

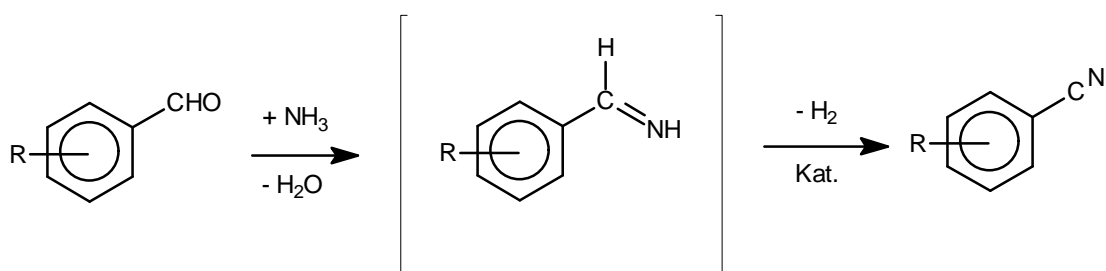
**Forschungsverbund Katalyse II  
(FORKAT II)  
Teilprojekt A3**

**Katalytische Oxidation an interstitiellen Übergangsmetall-  
Verbindungen**

Projektleitung: Prof. Dr. Drs. W. A. Herrmann, Dr. Hammer SKW Trostberg

## 1 Einführung

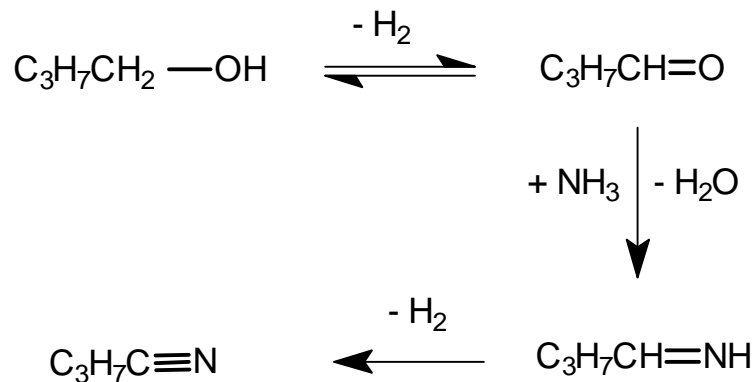
Die Dehydrierung organischer Verbindungen gehört zu den grundlegenden Reaktionen in chemischen und biologischen Prozessen. Sie stellt daher häufig auch einen Schlüsselschritt in der industriellen Chemie dar. In unseren früheren Arbeiten haben wir die Herstellung von aromatischen Nitrilen über die Ammondehydrierung von entsprechenden Aldehyden untersucht und zur technischen Reife gebracht [1]. Wir konnten dabei zeigen, daß zunächst eine Addition von  $\text{NH}_3$  stattfindet, die zu einem intermediären Imin führt. In einem zweiten Schritt findet schließlich die Dehydrierung zum Nitril statt (Abbildung 1).



**Abb.1. Ammondehydrierung aromatischer Aldehyde**

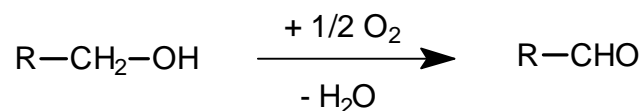
Als geeignete Katalysatoren haben sich geträgerte Molybdännitride erwiesen, die aus organometallischen Precursoren hergestellt wurden [1]. Die Ausbeuten an aromatischen Nitrilen liegen bei diesem Verfahren bei 80 – 90 %. Weiterhin katalysieren teilnitridierte Molybdännitride diese Reaktion. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Selektivitäten und Aktivitäten

dieser Katalysatoren unzureichend sind. Des weiteren sind in der Literatur und technischen Anwendung Ammondehydrierungsreaktionen bekannt, bei denen Alkohole als Edukte fungieren [2, 3]. Als Katalysatoren kommen in diesen Fällen zum einen Kupferkontakte sowie  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  zum Einsatz. Im ersten Schritt wird zunächst der entsprechende Aldehyd gebildet, der dann mit Ammoniak und einem zweiten Dehydrierungsschritt in das Nitril überführt wird.



