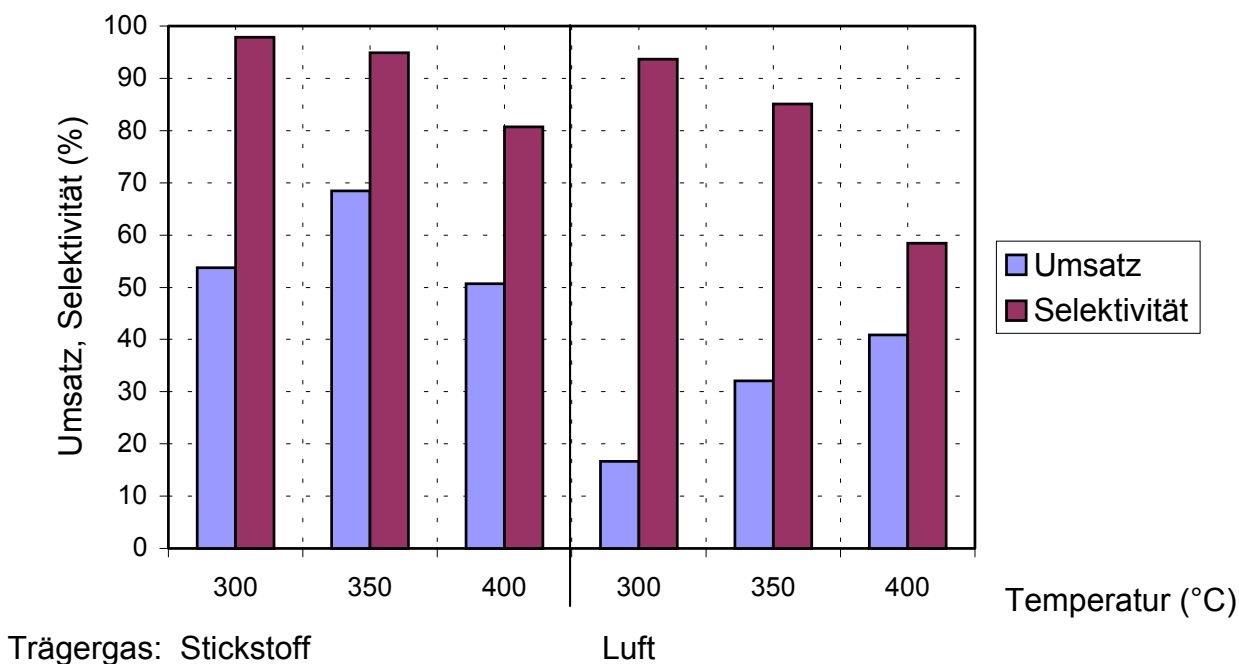


Abbildung 69. Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol an WC/ZnO mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

Der Methylsubstituent am Cyclohexanring bewirkt einerseits ein generell niedrigeres Umsatzniveau und eine, unter reduzierenden Bedingungen, stärkere Verkokung des Katalysators. Darüber hinaus verringert sich bei höheren Temperaturen die Selektivität der Dehydrierung deutlich. Das Nebenproduktspektrum zeigt, dass auch bei der Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol die Hydrierung des Cyclohexanringes erfolgt. Wesentliche Nebenprodukte sind p-Kresol, 4-Methylcyclohexen und 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (Abbildung 70).

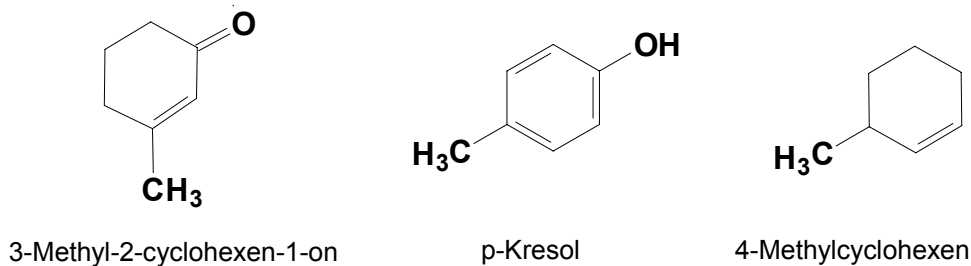
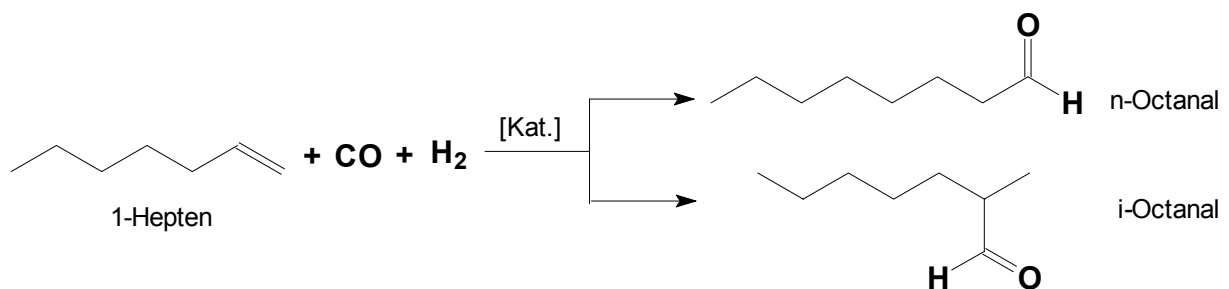


Abbildung 70. Wesentliche Nebenprodukte der Dehydrierung von 4-Methylcyclohexanol.

9.3 Synthese von n-Octanal

9.3.1 Technische Darstellung und Verwendung

Das Edukt 1-Octanol zählt zu den höheren, einwertigen Alkoholen. Zu dieser Gruppe der primären, sekundären, verzweigten und unverzweigten Alkohole werden alle C_6 bis C_{18} Verbindungen gezählt. Diese Verbindungen haben oftmals eine jeweils spezielle industrielle Bedeutung. Aufgrund ihrer Verwendungsmöglichkeit kann jedoch zwischen den Weichmacher-Alkoholen von C_6 bis C_{11} und den Waschmittel-Alkoholen C_{12} bis C_{18} unterschieden werden. Die Herstellung von 1-Octanol kann auf drei, sowohl in Ausgangsprodukten wie Verfahrensweisen, unterschiedlichen Wegen erfolgen. Einerseits durch Hydrierung nativer Fettsäuren die leicht, zum Beispiel aus Palm- oder Kokosöl gewonnen werden können. Andererseits durch sog. Alfol-Synthese aus Ethylen oder durch Hydroformylierung mit nachfolgender Hydrierung [194]. Im letztgenannten Verfahren wird dabei zunächst n-Octanal gebildet. Die Hydroformylierung von 1-Hepten ist heute das wesentliche technische Verfahren zur Darstellung von n-Octanal [195] (Schema 67).



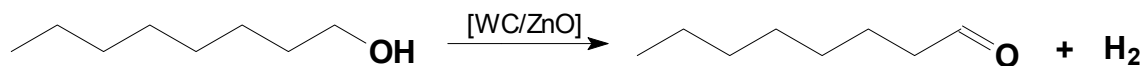
Schema 67. Darstellung von n-Octanal durch Hydroformylierung von 1-Hepten.

Als Katalysatoren werden dabei Cobalt-, Rhodium- oder Ruthenium-Carbonyle verwendet. Diese können sich unter Reaktionsbedingungen, 200 bis 450 bar Druck und Temperaturen von 100 bis 200 °C, insitu bilden.

Wesentliche Anwendung findet von n-Octanal in der Parfümindustrie. Es wird für die Herstellung künstlicher Zitrusöle und der Synthese von α -Hexylzimtaldehyd verwendet.

9.3.2 Dehydrierung von 1-Octanol

Einzig weiteres Verfahren zur Darstellung von n-Octanal ist, neben der Hydroformylierung von 1-Hepten, die Dehydrierung von 1-Octanol [196]. Die Vorteile der Dehydrierung sind das einfache Verfahrensprinzip, die breite Rohstoffbasis und die hohe Reinheit des Aldehyds, da neben dem Aldehyd idealerweise nur Wasserstoff gebildet wird (Schema 68).



Schema 68. Katalytische Dehydrierung von 1-Octanol zu n-Octanal.

Die katalytische Dehydrierung von 1-Octanol an WC/ZnO zeigt grundsätzlich, dass auch primäre aliphatische Alkohole in die entsprechenden Aldehyde umgesetzt werden können. Bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas werden in starker Abhängigkeit von der Temperatur Umsätze von bis zu 62 % erreicht. Die Selektivität ist dabei mit konstant über 90 % sehr hoch (Abbildung 71).

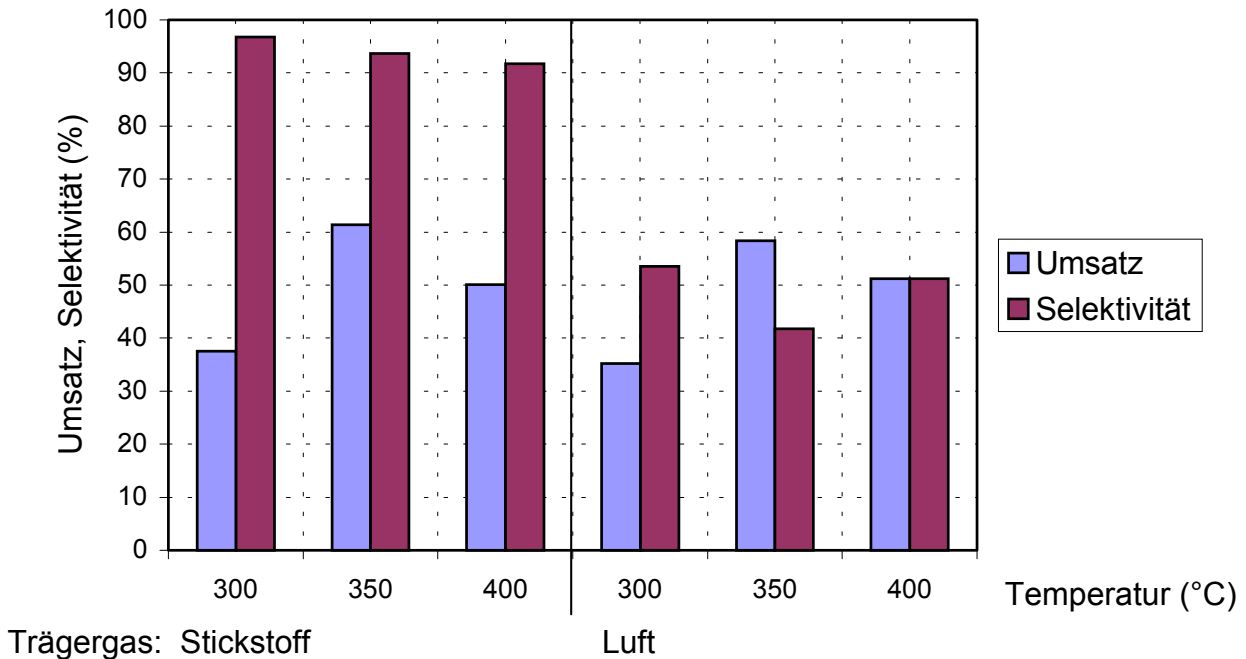


Abbildung 71. Dehydrierung von 1-Octanol an WC/ZnO

mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h

Verweilzeit = 0.35 s

Unter oxidierenden Bedingungen mit Luft als Trägergas kann mit bis zu 58 % ein fast ebenso hoher Maximalumsatz erzielt werden, wie unter reduzierenden Bedingungen. Allerdings auf deutlich niedrigerem Selektivitätsniveau von 40 bis 50 %. Erwartungsgemäß zeigte die Katalysatorschüttung nach der Dehydrierung mit Luft als Trägergas keine Verkokungen. Dagegen wiesen die WC/ZnO Kontakte nach den Experimenten unter Stickstoffatmosphäre starke Kohlenstoffablagerungen auf. Diese führten auch zur schnellen Desaktivierung des Katalysators. Es zeigt sich, dass 1-Octanol deutlich oxidationsempfindlicher ist, als die bislang als Edukte eingesetzten cyclischen Verbindungen. Das Nebenproduktspektrum wird durch n-Octansäure und Isooctylester ausgemacht. Das wesentliche Nebenprodukt ist jedoch überraschenderweise Bis(2-ethylhexyl)phthalat, das offensichtlich ein trimeres Produkt von 1-Octanol oder den höheren Oxidationsprodukten darstellt (Abbildung 72).

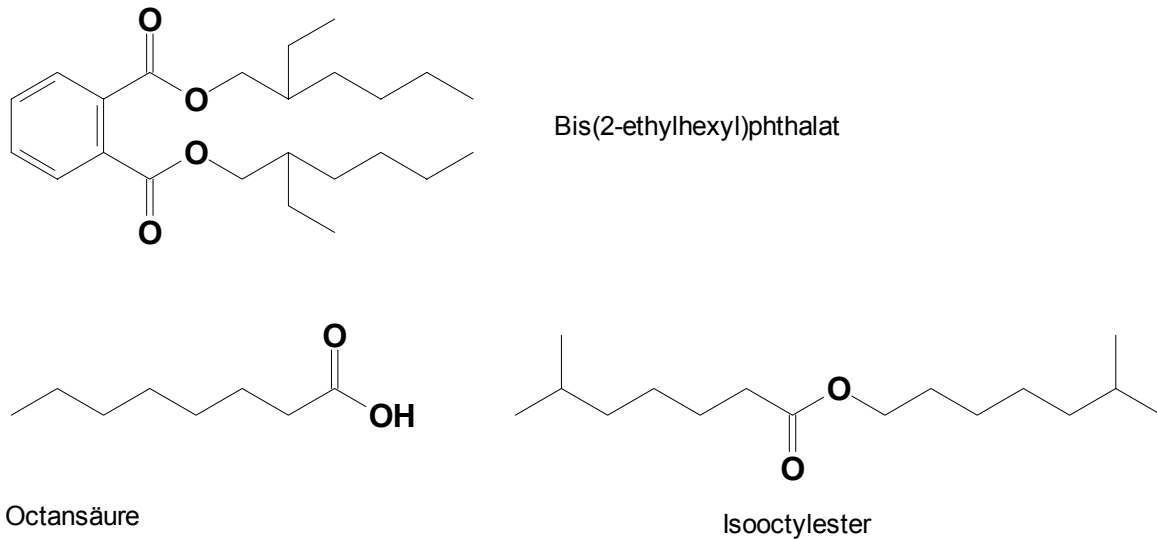


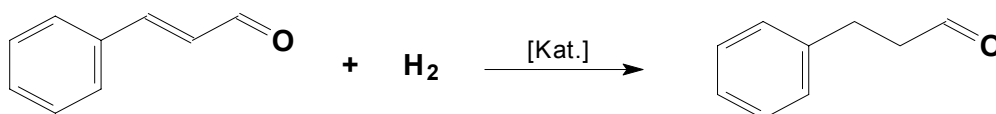
Abbildung 72. Wesentliche Nebenprodukte der Dehydrierung von 1-Octanol.

Mit der katalytischen Dehydrierung von Fettalkoholen ist ein Verfahren zur Darstellung höherer Aldehyde aus natürlichen Rohstoffen denkbar. Native Fettsäuren werden durch Hydrogenolyse direkt zu den langkettigen Alkoholen umgesetzt und diese in einer katalytischen Dehydrierung zu den korrespondierenden Aldehyden umgesetzt.

9.4 Synthese von 3-Phenylpropionaldehyd

9.4.1 Technische Darstellung und Verwendung

Die technische Darstellung von 3-Phenylpropionaldehyd kann auf unterschiedliche Weise erfolgen [197]. Die Darstellung von 3-Phenylpropionaldehyd ist wiederum durch Hydroformylierung möglich. Dabei wird Styrol zu 3-Phenylpropionaldehyd und zu 3-Phenyl-*iso*-propionaldehyd umgesetzt [198]. Ein weiteres Verfahren ist die Aldolkondensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit anschließender Hydrierung. Das am häufigsten angewandte Verfahren jedoch ist die partielle Hydrierung von Zimtaldehyd an der C-C-Doppelbindung [199] (Schema 69).

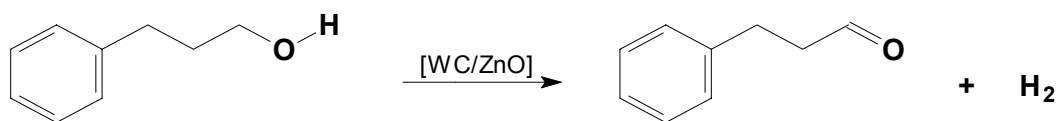


Schema 69. Synthese von 3-Phenylpropionaldehyd durch partielle Hydrierung von Zimtaldehyd.

Aufgrund des zimtartigen Aromas von 3-Phenylpropionaldehyd wird diese Verbindung insbesondere in der Parfümindustrie eingesetzt. Es ist allerdings auch Edukt bei der Synthese pharmazeutischer Produkte und wird als Stabilisator bzw. Härter in Kunststoffen eingesetzt.

9.4.2 Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol

Die hier untersuchte Synthese von 3-Phenylpropionaldehyd erfolgt durch katalytische Dehydrierung von 3-Phenyl-1-Propanol (Schema 70).



Schema 70. Katalytische Dehydrierung von 3-Phenyl-1-Propanol zu 3-Phenylpropionaldehyd.

Die Versuche zeigen, dass es mit dem WC/ZnO Katalysatorsystem grundsätzlich möglich ist, auch vergleichsweise empfindliche Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden umzusetzen. Bei der Dehydrierung unter reduzierenden Bedingungen zeigt sich deutlich die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes. Während bei 300 °C lediglich 13 % des Alkohols umgesetzt werden, sind dies bei 400 °C immerhin 43 %. Bemerkenswert ist das sehr hohe Selektivitätsniveau von rund 90 % über den gesamten Temperaturbereich. Die Versuchsdurchführung mit Luft als Trägergas ergab beim Umsatz ein nahezu identisches Ergebnis in Temperaturabhängigkeit als auch in der Höhe des Umsatzes. Als Maximalumsatz werden hier rund 46 % bei 400 °C erreicht. Im Gegensatz dazu nimmt die Selektivität von rund 85 % bei 300 °C auf schließlich rund 70 % ab (Abbildung 73).

