

Molekulare Katalysatoren für die Ammondehydrierung

(Projekt A 3)

2. Statusbericht

Projektleitung: Dr. J. Graefe

SKW Trostberg AG, Dr.-A.-Frank-Str. 32, D-83308 Trostberg

1. Ziele und Arbeitsprogramm

Im großtechnischen Maßstab werden Nitrile u. a. durch Ammonoxidation hergestellt. Die Ammonoxidation ist ein heterogen-katalytischer Prozeß, bei dem methylysubstituierte Alkene, Arene und Hetarene durch Umsetzung mit Ammoniak und Sauerstoff in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren gemäß der Bruttogleichung



in Nitrile umgewandelt werden.

Nach Hinweisen aus der Literatur [1] über die Aktivität von Dimolybdännitrid bei der katalytischen Dehydrierung von Butylimin zu n-Butyronitril, konnten J. Graefe, K. Wernthaler und H.-G. Erben im Jahr 1995 zeigen, daß aus ggf. substituierten ein- und mehrkernigen aromatischen Mono- und Dialdehyden durch Umsetzung mit Ammoniak in Gegenwart von Molybdännitrid-Katalysatoren oder Molybdännitrid-Trägerkatalysatoren entsprechende aromatische Mono- bzw. Dinitrile in einfacher Weise zugänglich sind [2]:



Formal handelt es sich bei dieser komplexen Reaktion um eine Ammonoxidation, wengleich sie besser als **Ammondehydrierung** (**Ammonolyse** + **Dehydrierung**) zu bezeichnen ist.

Die Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden ist ein neues katalytisches Verfahren zur Herstellung von aromatischen Nitrilen, dessen technische Anwendung

sich z.B. dann anbietet, wenn entsprechende aromatische Nitrile nicht durch Ammonoxidation erhältlich sind oder die zur Ammonoxidation benötigten Edukte nicht im technischen Maßstab bzw. zu akzeptablen Preisen zur Verfügung stehen.

Das FORKAT-Projekt A 3, das gemeinsam von dem Arbeitskreis Prof. W. A. Herrmann (Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München) und der SKW Trostberg AG bearbeitet wird, beinhaltet Teilaspekte der bei der SKW Trostberg AG entdeckten [2] und intensiv bearbeiteten katalytischen Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden zu aromatischen Nitrilen.

Ausgangspunkt dieser Kooperation waren Untersuchungen von S. Bogdanovic [3] zum thermischen Verhalten von Tris(neopentyl)nitridomolybdän(VI) (1). Dieser kinetisch stabilisierte Komplex spaltet bei höheren Temperaturen explosionsartig Kohlenwasserstoffe ab und geht dabei in ein nicht näher charakterisiertes Molybdänoxycarbonitrid über. Damit ist ein möglicher Weg zur Synthese von Molybdän- und anderen Übergangsmetallnitriden aus definierten molekularen Precursoren aufgezeigt worden, der alternativ zu konventionellen festkörperchemischen Methoden zur Herstellung von Katalysatoren für die Ammondehydrierung genutzt werden könnte. Insbesondere ist zu erwarten, daß auf diese Weise durch rationelles Design von metallorganischen Precursoren neue, kinetisch stabilisierte Materialien und thermodynamisch labile Phasen synthetisiert werden können. Zudem sollten sich bei Nutzung eines solchen Reaktionsprinzips auch neue Möglichkeiten zur Herstellung von trägerfixierten Molybdän- und anderen Übergangsmetallnitriden ergeben, die insbesondere bei im technischen Maßstab praktizierten Prozessen verwendet werden könnten.