**Abb. 2. Butyronitril aus Butylalkohol an  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$**

In Fortführung unserer oben beschriebenen Arbeiten zur Ammondehydrierung von aromatischen Aldehyden haben wir uns daher in dem hier bearbeiteten Programm die systematische Untersuchungen der Dehydrierung von Alkoholen in der Gasphase vorgenommen, wobei als Modellsystem die Dehydrierung von Benzylalkohol gewählt wurde. Üblicherweise wird die Dehydrierung von Alkoholen unter oxidativen Bedingungen, d. h. mit Beteiligung von Sauerstoff durchgeführt [4].



**Abb. 3. Oxidative Dehydrierung von Alkoholen**

Es kommen dabei überwiegend Kupfer- bzw. Silber-Katalysatoren und Molybdänoxide [4] zum Einsatz. Hierbei können jedoch als Nebenreaktionen die Bildung von Carbonsäuren und/oder die vollständige Oxidation des Alkohols auftreten. Grasselli [5] löst dieses Problem durch Zugabe von katalytisch nicht oder nur wenig aktiven Zusätzen, wodurch eine Isolierung

und damit eine Verdünnung der Reaktionszentren erreicht wird. Als weitere Nebenreaktion wird bei lewis-sauren Kontakten die Dehydratisierung zum entsprechenden Olefin beobachtet.

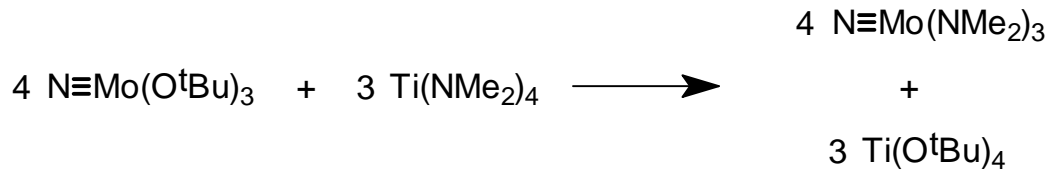
## **2 Auswahl der Katalysatorsysteme**

Eine für die technische Anwendung sinnvolle Auswahl der Katalysatorsysteme muß den obigen Nebenreaktionen Rechnung tragen. Daraus ergibt sich zunächst, daß auf die Verwendung von Aluminiumoxid, welches durch seine hohe Lewisacidität eine starke Dehydratisierungstendenz aufweist, als Trägermaterial verzichtet werden muß. Um Überoxidationen des Alkohols zu verhindern, ist zudem die Verwendung von Sauerstoff zu vermeiden. Dies erfordert die Verwendung nicht oxidischer Katalysatoren, da erfahrungsgemäß bei oxidischem Kontakt unter den Reaktionsbedingungen Sauerstoff aus dem Gitter als Sauerstofflieferant auftritt, und so eine Bildung von Carbonsäuren ermöglicht wird. Wie am Beispiel der Ammondehydrierung von Butyralkohol (s. o.) gezeigt, können Nitride wie  $\gamma$ -Dimolybdännitrid,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, als Dehydrierungskatalysator eingesetzt werden. Andererseits stellen wir, wie oben beschrieben, fest, daß die Aktivität der Katalysatoren bei der Ammondehydrierung mit dem N-Gehalt ansteigt, so daß die Verwendung von  $\delta$ -MoN möglich erscheint. Zusätzlich zu den einfachen Metallnitriden ist die Entwicklung neuer Katalysator-zusammensetzungen von Interesse, denn Cu und Ag erweisen sich bei Dehydrierungen als effektive Katalysatoren. In Kombination mit den Metallnitriden können sie möglicherweise zu besseren Selektivitäten und verbesserten Standzeiten führen.

### **2.1 Synthese von Molybdännitriden**

Die Synthese von  $\delta$ -MoN und  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N erfolgt entsprechend unserer früheren Arbeiten aus (Neopentyl)<sub>3</sub>MoN durch Thermolyse im NH<sub>3</sub>-Strom [1]. Für technische Anwendungen ist die Synthese molekularer Precursoren zu aufwendig, so daß die Trägerung der Verbindungen notwendig ist. Diese geschieht am besten durch Adsorption des Molybdännitrido-Precursors und anschließende Thermolyse im Ammoniakstrom. Als weitere Möglichkeit Molybdännitride aus molekularen Vorstufen zu synthetisieren haben wir in diesem Projekt die Umsetzung von NMo(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> mit Titanamiden entsprechend Abbildung 4 untersucht. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die hohe Affinität von Titan zu Sauerstoffliganden, so daß das entstehende flüchtige Titanalkoxid abgetrennt werden kann, während das Produkt in Form

gelber Nadeln aus der Lösung ausfällt. Der Komplex  $\text{NMo}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  wurde anschließend im  $\text{NH}_3$ -Strom bei  $700^\circ\text{C}$  thermolysiert.