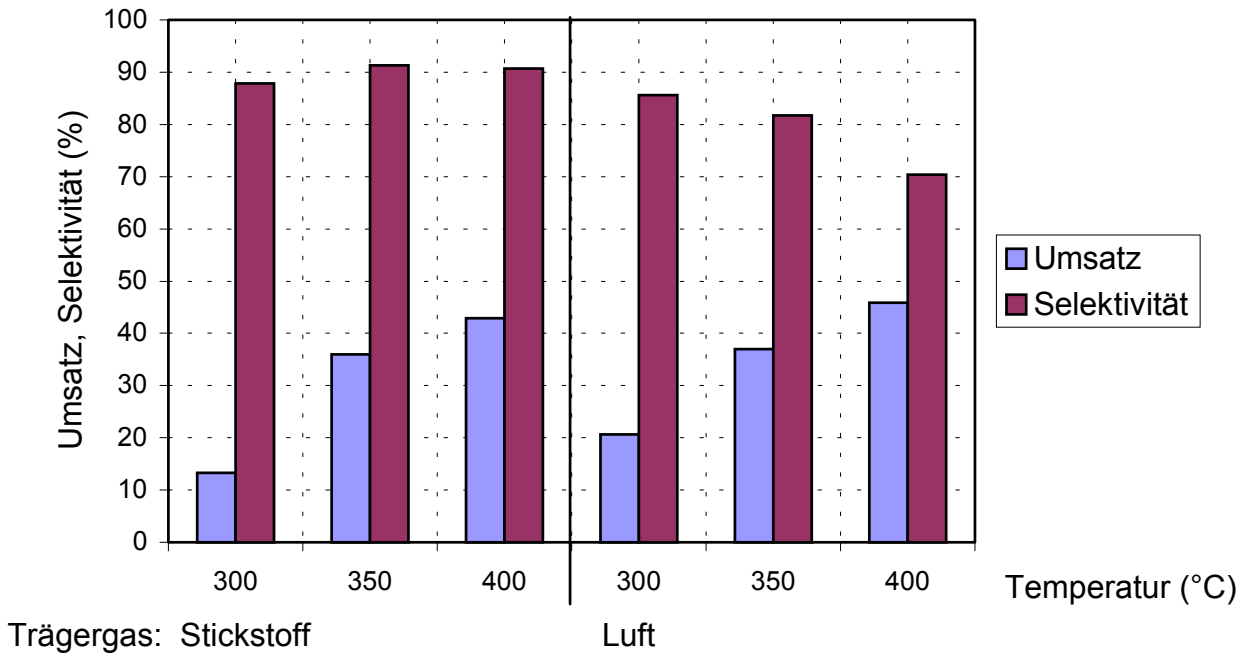
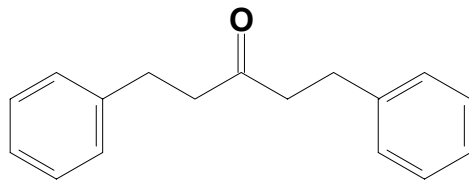


Abbildung 73. Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol an WC/ZnO mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas.

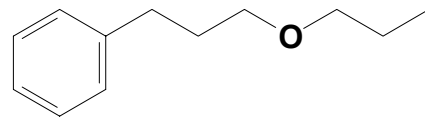
Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Das Nebenproduktspektrum ist vergleichsweise vielfältig. Hauptnebenprodukte sind 1,5-Diphenyl-3-pentanon und 3-Propoxypropylbenzol, also Kondensationsprodukte. Daneben kommt es sowohl beim Edukt, als auch beim Produkt zur Hydrierung des aromatischen Ringsystems unter Bildung von 3-Cyclohexylpropanol und 3-Cyclohexylpropanal. Teilweise erfolgt auch Isomerisierung zu 3-Phenyl-2-propanol oder Allylbenzol.

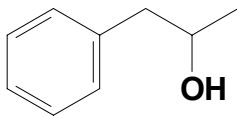
Es fällt jedoch auf, dass es auch unter oxidativen Bedingungen nicht zur Bildung der Carbonsäure kommt (Abbildung 74).



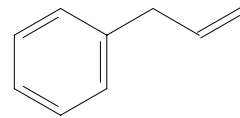
1,5-Diphenyl-3-pentanon



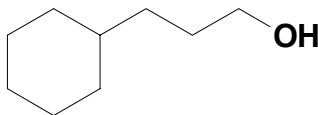
3-Propoxypropylbenzol



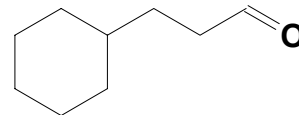
3-Phenyl-2-propanol



Allylbenzol



3-Cyclohexylpropanol



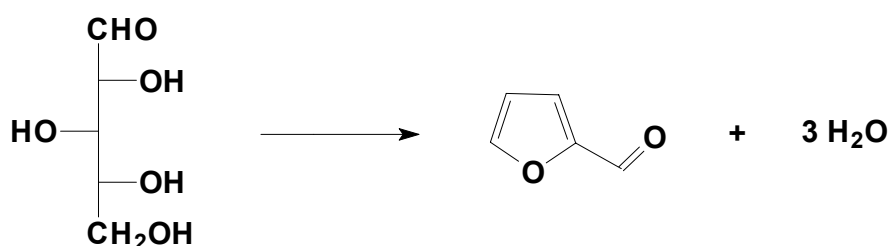
3-Cyclohexylpropanal

Abbildung 74. Wesentliche Nebenprodukte der Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol.

9.5 Synthese von Furfural

9.5.1 Technische Darstellung und Verwendung

Furfural ist eine der wenigen industriell bedeutenden Chemikalien, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Es wird durch das Einwirken verdünnter Mineralsäuren auf Pentosen dargestellt. Diese können zum Beispiel aus Maiskolben, Reis- und Erdnussschalen oder anderen pflanzlichen Landwirtschaftsabfällen gewonnen werden [200] (Schema 71).

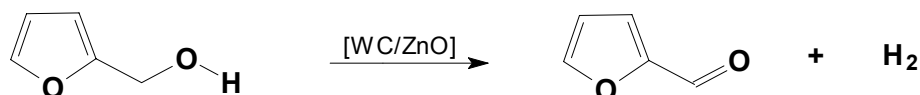


Schema 71. Darstellung von Furfural durch Cyclodehydratisierung von Xylose.

Furfurylalkohol wird am einfachsten durch die selektive Hydrierung von Furfural in Flüssig- oder Gasphase dargestellt. Dazu werden bevorzugt auf Kupfer basierende Katalysatoren verwendet, um die mögliche Hydrierung des Furanringes zu vermeiden.

9.5.2 Dehydrierung von Furfurylalkohol

Die katalytische Dehydrierung von Furfurylalkohol ist praktisch die Rückreaktion der ursprünglichen Synthese des Alkohols (Schema 72).



Schema 72. Katalytische Dehydrierung von Furfurylalkohol zu Furfural.

Die Dehydrierung von Furfurylalkohol unter reduzierenden Bedingungen erreicht über den gesamten Temperaturbereich nur sehr geringe Umsätze zwischen 7 und 12 %. Auch die Selektivität bleibt im Vergleich zu den anderen Dehydrierungsversuchen etwas zurück. Diese beträgt zu Beginn der Versuchsreihe nur rund 76 % und erreicht erst bei höheren Temperaturen ca. 85 %. Unter oxidierenden Bedingungen liegt das Umsatzniveau, in Abhängigkeit von der Temperatur, zwischen 15 und 22 %. Die Selektivität der Dehydrierung nimmt jedoch mit der Versuchsdauer deutlich ab. Sie fällt von anfänglichen 62 % auf schließlich 40 % ab (Abbildung 75).

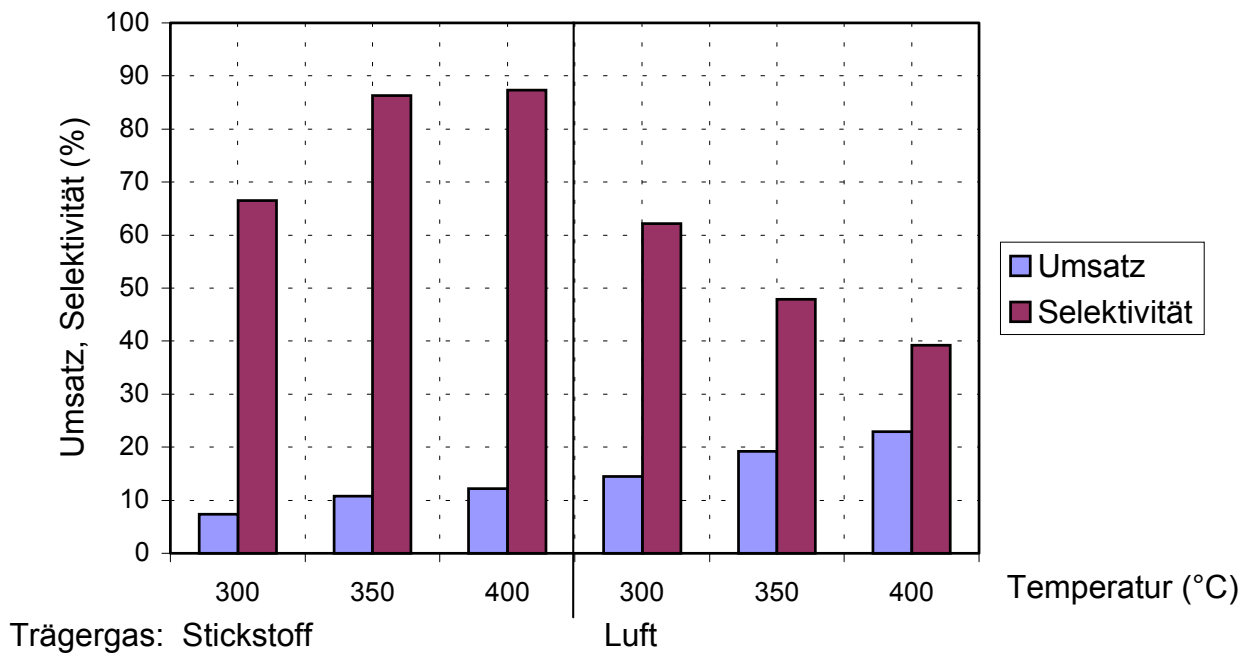


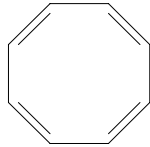
Abbildung 75. Dehydrierung von Furfurylalkohol an WC/ZnO mit Stickstoff bzw. Luft als Trägergas.

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h

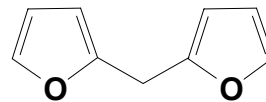
Verweilzeit = 0.35 s

Das Aktivitätsverhalten des WC/ZnO Katalysators bei der Dehydrierung von Furfurylalkohol kann nicht ausschließlich auf die starke Temperaturabhängigkeit und die stete Verkokung des Katalysators zurückgeführt werden. Vielmehr könnte der niedrige Umsatz und die deutlich verringerte Selektivität auf eine starke Adsorption des Eduktes an den aktiven Zentren des Katalysators hinweisen. Furfurylalkohol könnte u.U. nicht nur über den Sauerstoff der Alkoholfunktion, sondern auch mit dem ringgebundenen Sauerstoff an die Oberfläche adsorbieren. Dabei käme es einerseits zu einem deutlichen Umsatzrückgang, da aktive Zentren blockiert wären. Ist zudem die Adsorption von Furfurylalkohol über den Ringsauerstoff deutlich stärker, so könnte dies infolge der längeren Kontaktzeit zu mehr Nebenreaktionen auf der Katalysatoroberfläche führen.

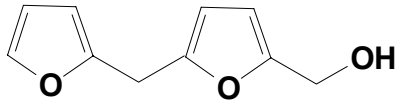
Auch das Nebenproduktspektrum weist auf eine sehr starke Adsorption von Furfurylalkohol über den Ringsauerstoff hin. Die Bildung von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen ist nur über eine Ringöffnung und Dehydratisierung zweier Eduktmoleküle möglich. Auch die weiteren Nebenprodukte wie zum Beispiel 2,2'-Methylen-di-furan oder 2,2'-Oxy-di-methylen-di-furan weisen auf eine solche, sehr stabile Oberflächen Bindung hin (Abbildung 76).



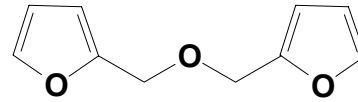
1,3,5,7-Cyclooctatetraen



2,2'-Methylen-di-furan



5-(2-Furylmethyl)-2-furylmethanol



2,2'-Oxy-di-methylen-di-furan

Abbildung 76. Wesentliche Nebenprodukte der Dehydrierung von Furfurylalkohol.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Arbeitstechniken

10.1.1 Inertgastechnik

Die Synthesen erfolgten soweit notwendig unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer gereinigten Inertgasatmosphäre. Schutzgas war entweder Argon (Reinheitgrad 99,996%) oder Stickstoff, der durch einen BTS-Katalysator (Fa. *BASF*) und Molekularsieb 4 Å getrocknet wurde. Die Synthesen wurden mit den üblichen Schlenktechniken durchgeführt. Die luftempfindlichen Substanzen wurden in einer N₂-Glovebox bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt. Die Glasgeräte wurden bei 102 °C getrocknet, gefettet (Siliconfett der Fa. *Wacker*), noch heiß zusammengesetzt. Anschließend wurden die Glasapparaturen 30 Minuten im Ölpumpenvakuum evakuiert und dabei nochmals mit einem Heißluftföhn ausgeheizt.

10.1.2 Glasgeräte

Alle Glasgeräte wurden mit einem KOH/Isopropanol-Bad entfettet und gereinigt, in einem Säurebad (Essigsäure/dest. Wasser) von Basenspuren befreit und mit entmineralisiertem Wasser gründlich gespült.

10.1.3 Trocknung der Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Refluxieren in klassischen Umlaufapparaturen, bestehend aus 2L-Kolben mit Metallkühler, über den jeweiligen Trocknungsmitteln getrocknet (Tabelle 58).

Tabelle 58. Trocknung von Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Dichlorethan	CaH ₂
Pentan	Na / Benzophenon
Tetrahydrofuran	KOH; Na / Benzophenon

Lediglich n-Hexan wurde mittels einer Grubbs-Apparatur getrocknet, wobei das Lösungsmittel durch zwei mit BTS-Katalysator bzw. Aluminiumoxid Pellets gefüllte Rohre getrocknet wird [201]. Die getrockneten Lösungsmittel wurden mit Schutzgas gesättigt und über Molsieb 4 Å gelagert.

10.2 Analytische Methoden

10.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM-5900 LV der Firma *Joel* bei 20 kV aufgenommen. Die Proben wurden dazu auf einem mit doppelseitigem Klebeband oder Klebstoff versehenen Metallblock aufgebracht und in einer Vakuumkammer mit Gold beschichtet (= besputtert).

10.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaruntersuchungen wurden im Mikroanalytischen Labor des Anorganischen Instituts der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn M. Barth durchgeführt. Die luftempfindlichen festen Substanzen wurden in einer Glovebox in Zinn- bzw. Aluminiumschiffchen eingewogen und erst unmittelbar vor der Untersuchung dem Labor in einer Glasschleuse zugestellt.

10.2.3 Oberflächenbestimmung nach BET

Die Bestimmung der Oberflächen wurden an einem Stickstoff-Sorptionsporosimeter ASAP 2010 der Fa. *Micromeritics* mit Stickstoff der Reinheit 5.0 durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels Computer mit der Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) [202].

Die Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode basiert auf der Physisorption von Stickstoff oder Krypton. Die Adsorption kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{P}{N(P_0 - P)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{(C-1)P}{N_m C P_0}$$

P = Druck des adsorbierten Gases

P_0 = Sättigungsdampfdruck des Gases

N = Menge des adsorbierten Gases im GG

N_m = Gasmenge als Monoschicht

C = dimensionslose Konstante

Trägt man $P/N (P_0 - P)$ gegen P/P_0 auf, ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung, $(C-1)/N_m C$, und Achsenabschnitt, $(1/N_m C)$, N_m und C berechnet werden können. Die Oberfläche der Probe lässt sich aus der Monoschicht berechnen:

$$S_g = \frac{N_m N_0 \alpha}{W_s}$$

N_0 = Avogadro'sche Zahl

α = effektive Oberfläche pro Teilchen

W_s = Masse der Probe

S_g = Oberfläche pro Gewichtseinheit

Ist die Konstante C deutlich größer als 1, so kann die BET-Messung durch eine einzige Adsorptionsmessung vereinfacht werden. Darüber hinaus kann eine Probe durch eine vollständige Physisorptions bzw. Desorptions-Isotherme, aus der die Porenradienverteilung und das Porenvolumen ermittelt werden können, charakterisiert werden. Die Menge des adsorbierten / desorbierten Gases bei einer konstanten Temperatur ist eine Funktion des Gasdrucks. Bei steigendem relativen Druck P/P_0 können Mehrschichtenadsorption und Kapillarkondensation auftreten. Die Kelvingleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gasdruck der Flüssigkeit in der Pore und dem Radius eines Flüssigkeitsmeniskus:

$$\ln P/P_0 = -\frac{2\sigma V_L \cos\Theta}{r_k RT}$$

P = Gasdruck über gekrümmten Flüssigkeitsspiegel

P_0 = Gasdruck über planarem Flüssigkeitsspiegel

σ = Oberflächenspannung

V_L = molares Volumen der Flüssigkeit

Θ = Benetzungswinkel

r_k = Radius des Meniskus

R = allg. Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Zur Berechnung des Porenradius r_P muss jedoch noch zusätzlich die Dicke t der Monoschicht, die die Oberfläche bedeckt mit berücksichtigt werden: $r_P = r_k + t$

Bei einer isothermen Adsorption / Desorption kann der Unterschied der adsorbierten Molmenge bei unterschiedlichen Drücken als Flüssigkeitsvolumen, die von der in den Poren kondensierten und der als Monoschicht angelagerten Stoffmenge abhängt, gesehen werden:

$$\Delta V_L = \Delta N V_L \approx V_P \frac{r_k^2}{r_{P,c}} + \Delta t \Sigma \Delta S_P \frac{r_P - t}{r_P}$$

Δt = Änderung der Schichtdicke

ΔV_P = Porenvolumen innerhalb bestimmten Porenradienintervals

ΔS_P = Porenoberfläche innerhalb bestimmten Porenradienintervals

r_P = mittlerer Porenradius

$r_k, r_{p,c}, t$ = mittlere Werte des Kelvin Radius, Dicke des Adsorptionsfilms,
kritischer Porenradius bei Druck P

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Porengrößen-Verteilung berechnet werden, wenn r_k, t und $r_{p,c}$ als Funktion von P/P_0 gegeben sind. Somit lassen sich ΔV_P und ΔS_P berechnen. Durch Summation von ΔS_P und ΔV_P über alle Porenradien ergeben sich die Oberfläche und das Porenvolumen der ganzen Probe.

