

**Selektive Oxidation von Cyclohexan mit molekularem
Sauerstoff im Mikrostrukturreaktor
– Autoxidation versus heterogene Katalyse –**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Jan Sonntag
aus Radebeul

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. E. Klemm
Mitberichter	Prof. Dr. rer. nat. S.Laschat
2. Mitberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2016

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2016

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2009 bis Oktober 2013 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Klemm für die Möglichkeit, am Institut für Technische Chemie das überlassene Thema zu bearbeiten, für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Frau Prof. Dong und Herrn Prof. Fan danke ich für die Zusammenarbeit im Rahmen der Institutspartnerschaft zwischen dem State Key Laboratory of Coal Conversion des Institut of Coal Conversion der Chinese Academy of Sciences in Taiyuan, PR China und dem Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Bei den zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen habe ich wichtige Impulse für diese Arbeit erhalten.

Ein besonderer Dank gilt den technischen Angestellten des Instituts für Technische Chemie. Herrn Ringwald danke ich besonders für die Unterstützung bei der Planung der Versuchsanlage für die Cyclohexanoxidation. Den Herren Stieber und Nägele aus der Institutswerkstatt gilt Dank für die technische Unterstützung und Hilfestellungen.

Für die Durchführung der Elementaranalysen gilt mein Dank Frau Fingerle. Für die Durchführung der TGA-Untersuchungen gilt dieser ebenso Frau Gehring und Herrn Wan Hussin. Herrn Montsch danke ich für die Durchführung die Adsorptionsmessungen zur Oberflächenbestimmungen.

Meinen Bürokollegen Frau Schuster, und den Herren Lieder, Gessner und Messner danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre und zahlreichen Diskussionen, die über manche Probleme hinweggeholfen haben.

Besonderer Dank gilt auch den vielen Studenten, die in meiner Zeit am Institut für Technische Chemie ihre Forschungspraktika und Diplomarbeiten unter meiner Betreuung absolviert haben. Erwähnen möchte ich Frau Fischer und die Herren Marx und Beck für ihre Arbeiten und Untersuchungen an der XRD *in-situ* Messzelle. Diese waren wichtige Grundlage für Untersuchungen, welche Herr Tastan später entscheidend mitprägte.

Weiterhin Danke ich allen weiteren Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern für die stets freundliche und kollegiale Atmosphäre am Institut für Technische Chemie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Stand des Wissens.....	5
2.1	Aluminiumphosphate und Zeolithe.....	6
2.1.1	Aufbau	6
2.1.2	Anwendungen	8
2.1.3	Synthese	10
2.2	Mechanismen	11
2.2.1	Nicht katalysierte Cyclohexanoxidation	11
2.2.2	Haber-Weiss-Zyklus	12
2.2.3	MeAlPO-5 katalysierte Cyclohexanoxidation	14
2.2.4	Zusammenfassung	20
2.3	Cyclohexanoxidation	21
2.3.1	Nicht katalysierte Cyclohexanoxidation im kontinuierlichen Prozess.....	21
2.3.2	MeAlPO-5 katalysierte Cyclohexanoxidationen.....	25
2.4	Verweilzeit und Strömungsregime.....	31
2.4.1	Verweilzeit.....	31
2.4.2	Verweilzeitdichtefunktion	32
2.4.3	Strömungsregime bei Zweiphasenströmungen.....	33
2.4.4	Verweilzeitdichtefunktion bei Taylorströmung	34
2.4.5	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verweilzeitdichtefunktion.....	35
2.4.6	Verweilzeit im Mikrofestbettreaktor	36
3	Experimenteller Teil.....	39
3.1	Reaktionstechnische Begriffe.....	39
3.2	Versuchsanlage für Gas/Flüssig-Oxidationsreaktionen.....	42
3.2.1	Anforderungen an die Versuchsanlage.....	42
3.2.1.1	Mischen fluider Phasen.....	42
3.2.1.2	Fluiddynamische Verweilzeit.....	43
3.2.1.3	Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur	43
3.2.1.4	Trennung von flüssiger und gasförmiger Phase nach der Reaktion.....	44
3.2.1.5	Reaktor.....	45
3.2.2	Funktionsweise der Laboranlage	46

3.2.3	Versuchsdurchführung.....	47
3.2.3.1	Katalysatorvorbereitung	47
3.2.3.2	Reaktorvorbereitung.....	48
3.2.3.3	Versuchsdurchführung	49
3.2.3.4	Steuerung	51
3.2.4	Analytik mittels Gaschromatographie	52
3.2.5	Auswertung zur Berechnung von Umsatzgrad und Selektivität	53
3.3	Bestimmung der Verweilzeit	55
3.3.1	Versuchsanlage	55
3.3.2	Versuchsdurchführung und Auswertung	57
3.4	<i>In-situ</i> pulverdiffraktometrische Untersuchungen	59
3.4.1	Versuchsanlage	59
3.4.2	Versuchsdurchführung.....	61
3.5	Stabilität der metallhaltigen Aluminiumphosphate	63
3.5.1	Thermische Stabilität.....	63
3.5.2	Chemische Stabilität.....	63
3.6	Materialsynthese und Charakterisierung.....	64
3.6.1	Synthese von metallhaltigen Aluminiumphosphat AlPO-5	64
3.6.2	Synthese von metallfreiem Aluminiumphosphat AlPO-5	64
3.6.3	Off-line XRD.....	66
3.6.4	Elementaranalyse	67
3.6.5	Stickstoff-Adsorptionsmessung	67
3.6.6	Thermogravimetrie	68
3.6.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	68
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	Feststoffschüttung im Mikroreaktor.....	69
4.1.1	Erwartete Verweilzeit mit und ohne Feststoffschüttung.....	69
4.1.2	Experimentelle Bestimmung der Verweilzeit mit Feststoffschüttung.....	71
4.2	Nicht katalysierte Oxidation	77
4.2.1	Nicht katalysierte Oxidation ohne Feststoffschüttung.....	77
4.2.2	Nicht katalysierte Oxidation mit Feststoffschüttung	80
4.2.3	Einfluss der spezifischen Oberfläche.....	82
4.2.3.1	Spezifische Oberfläche im Rohrreaktor ohne Feststoffschüttung	82
4.2.3.2	Spezifische Oberfläche im Rohrreaktor mit Feststoffschüttung	83

4.2.3.3	Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Hydroperoxidkonzentration	85
4.2.4	Zugabe von Radikalstarter und -fänger zum Cyclohexanfeed.....	87
4.3	Heterogen katalysierte Oxidation	91
4.3.1	Cyclohexan- und Tetralinoxidation an CoAlPO-5.....	91
4.3.1.1	Umsatzgrad und Selektivität bei der CoAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation..	91
4.3.1.2	Umsatzgrad und Selektivität bei der CoAlPO-5 katalysierten Tetralinoxidation	93
4.3.1.3	Zusammenfassung.....	94
4.3.2	Mechanismus der Cyclohexanoxidation an CoAlPO-5	95
4.3.2.1	Zugabe von Radikalfänger zum Cyclohexanfeed mit CoAlPO-5	95
4.3.2.2	Voruntersuchungen zum Mechanismus im XRD.....	98
4.3.2.2.1	Einfluss des Templats.....	98
4.3.2.2.2	Einfluss der Temperatur	101
4.3.2.2.3	Einfluss der Oxidationsstufe des Cobalts	104
4.3.2.3	Untersuchungen zum Mechanismus im XRD.....	106
4.3.2.3.1	CoAlPO-5 in einer Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre.....	106
4.3.2.3.2	CoAlPO-5 in einer Luft-Cyclohexan-Atmosphäre.....	109
4.3.3	Einfluss von Gehalt und Art des Metalls	111
4.3.4	Stabilität von metallhaltigen AlPO-5.....	113
4.3.4.1	Einfluss der Metallart auf die Stabilität	113
4.3.4.2	Variation des Metallgehaltes und der Einfluss auf die Stabilität	117
4.3.4.3	Einfluss der Reaktionsdauer auf die Stabilität	119
4.3.4.4	Untersuchungen zur Ursache für die Zerstörung des AlPO-5 Gerüsts.....	122
5	Zusammenfassung.....	127
6	Literaturverzeichnis.....	131
7	Formelzeichen und Abkürzungen.....	137
8	Anhang.....	141
9	Abbildungsverzeichnis.....	145
10	Tabellenverzeichnis	153

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Selektivoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon stellt bei der Herstellung von Polyamiden eine wichtige Reaktion dar. Mit etwa $5 \cdot 10^6$ Tonnen Cyclohexan, welche pro Jahr weltweit umgesetzt werden, ist dieser Prozess von industrieller Bedeutung und wurde eingehend untersucht [1]. Großtechnisch erfolgt die Oxidation von Cyclohexan in einer Kaskade von Blasensäulenreaktoren, die jeweils ein Volumen von bis zu $V = 100 \text{ m}^3$ besitzen. Als Oxidationsmittel wird dabei Luftsauerstoff verwendet. Vorgewärmtes Cyclohexan wird mit Luft und dem Katalysator in die Reaktoren geleitet. Als Katalysatoren werden redoxaktive Metalle wie Cobalt oder Mangan in Form ihrer Naphthenatsalze eingesetzt [2]. Aufgrund der Bildung explosionsfähiger Gemische und der großen Menge brennbarer Flüssigkeit ist ein nicht unerhebliches Gefahrenpotenzial vorhanden. Die Auswirkungen eines Unfalls an solchen Anlagen zeigten sich 1974 in Flixborough in Großbritannien [3], bei dem viele Menschen starben bzw. verletzt wurden und Gebäude im Umkreis von über 200 m zerstört wurden.