Das Arbeitsprogramm des FORKAT-Projektes A 3 beinhaltet die folgenden Schwerpunkte:

1. Synthese molekularer Übergangsmetallnitrid-Precursoren
2. Herstellung, Trägerfixierung und Charakterisierung von Übergangsmetallnitriden aus molekularen Precursoren
3. Untersuchung der Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden unter Verwendung von ggf. trägerfixierten Übergangsmetallnitrid-Katalysatoren

4. Ausweitung des Anwendungspotentials von ggf. trägerfixierten Übergangsmetallnitrid-Katalysatoren

2. Herstellung und Charakterisierung von Übergangsmetallnitrid-Katalysatoren

2.1. Herstellung von Molybdännitriden aus Tris(neopentyl)nitridomolybdän(VI) und (μ -Oxo)bis(imido)hexakis(neopentyl)dimolybdän

Von N. Hansen konnte gezeigt werden [4], daß durch temperaturprogrammierte Thermolyse (TPT) von Tris(neopentyl)nitridomolybdän(VI) (**1**) in Gegenwart von Ammoniak bei Temperaturen von 25 bis 700 °C selektiv δ -Molybdännitrid (δ -MoN) erhalten wird:

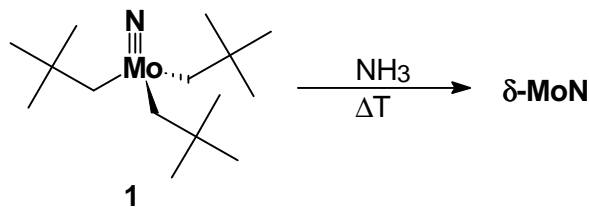


Abb. 1: Thermolyse von Tris(neopentyl)nitridomolybdän(VI)

Die Anwesenheit von Ammoniak bei der Thermolyse unterdrückt dabei den Einbau von Kohlenstoff in das Metallnitrid-Gitter [5]. Durch Optimierung der Reaktionsparameter ist es zwischenzeitlich gelungen, den Kohlenstoff-Gehalt des so hergestellten δ -MoN auf < 0,1% zu senken und die Phasenreinheit auf > 99,8% zu steigern.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (vgl. Abb.2) eines so erhaltenen Molybdännitrids zeigt die typischen Reflexe für die Struktur des hexagonalen δ -MoN (berechnete Partikelgröße $d_{\langle hkl \rangle} > 25$ nm, spezifische Oberfläche nach BET $11,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

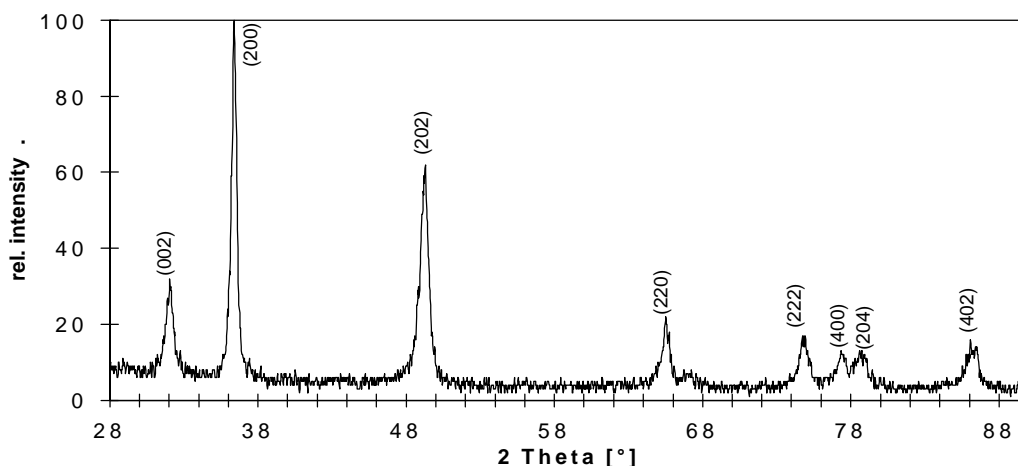


Abb. 2: Röntgenpulverdiffraktogramm von δ -Molybdänitrid

Bei der TPT von **1** in Gegenwart von Ammoniak ist bei kleinen Temperaturgradienten ($< 0,5 \text{ K min}^{-1}$) keine explosive Zersetzung zu beobachten, was als Indiz dafür gewertet werden kann, daß die Reaktion nicht nach einem radikalischen Mechanismus abläuft.