10.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD)

Die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde an einem Diffraktometer des Typs G642 mit Guinier-Pulver-Kamera der Fa. *Huber-Diffraktionstechnik* GmbH durchgeführt. Dabei wird eine monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) im Winkelbereich von 5 bis $50^\circ \Theta$ verwendet. Die Θ -Werte wurden mit polykristallinem Siliciumpulver kalibriert. Die maximale instrumentelle Auflösung beträgt $0,001^\circ$. Zur Messung wurden die Katalysator-proben gepulvert und mit einem Probenträger auf dünn mit Siliconfett bestrichener Haushaltsfolie aufgebracht.

Die Identifizierung der Proben erfolgte durch Vergleich mit Referenzdaten des *Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Die Berechnung der Kristallitdimensionen $d_{\langle hkl \rangle}$ erfolgte nach Debye-Scherrer's Formel : $d_{\langle hkl \rangle} = K\lambda / (\beta \cos\Theta)$ mit $K = 1$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Wellenlänge der $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung), β = korrigierte Linienbreite bei halbem Maximum in $^\circ\Theta$, Θ = Beugungswinkel. Die korrigierte Linienbreite β wurde mit der Formel nach Warren aus $\beta^2 = B^2 - b^2$ ermittelt. B ist dabei die gemessene Linienbreite der Probe bei halbem Maximum, b die analoge Größe einer Standardsubstanz mit Partikelgrößen über 1000 \AA (SiO_2 , $\Theta = 18,285^\circ$, $b = 0,040^\circ$). $D_{\langle hkl \rangle}$ ist ein Maß für die Gitterausdehnung in $\langle hkl \rangle$ -Richtung [203].

10.2.5 Qualitative Gaschromatographie

Die Bestimmung der Probenzusammensetzung bzgl. Eduktreinheit und Produktespektrum erfolgte an einem Gaschromatographen des Typs HP 5890A mit massenselektiven Detektor MS 5970. Die Steuerung erfolgte computergestützt mit einer Chem-Station 300 (alle Geräte von *Hewlett Packard*). Die Säulenspezifikation (Fa. *Seitz Chromatographie Produkte*) war: $30,0 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$. Säulenvordruck 50 kPa , Trägergas Helium, Splitverhältnis 1:200. Es wurde folgendes Temperaturprogramm (AS60) verwendet: 4 min bei 60°C , Aufheizrate $15^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 120°C , 2 min bei 120°C , Aufheizrate $35^\circ\text{C}/\text{min}$, 6,5 min bei 240°C .

10.2.6 Quantitative Gaschromatographie

Die Konzentrationsbestimmung der Bestandteile in den Reaktionsmischungen wurde mit Hilfe eines HP Chem-Station 300 computergesteuerten Gaschromatographen der Firma *Hewlett Packard* (HP 6890) mit Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt.

Die Säulenspezifikation (HP 1909J-413; 5 % Phenylmethylsiloxan) war 30,0 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Säulenvordruck 175 kPa, Trägergas Helium, Splitverhältnis 1:50. Es wurde ein für die Trennung der Reaktionskomponenten optimiertes Temperaturprogramm verwendet (Abbildung 77).

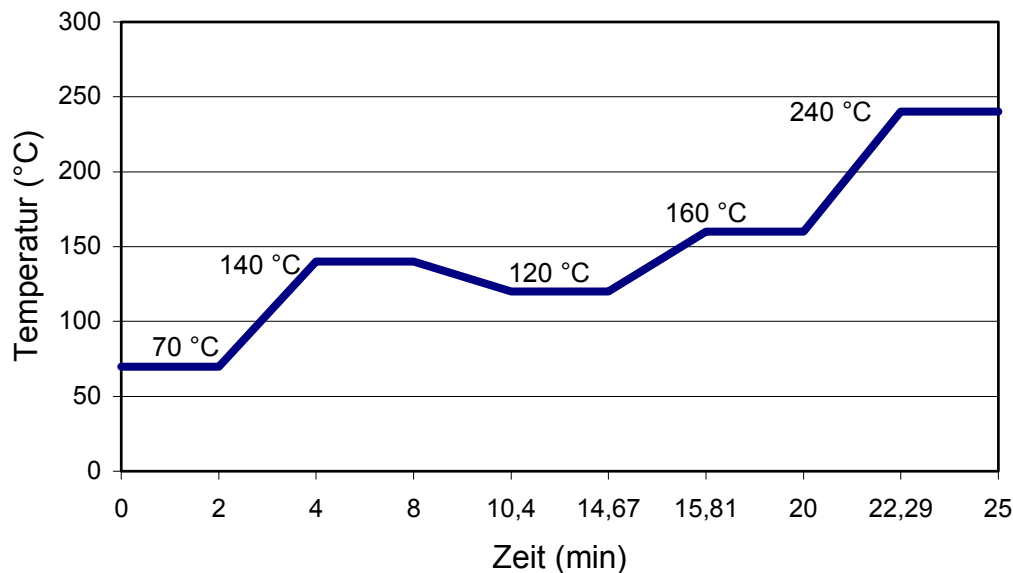


Abbildung 77. Temperaturprogramm der GC-Analytik.

Weitere Angaben zur quantitative Gaschromatographie und die Normierungskurven der Substanzen sind im *Anhang* vermerkt.

Die Signalauswertung wurde mit dem Programms HP Chem-Station durchgeführt. Die quantitative Auswertung erfolgte durch Auswertung der Peakintegralflächen nach der Methode des inneren Standards [204,205]. Dazu wurden jeweils fünf Kalibriergemische aus Benzol, Toluol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Bibenzyl, *cis*- bzw. *trans*-Stilben sowie Dibenzylether unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt und mit einer bestimmten Menge einer inerten Standardsubstanz versetzt und gaschromatographisch analysiert. Als Standardsubstanz wurde Diethylenglykoldibuthylether verwendet. Aus dem Verhältnis der Peakintegralflächen Substanz zu Standard werden die empirischen Responsfaktoren bzgl. verschiedener Substanzkonzentrationen bestimmt. Diese Responsfaktoren ergeben eine Gerade, die durch lineare Regression optimiert werden kann. Die Bestimmung der Mengenanteile der Komponenten einer experimentellen Probe erfolgt nach folgender Formel [206]:

$$G_i = \frac{f_i * F_i * G_{st}}{f_{st} * F_{st}}$$

G_i = Menge der Komponente i in der Probe

G_{st} = Menge Standard in der Probe

F_{st} = Mittelwert der Peakintegralflächen des Standards aus vier Messungen

F_i = Mittelwert der Peakintegralflächen der Komponente i aus drei Messungen

F_i = aus der Responsegrade entnommener Wert des Responsefaktors der Komponente i zu F_i

f_{st} = Responsefaktor des Standards, Wert per Definition gleich eins ($f_{st} = 1$)

Die Konzentration der Probe ergibt sich damit nach:

$$c_i = \frac{G_i * 100}{G_{Probe}} \%$$

c_i = Konzentration der Komponente i in der untersuchten Probe

G_{Probe} = Menge der Probe ohne inneren Standard.

10.3 Mikroreaktorsystem

Der Aufbau des Mikroreaktorsystems an der TU-München wurde entsprechend den, in der katalytischen Dehydrierung üblichen Reaktionsbedingungen gestaltet. In der Industrie werden Dehydrierungen in der Regel bei Atmosphärendruck und mit Temperaturen zwischen 300 °C und 450 °C durchgeführt [63]. Der Betrieb des Mikroreaktors sollte bei einer maximalen Temperatur von 500 °C möglich sein, um gegebenenfalls auch bei höheren Temperaturen Messungen durchführen zu können. Um einen einfachen Aufbau und einen problemlosen Austausch einzelner Komponenten zu ermöglichen, wurden bevorzugt Standardglasgeräte mit Kegelschliffen wie beispielsweise Intensivkühler oder Rundkolben verwendet. Im laufenden Projekt wurde das Mikroreaktorsystem aufgrund neuer Erkenntnisse und in Rücksprache mit der *Degussa AG Trostberg* mehrfach modifiziert und weiter verbessert (Abbildung 78).

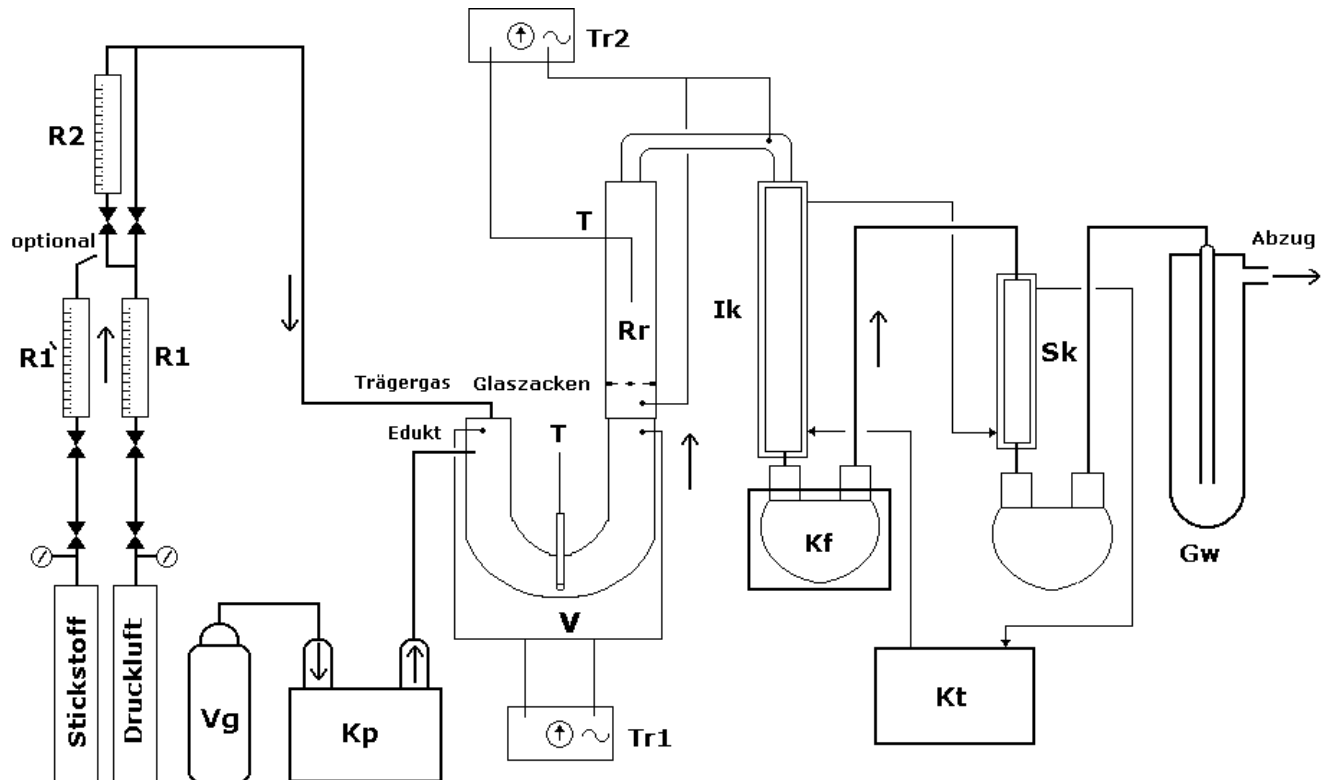


Abbildung 78. Fließschema des Mikroreaktorsystems zur Dehydrierung.

Rr: Rohrreaktor	V: Verdampfer	T: Thermoelement
R1 / R1': Rotameter	R2: Rotameter	Kf: Kühlfalle
Ik: Intensivkühler	Gw: Gaswäsche	Kt: Kryostat
Kp: Kolbenpumpe	Vg: Vorratsgefäß	Sk: Schlangenkühler
Tr1 / Tr2: Temperaturregler		

Die Dehydrierungsapparatur besteht aus einem Mikrorohrreaktor (Rr) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Reaktorvolumen von $7,85 \text{ cm}^3$. Am unteren Ende des Reaktors befindet sich ein Glaszackenboden, der den Abschluss des Reaktors bildet. Bei Durchführung der Versuche wird auf diesen zunächst eine ca. 1 cm hohe, lockere Glasfaserschichtung als Vorheiz- und Verwirbelungszone angebracht. Die Katalysatorschüttung wird dann auf diese Zwischenschicht aufgegeben. Der gesamte Reaktor wird beheizt, wobei die Heizleistung durch einen elektronischen Temperaturregler (Tr2; Eigenbau) gesteuert wird. Dazu ist außen eine Heizwicklung mit einem niederohmigen Heizdraht angebracht. Zur Isolierung ist der Reaktor mit Glasfaserband umwickelt und mit einem innen verspiegelten Glasrohr eingefasst.

Das Heizsystem ist so konzipiert, dass es bei eventuell auftretenden Problemen mit dem Reaktor, wie beispielsweise einem Reaktorverschluss, schnell entfernt werden kann. Die Temperatur wird mit einem Ni/Cr/Ni-Thermoelement (T) direkt in der Katalysatorschüttung, in der Mitte des Reaktors gemessen. In früheren Ausführungen hatten sich beim Abgleich der Dehydrierungsergebnisse der TU-München mit den Ergebnissen der *Degussa AG* bei vergleichbaren Aktivitäten erhebliche Unterschiede bei der Reaktionstemperatur von rund 100-130 °C gezeigt. Dies wurde u.a. auf die Anbringung des Thermoelements in einer Glaskapillare beim Mikroreaktorsystem zurückgeführt (Abbildung 79).

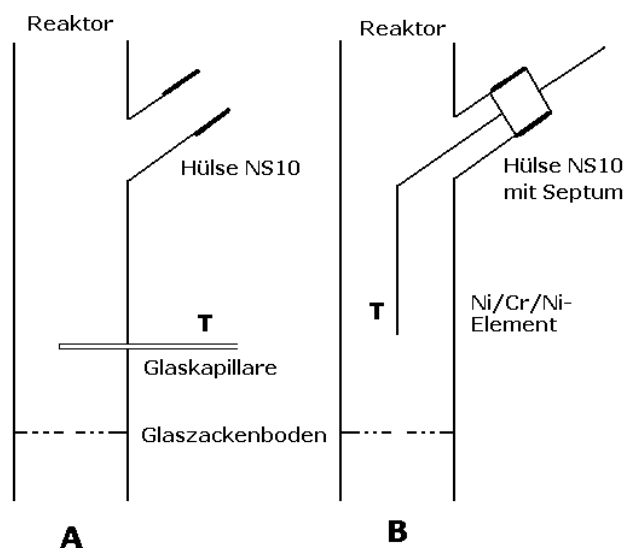


Abbildung 79.

Detailansicht Temperaturfühler.

A: Temperaturmessung in
Glaskapillare

B: Direkte Temperaturmessung in
Katalysatorschüttung

Unmittelbar vor dem Reaktor befindet sich der elektrisch beheizte U-förmige Verdampfer (V). Das Volumen des Verdampfers ist rund viermal größer als das Reaktorvolumen, um so eine längere Verweilzeit des Trägergases im Verdampfer zu erzielen. Von oben erfolgt die Zufuhr des Trägergases, während das Edukt seitlich mittels einer Doppelkolbenpumpe (Kp) aus dem Vorratsgefäß (Vg) zudosiert wird. Der Verdampfer soll das Trägergas erwärmen und ein rasches sowie vollständiges Verdampfen des Eduktes unter milden thermischen Bedingungen ermöglichen. Die Temperatur wird unabhängig vom Reaktor durch einen Temperaturregler (Tr1; Regeltrafo) eingestellt und liegt rund 50 °C oberhalb der Verdampfungstemperatur des zugeführten Eduktes. Die Temperatur des Verdampfer beträgt zum Beispiel im Falle von Benzylalkohol als Edukt rund 250 °C. Um eine möglichst homogene Verteilung des Eduktes im Trägergas zu erzielen ist die Einfassung des Thermoelementes so gestaltet, dass es zu einer starken Verwirbelung des Trägergases im Verdampfer kommt.

Die Regelung des Volumenstroms erfolgt mit einem bzw. bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 100 L/h mit zwei geeichten Rotametern (R1/R2). Optional kann statt Stickstoff auch Druckluft oder ein Gasgemisch verwendet werden. (Rotameter R1; alle Rotameter Fa. *Fischer & Porter*).