Dem hohen Gefahrenpotential bei der Selektivoxidation von Cyclohexan kann mit Möglichkeiten der Mikroverfahrenstechnik begegnet werden. Diese Teildisziplin der Verfahrenstechnik wird seit den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts bearbeitet und basiert auf dem Einfluss einer Verkleinerung von Reaktionsräumen in Reaktoren [4]. Von einem Mikrostrukturreaktor spricht man, wenn wenigstens eine Dimension des Reaktionsraumes unterhalb von 1 mm liegt [5]. Solche mikrostrukturierten Reaktoren ermöglichen die Durchführung von Reaktionen bei Bedingungen, welche in konventionellen Reaktoren nicht möglich sind. Daneben bewirken Mikrostrukturreaktoren zumeist eine Prozessintensivierung [6,7]. Zum einen kann der Stofftransport über Phasengrenzflächen aufgrund des erhöhten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen intensiviert werden und zum anderen kann, aufgrund der kurzen Abstände zwischen den Wänden des Reaktionsvolumens, der Wärmetransport beschleunigt werden [8]. Dies wiederum senkt beispielsweise die Gefahr von Wärmeexplosionen. Die geringe Menge von Reaktanten im Reaktionsvolumen (der sogenannter „Hold-up“) reduziert zusätzlich das Gefährdungspotential.

Vor dem Hintergrund des Gefahrenpotentials der großtechnischen Cyclohexanoxidation sind die Arbeiten von Fischer et al. zur nicht katalysierten Cyclohexanoxidation im Mikrostrukturreaktor zu sehen [51]. Es wurde gezeigt, dass die Cyclohexanoxidation im Mikrostrukturreaktor so durchführbar ist, dass gegenüber dem industriellen Prozess um mehrere 10er Potenzen höhere Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) erreicht werden. Jedoch sind die dabei erreichbaren Selektivitäten zu Cyclohexanol und Cyclohexanon im Vergleich zum konventionellen Prozess geringer, weshalb diese Prozessintensivierung nicht wirtschaftlich genug ist. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an. Es sollte untersucht werden, ob die Cyclohexanoxidation in einem Mikrostrukturreaktor mit einem Katalysator so durchführbar ist, dass eine Prozessintensivierung ohne Einbruch der Selektivität erreicht werden kann.

Als Katalysatoren sollten metallhaltige Aluminiumphosphate (MeAlPOs) verwendet werden. Für die katalysierte Cyclohexanoxidation sind diese gut untersucht. Als Metalle sind redoxaktive Metalle wie Cobalt, Mangan oder Eisen geeignet [9,10,11].

Bei der großtechnischen Cyclohexanoxidation sind die Betriebsbedingungen so gewählt, dass in den Blasensäulenreaktoren hauptsächlich Cyclohexylhydroperoxid gebildet wird. Anschließend wird dieses an redoxaktiven Cobalt- oder Mangansalzen zu Cyclohexanol und Cyclohexanon abgebaut. Für diesen Abbau wird der Haber-Weiss-Mechanismus zur Erklärung der Elementarschritte herangezogen. Der Abbau des Hydroperoxids erfolgt am Metall unter dem Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls. Auf den Haber-Weiss-Mechanismus wird in der Literatur bezüglich der MeAlPO-Katalyse verwiesen [12,13]. Neuere Untersuchungen deuten darauf hin, dass das Metall im MeAlPO nicht nur am Abbau des Hydroperoxids, sondern auch an dessen Bildung, beteiligt ist [14]. Aus diesem Grund sollten für die vorliegenden Arbeit Untersuchungen durchgeführt werden, welche Hinweise zur Beantwortung von Fragen zum Mechanismus der Cyclohexanoxidation an metallhaltigen Aluminiumphosphaten liefern.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Frage, ob metallhaltige Aluminiumphosphate als Katalysatoren den sinkenden Selektivitäten bei steigenden Cyclohexanumsatzgraden bei der nicht katalysierten Oxidation im Mikrostrukturreaktor entgegenwirken. In diesem Zusammenhang sollte auch untersucht werden, ob die metallhaltigen Aluminiumphosphate unter den gewählten Reaktionsbedingungen überhaupt stabil sind.

Des Weiteren galt es zu untersuchen, ob eine Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor im Minutenbereich ausreichend ist, um einen zum großtechnischen Prozess vergleichbaren Cyclohexanumsatzgrad zu erreichen. Der Hintergrund ist der, dass bei bisher in der Literatur beschriebenen Cyclohexanoxidationen mit metallhaltigen Aluminiumphosphaten als Katalysatoren die Reaktionszeiten im Batchreaktor im Stundenbereich liegen. In einem kontinuierlich durchströmten Rohrreaktor und auch in einem Mikrostrukturreaktor sind solche hohen Verweilzeiten nicht praktikabel.

Mikrostrukturreaktoren besitzen von sich aus eine hohe spezifische Oberfläche, das heißt ein hohes Verhältnis von Oberfläche im Inneren des Reaktors zum Reaktionsvolumen. Durch eine Feststoffschüttung wird dieses Verhältnis weiter erhöht. Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Reaktion und der Feststoffschüttung auf die Verweilzeit sollten untersucht werden.

2 Stand des Wissens

Im Folgenden soll zuerst eine kurze Übersicht über nanoporöse Feststoffe wie Zeolithe und Aluminiumphosphate gegeben werden. Es wird erläutert, wie sich Gerüststrukturen aufbauen, welche Anwendungen diese Materialien haben können und wie sie hergestellt bzw. synthetisiert werden.

Danach soll ein in der Literatur akzeptierter Reaktionsmechanismus für die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation vorgestellt werden. Anschließend soll der bisher im Zusammenhang mit der MeAlPO katalysierten Cyclohexanoxidation genannte „Haber-Weiss-Mechanismus“ erläutert werden. Zum Abschluss wird ein 2010 vorgeschlagener Mechanismus für die Ethanoxidation an MnAlPO-5 vorgestellt, bei dem die Autoren davon ausgehen, dass die Ergebnisse auf andere Alkane und Metalle übertragbar sind.

Reaktionsbedingungen und vor allem die Natur des Metalls beeinflussen den vorherrschenden Reaktionsmechanismus. Metalle wie Cobalt, Mangan oder Eisen sind dafür bekannt, Autoxidationsreaktionen unter aeroben Bedingungen zu katalysieren. Diese verlaufen unter Bildung freier Radikale, das heißt über einen Radikal-Ketten-Mechanismus. Dabei wird zuerst ohne Einfluss des Metalls eine Peroxidspezies gebildet, welche anschließend am Metall abgebaut wird. Ein Peroxidabbau kann jedoch auch ohne Metall stattfinden [15].

Desweiteren soll ein Überblick über bisher veröffentlichte Ergebnisse bezüglich der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation im Strömungsrohrreaktor sowie über Resultate der MeAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation in Batchreaktoren gegeben werden. Dabei sollen Unterschiede bei den Reaktionsbedingungen dargestellt und anschließend erreichte Umsatzgrade und Selektivitäten verglichen werden.

Zum Abschluss des Kapitels werden die Begriffe Verweilzeit und Verweilzeitdichtefunktion kurz erläutert und danach mögliche Strömungsregime bei 2-Phasen-Strömungen gezeigt. Das wichtigste Strömungsregime stellt dabei die Taylorströmung dar. Für diese sollen die Grundlagen zur Verweilzeit und Verweilzeitverteilung in Strömungsrohrreaktoren und speziell in Mikrofestbettreaktoren dargestellt werden.