Nach dieser neuen Synthesemethode ist δ -MoN im Vergleich zu herkömmlichen Herstellungsverfahren bei deutlich niedrigeren Temperaturen ($700 \text{ }^\circ\text{C}$ anstelle von 800 bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) und in höherer Reinheit zugänglich.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß in analoger Weise aus dem durch Umsetzung von **1** mit Wasser zugänglichem (μ -Oxo)bis(imido)hexakis(neopentyl)dimolybdän (**2**) durch TPT im Ammoniak-Strom selektiv δ -MoN hoher Phasenreinheit gebildet wird:

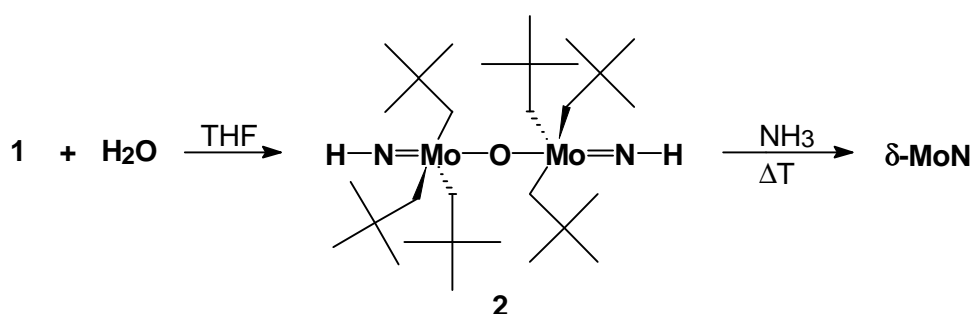


Abb. 3: δ -MoN aus (μ -Oxo)bis(imido)hexakis(neopentyl)dimolybdän (**2**)

Unter veränderten Bedingungen kann aus **1** und **2** auch γ -Dimolybdänitrid (γ -Mo₂N) hergestellt werden. Dazu werden diese Übergangsmetall-Verbindungen in Gegenwart von Ammoniak einer TPT von 25 bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ unterworfen und die

erhaltenen Zwischenprodukte nachfolgend unter Inertgas-Atmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon) bei Temperaturen bis 700 °C für mehrere Stunden getempert. Die Struktur des so erhaltenen γ -Mo₂N ist u. a. durch das Röntgenpulverdiffraktogramm belegt (vgl. Abb.4).