Die Isolierung der Katalyseprodukte erfolgt unmittelbar nach dem Reaktor durch eine intensive Abkühlung des Gasstromes. Das Gas wird zunächst durch einen großvolumigen Intensivkühler (Ik) auf -15 °C abgekühlt. Die Produkte und das nicht umgesetzte Edukt werden dann mit einer Kühlfalle (Kf) bei rund -30 °C möglichst vollständig isoliert. Das Gas wird anschließend durch einen ebenfalls auf -15 °C gekühlte Schlangenkühler (Sk) geleitet und nach einer Gaswäsche (Gw) mit eisgekühlten Aceton in einen Abzug geleitet. Die Kühlung des Systems auf -15 °C erfolgt durch einen Kryostaten (Kt) mit Pumpe. Das so isolierte Substanzspektrum wird mit Aceton aufgenommen und gaschromatographisch untersucht.

10.4 TPR- Rohrofen

Die Hochtemperaturreaktionen wie zum Beispiel Calzinierungen und Nitridierungen wurden zunächst in einem Temperatur programmierbaren Rohrofen der Fa. *Heraeus* Typ ROK/A 4/69 mit Steuerungseinheit RE 1.1 mit einem Rohrdurchmesser von 20 mm und je einem Gaseinlass / Auslass durchgeführt. Kleinere Substanzmengen wurden in einem geeigneten ca. 100 mm großen Keramik-Schiffchen (Fa. *Merck*) durchgeführt. Eine effiziente Darstellung industrierelevanter Katalysatormengen war damit nicht möglich. Zu diesem Zweck wurde ein Temperatur-programmierbarer Rohrofen der Fa. *Carbolite* Typ HST12/400 mit einem Rohrdurchmesser von 50 mm, geeignet für Temperaturen von bis zu 1200 °C , verwendet. Die effektive Heizzone hat eine Länge von rund 300 mm, so dass auch größere Mengen Katalysator dargestellt werden konnten. Die Gasversorgung des Ofens mit Luft, N_2 und NH_3 oder anderen Reduktionsgasen, sowie die Abgas-Entsorgung wurde so eingerichtet, dass der Ofen kontinuierlich und ohne ständige Kontrolle sicher betrieben werden konnte. Die verwendeten Gase wurden nicht aufgereinigt.

Die Darstellung der reinen Nitrid-Katalysatoren wurde in einem Quarzglasrohr durchgeführt. Bei der Präparation der Zinkoxid / Wolframnitrid Katalysatoren wurden bevorzugt Zinkoxid und Natriumwolframat als Vorstufen eingesetzt. Bei der Verwendung von Quarzglasrohren kam es dabei bereits bei Temperaturen von 500 °C zur sog. Entglasung, was oftmals zum Bruch des Quarzglases führte. Von der *Degussa AG* wurde deshalb ein temperaturstabiles Edelstahl-Rohr aus Hastelloy als Reaktionsrohr zur Verfügung gestellt.

Dieses wurde vor Inbetriebnahme mit Kohlenstoff passiviert, indem sechs Stunden lang bei 1000 °C Diethylamin hindurchgeleitet und dabei pyrolysiert wurde.

Die Präparationsergebnisse im Metallrohr sind identisch mit denen im Quarzrohr. Bei den Hochtemperatursynthesen mit größeren Substanzmengen wurden diese direkt in ein ca. 30 cm langes Quarzglasrohr aufgegeben und dieses dann in das Metallrohr eingeschoben. Der Gaseinlass und Gasauslass wurden am Metallrohr angebracht.

10.5 Arbeitsvorschriften

10.5.1 Bezugsquellen kommerziell erhältlicher Grundchemikalien

Benzylalkohol Merck 21,399-87	Cyclohexanol Merck 8,22328
Furfurylalkohol Merck 8,04015	3-Phenyl-1-propanol Merck 8,07014
1-Octanol Merck 1,00991	4-Methylcyclohexanol Merck 8,20788
Natriumcarbonat Merck 1,06398	Zinksulfat Merck 1,08881
Zinkoxid Merck 1,08846	Vanadiumnitrid Aldrich 33,633-5
Wolfram Aldrich 51,010-6	Wolframcarbid Aldrich 24,188-1
Cadmiumsulfat Merck 1,02027	Natriumwolframat Aldrich 22,333-6
Wolframdioxid Aldrich 40,050-5	Wolframtrioxid Aldrich 23,278-5
Siliciumdioxid Solvay BR5155	Aluminiumoxid Strem 13-2610
Ammoniak 3.8 Messer-Grießheim	Natriumazid Merck 8,22335
Trimethylchlorsilan Aldrich 38,652-9	Wolframhexachlorid Aldrich 21,399-8
Dichlorethan Aldrich D6,156-3	Amberlite XAD-4 Aldrich 21,648-8

10.5.2 Literaturpräparate

Trimethylsilylazid [207]	Trichloronitridowolfram [208]
--------------------------	-------------------------------

10.5.3 Durchführung der Katalyseexperimente

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren wurde in dem weiter oben beschriebenen Mikroreaktorsystem durchgeführt. Für eine Versuchsreihe wurde jeweils ein Schüttvolumen von rund 5 mL der betreffenden Katalysatorpellets (ca. 2 bis 4 mm Durchmesser) auf eine ca. 0,5 bis 1 cm hohe Bodenauflage aus Glaswolle in den Mikroreaktor eingebracht. Das Thermoelement für die Steuerung der Heizleistung wurde direkt und möglichst mittig in die Katalysatorschüttung eingeführt, um eventuelle Wandeffekte bei der Temperaturmessung zu vermeiden. Bereits während der Aufheizperiode war die Durchflussgeschwindigkeit des Trägergases entsprechend der gewünschten Verweilzeit eingestellt.

Nachdem die Zieltemperatur, innerhalb einer Temperaturreihe 300, 350 und 400 °C, erreicht war, wurde zunächst über ca. 5 Minuten die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes abgewartet und erst dann das Edukt zugeführt. Die Messung der katalytischen Aktivität bei vorgegebener Temperatur erfolgte jeweils über eine Stunde. Dabei wurden die Produkte und nicht umgesetztes Edukt im Kühlsystem auskondensiert bzw. ausgefroren. Im Anschluss daran wurde die Eduktzufuhr gestoppt und der Sammelkolben mit dem aufgesetzten Intensivkühler ausgewechselt. Zur GC-Analytik wurde die Probe mit Aceton aufgenommen und zwei Proben zu je 1,5 mL abgefüllt, mit Standard versetzt und jeweils zweimal mittels GC-FID analysiert.

Mit Hilfe der Normierungsdaten konnten dann die Stoffmengen bestimmt werden.

Der Umsatz wurde dabei wie folgt berechnet:

$$U = \frac{\sum_{i=1}^M (n_i \times f_i)}{\sum_{i=1}^N (n_i \times f_i)}$$

U = Umsatz an Benzylalkohol

M = Produktspezies

N = Edukt, Produktspezies

n_i = Stoffmenge der Komponente i

f_i = Produktspezifischer Reaktionsfaktor z.B. $f_{\text{Bibenzyl}} = 2$

Die Selektivität ergab sich aus folgender Berechnung:

$$S_i = \frac{(n_i \times f_i)}{\sum_{i=1}^M (n_i \times f_i)}$$

S_i = Selektivität bzgl. Spezies i

M = Produktspezies

n_i = Stoffmenge der Komponente i

f_i = Produktspezifischer Reaktionsfaktor

10.5.4 Fehlerbetrachtung

Messungen physikalischer Größen oder chemischer Umsätze sind grundsätzlich fehlerbehaftet, d.h. die ermittelten Messwerte weichen von den wahren Werten mehr oder weniger ab. Dabei kann man zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterscheiden. Zufällige Fehler der Messungen sind hier im Wesentlichen durch die Katalysatorpräparation und Schwankungen des Trägergasdurchflusses im Reaktor bedingt. Der zufällige Messfehler kann bei einer großen Zahl von Messungen berechnet werden. Im vorliegenden Fall kann er jedoch abgeschätzt werden. Innerhalb der Standzeittests mit Luft als Trägergas schwankte der Umsatz von β - W_2N/ZnO bzw. WC/ZnO um 4 bzw. 6 %. Unter der Annahme eines konstanten Umsatzes über die Versuchsdauer von je zehn Stunden kann eine Schwankungsbreite von 5 % als Vertrauensbereich für den zufälligen Fehler angenommen werden.

Systematische Fehler ergeben sich aus Ungenauigkeiten bei Messgeräten und Messverfahren. Sie treten bei allen identischen Messungen in gleicher Größe und mit gleichem Vorzeichen auf. Der bestimmende systematische Fehler ist hier durch die Isolierung der Produkte aus dem Trägergas innerhalb der Kühlkette bedingt. Weitere systematische Fehler ergeben sich bei der Bestimmung des Trägergasdurchflusses mit den Rotametern und der Temperaturmessung. Nur geringere systematische Fehler sind durch die GC-Analytik bedingt. Im Gegensatz zu den zufälligen Fehlern beeinträchtigen systematische Fehler die Vergleichbarkeit der Messwerte nicht.

10.6 Geträgerte Katalysatoren

10.6.1 Synthesevorschriften

10.6.1.1 β -W₂N/SiO₂ (SIM)

In einen 50 mL Rundkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 10 g SiO₂ (Fa. *Solvay*) mit 25 mL dest. Wasser versetzt. Durch kurzzeitiges Anlegen von Unterdruck wird das Trägermaterial entgast. Dazu werden 1,25 g (5,44 mmol) Wolframtrioxid zugegeben und suspendiert. Das Wasser wird nun bis zum Siedepunkt erhitzt und die Suspension über sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten auf RT wird das Silica von der WO₃/Wasser Suspension ausgesiebt und bei 102 °C über 12 Stunden getrocknet. Die Katalysatorvorstufe wird mit einem feuerfesten Keramikscheffchen (ca. 100mm x 10mm x 10mm) mittig in einen Temperatur-programmierbaren Rohrofen mit regelbaren Gaszufuhr- und Gasabfuhr-System eingeführt. Zur weiteren Trocknung der Pellets wird während der Aufheizphase von RT bis 700 °C mit Stickstoff gespült. Die Reduktion des Wolframoxids erfolgt dann mit wasserfreiem Ammoniak von 700 bis 840 °C mit einer Aufheizrate von 0,77 °C/min. Die Probe wird anschließend im leichten Ammoniakstrom auf RT abgekühlt (Abbildung 80).

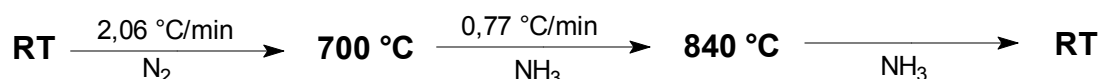


Abbildung 80. Temperaturprogramm bei der Darstellung von β -W₂N/SiO₂(SIM).

P-XRD: β -W₂N: $2\theta = 37,57^\circ; 43,55^\circ$

Tabelle 59. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/SiO₂ (SIM).

Massenanteil (%)				S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
0,2	0,87	0,20	2,68	300,95	0,8032	8,177

¹ Porenvolumen ² Porenradius

10.6.1.2 β -W₂N/SiO₂ und β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM)

In einen 50 mL Rundkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 10 g SiO₂ (Fa. *Solvey*) bzw. 10 g γ -Al₂O₃ (Fa. *Strem*) mit 25 mL dest. Wasser versetzt. Dazu werden 1,79 g (5,44 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat im Wasser gelöst. Das Ganze wird nun bei RT und vermindertem Druck über 12 Stunden rotiert. Anschließend wird bei 60 °C das Lösungsmittel abgezogen und das Trägermaterial bei 102 °C über 6 bis 8 Stunden getrocknet. Die Calcinierung der Katalysatorvorstufe erfolgt im Rohrofen über fünf Stunden bei 500 °C. Zur Reduktion werden die Pellets im Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 2,67 °C/min auf 740 °C gebracht. Ab dieser Temperatur wird die Reduktion mit wasserfreiem Ammoniak über vier Stunden bis zu einer Maximaltemperatur von 840 °C durchgeführt. Nach der Reaktion wird durch Öffnen des Rohrofens schnell auf unter 100 °C abgekühlt.

P-XRD: β -W₂N/SiO₂: $2\theta = 37,58^\circ; 43,62^\circ$

β -W₂N/ γ -Al₂O₃: $2\theta = 37,52^\circ; 43,48^\circ$

Tabelle 60. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/SiO₂ bzw. β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM).

Katalysator	Massenanteil (%)					S _{BET} m ² /g	V ¹ (cm ³ /g)	D ² (nm)
	C	H	N	Na	W			
β -W ₂ N/SiO ₂	0,07	0,10	0,59	1,7	7,42	266,27	1,118	11,887
β -W ₂ N/ γ -Al ₂ O ₃	0,1	0,07	0,78	1,5	5,30	183,67	0,381	6,112

¹ Porenvolumen ² Porenradius

10.6.1.3 β -W₂N/ZnO/SiO₂ und ZnO/SiO₂

Die Präparation der Katalysatoren erfolgt mit einer Kombination aus den oben ausführlich beschriebenen Imprägnierungsmethoden SIM und CIM.

In einen 50 mL Rundkolben mit Rührfisch und Rückflusskühler werden 10 g SiO₂ (Fa. *Solvey*) mit 20 mL dest. Wasser versetzt. Darin werden 1,5 g (18,45 mmol) ZnO suspendiert. Durch kurzes anlegen von Vakuum wird das Trägermaterial entgast.

Das Lösungsmittel wird nun bis zum Sieden erhitzt und über vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten auf ca. 60 °C wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Die Pellets werden bei 102 °C über 12 Stunden getrocknet.

Zur weiteren Imprägnierung werden diese mit 15 mL dest. Wasser versetzt und darin 1,5 g (0,49 mmol) Ammonium(para)wolframat gelöst. Das Ganze wird bei vermindertem Druck eine Stunde rotiert. Anschließend wird das Lösungsmittel bei ca. 60 °C vollständig abgezogen und die Pellets bei 102 °C über 6 bis 8 Stunden getrocknet. Zur Calcinierung wird die Probe in einem Keramikschieffchen in einen Rohofen eingebracht und 12 Stunden im Luftstrom auf 500 °C erhitzt. Die Reduktion erfolgt mit Ammoniak im Temperaturbereich zwischen 740 und 840 °C mit einer Aufheizrate von 0,42 °C/min. Die Probe wird anschließend im Ammoniakstrom schnell auf RT abgekühlt (Abbildung 81).

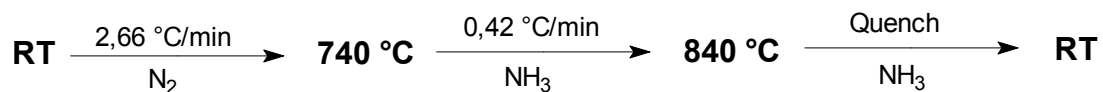


Abbildung 81. Reduktionsprogramm bei der Darstellung von $\beta\text{-W}_2\text{N/ZnO/SiO}_2$.

P-XRD: $\beta\text{-W}_2\text{N/ZnO/SiO}_2$: $2\theta = 36,06^\circ$; $31,24^\circ$
 ZnO/SiO_2 : $2\theta = 36,23^\circ$; $31,74^\circ$

Tabelle 61. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von $\beta\text{-W}_2\text{N/ZnO/SiO}_2$ bzw. ZnO/SiO_2 .

Katalysator	Massenanteil (%)					S_{BET} m^2/g	V^1 (cm^3/g)	D^2 (nm)
	C	H	N	Zn	W			
$\beta\text{-W}_2\text{N/ZnO/SiO}_2$	0,02	0,10	0,8	8,9	7,2	4,420	0,0067	7,405
ZnO/SiO_2	0,0	0,10	0,0	11	--	4,489	0,0045	6,195

¹ Porenvolumen ² Porenradius

10.6.2 Katalysedaten

10.6.2.1 Temperaturabhängigkeit

Tabelle 62. Temperaturverhalten β -W₂N/SiO₂ (SIM) mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	20,7	59	17,3	3,4	3
350	25,8	73	1,6	0	5
400	15,2	81	2,8	0,6	11

Tabelle 63. Temperaturverhalten β -W₂N/SiO₂ (CIM) mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	12,9	85	2,1	0	7
350	21,1	78	1,2	0,2	8
400	18	76	6,3	0,3	17

Tabelle 64. Temperaturverhalten β -W₂N/ γ -Al₂O₃ (CIM) mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s

Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>cis</i> -Stilben	Dibenzyl-ether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	19	44	5,5	1,8	9,3	20	10
350	11	56	1,8	3	12	17	17
400	18	58	2,2	2,4	5,5	15	34

Tabelle 65. Temperaturverhalten β -W₂N/ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	5	91	3	0,8	25
350	9,2	80	9,3	1,3	28
400	9,2	85	5,5	0,6	58

Tabelle 66. Temperaturverhalten ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Verweilzeit = 0.53 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl-ether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	5,3	74	9,8	3,1	9,5	22
350	10	78	7,3	1,1	4,5	21
400	11	84	3,5	0,6	1,6	35

10.6.2.2 Verweilzeitverhalten

Tabelle 67. Verweilzeitverhalten β -W₂N/ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 0,461 kg/L·h Temperatur = 300 °C
 Umsatz und Selektivitäten in %

Verweilzeit (s)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
0,42	9,2	80	9,3	1,3	28
0,53	18	77	5	0,2	28
0,71	3,8	91	4,6	0,3	25

10.6.2.3 Reaktorbelastung

Tabelle 68. Reaktorbelastung β -W₂N/ZnO/SiO₂ mit Stickstoff als Trägergas

Verweilzeit = 0,53 s Temperatur = 300 °C

Umsatz und Selektivitäten in %

Belastung (kg/L·h)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
0,577	13	81	6,2	0,5	33
1,005	22	72	5,2	0,4	31
1,365	41	52	7,3	0,4	31

10.7 Mesoporösen Katalysatoren

10.7.1 Literaturnachweis

Die mesoporösen CuO/*meso*-Al₂O₃ bzw. ZnO/*meso*-Al₂O₃ Katalysatoren werden mit üblichen Fällungsmethoden dargestellt. Dazu wird das Trägermaterial mit einer wässrigen Lösung von Kupferchlorid bzw. Zinkchlorid imprägniert und durch Zugabe von 25%iger Ammoniaklösung eine Fällung von Kupfer- bzw. Zinkhydroxid durchgeführt. Das Material wird solange nachgewaschen, bis keine Chloridionen mehr nachweisbar sind. Anschließend getrocknet und zwei Stunden bei 400 °C calciniert [142].