2.1 Aluminiumphosphate und Zeolithe

2.1.1 Aufbau

Im Jahr 1756 wurde der Begriff „Zeolith“ erstmals für ein damals nicht bekanntes silikatisches Mineral verwendet [22]. Der Ausdruck Zeolith leitet sich von den griechischen Wörtern *zeo* (kochen) und *lithos* (Stein) ab. Beim Erhitzen dieser Materialien entsteht aufgrund des im Gerüst vorhandenen Wassers der Eindruck als ob das Material siedet.

Aufgebaut sind Zeolithe aus dreidimensional verknüpften TO_4 -Tetraedern. Dabei befindet sich das T-Atom (Silizium oder Aluminium) im Zentrum des Tetraeders und an den Ecken des Tetraeders befinden sich die vier Sauerstoffatome. Die T-Atome sind jeweils über ein solches Sauerstoffatom miteinander verbunden. Hieraus ergeben sich verschiedene sogenannte sekundäre Baueinheiten welche als **SBU** (engl. *secondary building unit*) bezeichnet werden [16] (Abb. 2.1). Aus diesen SBUs leiten sich Polyeder ab, welche als tertiäre Baueinheiten bezeichnet werden und das Zeolithgitter bilden.

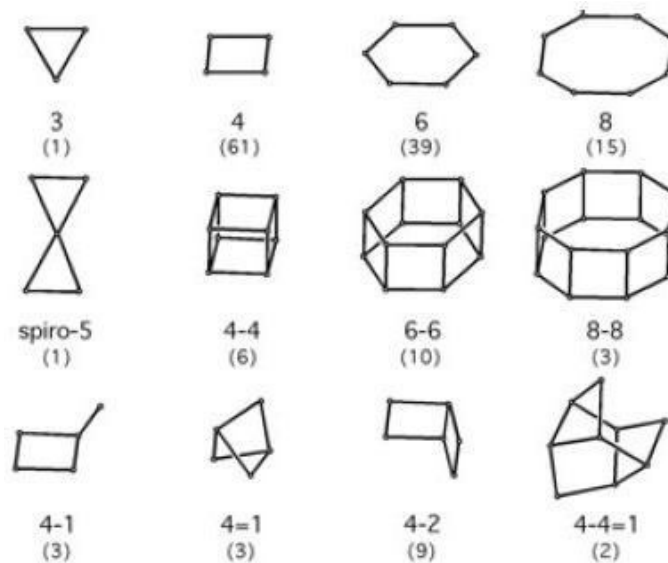


Abb. 2.1: Beispiele einiger sekundärer Baueinheiten (SBU: *Secondary Building Unit*) [17].

Ein Zeolithgitter baut sich aus alternierend verknüpften SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern auf. Die negative Ladung der AlO_4 -Tetraeder wird durch bewegliche Kationen im Gitter ausgeglichen. Aus diesem Grund ist ein Ionenaustausch und somit eine Modifikation der Zeolithe möglich [18]. Weil ein Aluminium im Gerüst in seiner zweiten Koordinationssphäre

kein weiteres Aluminium, sondern nur Silizium besitzen kann, ergibt sich ein Si : Al-Stoffmengenverhältnis ≥ 1 (Löwensteinregel) [19].

Eine neue Klasse siliziumfreier zeolithartiger Materialien konnte 1982 erstmals synthetisiert werden [20]. Bei diesen sind die SiO_4 -Tetraeder durch PO_4 -Tetraeder (Phosphat-Tetraeder) ersetzt. Aufgrund des Al : P-Stoffmengenverhältnisses von eins und des vollständigen Ladungsausgleiches des Aluminiums durch Phosphor entsteht ein neutrales Gitter. Kationen zum Ladungsausgleich sind im Gitter nicht vorhanden. In dieser neuen Materialklasse, genannt Aluminiumphosphate (AlPO) sind Gerüststrukturen bekannt, welche isostrukturell zu Zeolithstrukturen (z.B. AlPO-5 zu SSZ-24) sind. Beide Strukturen kristallisieren im AFI-Gerüsttyp (Abb. 2.2).

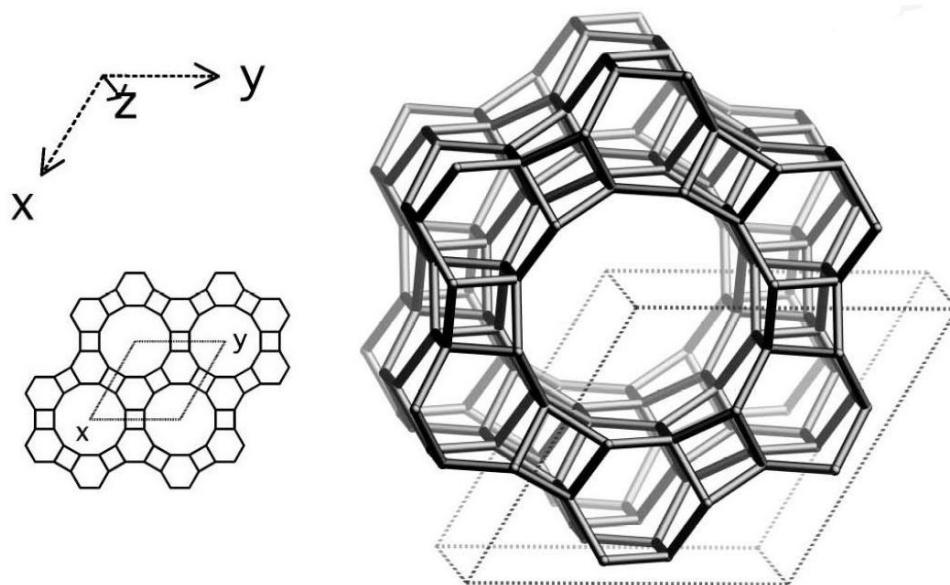


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des AFI-Gerüsttyps. In diesem Netzwerktyp liegen neben AlPO-5 auch CoAlPO-5 oder bspw. der Zeolith SSZ-24 vor. Der Porendurchmesser von AlPO-5 beträgt $0,73 \times 0,73 \text{ nm}$ [17].

Eine wichtige Einteilung poröser Materialien wie Zeolithe oder Aluminiumphosphate kann anhand des Porendurchmessers erfolgen. Von der IUPAC (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*; dt. *Internationale Union für reine und angewandte Chemie*) wird hierfür eine Einteilung in Mikroporen ($d_{\text{Pore}} < 2\text{nm}$), Mesoporen ($2\text{nm} < d_{\text{Pore}} < 50\text{nm}$) und Makroporen ($d_{\text{Pore}} > 50\text{nm}$) empfohlen [21]. Die Kenntnis der textuellen Eigenschaften des Gerüsts wie bspw. der Porendurchmesser oder das Porenvolumen sind für technische Anwendungen essentiell. Diese sollen im folgenden Kapitel kurz aufgezeigt werden.

2.1.2 Anwendungen

Für technische Anwendungen von Molekularsieve sind vor allem synthetisch hergestellte Materialien wie Zeolithe oder Aluminiumphosphate interessant. Diese verfügen über einheitliche Porendurchmesser und aufgrund fehlender Einschlüsse, über große innere Oberflächen [22]. Weitere Eigenschaften, aus denen sich Anwendungsbereiche poröser Feststoffe ableiten, sind:

1. Porengröße, -form und -volumen
2. Dimensionalität des Porensystems
3. An- oder Abwesenheit von Käfigen
4. Oberflächeneigenschaft (hydrophil oder hydrophob)

Durch weitere Modifikationen wie Ionenaustausch, Dealuminierung oder das Einlagern von Metallkomplexen sind Zeolithe für verschiedene spezifische Anwendungen anpassbar [23]. Poröse Materialien finden heutzutage vor allem in folgenden vier Gebieten industrielle Anwendung: Adsorption, Stofftrennung, Ionenaustausch und Katalyse [24].

Adsorption und Stofftrennung

Eine Stofftrennung mittels poröser Feststoffe kann aufgrund zwei verschiedener Adsorptionsprinzipien erfolgen. Zum einen ist das die Chemisorption, bei welcher zwischen Adsorbens und Adsorpt chemische Bindungen gebildet werden. Zum anderen ist die Physisorption zu nennen. Hier wirken zwischenmolekulare Bindungskräfte, welche beispielsweise aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder van der Waals-Wechselwirkungen resultieren [25,26,27].

Desweiteren lässt die Gerüststruktur mit dem Porensystem und dazugehörigen Hohlräumen eine Stofftrennung nach Molekül- oder Atomgröße zu. Dieser sterische Effekt tritt auf, wenn der Porendurchmesser geringer als der Molekül- oder Atomdurchmesser einer der zu trennenden Komponenten ist [28]. Von diesem Siebeffekt leitet sich der ebenfalls gebräuchliche Name „Molekularsieb“ für diese Stoffklassen ab. Anwendung findet dieser Effekt beispielsweise bei der Gewinnung von Sauerstoff aus Luft mittels eines calciumhaltigen Zeolith A [28,29].