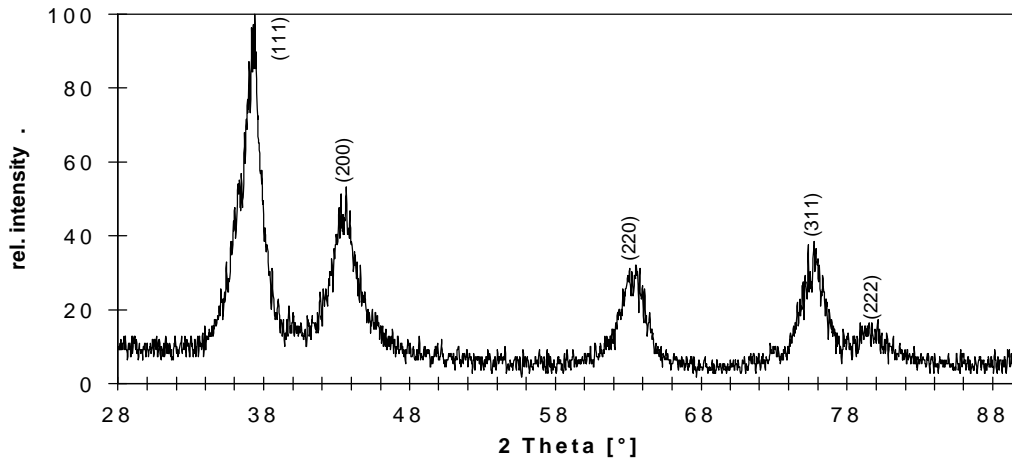


Abb. 4: Röntgenpulverdiffraktogramm von γ -Dimolybdänitrid

Führt man die TPT von **1** nicht in Gegenwart von Ammoniak, sondern in Anwesenheit von Inertgasen (z. B. Stickstoff oder Argon) durch, entstehen **Gemische von Dimolybdäncarbid (α -Mo₂C) und γ -Mo₂N** (Verhältnis ca. 1:2). Die Zusammensetzung dieser Gemische liegt innerhalb des Homogenitäts-Bereichs für kubische Molybdäncarbonitrid-Mischphasen [6], jedoch belegen die Röntgenpulverdiffraktogramme eine Überlagerung der Diffraktionsmuster von orthorhombischem α -Mo₂C und kubisch flächenzentriertem γ -Mo₂N. Die Bildung von Molybdäncarbonitrid-Mischphasen oder sog. fester Lösungen kann somit ausgeschlossen werden.

Da durch den Einbau von C-Atomen in das Gitter eines Molybdänitrids die elektronische Struktur des Festkörpers verändert wird, sollten auch Änderungen seiner adsorptions- und damit der katalytischen Eigenschaften resultieren. Aus diesem Grund werden derzeit intensive Untersuchungen zur thermolytischen Erzeugung von Molybdäncarbonitrid-Mischphasen aus **1** durchgeführt.

2.2. Herstellung von trägerfixiertem δ -Molybdänitrid

Zur Herstellung von trägerfixiertem δ -MoN werden geeignete Trägermaterialien (z.B. Silicagel, Aluminiumoxid, Titan(IV)oxid, Zirkon(IV)oxid etc.) mit **2** imprägniert und

nachfolgend im Ammoniak-Strom einer TPT im Bereich von 25 bis 700 °C unterworfen [7].

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, daß auch unter diesen Bedingungen selektiv δ -MoN gebildet wird. Untersuchungen mit Elektronen-Dispersiver-Röntgen-Fluoreszenz (EDX) und Raster-Elektronen-Mikroskopie zeigen, daß eine homogene Verteilung von δ -MoN auf der Trägeroberfläche vorliegt.

Nach der beschriebenen Verfahrensweise ist es also möglich, in einfacher Weise **trägerfixiertes δ -MoN** darzustellen.

2.3 Herstellung von trägerfixiertem γ -Dimolybdänitrid und teilnitridierten Molybdänoxiden

Nach allgemeinem Kenntnisstand war zu erwarten, daß durch Calcinierung und nachfolgende Nitridierung aus trägerfixierten Ammoniummolybdaten gemäß Abb. 5 trägerfixiertes γ -Mo₂N erhalten wird [8,9]:

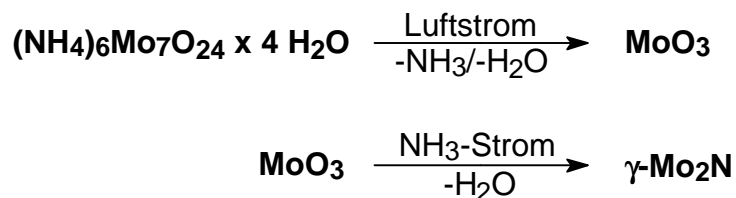


Abb. 5: Synthese von γ -Mo₂N aus Ammoniummolybdaten

Bei der Untersuchung so hergestellter Materialien mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt sich jedoch, daß auf der Oberfläche der Träger **Gemische aus δ -MoN und γ -Mo₂N** vorliegen (vgl. Abb. 6).