10.8 Bulk-Katalysatoren

10.8.1 Synthesevorschriften

10.8.1.1 β -W₂N/W

In einem feuerfestes Keramikschieffchen (ca. 100mm x 10mm x 10mm) werden 5,0 g (23 mmol) Wolframdioxid oder 5,0 g (22mmol) Wolframtrioxid gleichmäßig verteilt. Dieses wird möglichst mittig in einen Temperatur-programmierbaren Rohrofen eingebracht. Der Rohrofen muss mit einem regelbaren Gaszufuhr- und Gasabfuhr-System ausgestattet sein. Nun wird das Keramikschieffchen im leichten Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 3,00 °C/min von RT auf 740 °C erhitzt. Dabei wird das Oxid von möglichen Wasserspuren befreit. Nun wird statt Stickstoff wasserfreier Ammoniak über das Oxid geleitet und langsam mit einer Heizrate von 0,42 °C/min auf 840 °C erhitzt (Abbildung 82).

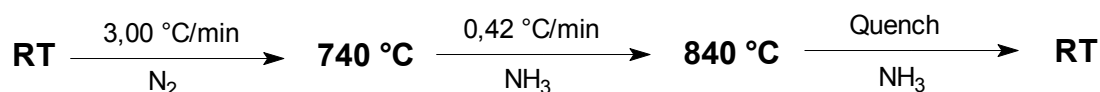


Abbildung 82. Temperaturprogramm bei der Darstellung von β -W₂N/W.

Der Ammoniakstrom wird dabei so eingestellt, dass ein konstanter Austrag, des bei der Reaktion gebildeten Wassers möglich ist. Zur Kontrolle der Reduktion ist es sinnvoll, im Abgassystem eine Kondensationsvorrichtung für das Reduktionswasser anzubringen. Die Abkühlung erfolgt mit einem Temperaturquench durch Öffnen des Rohrofens im strömenden Ammoniak bis auf RT.

P-XRD: β -W₂N: $2\theta = 37,58 \text{ °}; 43,62 \text{ °}$

W: $2\theta = 40,26 \text{ °}; 73,20 \text{ °}$

Tabelle 69. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N.

Massenanteil (%)				S _{BET}	V ¹	D ²
C	H	N	W	m ² /g	(cm ³ /g)	(nm)
0,00	0,56	5,24	93,1	5,259	0,0059	7,38

¹ Porenvolumen ² Porenradius

10.8.1.2 β -W₂N aus Cl₃WN

Die Ammonolyse ausgehend von Trichloronitridowolfram erfolgt wie oben beschreiben, jedoch wird die Reaktion bereits bei 500 °C über 4h durchgeführt werden. Zusätzlich muss jedoch nach der TPR eine Passivierung des erhaltenen Pulvers mit Stickstoff über rund acht Stunden erfolgen, da sich das nicht passivierte β -W₂N an Luft entzündet. Das so dargestellte β -W₂N enthält weder metallisches Wolfram noch Chlor.

P-XRD: Nicht möglich, da über die Messdauer Luftoxidation zu WO₃ erfolgt.

Tabelle 70. Elementaranalyse von β -W₂N.

Massenanteil (%)			
C	H	N	W
0,0	0,25	5,56	91,6

10.8.1.3 Allgemeine Synthese der Bulk-Katalysatoren

In einem 150 mL Becherglas mit großem Rührfisch werden 1,77 g (ca. 9 mmol) gepulvertes WC bzw. (ca. 4,6 mmol) β -W₂N in 30 mL dest. Wasser suspendiert. Unter Rühren werden bei RT 50 mL einer 1.74 molaren Zinksulfatlösung, hergestellt aus 25 g (87 mmol) ZnSO₄·7H₂O in 50 mL dest. Wasser, zu dieser Suspension gegeben. Die Fällung erfolgt durch schnelle Zugabe von 50 mL einer 2,12 molaren Natriumcarbonatlösung. Die Lösung wurde zuvor durch Auflösen von 11,25 g (106 mmol) wasserfreiem Na₂CO₃ in 50 ml dest. Wasser hergestellt und auf RT temperiert. Die Fällung erfolgt bei RT unter sehr starkem Rühren, wobei das WC bzw. β -W₂N möglichst homogen in der ZnSO₄-Vorlage aufzurühren ist. Idealerweise bildet sich sofort ein stockender, hellgrauer Niederschlag, wobei der Rührfisch vollständig gestoppt wird. Der Niederschlag wird per Hand nachgerührt und das eingeschlossene Wasser sofort bei vermindertem Druck abgesaugt. Der Niederschlag wird nun solange gewaschen, bis keine Sulfationen mehr im Waschwasser nachzuweisen sind. Der Sulfationennachweis wird mit einer kaltgesättigten BaCl₂-Lösung durchgeführt, wobei schwerlösliches BaSO₄ ausfällt.

Der Niederschlag wird nun über 30 Minuten bei vermindertem Druck vorgetrocknet und anschließend bei 102 °C über mindestens sechs Stunden getrocknet.

Nach der Trocknung wird das Pulver in zwei Keramikschißchen (ca. 100mm x 10mm x 10mm) gefüllt und mittig in einem Rohröfen eingebracht. Die Calciniertung erfolgt über zwei Stunden bei 400 °C im leichten Luftstrom. Die Formgebung wird zweckmäßigerweise nach der Calciniertung durchgeführt.

P-XRD: Zinkoxid: $2\theta = 36,14^\circ; 31,68^\circ$
 β -W₂N: $2\theta = 37,58^\circ; 43,62^\circ$
 WC: $2\theta = 35,62^\circ; 48,25^\circ$

Tabelle 71. Elementaranalyse und BET-Oberflächenbestimmung von β -W₂N/ZnO bzw. WC/ZnO.

Katalysator	Massenanteil (%)					S _{BET} m ² /g	V ¹ (cm ³ /g)	D ² (nm)
	C	H	N	Zn	W			
β -W ₂ N/ZnO	0,15	0,20	0,69	61,8	16,0	78,904	0,3295	15,005
WC/ZnO	1,12	0,00	0,00	61,4	18,3	64,175	0,2196	14,099

¹ Porenvolumen ² Porenradius

10.8.2 Katalysedaten

10.8.2.1 Temperaturverhalten

Tabelle 72. Temperaturverhalten WC/ZnO mit Stickstoff als Trägergas
 Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	1,6	94	1,5	0,2	1,9	20
350	2,2	97	0,6	0,2	0,3	54
400	4,3	95	0,3	0,2	0,2	74

Tabelle 73. Temperaturverhalten β -W₂N/ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl-ether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
300	1,6	95	2,8	0,1	0,7	48
350	1,7	97	1,6	0,3	0,1	68
400	3	96	0,9	0,4	0	81

Tabelle 74. Temperaturverhalten ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl-ether	Umsatz
300	0,5	99	0,7	0,3	42
350	1,3	98	0,1	0,4	63
400	2	98	0	0,4	71

10.8.2.2 Verweilzeitverhalten

Tabelle 75. Verweilzeitverhalten WC/ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Temperatur = 350 °C

Umsatz und Selektivitäten in %

Verweilzeit (s)	Benzol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>cis</i> -Stilben	Dibenzyl-ether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
0,35	2,8	96	0,8	0	0,2	0,3	57
0,5	1,5	98	0,5	0,1	0,2	0,1	70
0,7	2,6	95	1,3	0,1	0,4	0,6	81

Tabelle 76. Verweilzeitverhalten β -W₂N/ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Temperatur = 350 °C
 Umsatz und Selektivitäten in %

Verweilzeit (s)	Benzol	Benzaldehyd	Bibenzyl	<i>cis</i> - Stilben	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
0,35	2,8	91	0,9	0	0,5	0,6	58
0,5	8,2	88	1,8	0,3	0,6	1,1	58
0,7	15	80	1,2	0,3	0,7	2,9	60

10.8.2.3 Trägergaseinfluss

Tabelle 77. Temperaturverhalten WC/ZnO mit Luft als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0,5	0	99	0,1	0,2	0	16
350	0,3	0,1	99	0,2	0,2	0,1	40
400	1,1	0,1	98	0,1	0,4	0,2	64

Tabelle 78. Temperaturverhalten β -W₂N /ZnO mit Luft als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0,7	0,1	98	0,2	0,7	0,7	29
350	4,3	0,2	95	0,1	0,3	0,2	58
400	6,1	0,3	93	0,1	0,8	0,2	81

Tabelle 79. Temperaturverhalten WC/ZnO mit 10 Vol.-% O₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0,3	0,3	99	0,1	0,3	0,6	23
350	2,8	0,1	96	0,1	0,7	0,4	53
400	5,3	0,1	92	0,1	1,8	0,8	75

Tabelle 80. Temperaturverhalten β -W₂N/ZnO mit 10 Vol.-% O₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	2,8	1,6	93	0,5	1,7	2	14
350	3,5	1,1	94	0,2	0,8	1,5	30
400	6,9	1,2	92	0,2	0,3	0,6	49

Tabelle 81. Temperaturverhalten ZnO mit Luft als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0,8	0	98	0,4	1,5	0	18
350	0,3	0	99	0,2	0,9	0	48
400	2,8	0	96	0,2	1,1	0,3	55

Tabelle 82. Temperaturverhalten WC/ZnO mit 10 Vol.-% H₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0	1,4	98	0,7	0	0	40
350	2,8	0,9	96	0,3	0	0,1	70
400	5,4	0,9	93	0,2	0	0,2	85

Tabelle 83. Temperaturverhalten β -W₂N/ZnO mit 10 Vol.-% H₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0	11	87	2	0	0	3,9
350	0	11	87	2	0	0	3,9
400	0	11	87	2,3	0	0	3,8

Tabelle 84. Temperaturverhalten ZnO mit 10 Vol.-% H₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0,5	1,7	97	0,5	1,1	0,4	35
350	0,3	3	96	0,6	1,3	0,1	59
400	1,5	4	94	0,5	1,2	0,2	80

Tabelle 85. Temperaturverhalten W/ZnO mit 10 Vol.-% H₂ im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	0	7,4	86	0,9	1,9	3,4	29
350	0	7,3	89	0,2	0,9	2	48
400	0	12,8	85	0,8	0,2	1	69

10.8.2.4 Wasserzusatz

Tabelle 86. Temperaturverhalten WC/ZnO mit Wasserzusatz im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	2	96	0,2	0,9	0,9	14
350	3,5	96	0,2	1,9	0,3	42
400	11,5	88	0,1	1,7	0,4	78

Tabelle 87. Temperaturverhalten β -W₂N/ZnO mit Wasserzusatz im Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s
 Umsatz und Selektivitäten in %

Temperatur (°C)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
300	1,6	94	1,5	0,2	1,9	20
350	2,2	97	0,6	0,2	0,3	54
400	4,3	95	0,3	0,2	0,2	74

10.8.2.5 Untersuchungen zur Standzeit

Tabelle 88. Standzeittest WC/ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Temperatur = 350 °C Umsatz und Selektivitäten in %

Zeit (h)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
1	1,3	1,3	97	1	0,2	0,2	55
2	1	1,5	98	0,4	0,2	0,2	52
3	0,7	1,2	99	0,2	0,2	0,2	60
4	0,8	1,5	99	0,2	0,2	0,2	62
5	0,9	1,4	99	0,2	0,2	0,2	60
6	0,8	1,3	99	0,1	0,1	0,2	59
7	1	1,5	99	0,1	0,2	0,2	59
8	0,9	1,4	99	0,1	0,1	0,2	60
9	0,8	1,5	99	0,1	0,1	0,2	57
10	0,8	1,5	99	0,1	0,2	0,2	59
Reg. ¹	0,8	2,2	98	0,9	0,4	0,3	60

¹ nach Regeneration**Tabelle 89.** Standzeittest WC/ZnO mit Luft als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Temperatur = 350 °C Umsatz und Selektivitäten in %

Zeit (h)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl- ether	<i>trans</i> - Stilben	Umsatz
1	0,9	0,3	97	0,2	1,3	0,4	28
2	1	0,3	98	0,1	0,9	0,3	31
3	0,9	0,3	98	0,1	0,6	0,4	30
4	1	0,2	98	0,2	0,7	0,4	30
5	1	0,1	98	0	0,5	0,3	32
6	1	0,2	98	0,1	0,7	0,4	31
7	0,8	0,2	98	0,2	0,7	0,4	33
8	1	0,2	98	0,1	0,6	0,3	33
9	0,9	0,2	98	0,1	0,5	0,3	33
10	0,9	0,2	98	0,2	0,6	0,3	34

Tabelle 90. Standzeittest β -W₂N/ZnO mit Stickstoff als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Temperatur = 350 °C Umsatz und Selektivitäten in %

Zeit (h)	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzylether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
1	2,5	93	2,6	2,1	1,4	58
2	3,1	94	1,5	1,3	1	65
3	2,8	94	1,6	1,2	1,2	61
4	2,4	94	1,8	1,4	1,5	57
5	2,5	93	2	2,1	1,4	50
6	2,6	94	1,5	1,8	1,2	52
7	2,4	94	1,7	2	1,3	47
8	2,5	94	1,3	1,5	1,1	48
9	2,2	94	1,4	1,9	1,3	45
10	2,2	95	1,1	2	0,9	42
Reg. ¹	3,7	92	2,8	2,7	1	52

¹ nach Regeneration

Tabelle 91. Standzeittest β -W₂N/ZnO mit Luft als Trägergas

Katalysatorbelastung = 1,04 kg/L·h Verweilzeit = 0.35 s

Temperatur = 350 °C Umsatz und Selektivitäten in %

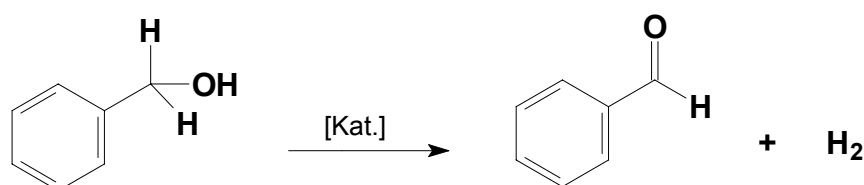
Zeit (h)	Benzol	Toluol	Benzaldehyd	Bibenzyl	Dibenzyl-ether	<i>trans</i> -Stilben	Umsatz
1	3	0	96	0	1	0	32
2	1,8	0,3	96	0,2	0,8	0,9	28
3	1,8	0,3	97	0,2	0,7	0,4	29
4	1,9	0,3	97	0,3	0,8	0,5	29
5	1,9	0,3	97	0,2	0,7	0,4	30
6	2,4	0,5	96	0,3	0,7	0,4	30
7	2,3	0,6	96	0,4	0,7	0,3	30
8	1,9	0,4	97	0,3	0,8	0,4	30
9	1,6	0,3	97	0,2	0,8	0,4	29
10	2	0,3	97	0,2	0,9	0,4	30

11 Zusammenfassung

Katalytische Dehydrierung von Alkoholen

Aromatische Aldehyde und Ketone sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese von Fein- und Spezialchemikalien. Ihre Herstellung erfolgt jedoch immer noch mit überwiegend anorganischen Oxidationsmitteln wie zum Beispiel Chrom(VI)- oder Mangan(VII)-Verbindungen in stöchiometrischen Reaktionen. Diese Verfahren sind nicht nur vergleichsweise teuer, sondern aufgrund großer Mengen von Schwermetallsalzen und chlorierter Lösungsmittel auch ökologisch bedenklich.

In Anlehnung an die Darstellung von Benzonitril durch katalytische Ammondehydrierung an geträgerten δ -MoN und γ -Mo₂N Kontakten wurde deshalb versucht, aromatische Aldehyde oder Ketone an interstitiellen Übergangsmetallcarbiden und -nitriden durch Dehydrierung der Alkohole darzustellen. Die ökologischen und ökonomischen Vorteile der katalytischen Gasphasendehydrierung sind dabei offensichtlich. Als Modellsystem für Darstellung aromatische Aldehyde und Ketone wurde die Dehydrierung von Benzylalkohol eingehend untersucht:



Schema 1. Katalytische Dehydrierung von Benzylalkohol.

Geträgerte Katalysatoren

Die geträgerten Katalysatoren wurden durch Imprägnierung von Silica bzw. Al_2O_3 mit einem geeigneten Precursor, anschließender Calcinierung bzw. Trocknung und Temperatur-programmierter-Reduktion mit NH_3 dargestellt. Die Imprägnierung erfolgte dabei sowohl durch klassische Lösungsimprägnierung, als auch durch eine neue Suspensions-Imprägnierung. Der wesentliche Vorteil dieser Methode war, dass direkt vom Metalloxid ausgehend, die Calcinierung der Katalysatorvorstufe entfallen konnte.

In den Versuchen zur Dehydrierung von Benzylalkohol an verschiedenen interstitiellen Nitriden konnte die katalytische Aktivität dieser Verbindungen bewiesen werden. Dabei zeigte insbesondere $\beta\text{-W}_2\text{N}$, geträgert auf SiO_2 , die günstigste Aktivität. Während die Selektivität dieser Kontakte von Anfang an überzeugen konnte, blieb jedoch der Umsatz etwas zurück.