Im Vergleich zu den Zeolithen bieten Aluminiumphosphate wegen der fehlenden Kationen

im Gerüst zwar weniger Modifikationsmöglichkeiten, sind aber deshalb auch für die adsorptive Stofftrennung geeignet [30].

Ionenaustausch

Wie bereits erwähnt, befinden sich im Zeolithgitter Kationen zur Ladungskompensation. Diese Kationen können gegen andere positiv geladene Teilchen ausgetauscht werden. Dies ermöglicht beispielsweise Zeolithe zur Wasserenthärtung einzusetzen. Eine wichtige Anwendung findet sich im Waschmittelbereich. Festen Waschmitteln werden zeolitische Materialien zugegeben. Durch einen Ionenaustausch werden Calcium- und Magnesiumionen, welche für die Wasserhärte verantwortlich sind, dem Waschwasser entzogen [31]. Ebenfalls finden Zeolithe Anwendung in der Abwasserreinigung. Hier können bspw. metallhaltige Abwässer von Metallionen wie Cobalt, Chrom oder Nickel gereinigt werden [32]. Aufgrund fehlender Ladung und Kationen im Aluminiumphosphatgerüst können diese nicht als Ionentauscher verwendet werden.

Katalyse

Überlegungen zur größenabhängigen Adsorption von Molekülen im Gerüst können auf Reaktionen, welche mit Molekularsieben als Katalysatoren durchgeführt werden, übertragen werden. So ist zu beachten, dass in den Hohlräumen im Gerüst nur Moleküle an reaktiven Zentren katalytisch umgesetzt werden können, welche aufgrund ihrer Größe das aktive Zentrum im Hohlraum erreichen. Beispielsweise kann ein n-Alkan in eine Pore diffundieren, während ein verzweigtes Alkan in diese nicht eindringen kann. Man spricht in diesem Fall von einer „Eduktformselektivität“. Aus demselben Grund kann ein Produktmolekül am Verlassen des Gerüsts gehindert und somit die Reaktion zu diesem Produkt unterdrückt werden. In diesem Falle spricht man von einer „Produktformselektivität“ vor. Letztendlich kann ein zu geringer Poren- oder Käfigdurchmesser die Bildung bestimmter Übergangszustände unterdrücken. Ist der Raum, den ein gewisser Übergangszustand benötigt, nicht vorhanden, können sich die beteiligten Moleküle nicht entsprechend anordnen, um den Übergangszustand zu durchlaufen. In diesem Fall liegt eine „Formselektivität des Übergangszustandes“ vor [33].

Als Beispiel für eine technische Anwendung im Bereich der Katalyse sei die Verwendung des Zeoliths ZSM-5 beim FCC-Verfahren genannt [34]. Bei dem FCC-Verfahren werden hochsiedende Rohölfractionen in kurzkettenige Komponenten gespalten.

Eine Modifikationsmöglichkeit der Aluminiumphosphate stellt die teilweise Substitution von Aluminiumatomen durch katalytisch aktive Übergangsmetalle dar. So modifizierte Materialien konnten in jüngster Zeit bspw. erfolgreich bei der katalysierten selektiven Oxidation von linearen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Luft eingesetzt werden [10]. Zum Einbau anderer Metalle werden diese dem Synthesegel in Form von wasserlöslichen Salzen zugegeben. Das Syntheseprinzip von Aluminiumphosphaten und auch Zeolithen wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2.1.3 Synthese

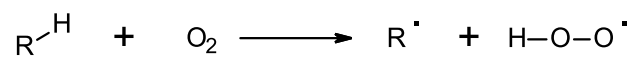
Molekularsiebe wie Zeolithe oder Aluminiumphosphate werden aus einem Synthesegel unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert. Für das Synthesegel werden Aluminiumquellen wie NaAlO_2 , $\text{AlOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder auch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Im Fall einer Zeolithsynthese wird eine Siliziumquelle wie bspw. Aerosil, Silikagel oder Tetraethoxysilan eingesetzt [35]. Für Aluminiumphosphatsynthese wird in der Regel Orthophosphorsäure eingesetzt [36]. Sowohl für die Zeolith- als auch die Aluminiumphosphatsynthese werden organische Gastmoleküle (sogenannte Template) dem Synthesegel zugegeben. Diese Templatmoleküle geben die Größe und Form der Poren des späteren porösen Feststoffes vor. Als Templat kommt für eine AlPO-5 Synthese bspw. Triethylamin zum Einsatz [37]. Soll ein metallhaltiges Aluminiumphosphat hergestellt werden, wird das entsprechende Metall dem Synthesegel bspw. als Metallchlorid zugegeben. Nach dem Homogenisieren des Synthesegels erfolgt die Kristallisation in Stahlautoklaven bei Temperaturen von 100 - 250 °C innerhalb von 8 - 48 Stunden. Zum Entfernen des Templates aus dem Gerüst wird das Material unter Luftatmosphäre 10 Stunden bei Temperaturen bis 550 °C calciniert.

Aufgrund der Tatsache, dass bei der Aluminiumphosphatsynthese verschiedene Metalle wie bspw. Gallium, Zink oder andere Übergangsmetalle Aluminium in Gerüst ersetzen können, ergeben sich eine Vielzahl verschiedener Strukturen, welche sowohl neutrale als auch anionisch geladene Gerüste bilden. Ebenfalls sind dreidimensionale Gerüste, zweidimensionale Schichtstrukturen, eindimensionale Kettenstrukturen und nulldimensionale Cluster bekannt [38].

2.2 Mechanismen

2.2.1 Nicht katalysierte Cyclohexanoxidation

Die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus unter Bildung verschiedener Zwischenspezies, welche als freie Radikale auftreten [39,40]. Bei der Startreaktion werden beispielsweise thermisch induziert („Start“ in Abb. 2.3) oder in einer Reaktion von Cyclohexan mit Sauerstoff, entsprechend folgender Reaktionsgleichung, erste Cyclohexylradikale (R) gebildet [41].



Die Cyclohexylradikale reagieren dann mit Sauerstoff schnell zu Cyclohexylperoxoradikalen (Schritt 1.1 in Abb. 2.3). Mit weiteren Cyclohexanmolekülen reagieren diese zu Cyclohexylhydroperoxid (CHHP) und Cyclohexylradikalen (Schritt 1.2).

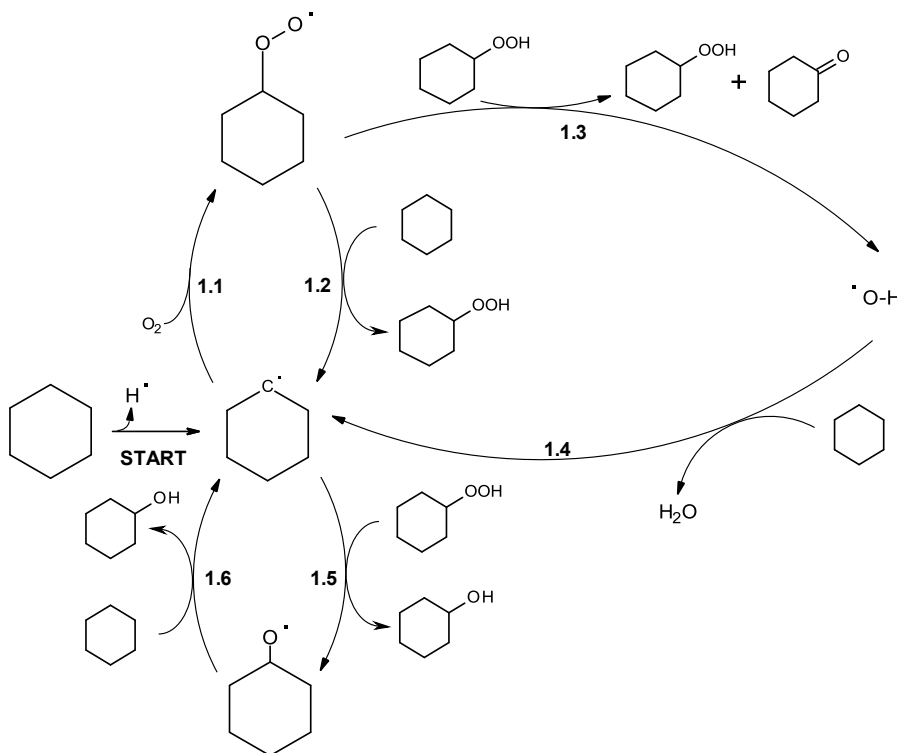


Abb. 2.3: Reaktionsmechanismus der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation [39,40,54].