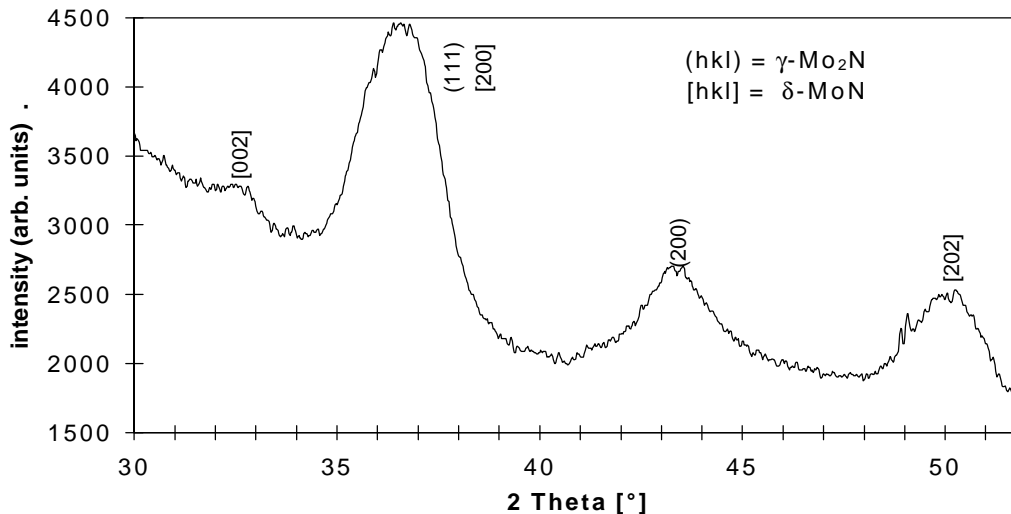


Abb. 5: Röntgenpulverdiffraktogramm von trägerfixierten Molybdännitriden

Dieser Sachverhalt läßt sich dadurch erklären, daß bei der Calcinierung der Ammoniummolybdate nicht ausschließlich Molybdän(VI)oxid (MoO_3) gebildet wird, sondern auch Polymolybdate entstehen. Während bei der nachfolgenden Nitridierung aus MoO_3 selektiv $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ entsteht, werden Polymolybdate in Gemische von $\delta\text{-MoN}$ und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ umgewandelt [9].

Bei Temperaturen unter 500 °C entstehen durch teilweise Nitridierung von reinem ggf. trägerfixiertem MoO_3 - also in Abwesenheit von Polymolybdaten - **Gemische aus ggf. trägerfixiertem Molybdän(IV)oxid** (primäres Reduktionsprodukt), $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ und bislang nicht näher charakterisierten **Molybdänoxynitriden** [10]. Bei den letzteren handelt es sich um thermodynamisch stabilisierte Zwischenstufen variabler Stöchiometrie, die bei der Nitridierung von MoO_3 zu $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ durchlaufen werden [9].

2.4. Herstellung weiterer Übergangsmetallnitride

In Hinblick auf eine Verwendung als Katalysatoren für die Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden zu aromatischen Nitrilen wurden nach literaturbekannten Methoden die zum $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ homologen Nitride Dichromnitrid (Cr_2N) und Diwolframnitrid (W_2N), sowie Vanadiumnitrid (VN) aus den entsprechenden Oxiden durch Umsetzung mit Ammoniak synthetisiert und trägerfixiert.

3. Katalytische Ammondehydrierung von Benzaldehyd zu Benzonitril

In einem umfangreichen Arbeitsprogramm wurde die katalytische Wirksamkeit der ggf. trägerfixierten Molybdännitride und teilnitridierten Molybdänoxide sowie weiterer Übergangsmetallnitride bei der Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden zu aromatischen Nitrilen [2,10] untersucht. Als Modellreaktion wurde dabei die Ammondehydrierung von Benzaldehyd (**3**) zu Benzonitril (**5**) gewählt:

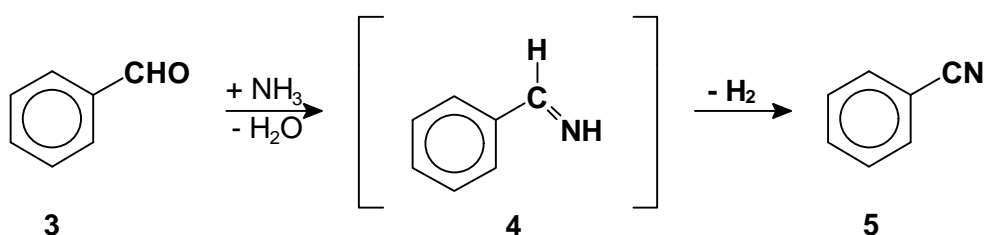


Abb. 6: Ammondehydrierung von Benzaldehyd

Aus **3** und Ammoniak wird dabei intermediär Benzylimin (**4**) gebildet, das nachfolgend einer Dehydrierung zu **5** unterliegt. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Art des Katalysators werden dabei in unterschiedlichen Mengen Nebenprodukte wie Toluol (**6**), Stilben (**7**), 1,2-Diphenylethan (**8**), Benzylamin (**9**), N-Benzylidenbenzylamin (**10**) und/oder Benzamid (**11**) beobachtet.