Durch gezielte Modifikation des SiO_2 -Trägermaterials mit Zinkoxid und anschließender Trägerung von $\beta\text{-W}_2\text{N}$ gelang es, den Umsatz deutlich anzuheben. Mit diesem Katalysator konnten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (T_R) Umsätze von bis zu 60 % bei einer Selektivität bzgl. Benzaldehyd von rund 85 % ($T_R = 400\text{ °C}$) erzielt werden.

Wesentlicher Nachteil der geträgerten Katalysatoren war jedoch ihre schnelle Desaktivierung. Diese konnte auf drei Einflussfaktoren zurückgeführt werden:

- Belegung der Katalysatoroberfläche durch Verkokung bei den notwendigen, hohen Temperaturen infolge von Pyrolyse.
- Mechanischer Abrieb der äußeren, aktiven Schicht und Austrag des Abriebs mit dem Trägergas.
- Verlust eines Teils der im Wolfram-Metallgitter eingelagerten Stickstoffatome als Ammoniak, der mittels GC-MS nachgewiesen werden konnte.

Im Rahmen einer Projektkooperation wurden auch Dehydrierungsversuche an mesoporösen Katalysatoren durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die hohen spezifischen Oberflächen dieser Systeme von bis zu $350\text{ m}^2/\text{g}$ unter den Reaktionsbedingungen praktisch keinen Einfluss auf die erzielten Ausbeuten hatten.

Bulk-Katalysatoren

Die Darstellung der β -W₂N/ZnO bzw. WC/ZnO Bulk-Katalysatoren erfolgte durch Copräzipitation von Zinkcarbonat und Zinkhydroxid aus entsprechenden Lösungen und anschließender Calcinierung. Dabei erfolgte die schnelle, stockende Fällung in einer möglichst homogenen Suspension von β -W₂N bzw. WC, so dass es zu einem Einschluss dieser Verbindungen kam.

Bei den Dehydrierungsversuchen mit diesen Katalysatoren konnten die Vorgaben der geträgerten Systeme auf Anhieb übertroffen werden. Die β -W₂N/ZnO bzw. WC/ZnO Katalysatoren erzielten Umsätze von 70 bis 80 % bei einer Selektivität von rund 95 % ($T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Aktivität des WC/ZnO Systems war dabei stark temperaturabhängig. Aufgrund der hohen Temperaturen kam es aber auch hier zu einer starken Verkokung der Katalysatoren. Die Standzeit der Katalysatoren war deshalb auf einige Stunden begrenzt.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die gezielte Zugabe von Sauerstoff zum verwendeten Trägergas Stickstoff die Verkokung und damit die Desaktivierung des Katalysators wirkungsvoll verhindert. Auch unter diesen oxidativen Bedingungen blieb die hohe Selektivität der Katalysatoren erhalten. Lediglich der Umsatz verringerte sich im Vergleich zu den Dehydrierungsexperimenten unter reduzierenden Bedingungen. Einen bemerkenswerten Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren wurde bei der Zugabe von Wasserstoff zum Trägergas beobachtet. Während die Aktivität des WC/ZnO Katalysators leicht zunahm, waren die β -W₂N/ZnO Kontakte völlig inaktiv. Als eine mögliche Ursache für dieses Verhalten, wurde wie bei den geträgerten Systemen, die Bildung von NH₃ aus β -W₂N nachgewiesen.

Vergleich mit Industriekatalysatoren

Als Vergleichssystem zu den β -W₂N/ZnO bzw. WC/ZnO Katalysatoren wurden zwei industrielle Dehydrierungskatalysatoren auf Kupfer-Basis eingesetzt. Diese erreichten bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ($T_R = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) praktisch vollständigen Umsatz. Die Selektivität der Katalysatoren konnte jedoch mit rund 65 % den Erwartungen nicht entsprechen. Die Ausbeute an Benzaldehyd war dadurch stark begrenzt. Hier zeigten sich die neuen β -W₂N/ZnO bzw. WC/ZnO Katalysatoren aufgrund ihrer hohen Selektivität überlegen.

Erweiterung des Produktspektrums

Um eine allgemeine Aussage zur Dehydrierungsaktivität dieser Katalysatorsysteme treffen zu können, wurde die Darstellung weiterer, strukturell unterschiedlicher Aldehyde und Ketone untersucht. Dabei wurde die Dehydrierung von Cyclohexanol, als ein bereits in der Technik etabliertes Verfahren, 4-Methylcyclohexanol sowie 1-Octanol, stellvertretend für aliphatische Alkohole durchgeführt. Zudem wurde die Dehydrierung von 3-Phenyl-1-propanol und Furfurylalkohol untersucht. Die Dehydrierungsversuche unter reduzierenden Bedingungen ergaben folgende Umsätze und Selektivitäten:

Tabelle 1. Umsatz und Selektivität der Dehydrierung verschiedener Alkohole.

Edukt	T_R (°C)	Umsatz (%)	Selektivität(%)
Benzylalkohol	400	85	95
Cyclohexanol	400	85	95
4-Methylcyclohexanol	350	68	95
3-Phenyl-1-propanol	400	43	91
Furfurylalkohol	400	12	87
1-Octanol	350	61	94

Es konnte somit gezeigt werden, dass die hohe Selektivität der Katalysatoren bzgl. der Dehydrierung von Alkoholen allgemeingültig ist. Selbst bei der Dehydrierung des sehr empfindlichen Furfurylalkohols liegt diese bei fast 90 %.

Das hier entwickelte Katalysatorkonzept, die Kombination eines basischen Metalloxids, wie zum Beispiel Zinkoxid, mit einem katalytisch aktiven, Wolframcarbid oder -nitrid stellt somit ein neuartiges, ebenso effizientes wie flexibles System für die Synthese von Aldehyden und Ketonen durch katalytische Dehydrierung der korrespondierenden Alkohole dar.

12 Literaturverzeichnis

- [1] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**, 5th Ed., Vol. A17, 363 ff.
- [2] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **1990**, 3rd Ed., Vol. 15, 888 ff.
- [3] S.T. Oyama, G.L. Haller, *Catalysis a Specialist Periodical Report*, **1981**, Vol. 5, 333 ff.
- [4] R.B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, 181, 574.
- [5] N.A.K. Hansen, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [6] *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Thieme, Stuttgart, **1957**, Band VII Teil 1, 4. Aufl., 353 ff.
- [7] Degussa AG, DE-OS P 19620815.7, **1996**, (J. Greafe, N. Hansen, W.A. Herrmann, K. Wernthaler).
- [8] Ruhrchemie AG, EP 0.038.507 A1, **1981** (G. Horn, D. Frohning, H. Liebern).
- [9] H. Abe, A.T. Bell, *J. Catal.* **1993**, 142, 430.
- [10] M. Roberson, *Hydroc. Proc.* **1994**, Sept., 27.
- [11] E.H. Lee, *Catal. Rev.* **1973**, 8, 285. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**, 5th Ed., Vol. A25, 329 ff.
- [12] M. Muhler in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 5, 2274.
- [13] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**, 5th Ed., Vol. A3, 463 ff.
- [14] G.J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Science* **2000**, 287, 1636.
- [15] Y.C. Son, V.D. Makwana, A.R. Howell, S.L. Suib, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4410.
- [16] C. Bezouhanova, Y. Kalvechev, V. Nenova, H. Lechert, *J. Molec. Catal.* **1991**, 68, 295.
- [17] W.A. Herrmann, J. P. Zoller, R.W. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 404.
- [18] G. Hägg, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 12, 33.

- [19] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**.
- [20] *Treatise on Solid State Chemistry*, (Ed. N.B. Hannay), Plenum Press, **1976**, Vol. 3, 325.
- [21] a) E.I. Ko, R.J. Maddix, *Surf. Sci.* **1980**, *100*, 449.
b) E.I. Ko, R.J. Maddix, *Surf. Sci.* **1981**, *109*, 221.
- [22] S.T. Oyama, *Catal. Today* **1992**, *15*, 179.
- [23] E. Herdtweck, Technische Universität München, persönliche Mitteilungen.
- [24] S.T. Oyama, *J. Solid. State Chem.* **1992**, *96*, 442.
- [25] M.K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K.E. Curry, L.T. Thomson, *Appl. Catal. A: General* **1999**, *183*, 253.
- [26] S.T. Oyama in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 1, 132 ff.
- [27] K.H. Büchel, H.H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 3. Aufl., 507 ff.
- [28] L. Volpe, M. Boudart, *J. Sol. St. Chem.* **1985**, *59*, 348
- [29] J.S. Lee, L. Volpe, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* **1988**, *112*, 44.
- [30] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **1987**, *106*, 125.
- [31] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, 101. Auflage, 1473.
- [32] *Römpf Lexikon Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1996**, 10. Auflage, Band 6, 4997.
- [33] C.F. Foss, D. Miller, *Modern Land Combat*, Salamander, London, **1987**, 19.
- [34] J.A.J. Rodriguez, G.M. Cruz, G. Bugli, M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 1.
- [35] B.S. Suh, Y. J. Lee, J. S. Hwang, C. O. Park, *Thin Solid Films* **1999**, *348*, 299.
- [36] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 1835.
- [37] V. Heine, *Phys. Rev.* **1967**, **153**, 673.
- [38] J.E. Houston, G.E. Laramore, R.L. Park, *Science* **1974**, *185*, 258.
- [39] a) A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, 101. Auflage, 851;
b) *ibid.*, **1995**, 101. Auflage, 642.

- [40] siehe u.a.: a) M. Nagai, T. Miyao, *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 105;
b) H. Abe, A.T. Bell, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 1;
c) M. Nagai, T. Miyao, T. Tuboi, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 9;
d) C.W. Colling, L.T. Thomson, *J. Catal.* **1994**, *146*, 193.
- [41] M. Saito, R.B. Anderson, *J. Catal.* **1977**, *67*, 296.
- [42] M. Saito, R.B. Anderson, *J. Catal.* **1980**, *63*, 438.
- [43] A.P.E. York, J.B. Claridge, A.J. Brungs, S.C. Tsang, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, *1*, 39.
- [44] G.S. Ranhotra, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Catal.* **1987**, *108*, 40.
- [45] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, G. Leclercq, *J. Catal.* **1989**, *117*, 384.
- [46] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* **1991**, *130*, 498.
- [47] G. Djéga-Mariadassou, M. Boudart, G. Bugli, C. Sayag, *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 411.
- [48] L. Volpe, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4874.
- [49] R.T. Yang, C. Wong, *J. Catal.* **1984**, *85*, 154.
- [50] J.S. Lee, M. Boudart, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 107.
- [51] Degussa AG, DE 19620815.7, **1997** (J. Fraefe, N. Hansen, W.A. Herrmann, K.Wernthaler).
- [52] A. Mittasch, *Adv. Catal.* **1980**, *2*, 81.
- [53] S.T. Oyama, J.T. Schlatter, J.E. Metcalfe, J.M. Lambert Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1639.
- [54] M.M. Bannaszak Holl, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7989.
- [55] A. Balandin, *Adv. Catal.* **1958**, *10*, 96.
- [56] D. Gulková, M. Kraus, *J. Mol. Cat.* **1994**, *87*, 47.
- [57] a) K. Weissermehl, H.J.Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Auflage, 121 ff;
b) *ibid.*, **1994**, 4. Auflage, 40 ff;
c) *ibid.*, **1994**, 4. Auflage, 183 ff.
- [58] W. Nicoletti, G.M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 759.
- [59] W.G. Palmer, F.A. Constable, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1924**, *106*, 250.
- [60] R. Conner, K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2012.

- [61] M.L. Bakker, D.J. Young, M.S. Wainwright, *J. Mat. Sci.* **1988**, 23, 3921.
- [62] L. Kocurková, D. Tomanová, M. Kraus, *Chem. Prum.* **1980**, 30, 71.
- [63] M. Kraus in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 5, 2161 ff.
- [64] Y. Shinohara, T. Nakajima, S. Suzuki, S. Mishima, H. Ishikawa, *J. Chem. Software* **1997**, 4, 89.
- [65] H. Adkins, W.A. Lazier, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 1671.
- [66] M. Kraus, Z. Žitný, P. Mihajlova, A. Andreev, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, 9, 251.
- [67] L. Nondek, J. Sedláček, *J. Catal.* **1975**, 40, 34.
- [68] L. Nondek, L. Kraus, *J. Catal.* **1975**, 40, 40.
- [69] V. Srinivasan, N. Nagaraju, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1995**, 107, 87.
- [70] E. Akiba, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1980**, 119, 103.
- [71] J. Sedláček, *J. Catal.* **1976**, 44, 318.
- [72] J. Schmidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedmeier, R. Sieber, R. Huttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.
- [73] H. Hock, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, B77, 257.
- [74] a) K. Weissermehl, H.J.Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Auflage, 300 ff;
b) *ibid.*, **1994**, 4. Auflage, 274.
- [75] Überblick:
Römpf Chemielexikon, Thieme, Stuttgart, **1995**, 9. Aufl., Band 1, 375.
G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn*, Springer, Berlin, New York, **1990**.
Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, Chapman & Hall, London, **1991**, 9th Ed., Vol. 1, 31 ff.
- [76] H. Auterhoff, J. Knabe, H.D. Hölthe, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*, Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1983**, 11. Aufl., 308.
- [77] Nippon Kayaku Co., JP-Kokai 7589337, **1973**, (T. Ishikura)
- [78] Diamond Shamrock Corp., US 3499934, **1967**, (W.J. Pyne).
- [79] Bayer, DE-OS 2752612, **1977**, (F. Brüche, K.A. Lipper).
- [80] Bayer, EP-A 41672, **1980**, (H.U. Blank, E. Wolters).
- [81] Albright & Wildon, DE-OS 2261616, **1971**, (H. Coates, W. E. Billingham).

- [82] W.H. Shearon, H.E. Hall, J.E. Stevens, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 1812.
- [83] EKA AB, EP 64486, **1981**, (R.K. Rantala, G.L.F. Hag).
- [84] B. Ya. Lipman, *Zh. Prikl. Khim* **1966**, *39*, 1669.; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 18518.
- [85] Tenneco Chem. Inc., US 3524885, **1967**, (A.J. Deinet).
- [86] Instytut Przemysłu Organicznego, PL 93511, **1975**, (D. Nerkiewicz, J. Legocki); *Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 87043w.
- [87] Hodogaya Chem. Co., JP 7107927, **1967**, (Y. Murakami, T. Koizumi);
- [88] Argus Chem. Corp., US 3087967, **1960**, (D.E. Graham, W.C. Craig).
- [89] Ciba-Gaigy, DE-AS 2044832, **1969**, (P. Liechti, F. Blattner).
- [90] Cantral Glass & Co., DE 3226490, **1981**, (T. Kondow, K. Okazaki, Y. Katsuhara, K. Matsuaka).
- [91] Ihara Chem. Ind. Co., JP 8202699, **1971**; *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 5980g.
- [92] BASF, DE-OS 2730761, **1971**, (R. Krabetz, C. Dudeck, W. Fuchs).
- [93] National Distillers & Chem. Corp., US 3946067, **1972**, (J. Kwiatek, J.H. Murib, C.K. Brush).
- [94] Standard Oil & Co., US 4005049, **1975**, (E.K. Fields).
- [95] Stamicarbon B.V., DE-OS2730761, **1976**, (P.C. van Geem, A.J. Teunissen).
- [96] Mitsubishi Gas Chem. Co., Inc., JP –Kokai 8062029, **1978**.
- [97] Union Carbide Corp., US 3931330, **1972**, (N.S. Aprahamian).
- [98] Mitsubishi Gas Chem. Co., Inc., JP –Kokai 7805132, **1976** (Y. Muroa, T. Nakanome, T. Yamaura).
- [99] Hoechst, EP-A 71166, **1981**, (H. Kukertz, G. Schaeffer).
- [100] Stamicarbon B.V., EP-A 15616, **1979**, (C. Jongsma).
- [101] Stamicarbon B.V., EP-A 1660, **1977**, (J. Elmendorp).
- [102] S. Cannizzario, *Justus Liebigs ann. Chem*, **1853**, *88*,129.
T.A. Geissman, *Org. React.* **1944**, *2*, 94.
- [103] H. Stetter, R.Y. Rämisch, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1967**, 733.
- [104] H. Stetter, H. Kuhlmann, *Org. Synth*, **1984**, *62*, 170.
- [105] *Organikum*, Barth Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1993**, 19. Aufl., 349.
- [106] M. Hayashi, T. Matsuda, N. Oguni, *Chem. Commun.* **1990**, *19*, 1364.
- [107] M.L. Gitter, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **1999**.
- [108] A. Haq, Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **1983**, *50*, 123.

- [109] M. Zdrážil, *Catal. Lett.* **1994**, 27, 337.
- [110] J. Slocynski, W. Bobinski, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 420.
- [111] J. Slocynski, W. Bobinski *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 436.
- [112] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processis*, McGraw-Hill, New York, **1979**.
- [113] L.R. Pizzo, C.V. Caceres, M.N. Blanco, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 175.
- [114] D.S Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, S.D. Kohler, J. G. Ekerdt, *Catal. Lett.* **1995**, 34, 209.
- [115] S.H. Elder, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, J.A. Hriljac, J. W. Richardson Jr., *J. Solid State. Chem.* **1994**, 108, 73.
- [116] E.J. Nowak R.M. Koros, *J. Catal.* **1967**, 7, 50.
- [117] G.E. Batley, A. Ekstrom, D.A. Johnson, *J. Catal.* **1974**, 34, 368.
- [118] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties*, Kodansha Ltd., Tokyo, **1989**, 317.
- [119] P. Sabatier, A. Mailhe, *Ann. de Chem. et de Phys.* **1910**, 20, 289.
- [120] H. Vinek, J. Lercher, H. Noller, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, 15, 21.
- [121] H. Bremer, R. Schoedel, F. Fogt, K.P. Wendlandt, *Z. Anorg, Allg. Chem.* **1974**, 405, 33.
- [122] Wacker Chemie GmbH, DE 2358254, **1975**, (O. Sommer, F. Knoerr).
- [123] Standard Oil Development Co., US 2436733, **1948**, (G.H. Schneider, F.V. Mistretta).
- [124] Bayer AG, DE 19933079, **1999**, (H.P. Meier, B. Pennemann, A. Schulz-Tilling, J.D. Jentsch).
Bayer AG, DE 2123180, **1972**, (J. van Esbroeck)
- [125] D.F. Shriver, D.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1994**, 2nd Ed., 380.
- [126] D.F. Shriver, D.W. Atkins, C.H. Langford, *ibid.*, **1994**, 2nd Ed., 99.
- [127] M. Jayamani, C.M. Pillai, *J. Catal.* **1983**, 82, 485.
- [128] G.W. Haddix, J.A. Reimer, A.T. Bell, *J. Catal.* **1987**, 106, 111.
G.W. Haddix, J.A. Reimer, A.T. Bell, *J. Catal.* **1987**, 106, 50.
G.W. Haddix, D.H.Jones, J.A. Reimer, A.T. Bell, *J. Catal.* **1988**, 112, 556.
- [129] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.