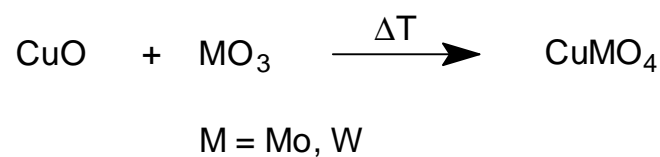


**Abb. 4. Umsetzung von Nitridomolybdäntris(tert.butoxid) mit Tetrakisdimethylamidotitan**

Es entsteht ein pulveriges Material, welches im XRD ein Gemisch von MoN und Mo-Metall anzeigt. Es war jedoch nicht möglich, eine reine Phase zu erhalten.

## 2.2 Ternäre Metallnitride

Wie oben beschrieben waren wir auch an der Herstellung ternärer Katalysatorsysteme interessiert. Im einzelnen sollten  $\text{CuMo}_x\text{N}$ ,  $\text{CuCrN}_x$  und entsprechend  $\text{CuWN}_x$  hergestellt werden. Zur Synthese der Kupfermetallnitride wurde der in Abbildung 5 aufgeführte Weg beschritten.



**Abb. 5. Reaktion von CuO mit Molybdän- bzw. Wolframtrioxid**

Zunächst wird das entsprechende Kupfermetallat hergestellt, das anschließend im Ammoniakstrom zu dem entsprechenden Nitrid umgesetzt wird. Für die Synthese von  $\text{CuMoO}_4$  bzw.  $\text{CuWO}_4$  wurde zunächst eine Festkörperroute untersucht. Dabei wird CuO mit dem entsprechenden Metalltrioxid bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $800^\circ\text{C}$   $6\text{h}$  erhitzt. In beiden Fällen erhält man ein gelbrünes Pulver, welches nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung  $\text{CuMO}_4$  aufweist. Das  $\text{CuMoO}_4$  wurde im einem zweiten Schritt bei  $400$

°C im Ammoniakstrom erhitzt, wobei die Temperatur innerhalb einer Stunde auf die Endtemperatur gebracht und anschließend 3 h gehalten wurde. Das resultierende braunschwarze Pulver wurde röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht (Tabelle1).

Theta [deg]	Max. [cps]	Th-lo	Th-hi	d [Å]
13.047	70	12.945	13.175	3.4121
18.070	25	18.035	18.125	2.4834
18.180	27	18.145	18.215	2.4689
18.421	28	18.215	18.525	2.4377
18.570	36	18.510	18.650	2.4188
21.664	506	21.535	21.805	2.0866
25.224	140	25.125	25.335	1.8075
26.639	18	26.620	26.720	1.7180
26.840	29	26.805	26.875	1.7061
37.063	81	36.965	37.195	1.2781
44.965	87	44.830	45.110	1.0900
47.565	17	47.495	47.665	1.0437

**Tab.1. XRD der Reaktion von CuMoO<sub>4</sub> mit NH<sub>3</sub> bei 400 °C.**

Das Pulverdiffraktogramm zeigt neben den Reflexen für elementares Kupfer bei Winkeln  $\Theta = 21.664, 25.224, 37.063, 44.965$  und  $47.565$  Reflexe, die auf das Vorhandensein von Molybdändioxid zurückzuführen sind. Erhöht man die Thermolysetemperatur dagegen auf  $700\text{ °C}$ , so erhält man neben den Cu-Reflexen auch die Reflexe von  $\delta$ -MoN. Es liegt also eine Mischung von Cu und  $\delta$ -MoN vor (Tabelle 2).