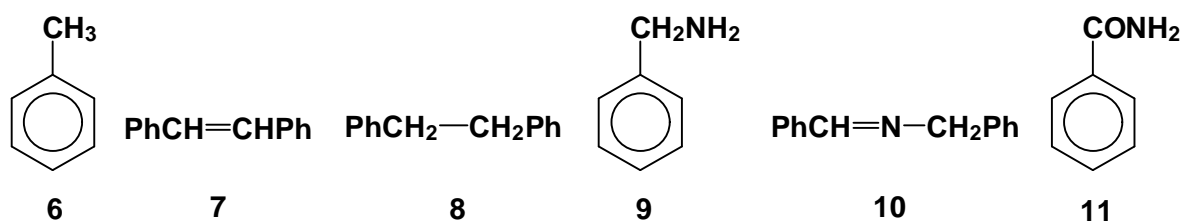


Abb. 7: Nebenprodukte der Ammondehydrierung von Benzaldehyd

Ergebnisse ausgewählter Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, daß sich insbesondere Molybdännitride als Ammondehydrierungskatalysatoren eignen. Bei Verwendung von aus metallorganischen Precursoren hergestellten Molybdännitrid-Trägerkatalysatoren ($\delta\text{-MoN} / \text{SiO}_2$) wird aus **3** bei quantitativem Umsatz das aromatische Nitril **5** mit einer Ausbeute von 88 % erhalten.

In Gegenwart von γ -Mo₂N wird unter gleichen Bedingungen bei quantitativem Umsatz eine Ausbeute von 90 % erreicht.

Katalysator	Umsatz Benzaldehyd [%]	Ausbeute Benzoxitril [%]
VN / SiO ₂	100	65
Cr ₂ N / SiO ₂	100	80
δ -MoN / SiO ₂	100	88
γ -Mo ₂ N / SiO ₂	100	90
W ₂ N / SiO ₂	90	14

Tab. 1: Ammondehydrierung an Übergangsmetallnitriden bei 390 °C

Die thermolytisch aus **2** hergestellten Trägerkatalysatoren zeichnen sich durch ihre große chemische Widerstandsfähigkeit und die dadurch bedingten hohen Katalysator-Standzeiten aus. Diese Ergebnisse sind insbesondere in Hinblick auf eine angestrebte technische Durchführung der katalytischen Ammondehydrierung von Bedeutung.

Hervorzuheben ist auch die Tatsache, daß die aus MoO₃ hergestellten teilnitridierten Molybdänoxid-Trägerkatalysatoren bei der Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden gleichfalls eine hohe Aktivität aufweisen [10].

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten zum FORKAT-Teilprojekts A 3 "Molekulare Katalysatoren für die Ammondehydrierung" konnte bislang gezeigt werden, daß aus den metallorganischen Precursoren **1** und **2** durch Temperatur-Programm-Thermolyse in Gegenwart von Ammoniak Molybdännitrid-Katalysatoren und Molybdännitrid-Trägerkatalysatoren hergestellt werden können, die sich bei der Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden zu aromatischen Nitrilen durch eine hohe Aktivität und Selektivität auszeichnen. Insbesondere die aus **2** zugänglichen Molybdännitrid-Trägerkatalysatoren bieten sich wegen ihrer hohen Katalysator-

Standzeiten für eine Nutzung in technischen Verfahren an. Dies gilt auch für die aus MoO_3 hergestellten teilnitrierten Molybdänoxid-Trägerkatalysatoren.