- [130] J. S. Beck, J. C. Vartul, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [131] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3126.
- [132] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874.
- [133] M. S. Wong,; D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostruc. Mater.* **1997**, *9*, 165.
- [134] P. Liu, J. Liu, A. J. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577.
- [135] Z. R. Tian, J. Y. Wang, N. G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926.
- [136] A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840.
- [137] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
- [138] U. Ciesla, F. Schüth, *Micro. Meso. Mater.* **1999**, *27*, 131.
- [139] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
- [140] F. Schüth, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1306.
- [141] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *267*, 865.
S. A. Bagshow, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, *269*, 1242. F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1451. S. Cabrera, J. El Haskouri, J. Alamo, A. Beltrán, D. Beltrán, S. Mendioroz, M. Dolores Marcos, P. Amorós, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 379. S. A. Bagshow, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1102.
- [142] Q. Li, *Dissertation*, Technische Universität München, **2001**.
- [143] M. Hartmann, C. Bischof, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 6230.
- [144] M.S. Spencer in *Catalyst Handbook*, (Ed. M.V. Twigg), Wolfe Publishing Ltd., London, **1989**, 17ff.
- [145] S.P.S. Andrew, *The Black Art of Designing and Making Catalysts*, Chemtech **1979**, 180.
- [146] F. Schüth, K. Unger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds. G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 1, 72 ff.
- [147] R.J. Wijngaarden, A. Kronberg, K.R. Westerterp, *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [148] O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation*, Butterworth Heinemann Ltd., Oxford, **1992**.
- [149] J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Y. Jacquin,

- B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. van Landeghem, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Éditions Technip, Paris, **1987**.
- [150] S.P.S. Andrew, *Chem. Engl. Sci.* **1981**, *36*, 1431.
- [151] M. Nagai, N. Hirano, S. Omi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 4558.
- [152] P.T. Dawson, R.S. Hansen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 623.
- [153] K.H. Büchel, H.H. Moretto, P. Woditsch, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 3. Aufl.
- [154] R. Sumathi, K. Johnson, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A: General* **1998**, *172*, 15.
- [155] D. Dissanayake, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* **1993**, *129*, 652.
- [156] I. Halasz, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1990**, *41*, 115.
- [157] K. Weissermehl, H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Auflage, 381.
- [158] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**, 5th Ed., Vol. A5, 320.
- [159] A. Muller, V. Keller, G. Maire, *Catal. Lett.* **1995**, *35*, 65.
- [160] Z.X. Cheng, V. Ponec, *Catal Lett.* **1994**, *25*, 337.
- [161] a) F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla-Batta, E. Iglesia, *J. Catal.* **1991**, *130*, 498. b) E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* **1992**, *15*, 307. c) V.Keller, M. Cheval, M. Vayer, R. Ducros, G. Maire, *Catal. Lett.* **1991**, *10*, 137. d) V.Keller, M. Cheval, F. Maire, R. Ducros, G. Maire, *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 493.
- [162] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**.
- [163] K.J. Leary, J.N. Michaels, A.M. Stacy, *J. Catal.* **1986**, *101*, 301. K.J. Leary, J.N. Michaels, A.M. Stacy, *J. Catal.* **1987**, *107*, 393.
- [164] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla-Batta, G.J. Guskey, M. Boudart, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 805.
- [165] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* **1991**, *131*, 523.
- [166] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1985**, 5th Ed., Vol. A18, 310.

- [167] K. Weissermehl, H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Auflage, 311 ff.
- [168] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Introduction of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, **1967**.
- [169] C.H. Bortholomew, *Chem. Eng.* **1984**, Nov. 12, 96.
- [170] J.R. Rostrup-Nielsen in *Catalysts Deactivation* (Eds. C.H. Bortholomew, J.B. Butt), Elsevier Science, Amsterdam, **1991**, 85.
- [171] C.H. Bortholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.* **1982**, 31, 135.
- [172] B.J. Cooper, D.L. Trimm, *J. Catal.* **1980**, 62, 35.
- [173] C.H. Bortholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, 24, 67.
- [174] J.R. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm, *J. Catal.* **1977**, 48, 155.
- [175] J. Corella, J. Adanez, A. Menzon, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 375.
- [176] Y. Murakami, T. Kobayashi, T. Hattori, M. Masuda, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1968**, 7, 549.
- [177] D.L. Timm, *Chem. Eng. Process* **1984**, 18, 137.
- [178] C.A. Bernado, D.L. Timm, *Carbon* **1977**, 17, 115.
- [179] D.L. Timm in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 2, 1267.
- [180] D.L. Timm, *ibid.*, **1997**, Vol. 2, 1275.
- [181] E.M. Gaigneaux, P. Riuz, E.E. Wolf, B. Delmon, *J. Catal.* **1997**, 172, 247.
- [182] B.J. McIntyre, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *J. Catal.* **1996**, 164, 184.
- [183] A. Guerro-Ruiz, Y. Zhang, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 165.
- [184] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 101. Auflage, 1365 ff.
- [185] P.S. Weiss, M.M. Kamna, T.M. Graham, S.J. Stranick, *Langmuir* **1998**, 14, 1284.
- [186] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* **1992**, 138, 413.
- [187] J. Lunin, L. Holmlid, P.G. Menon, L. Nyborg, *Ind. Eng. Chem* **1993**, 32, 2500.
- [188] T. Hirano, *Appl. Cat.* **1986**, 28, 119.
- [189] *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 5th Ed., Vol. A8, 217 ff.

- [190] K. Weissermehl, H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Aufl., 274 ff.
- [191] BASF, US 3149166, **1964**, (G. Poehler, A. Wegerich, H. Giehne, O. Goerhre).
- [192] J.W. Bruce, *Ind. Chem.* **1963**, 3, 121.
Monsanto, US 2970172, **1959**, (D.R. Cova).
- [193] L.G. Donaruma, W.Z. Heldt, *Org. React.* **1960**, 11, 1.
- [194] K. Weissermehl, H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**, 4. Aufl., 223 ff.
- [195] Shell Int. Res., GB 2068377, **1980**, (P. Wilhelmus, N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek).
- [196] Continental Oil, US 4097535, **1977**, (K. Young, K.L. Motz, J.D. Reedy).
- [197] B. Cornils, R. Payer, *Chem. Ztg.* **1974**, 98, 596.
- [198] Ruhrchemie, De 2459152, **1974**, (L. Bexten, N. Noeske, H. Tummes, B. Cornils).
- [199] Heraeus, DE-OS 2613645, **1976**, (R. Siepmann, E. Hopf).
- [200] *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 5th Ed., Vol. A12, 122 ff.
- [201] A.B. Pangborn, M.A. Giardello, R.H. Grubbs, R.K. Rosen, F.J. Timmers, *Organometallics* **1996**, 15, 1518.
- [202] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [203] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley-VCH, Weinheim, **1962**, Kapitel 9.
- [204] W. Gottwald in *GC für Anwender* (Hrsg. U. Gruber, W. Klein), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**, 261 ff.
- [205] G. Schomburg, *Gaschromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1982**, 2. Aufl.
- [206] M. Nagai, S. Omi, *Sekiyu Gakkaishi* **1995**, 38, 363. H.J. Lee, J.G. Choi, C.W. Colling, M.S. Mudholkar, L.T. Thoms, *Appl. Surf. Sci.* **1995**, 89, 121.
- [207] K. Sukata, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4867.
- [208] M.R. Close, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4198.

13 Anhang

13.1 HP6890 GC Methode (quantitativ)

OVEN:

Initial temp: 70 °C (On) Maximum temp: 320 °C
 Initial time: 2.00 min Equilibration time: 3.00 min

Ramps:

#	Rate (°C/min)	Final temp (°C)	Final time (min)
1	35.00	140	4.00
2	30.00	120	6.00
3	35.00	160	4.19
4	35.00	240	2.17
5	0.0 (Off)		

Post temp: 70 °C Post time: 0.00 min Run time: 25.00 min

FRONT INLET:

(SPLIT/SPLITLESS) Mode: Split

Initial temp: 260 °C (On) Pressure: 0.66 bar (On) Split ratio: 50:1
 Split flow: 90.7 mL/min Total flow: 95.3 mL/min Gas saver: On
 Saver flow: 20.0 mL/min Saver time: 2.00 min Gas type: Helium

COLUMN: Capillary Column

Model Number: HP 19091J-413 HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane

Max temperature: 325 °C Nominal length: 30.0 m Nominal diameter: 320.00 Nominal film thickness: 0.25 um Mode: constant flow

Initial flow: 1.8 mL/min Nominal init pressure: 0.66 b Average velocity: 32 cm/sec

Inlet: Front Inlet

Outlet: Front Detector Outlet pressure: ambient

Front Detector (FID):

Temperature: 285 °C (On) Hydrogen flow: 40.0 mL/min (On)
 Air flow: 450.0 mL/min (On) Mode: Constant make up flow
 Gas type: Helium Flame : On
 Electrometer: On Lit offset: 2.0

13.2 GC-Normierung

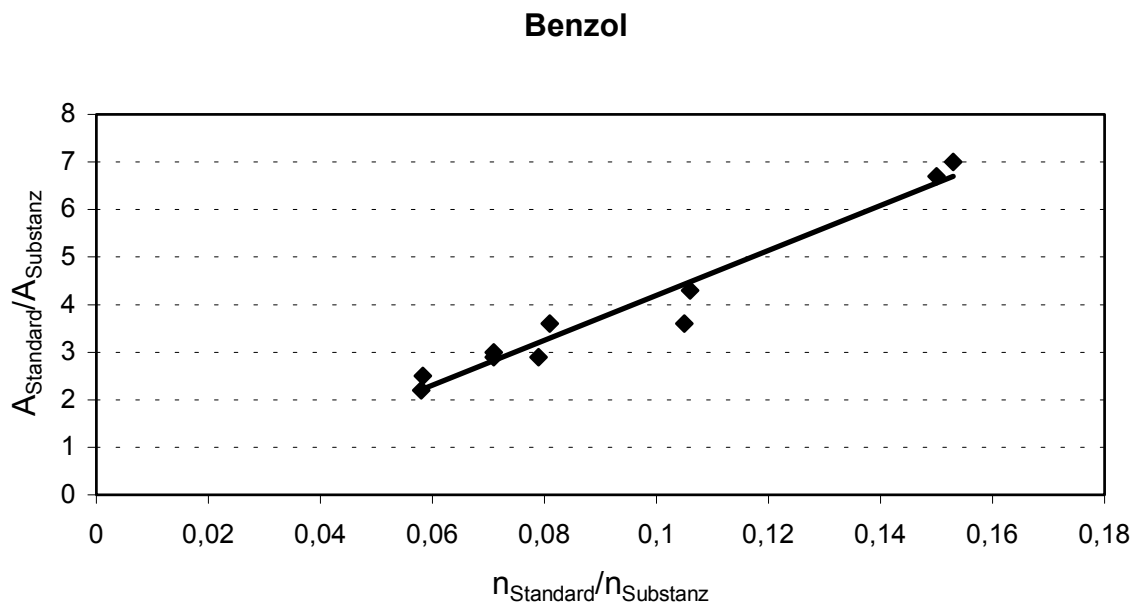


Abbildung 83. Normierungsdiagramm Benzol; Responsefaktor: 14,1012;

Regressionsgerade: $y = 47,231x - 0,5333$;

Korrelationskoeffizient: 0,9556.

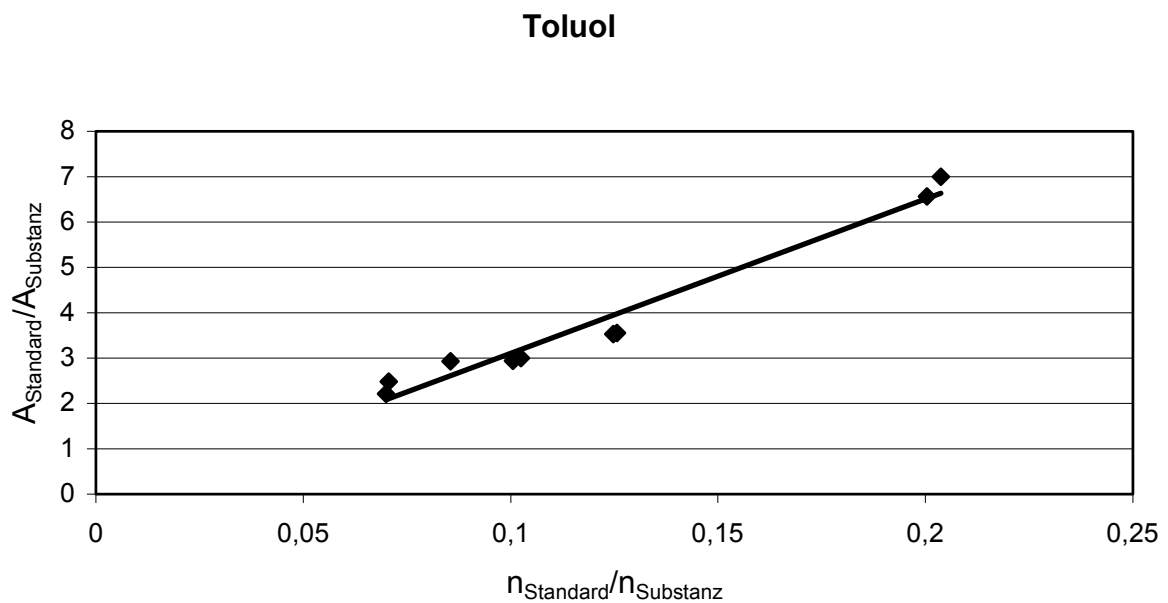


Abbildung 84. Normierungsdiagramm Toluol; Responsefaktor: 13,9032;

Regressionsgerade: $y = 34,039x - 0,2959$;

Korrelationskoeffizient: 0,0,9661.

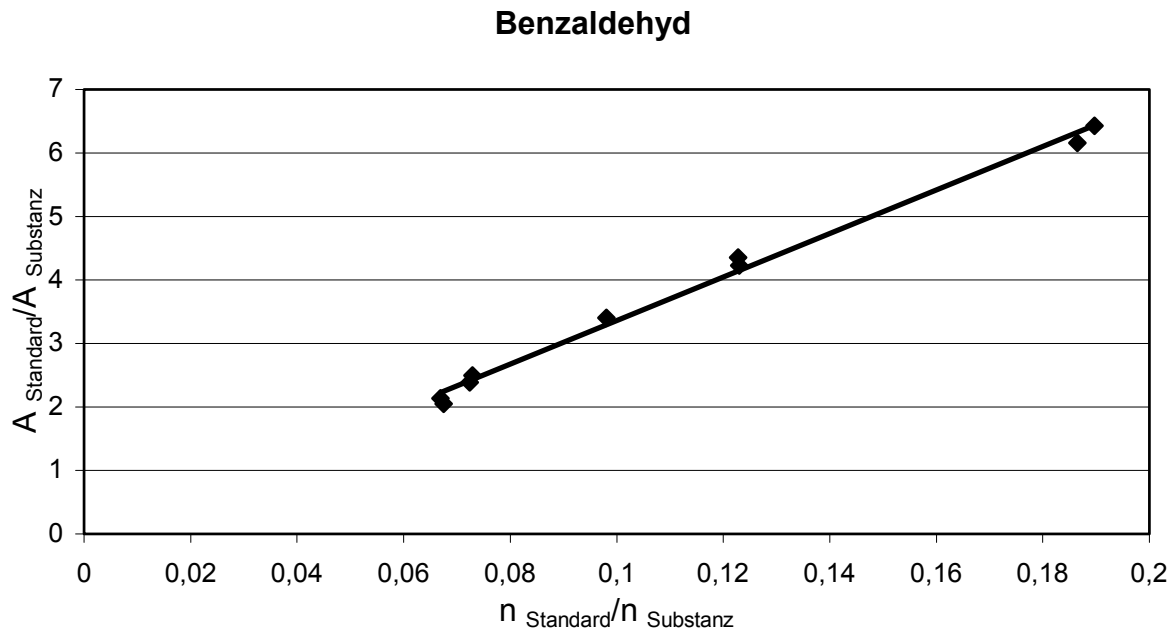


Abbildung 85. Normierungsdiagramm Benzaldehyd; Responsefaktor: 16,0784;
Regressionsgerade: $y = 34,285x - 0,0696$;
Korrelationskoeffizient: 0,9938.