Theta	Max.	
[deg]	[cps]	d [Å]
13.013	7	3.4210
16.064	5	2.7838
18.074	84	2.4828
21.655	566	2.0874
23.796	5	1.9091
24.586	16	1.8514
25.227	175	1.8074
32.358	6	1.4393
37.057	101	1.2783
38.196	5	1.2457
44.976	93	1.0898
47.580	29	1.0435

**Tab.2. XRD der Reaktion von  $\text{CuMo}_4$  mit  $\text{NH}_3$   
bei 700 °C**

Bei der Thermolyse von Kupferwolframat im Ammoniakstrom erhält man ein luftempfindliches schwarzes Pulver, das nach Ausweis des XRD aus metallischem Cu und Diwolframnitrid besteht. Hier ist offensichtlich der Einbau von Stickstoff behindert. Ob dieser Unterschied auf die Präparationsart des Ausgangsmaterials  $\text{CuWO}_4$  zurückzuführen ist, ist noch nicht geklärt.

Wir haben neben der trockenchemischen Präparation der Verbindungen auch ihre naßchemische Herstellung untersucht. Dies war notwendig, da im Falle des  $\text{CuCrO}_4$  auf trockenchemischem Weg kein definiertes Produkt erhalten wurde. Naßchemisch läßt sich diese Verbindung durch Umsetzung von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  herstellen.

Das aus  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Natriummolybdat hergestellte Cu-Molybdat zeigt das gleiche Verhalten gegenüber  $\text{NH}_3$  bei 700°C. Beim Wolframat erhält man dagegen keine definierte Nitridphase. Möglicherweise reduziert  $\text{NH}_3$  das Wolframat bis zu metallischem Wolfram, welches anschließend teilweise nitridiert wird. Ein ähnliches Verhalten findet man bei der Umsetzung von  $\text{WO}_3$  mit Alkylaminen. Dort wird zunächst Wolframmetall gebildet, welches anschließend durch die Alkylgruppen des Amin carboriert wird [6].

### 3 Katalytische Umsetzung der Nitride mit Benzylalkohol

Der Beginn dieses Teils des Projekts ist für die zweite Hälfte des Jahres vorgesehen. Wir haben aber trotzdem schon damit begonnen, um die notwendig gewordene Einarbeitung des Mitarbeiters in die Reaktionsführung möglichst effektiv zu gestalten. Dementsprechend wurde Benzylalkohol bis jetzt lediglich mit dem einfachen Dimolybdännitrid umgesetzt, ohne daß jedoch nennenswerte Mengen an Benzaldehyd registriert werden konnten.

### 4 Ausblick

In den weiteren Arbeiten sollen zunächst die bis jetzt hergestellten Nitride unter katalytischen Bedingungen zum Einsatz kommen. Hier ist auch vorgesehen z. B. Metallcarbide auf ihre Eignung für die Dehydrierung von Alkoholen zu testen. Des weiteren soll der Aufbau der Cu-Metallnitride weiter untersucht werden. Hier ist vor allem die Verteilung der Cu-Partikel im Nitrid festzustellen. Diese Untersuchungen waren aufgrund von Neuinstallationen im Bereich der Elektronenmikroskopie bis jetzt nicht möglich. Weiterhin sollen Experimente durchgeführt werden, die eine Trägerung der Cu-Metallnitride erlaubt. Hier ist zu untersuchen, in wieweit die oben beschriebene naßchemische Präparation dieser Verbindungen auch auf Träger-materialien wie Kieselgel oder Kieselgur möglich ist. Eine andere Möglichkeit besteht in der Kombination von klassischer Imprägnierungstechnik mit anschließender Adsorption von organometallischen Vorstufen. Was den Einsatz der Alkohole betrifft, so ist zunächst keine Variation dieses Substrats geplant. Sie soll in einer späteren Phase, bei der aktive Kontakte unter industriellen Bedingungen getestet werden, hinzukommen.

### 5 Literatur

- [1] SKW Trostberg AG (Erf. J. Graefe, N. Hansen, W. A. Herrmann, K. Wernthaler), *Deutsche Patentanmeldung* P 196 20 815.7 (1996).
- [2] G. Horn, D. Frohning, H. Liebern (Ruhchemie AG) EP 0.038.507 A1, (1981).
- [3] H. Abe, A. T. Bell, *J. Catal.*, **1993**, *142*, 430.
- [4] M. Muhler in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, Vol. 5., p. 2274.

- [5] R. K. Grasselli in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: M. Che, G. C. Bond), Elsevier, Amsterdam, **1985**, Vol. 21, p. 275.
- [6] SKW Trostberg (Erf. W. A. Herrmann, P. Härter) De4125505 A1.