Die Schritte 1.1 und 1.2 erhöhen die CHHP-Konzentration so weit, bis erstens unter Einfluss von CHHP durch eine α -H-Abstraktion ein Abbau der Cyclohexylperoxoradikale zum Cyclohexanon (Schritt 1.3) einsetzt. Zweitens wird CHHP durch Reaktion mit Cyclohexylradikalen zum Cyclohexanol abgebaut (Schritt 1.5). Ist die CHHP-Konzentration hoch genug, tritt der Schritt 1.2 zur Bildung von Cyclohexylradikalen in den Hintergrund und Cyclohexylradikale werden dann beim Durchlaufen der Schritte 1.3 und 1.4 sowie 1.5 und 1.6 gebildet [42].

2.2.2 Haber-Weiss-Zyklus

Wie bereits erwähnt sind Metalle wie Cobalt oder Mangan in der Lage, einen Hydroperoxidabbau zu katalysieren. In der Literatur ist der in Abb. 2.4 gezeigte Mechanismus allgemein akzeptiert [43]. Hierbei ist sowohl Cobalt(+II) als auch Cobalt(+III) für den CHHP-Abbau verantwortlich.

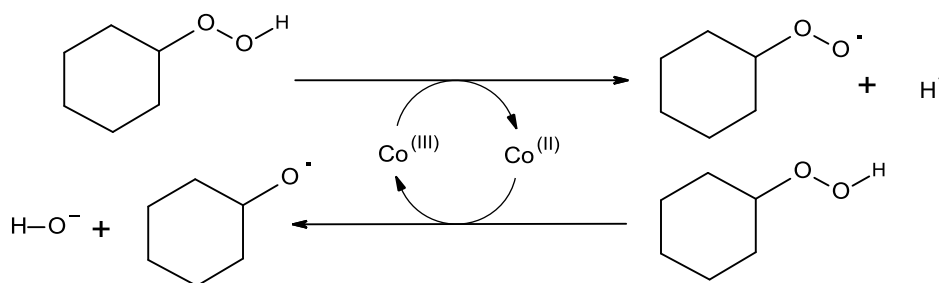
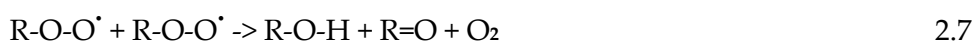
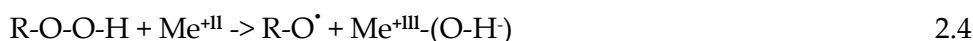


Abb. 2.4: Haber-Weiss-Mechanismus für den Abbau von Peroxiden am Beispiel von Cobalt [43].

Liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +III vor, bilden sich aus dem Hydroperoxid ein Cyclohexylperoxoradikal und ein Proton. Das Cobalt wird dabei reduziert und liegt dann in der Oxidationsstufe +II vor. Mit einem weiteren Hydroperoxid kann dieses wieder oxidiert werden. Dabei bildet sich, neben einem Hydroxidion, ein Cyclohexyloxiradikal.

Der in Abb. 2.4 dargestellte Haber-Weiss-Mechanismus zeigt ausschließlich den Abbau von Cyclohexylhydroperoxid, jedoch nicht die Bildung der Produkte (Cyclohexanol und Cyclohexanon). In der folgen Übersicht von Elementarschritten ist die Weiterreaktion der

Cyclohexylperoxoradikale und der Cyclohexyloxiradikale zu Cyclohexanol und Cyclohexanon in den Schritten 2.5 – 2.7 gezeigt. Die Elementarschritte 2.1 – 2.7 werden allgemein für homogen metallkatalysierte Oxidation von Cyclohexan (RH) in der Literatur genannt [41,44]:



Es ist zu erkennen, dass die Schritte 2.1 bis 2.3 den ersten Schritten bei der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation (siehe Schritt 1.1 und 1.2 in Abb. 2.3) entsprechen. Diese Schritte beschreiben die Bildung von Cyclohexylhydroperoxid ohne den Einfluss von Metall. Anschließend erfolgt in den Schritten 2.4 und 2.5 unter Oxidation und Reduktion des Metalls der Abbau des CHHP. Die Schritte 2.4 und 2.5 entsprechen dem in Abb. 2.4 gezeigten Haber-Weiss-Mechanismus und erweitern diesen um die Bildung einer Me(+III)-(OH) Spezies als Zwischenprodukt.

Beim Abbau von CHHP an einer Me(+II)-Spezies (Schritt 2.4) wird ein Cyclohexyloxiradikal und eine Me(+III)-(OH) Spezies gebildet. Bei dem in Abb. 2.4 gezeigten Mechanismus entsteht ohne Bildung einer Me(+III)-(OH) Spezies beim CHHP-Abbau an einem Me(+II)-Zentrum ein Cyclohexyloxiradikal und ein freies Hydroxidion. Bei der zweiten CHHP-Abbau-Reaktion (Schritt 2.5) wird ein Peroxoradikal gebildet sowie aufgrund der OH-Gruppe am Metall Wasser abgespalten. Beim Haber-Weiss-Mechanismus entsteht wie in Abb. 2.4 gezeigt, ebenfalls Wasser aus einem bei der Metallreduktion gebildetem Proton und bei der Metalloxidation gebildetem Hydroxidion.

Die Bildung von Cyclohexanol (ROH) und Cyclohexanon (R=O) erfolgt nach den Schritten 2.6 und 2.7. Schritt 2.6 ist dabei die selbe Reaktion, welche in Abb. 2.3 in Schritt 1.6 gezeigt ist und zur Bildung von Cyclohexanol und einem Cyclohexylradikal aus einem Oxiradikal führt. Schritt 2.7 zeigt eine Möglichkeit der Bildung von Cyclohexanon und eine weitere Möglichkeit der Cyclohexanolbildung. Desweiteren ist davon auszugehen, dass im Schritt 2.5 gebildete Peroxoradikale mit CHHP, entsprechend Schritt 1.3 in Abb. 2.3, zu Cyclohexanon reagieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zum einen das Metall (unter Wechsel seiner Oxidationsstufe) eine homolytische Bindungsspaltung unterstützt, bei der entweder ein Wasserstoffatom oder eine OH-Gruppe abgespalten wird. Zum anderen erfolgt ein „Ein-Elektronen-Transfer“ über die Zwischenstufe eines Hydroxidions, welches an das Metall gebunden wird. Hinweise darauf, dass die Bildung des Hydroperoxides vom Metall unterstützt wird, liegen nicht vor [45]. Der Haber-Weiss-Mechanismus beschreibt deshalb nur den Abbau des Hydroperoxids.

2.2.3 MeAlPO-5 katalysierte Cyclohexanoxidation

Untersuchungen zum Mechanismus der selektiven Oxidation von Alkanen an metallhaltigen Aluminiumphosphaten sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Experimentelle Befunde deuten darauf hin, dass bei der Reaktion radikalische Zwischenspezies auftreten und die Redoxaktivität der Übergangsmetalle wie Cobalt, Mangan oder Eisen eine wichtige Rolle spielt. Ein klares Bild der ablaufenden Schritte ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben. Aufgrund der hohen Reaktivität der radikalischen Zwischenspezies ist es schwer, diese experimentell nachzuweisen [46].

Experimentell gezeigt werden konnte, dass im MnAlPO-5 das Hydroperoxid an redoxaktiven Manganzentren abgebaut wird. Hierfür wurde die Produktbildungsrate (zu Cyclohexanol plus Cyclohexanon) in Abhängigkeit von der Peroxidkonzentration bei Reaktionen an MnAlPO-5 untersucht. Ebenfalls wurde für diese Untersuchungen der Mangangehalt im MnAlPO-5 variiert. Neben einem linearen Zusammenhang zwischen der Peroxidkonzentration und der Produktbildungsrate zeigte sich ebenfalls, dass der Mangangehalt keinen Einfluss auf Produktbildungsrate hat. Die Autoren leiten aus diesen

Ergebnissen ab, dass der Hydroperoxidabbau nicht diffusionslimitiert sondern kinetisch kontrolliert ist [47].

Die zu Beginn der Cyclohexanoxidation vorliegende Oxidationsstufe des Metalls hat Einfluss auf den Umsatzgrad. Es wurde gezeigt, dass der Cyclohexanumsatzgrad mit MnAlPO-5, welches Mangan in der Oxidationsstufe +II enthält, geringer ist als der, wenn das Mangan in der Oxidationsstufe +III vorliegt [47]. Der Grund hierfür liegt in der direkten Abspaltung eines Wasserstoffatoms einer C-H-Bindung unter Bildung einer Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung. Liegt Mangan in der Oxidationsstufe +II vor, muss Hydroperoxid erst über Reaktionspfade entsprechend der bereits gezeigten nicht katalysierten Oxidation gebildet werden, um den Katalysezyklus am Mangan zu starten.