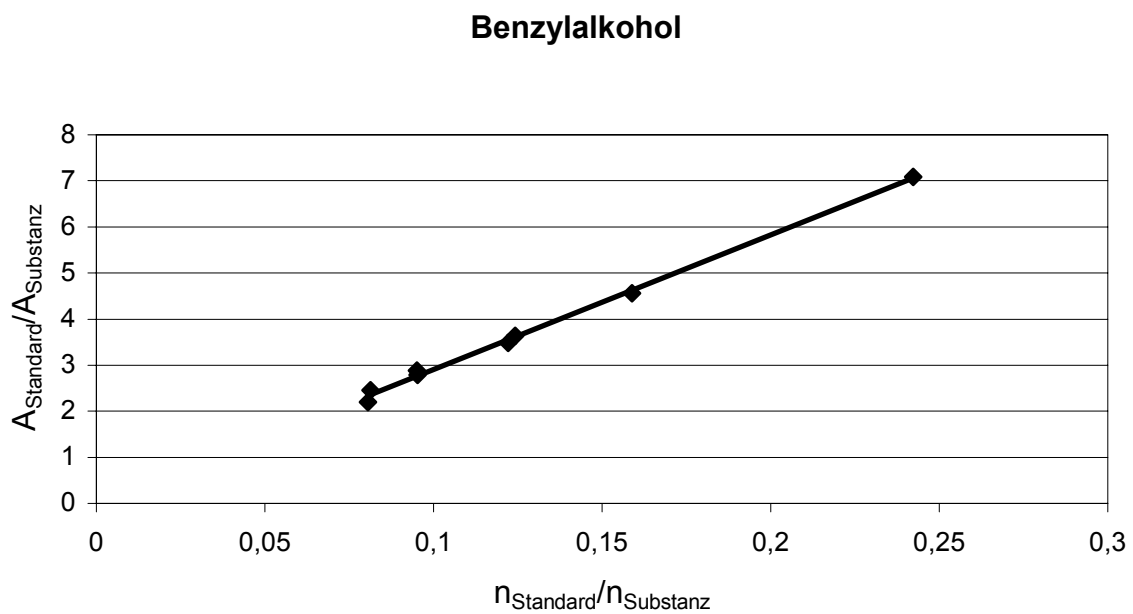


Abbildung 86. Normierungsdiagramm Benzylalkohol; Responsefaktor: 13,0784;
Regressionsgerade: $y = 29,142x - 0,003$;
Korrelationskoeffizient: 0,9969.

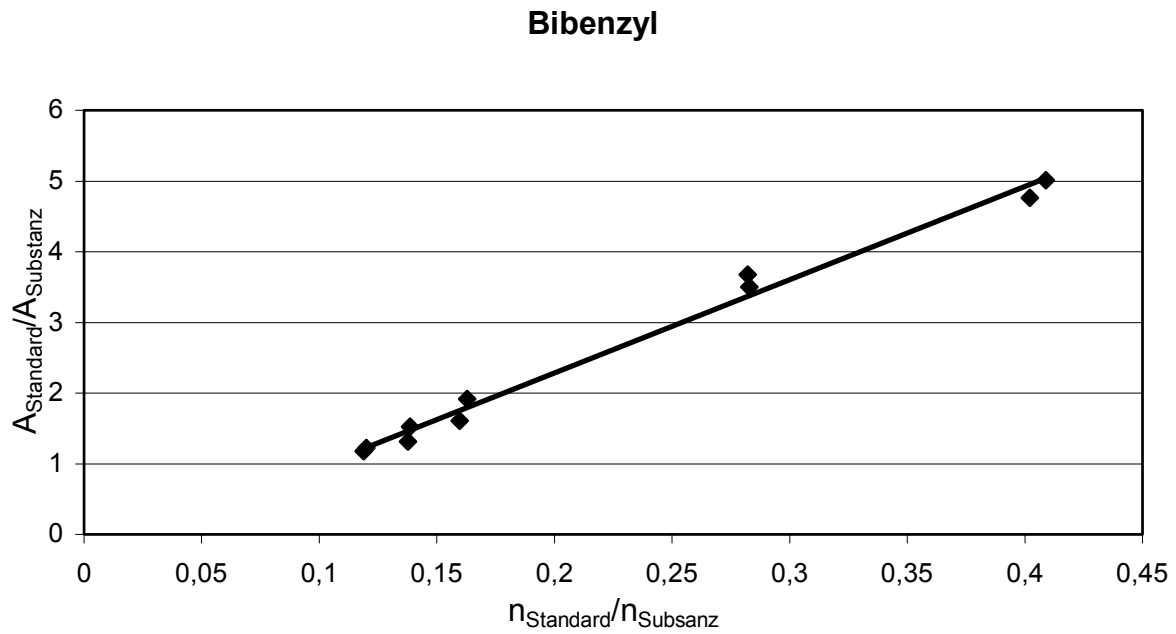


Abbildung 87. Normierungsdiagramm Bibenzyl; Responsefaktor: 9,3512;

Regressionsgerade: $y = 13,193 - 0,3507x$;

Korrelationskoeffizient: 0,99.

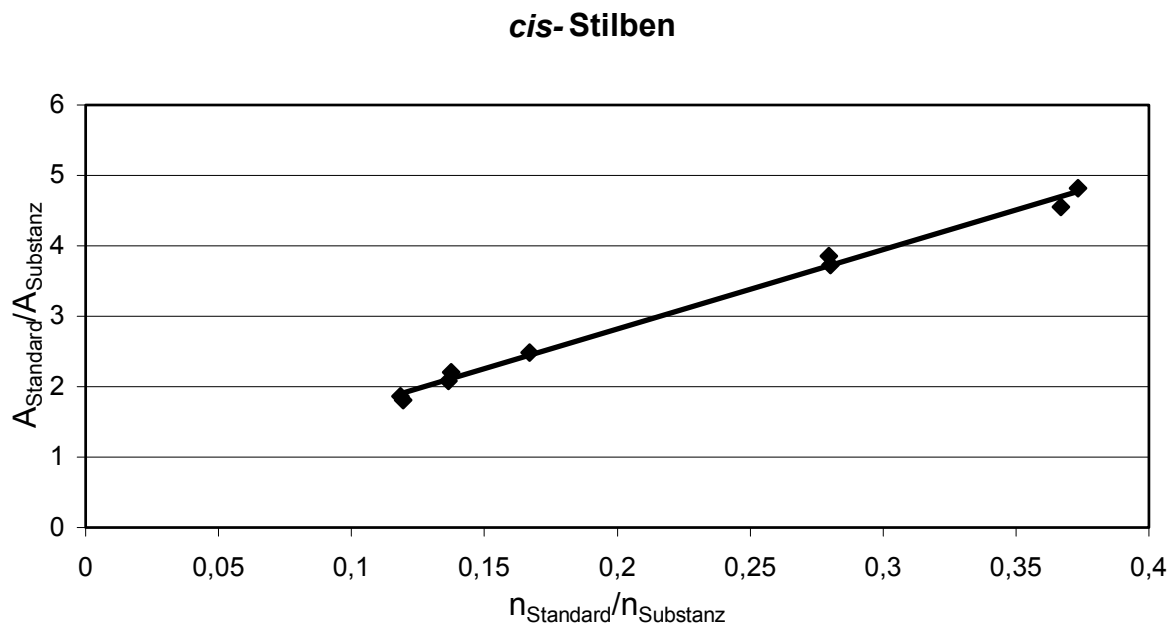


Abbildung 88. Normierungsdiagramm *cis*-Stilben; Responsefaktor: 11,7706;

Regressionsgerade: $y = 11,265x - 0,5679$;

Korrelationskoeffizient: 0,9943.

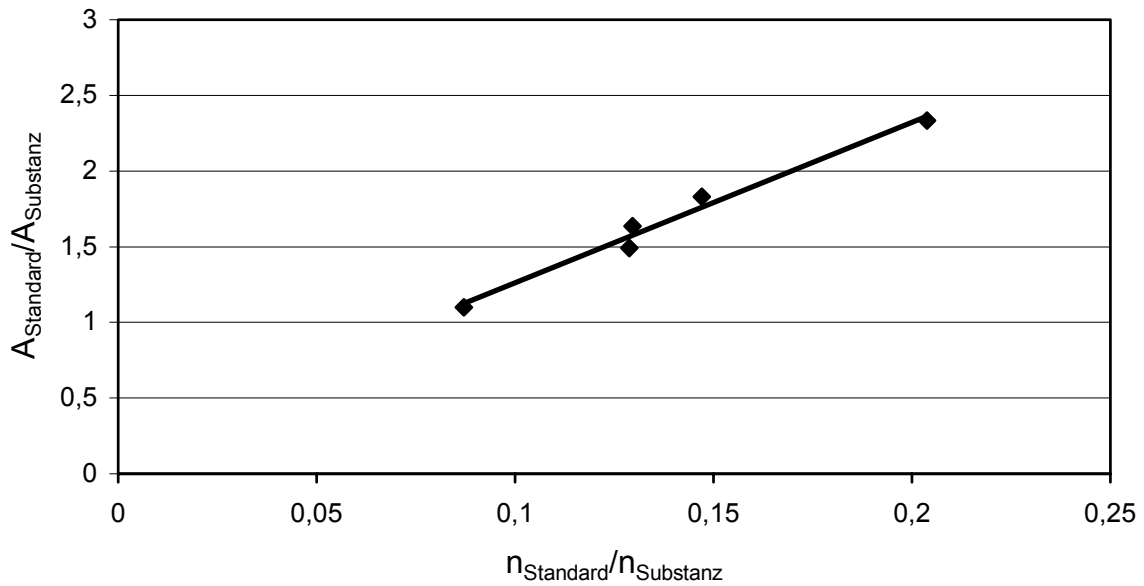
Dibenzylether

Abbildung 89. Normierungsdiagramm Dibenzylether; Responsefaktor: 11,0327;
Regressionsgerade: $y = 10,612x + 0,2006$;
Korrelationskoeffizient: 0,9803.

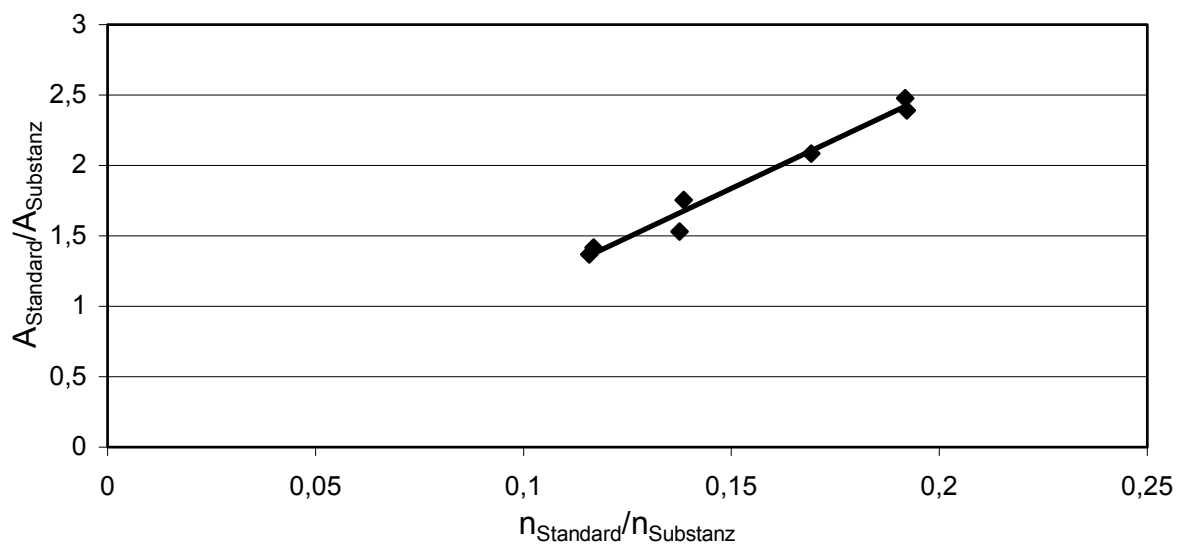
***trans*-Stilben**

Abbildung 90. Normierungsdiagramm *trans*-Stilben; Responsefaktor: 9,9664;
Regressionsgerade: $y = 13,898x - 0,2483$;
Korrelationskoeffizient: 0,9764.

13.3 Datenblatt Benzylalkohol

Nomenklatur

engl.: benzyl alcohol, benzenemethanol, phenylmethanol, phenylcarbinol,
 α -hydroxy-toluene

lat.: Alcohol benzylicus;

BRN:	56815
CAS-Nr.:	[100-51-6]
EG-/EINECS-Nr.:	202-859-9
Arctander:	290
Fenaroli:	45
FEMA-No.:	2137

Molmasse M_r /F.W. = 108,13 g/mol

Summenformel (Linienformel): C_7H_8O / $C_6H_5CH_2OH$

Chemische und physikalische Kenndaten:

Dichte 20 °C	1,0419
Brechungsindex	1,5396
Schmelzpunkt	-15 °C
Siedepunkt	205 °C
Destillationsbereich	202.5 bis 206.5°C
Löslichkeit in Ethanol	1:1,5 Vol. L50%
Löslichkeit in Wasser	1 g in 25 g; 1 ml in 30 ml vollständig und klar
Grenzwert für Aldehyde	0,2 %

Vorschriften

Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF): A III / Flammpunkt: 96 °C

Wassergefährdungsklasse (D): WGK 1

Schweizer Giftklasse (CH): 4

R: 20/22 S:26 F: 8-10-23-35

13.4 Datenblatt Benzaldehyd

Nomenklatur

Bittermandelöl künstlich;

engl. benzaldehyde, benzoic aldehyde, artificial bitter almond oil

lat. Benzaldehydum, Oleum Amygdalarum aethereum artificiale;

BRN:	471223
CAS-Nr.:	[100-52-7]
EG-/EINECS-Nr.:	202-860-4
Arctander:	268
Fenaroli:	51
FEMA-No.:	2127

Molmasse M_r /F.W. = 106,5 g/mol

Summenformel (Linienformel): C_7H_6O / C_6H_5CHO

Chemische und physikalische Kenndaten:

Dichte 20 °C	1,043 g/mL
Brechungsindex	1,5448
Schmelzpunkt	-56 °C
Siedepunkt	179 °C
Destillationsbereich	178,1 bis 180,0°C
Löslichkeit in Ethanol	löslich
Löslichkeit in Wasser	1 g in 1000 g;
Grenzwert für Benzoesäure	≤ 1%

Vorschriften

Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF): A III / Flammpunkt: 64 °C

Wassergefährdungsklasse (D): WGK 2

Schweizer Giftklasse (CH): 4

R: 22 S:24 F: 8

Veröffentlichungen aus der vorliegenden Dissertation:

Patentanmeldung

M. Gitter, P. Härter, W.A. Herrmann, B. Hammer, G. Weber, K. Einmayr,
DE 10130896.5 (Degussa AG), **2001**.

Publikation

Q. Li, M. Gitter, P. Härter, W.M. Xue, W.A. Herrmann, *Appl. Catal.*
angenommen Dez. 2001.

W.A. Herrmann, B. Hammer, *Bayerischer Forschungsverbund Katalyse*,
1. Statusbericht, München, **1999**, 9.

W.A. Herrmann, B. Hammer, *Bayerischer Forschungsverbund Katalyse*,
2. Statusbericht, München, **2000**, 17.

W.A. Herrmann, B. Hammer, *Bayerischer Forschungsverbund Katalyse*,
Abschlussbericht, München, **2001**, 19.

Vorträge

P. Härter, M. Gitter, B. Hammer, W.A. Herrmann, 25.06.1999, 1. Statusseminar des
Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse.

M. Gitter, P. Härter, B. Hammer, W.A. Herrmann, 29.06.2000, 2. Statusseminar des
Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse.

M. Gitter, P. Härter, B. Hammer, W.A. Herrmann, 28.06.2001, 3. Statusseminar des
Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse.

Posterpräsentation

M. Gitter, B. Hammer, W.A. Herrmann, 28.06.2001, 3. Statusseminar des
Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse

Darüber hinaus erfolgten Teilveröffentlichungen in Projektbesprechungen,
Forschungspräsentationen und Seminarvorträgen.

Lebenslauf

Markus Ludwig Gitter

Persönliche Angaben

geboren am 24. Mai 1974
in Freising / Oberbayern
Familienstand ledig

Schulbildung

09.80 – 07.84 Grundschule Rain / Niederbayern
09.84 – 07.89 Ludwigsgymnasium Straubing
09.89 – 07.93 Dominikus – Zimmermann Gymnasium Landsberg am Lech
Leistungskurse: Wirtschaft/Recht; Chemie
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07.93 – 07.94 Grundausbildung / Fachausbildung Flugbetriebsspezialist
in Goslar / Niedersachsen
Tätig als Flugbetriebsspezialist im Rahmen der
Search and Rescue (SAR) Kommandos der Bundesluftwaffe

Studium

10.94 – 11.99 Studium der Chemie
an der Technischen Universität München
10.97 – 07.98 Vertiefungsfach Katalyse und Reaktionstechnik
05.99 – 11.99 Diplomarbeit im Arbeitskreis
Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A Herrmann
Thema: Versuche zur katalytischen Dehydrierung von
Alkoholen an interstitiellen Übergangsmetallnitriden.
Abschluß: Diplom Chemiker Univ.

Promotion

12.99 – 02.02 Dissertationsarbeit im Arbeitskreis
Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A Herrmann
Projektkooperation mit der Degussa AG im Rahmen des
Bayerischen Forschungsverbunds Katalyse
Thema: Hochselektive Katalysatoren zur
Gasphasendehydrierung von Alkoholen

Industriepraktikum

04.98 Wacker-Chemie GmbH in Burghausen
Tätigkeitsbereich: Qualitätskontrolle von Siliconen mittels
chemischer und physikalischer Analyseverfahren;
Chemometrische Kalibrierung eines FT-NIR Spektrometers

Tätigkeiten

12.99 – 02.02 Vorlesungsassistent von
Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W.A Herrmann
Ausbildungsbeauftragter am Instituts für Anorganische
Chemie im Rahmen der Chemielaborantenausbildung
Beschaffung / Verwaltung der Glas- und
Verbrauchsmaterialien des Lehrstuhls