Hervorzuheben ist die Tatsache, daß die im Rahmen des FORKAT-Projekts A 3 in enger Kooperation zwischen Hochschule und Industrie durchgeführten Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung von Katalysatoren für die Ammondehydrierung richtungsweisend waren für die gleichlaufend bei der SKW Trostberg AG erfolgte Entwicklung eines Produktionsverfahrens zur Herstellung von aromatischen Nitrilen durch katalytische Ammondehydrierung (vgl. 5.).

5. Ausblick

Im Rahmen der von der SKW Trostberg AG durchgeführten Entwicklung eines Produktionsverfahrens zur katalytische Ammondehydrierung konnte zwischenzeitlich gezeigt werden, daß ein solcher Prozeß unter Verwendung von Molybdänitrid-Trägerkatalysatoren im technischen Maßstab realisiert werden kann und sich auf diese Weise speziell substituierte aromatische Nitrile insbesondere unter Beachtung ökonomischer und ökologischer Aspekte herstellen lassen. Nach Abschluß umfangreicher Untersuchungen zur Optimierung von verfahrenstechnischen Parametern wird derzeit ein Investitionsvorschlag für eine Produktionsanlage erarbeitet. Bei positiver Entscheidung wird eine entsprechende Anlage am Standort Trostberg der SKW Trostberg AG errichtet werden.

Auf Seiten der Hochschule ergaben sich im Rahmen dieses Projektes Möglichkeiten, aktuelle Bereiche der Materialforschung, z.B. Studien zur thermischen Verhalten metallorganischer Komplexverbindungen und Synthese von „Single-Source-Precursoren“ für neue anorganische Festkörperphasen, mit industriell relevanten Fragestellungen zu verknüpfen.

Weiterhin eröffnet die von diesem Projekt angestoßene systematische Untersuchung des Zusammenhangs von chemischer, geometrischer und elektronischer Struktur mit der katalytischen Aktivität von Übergangsmetallnitrid-Verbindungen bei der Ammondehydrierung ein gut zugängliches Modellsystem für grundlagenorientierte Hochschulforschung im Bereich der bisher wenig verstandenen heterogen-katalytischen Struktur-Wirkungsbeziehungen.

Aus den bisher erzielten Ergebnissen ergeben sich deshalb sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die angewandte industrielle Forschung interessante neue Ansatzpunkte. Diese betreffen z. B.

- Mechanismus der Ammondehydrierung an Übergangsmetallnitrid-Katalysatoren
- Kinetik der katalytischen Ammondehydrierung
- Charakterisierung der Struktur aktiver Zentren am Katalysator
- Entwicklung neuer Katalysatoren aus metallorganischen Precursoren
- Einsatz von Übergangsmetallnitrid-Katalysatoren bei anderen Dehydrierungs-Reaktionen
- Ausweitung des Potentials der katalytischen Ammondehydrierung (Arylalkylnitrile, aliphatische Nitrile)

Literaturverzeichnis

- [1] H. Abe, A. T. Bell, *J. Catal.* **1993**, 142, 430-436.
- [2] SKW Trostberg AG (Erf. J. Graefe, K. Wernthaler, H.-G. Erben), DE 195 18 398 A1 (**1996**).
- [3] S. Bogdanovic, Dissertation, TU München **1994**.
- [4] N. Hansen, Diplomarbeit, TU München **1995**.
- [5] R.M. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffman, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1138.
- [6] R. B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, N.Y. **1994**, Vol.5.
- [7] SKW Trostberg AG (Erf. J. Graefe, N. Hansen, W. A. Herrmann, K. Wernthaler), *Deutsche Patentanmeldung* P 196 20 815.7 (**1996**).
- [8] S.T. Oyama, J.C. Schlatter, J.E. Metcalfe, J.M. Lambert Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1639-1648.
- [9] C. H. Jagers, J. N. Michaels, A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 150-157.
- [10] SKW Trostberg AG (Erf. J. Graefe, N. Hansen, W. A. Herrmann, K. Wernthaler), *Deutsche Patentanmeldung* P 196 47 795.6 (**1996**).