Die Bildung von Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindungen wurde mit TPR-Untersuchungen nachgewiesen [48]. Hierfür wurden unter Anwesenheit von Wasserstoff UV/Vis-Spektren aufgenommen. Weil kein Wasser während der Versuche vorhanden ist, wird angenommen, dass die Reduktion ausschließlich über die Bildung von Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindungen (Abb. 2.5) erfolgt.

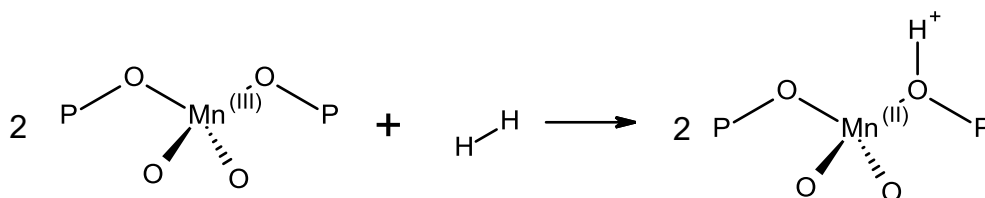


Abb. 2.5: Wechsel der Oxidationsstufe des Mangans im Gerüst bei der Chemisorption von Wasserstoff in einem manganhaltigen Aluminiumphosphat [48].

IR-Spektroskopische Untersuchungen an CoAlPO-36 deuten ebenfalls auf die Bildung einer Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung hin [56]. Nach einer Reduktion der Probe liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +II vor. Schwingungsbanden bei einer Wellenzahl von etwa 3600 cm^{-1} lassen auf eine OH-Streck-Schwingung schließen. Bei oxidierten Proben liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +III vor und die Bande der O-H-Streckschwingung ist nicht zu erkennen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Bildung der Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon. Im vorherigen Kapitel wurde der Haber-Weiss-Mechanismus mit dem Hinweis, dass auf diesen bezüglich des Mechanismus bei der MeAlPO-Katalyse verwiesen wird, vorgestellt. Es stellt sich deshalb die Frage, welchen Einfluss die Übergangsmetallzentren im Gerüst aufweisen. Ebenfalls muss der Einfluss der erhöhten spezifischen Oberfläche aufgrund der porösen Gerüststruktur geklärt werden. Die Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexanon aus freien Cyclohexyloxi- bzw. Cyclohexylperoxoradikalen, entsprechend Schritt 2.6 und 2.7 im Reaktionsschema im vorherigen Kapitel, erscheint aufgrund der im Gerüst vorhandenen Übergangsmetallzentren bzw. der hohen spezifischen Oberflächen unwahrscheinlich. Beispielsweise können Radikale bei Stößen an Oberflächen unselektive Nebenreaktionen eingehen und somit nicht mehr zu den gewünschten Produkten Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon weiterreagieren. Verschiedene Oberflächenspezies wie beispielsweise die Übergangsmetallzentren können die radikalischen Zwischenspezies nach ihrer Bildung stabilisieren und dann ihre Weiterreaktion zu stabileren Molekülen unterstützen. Die Herausforderung ist deshalb, Reaktionspfade zu finden, welche eine hohe Konzentration freier Radikale vermeiden und stattdessen gebundene radikalische Spezies zur Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexanon zeigen und dabei ohne die bei dem Haber-Weiss-Mechanismus gezeigte, bimolekulare Abbruchreaktion auskommen. Desweiteren müssen diese Pfade experimentell bestimmte Selektivitäten zu Cyclohexanol und Cyclohexanon belegen [47].

Diese Anforderungen erfüllen Gómez-Hortigüela et al. in einem 2010 vorgeschlagenem Reaktionszyklus am Beispiel der MnAlPO-5 katalysierten Ethanoxidation [46]. Ethan wird hier verwendet, weil mit diesem die in der Arbeit vorgestellten DFT-Rechnungen einfacher durchzuführen waren. Allerdings gehen die Autoren davon aus, dass der vorgeschlagene Mechanismus auf andere Alkane übertragbar ist. Im Folgenden wird der Reaktionsmechanismus ausführlich erläutert.

Den Start des Katalysezyklus stellt Mangan mit der Oxidationsstufe +III dar. An ein benachbartes Gerüstsauerstoff nähert sich ein Alkanmolekül an. Es kommt zur Bildung einer Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung unter homolytischer Spaltung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Alkan und zu einer Reduktion des Metalls (Wechsel der Oxidationsstufe am Metall von +III zu +II) (Schritt 3.1 in Abb. 2.6). Mit Sauerstoff bildet sich

aus dem Alkylradikal ein freies Alkylperoxoradikal (Schritt 3.2). Dieses kann jetzt an das gerade gebildeten Mn(+II)-Zentrum (Schritt 3.3) binden.

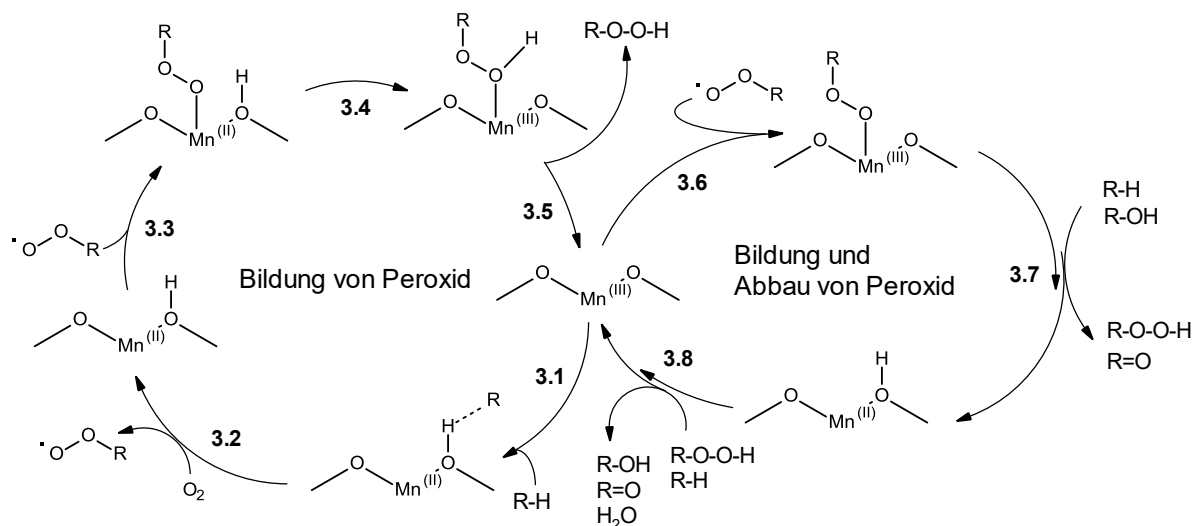


Abb. 2.6: Reaktionsmechanismus für die Bildung und den Abbau von Hydroperoxid bei der MnAlPO-5 katalysierte Alkanoxidation [46].

Entsprechend einer [1,3]-sigmatropen Umlagerung wird die Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung gebrochen und eine neue Bindung zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff, welches dem Alkylperoxid zuzuordnen ist, gebildet (Schritt 3.4). Dabei wird das Metall oxidiert und liegt wieder in der Oxidationsstufe +III vor. Das Schließen des Zykluses erfolgt über die Desorption des Hydroperoxides (Schritt 3.5).

Diffundiert das Alkylperoxoradikal zu einem anderen Mangan-Zentrum, welches in der Oxidationsstufe +III vorliegt (Schritt 3.6), kann es ebenfalls an dieses binden und eine Mn(+III)-Peroxoart bilden. Aufgrund des fehlenden Wasserstoffatoms an dem zum Mangan benachbartem Gerüstsauerstoff, kann sich nicht wie in Schritt 3.4 ein Hydroperoxid bilden. Stattdessen ist ein möglicher Reaktionspfad die Annäherung eines Alkanmoleküls an die Peroxogruppe (Schritt 4.1 in Abb. 2.7). Unter Bildung einer Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung bildet sich ein Alkylradikal, welches mit Sauerstoff ein Peroxoradikal (Schritt 4.2) bildet. Dieses abstrahiert das Wasserstoffatom des an das Metall gebundenen Hydroperoxids und verlässt als Hydroperoxid den Zyklus (Schritt 4.3). Diese Aktivierung ist analog zu der

in Abb. 2.6 gezeigten Alkanaktivierung unter Bildung einer Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung (Schritte 3.1 bis 3.5 in Abb. 2.6).

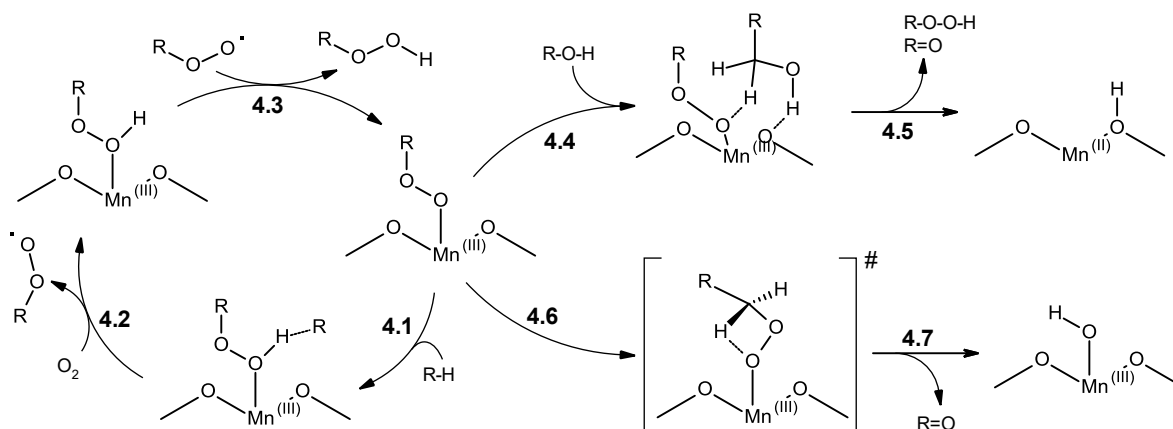


Abb. 2.7: Reaktionsmechanismen zur Bildung von Hydroperoxid sowie von Alkanon [46]. Diese Schritte sind in Abb. 2.6 als Schritt 3.7 zusammengefasst.

Ebenfalls kann die nach Schritt 3.6 gebildete Me(+III)-Peroxospezies unter dem Einfluss eines Alkanols, weiteres Hydroperoxid und Alkanon bilden (Schritte 4.4 und 4.5). Des Weiteren kann sie, ohne den Einfluss eines Alkanols, nur Alkanon bilden (Schritte 4.6 und 4.7). In Abb. 2.7 sind die Schritte gezeigt, welche in Abb. 2.6 unter dem Schritt 3.7 zusammengefasst sind. Desweiteren ist die nach Schritt 4.5 vorliegende Me(+II)-Spezies (mit einem an ein benachbartes Gerüstsauerstoff gebundenes Wasserstoffatom) dieselbe wie die nach Schritt 3.2 in Abb. 2.6 vorliegende. An dieser Mn(+II)-Spezies wird Hydroperoxid abgebaut. Abhängig davon, welches der beiden Sauerstoffatome des Peroxids sich dem Metall nähert, wird entweder Schritt 5.1 oder 5.9 in Abb. 2.8 besprochen. In beiden Fällen, erfolgt ein Bindungsbruch zwischen dem Gerüstsauerstoff und dem daran gebundenem Wasserstoff. Dabei werden entweder Alkanol (Schritt 5.2) oder Wasser (Schritt 5.10) gebildet. Anschließend findet eine Alkanaktivierung, analog zu Schritt 3.1 in Abb. 2.6 und Schritt 4.1 in Abb. 2.7, statt (Schritt 5.6 und 5.11). Dabei wird eine Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung unter Bildung eines Alkylradikals gebildet. Ebenfalls kann, wenn am Metall eine OH-Gruppe gebunden ist, mit einem Alkan eine Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung gebildet werden

(Schritt 5.3 und 5.4). Anschließend spaltet sich Alkanol ab (Schritt 5.5) und am Metallzentrum kann erneut ein Hydroperoxid angreifen.

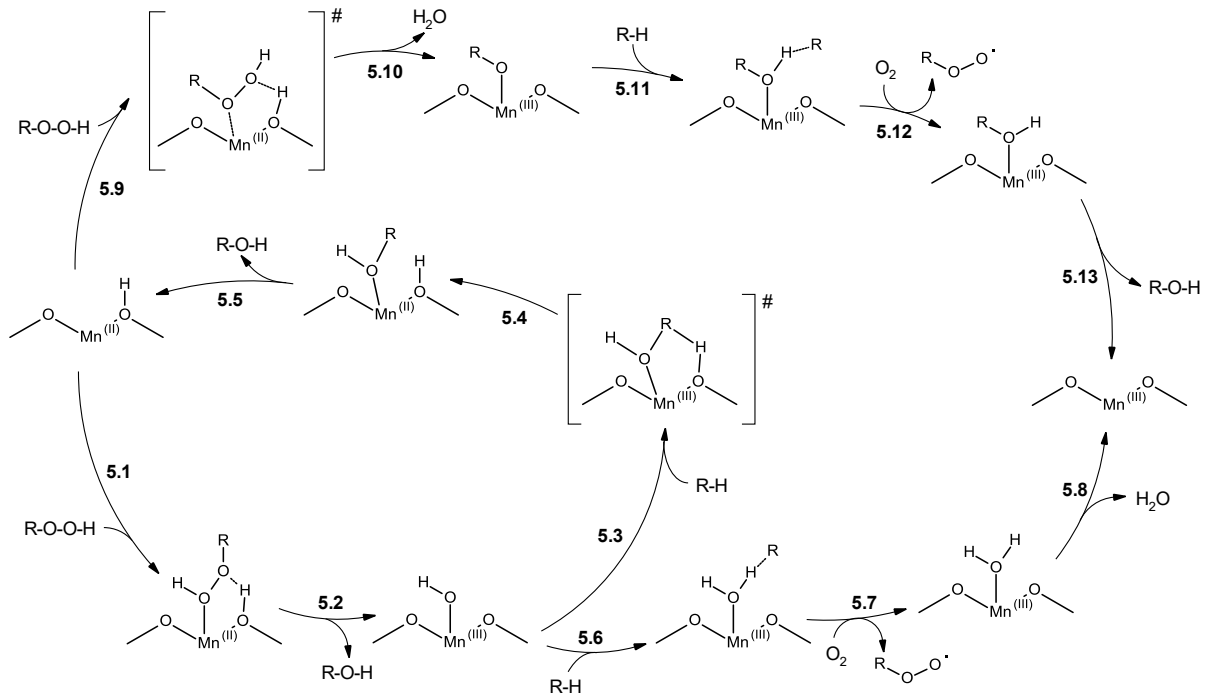


Abb. 2.8: Reaktionsschritte zum Abbau von Hydroperoxid zum Alkanol [46]. Diese Schritte sind in Abb. 2.6 als Schritt 3.8 zusammengefasst.

Nach der Alkanaktivierung (Schritte 5.6 und 5.11) werden mit Sauerstoff Alkylperoxoradikale (Schritte 5.7 und 5.12) gebildet. Anschließend wird Alkanol (Schritt 5.13) bzw. Wasser (Schritt 5.8) abgespalten, wobei eine Metall(+III)-Spezies zurück bleibt. An dieser können, entsprechend Schritt 3.6 in Abb. 2.6, wieder Alkylperoxoradikale angreifen. Die in Abb. 2.8 gezeigten Schritte entsprechen somit dem als Schritt 3.8 in Abb. 2.6 zusammengefassten Reaktionsschritten. Damit schließen sich die Abb. 2.6, Abb. 2.7 und Abb. 2.8 zu einem Katalysezyklus.

2.2.4 Zusammenfassung

Gómez-Hortigüela et al. [46] haben auf Grundlage experimenteller Ergebnisse einen umfangreichen Mechanismus für die Cyclohexanoxidation an metallhaltigen Aluminiumphosphaten vorgeschlagen. Dieser versucht die Bildung der beiden Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon ohne die Reaktion zweier Alkylperoxoradikale zu erklären (Schritt 2.7 in der Übersicht der Elementarschritte für die homogen metallkatalysierte Alkanoxidation in Kapitel 2.2.2).

Desweiteren wird eine Alkanaktivierung, welche beim Haber-Weiss-Mechanismus keine Rolle spielt, angenommen. Diese Aktivierung erfolgt, wenn das Metall in der Oxidationsstufe +III vorliegt. Liegt das Metall in der Oxidationsstufe +II vor, wird Hydroperoxid über einen Autoxidationsmechanismus gebildet, bevor der Katalysezyklus in Gang gesetzt wird. Zudem muss das Metall in der Oxidationsstufe +III vorliegen um die Hydroperoxidbildung zu unterstützen. Dabei wird es von Me(+III) zu Me(+II) reduziert. Als Me(+II)-Spezies kann es Hydroperoxide abbauen. In Abb. 2.9 sind der Haber-Weiss-Mechanismus und in einer vereinfachten Form der Mechanismus der MeAlPO katalysierten Alkanoxidation gegenüber gestellt.

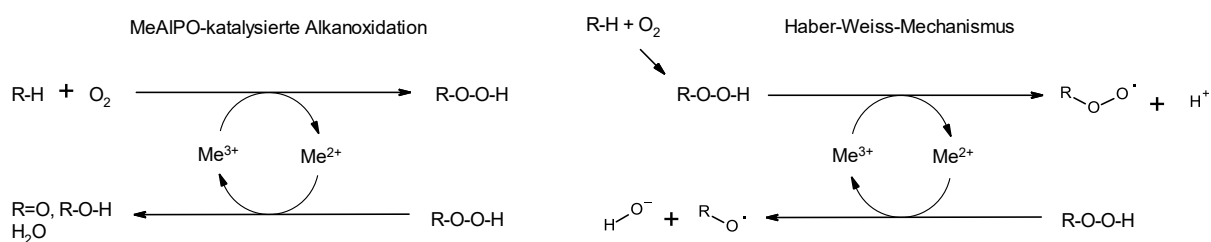


Abb. 2.9: Wechsel der Oxidationsstufe am Metall sowie Hydroperoxidabbau und Produktbildung beim Haber-Weiss-Mechanismus vs. MeAlPO katalysierte Cyclohexanoxidation. Die Stöchiometrie ist für eine bessere Übersicht nicht angepasst.

Es ist zu erkennen, dass der Wechsel der Oxidationsstufe am Metall bei beiden Mechanismen auftritt. Deutlichster Unterschied ist jedoch, dass das Metall im MeAlPO sowohl die Bildung als auch den Abbau des Hydroperoxids unterstützt. Beim Haber-Weiss-Mechanismus wird das Hydroperoxid erst nach einem Mechanismus über freie Radikale gebildet und anschließend am Metall unabhängig von der Oxidationsstufe des Metalls abgebaut.

2.3 Cyclohexanoxidation

2.3.1 Nicht katalysierte Cyclohexanoxidation im kontinuierlichen Prozess

Industrieller Maßstab

Die großtechnische Produktion von Cyclohexanol und Cyclohexanon erfolgt durch Oxidation von Cyclohexan mit Luftsauerstoff. Im ersten Schritt wird reines Cyclohexan mit Luftsauerstoff zu Cyclohexylhydroperoxid (CHHP) umgesetzt und abgetrennt. Im zweiten Schritt erfolgt dann der Abbau des CHHP zu den gewünschten Wertprodukten Cyclohexanol und Cyclohexanon an Metallkatalysatoren oder durch eine Base [49]. Zum anderen ist es möglich, in einem Prozessschritt CHHP zu bilden und mit löslichen Cobaltsalzen (zum Beispiel Cobaltnaphthenat) homogen katalysiert dieses CHHP zu den Wertprodukten abzubauen.

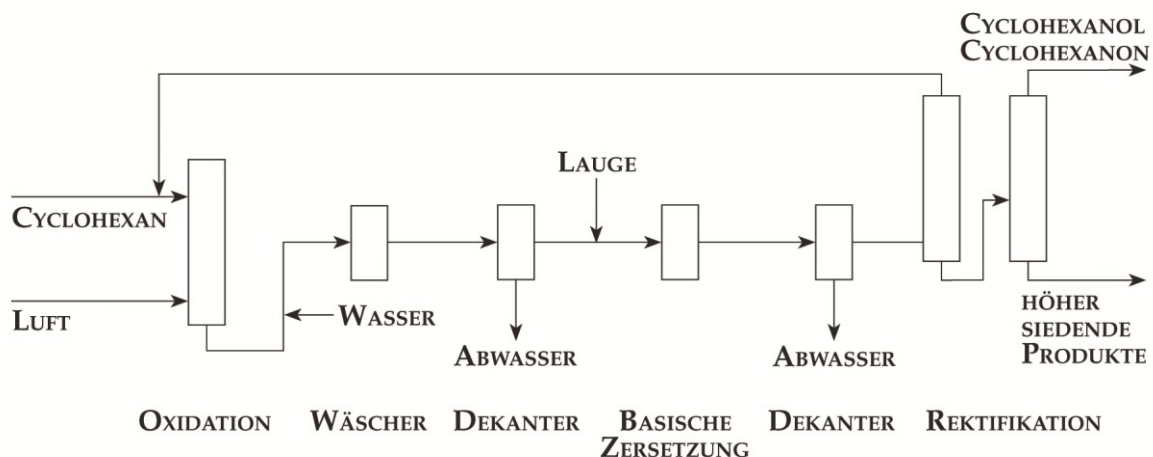


Abb. 2.10: Fließbild des Prozesses zur großtechnischen industriellen Oxidation von Cyclohexan mit Luft [49].

Typischerweise wird die Cyclohexanoxidation in Blasensäulenreaktoren bei Temperaturen von $T = 140 - 180 \text{ °C}$, Drücken von $p = 8 - 20 \text{ bar}$ und bei Verweilzeiten im Bereich von $\tau = 15 - 60 \text{ min}$ durchgeführt. In Abb. 2.10 ist ein Fließbild des Prozesses dargestellt. Um wasserlösliche Produkte wie beispielsweise Carbonsäuren zu entfernen, wird der Stoffstrom nach der Oxidation mit Wasser gewaschen. Mit wässriger Lauge wird gebildetes Hydroperoxid abgebaut und die wässrige Phase erneut abgetrennt. Mittels einer Rektifikation wird Cyclohexan abgetrennt und dem Oxidationsreaktor wieder zugeführt. Cyclohexanol und Cyclohexanon werden mittels Rektifikation von höher siedenden Nebenprodukten abgetrennt.

Bei einem Cyclohexanumsatzgrad von $X = 6 \%$ liegt die Selektivität der Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon im Bereich von $S = 80 - 95 \%$. Generell gilt bei der Cyclohexanoxidation, dass der Umsatzgrad gering gehalten werden muss, weil die Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon im Vergleich zu Cyclohexan leichter oxidierbar sind. Die Weiterreaktion zu verschiedenen C_2 - bis C_6 - Monocarbonsäuren als auch C_2 - bis C_6 - Dicarbonsäuren senkt dementsprechend die Selektivität zu den Wertprodukten [50].

Mikrostrukturreaktor

Zur nicht katalysierten Cyclohexanoxidation sind in der Literatur bereits erste Ergebnisse vorhanden. Aufgrund des in der Einleitung erwähnten Gefahrenpotentials bei den großtechnischen Verfahren stehen bei den veröffentlichten Untersuchungen Fragen zur sicheren Reaktionsführung in Mikrostrukturreaktoren im Vordergrund beziehungsweise wurde die Cyclohexanoxidation als Testreaktion für reaktionstechnische Fragen bezüglich Effekten in Mikrostrukturreaktoren durchgeführt. In Tab. 2.1 sind die Reaktionsbedingungen sowie die dabei erreichten Umsatzgrade und Selektivitäten zusammengefasst.

Es ist festzustellen, dass ähnliche Cyclohexanumsatzgrade ($X \sim 4 \%$) und Selektivitäten ($S = 82 - 88 \%$) erreicht werden, wenn die Cyclohexanoxidation bei Temperaturen von $T = 200 \text{ °C}$ und Verweilzeiten von $\tau = 1 \text{ min}$ bzw. 3 min durchgeführt werden. Diese Werte entsprechen in etwa denen des großtechnischen Prozesses. Jedoch sind die Verweilzeiten der flüssigen Phase mit $\tau = 1 \text{ min}$ bzw. 3 min im Vergleich zu $\tau = 15 - 60 \text{ min}$ deutlich niedriger.

Tab. 2.1: Übersicht über Cyclohexanumsatzgrade und Selektivitäten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation. Ebenfalls sind die Reaktionsbedingungen mit angegeben. Zum Vergleich sind die Werte des industriellen Prozesses mit aufgeführt.

		Fischer et al. [51]	Jevtic et al. [52]	Leclerc et al. [53]	industriell [49]
Temperatur	(°C)	200	170	200	140 - 180
Druck	(bar)	80	15	25	8 - 20
Verweilzeit flüssige Phase	(min)	1	18	3	15 - 60
Kapillarinne Durchmesser	(mm)	0,75	2,16	0,3	/
Cyclohexanumsatzgrad	(%)	4,4	12,1	4,3	bis 6,0
Selektivität zu Wertprodukten	(%)	82	83,5	88	80 - 90

Wird die Reaktion bei deutlich höheren Verweilzeiten von $\tau = 18$ min und einer Temperatur von $T = 170$ °C durchgeführt (die Reaktionsbedingungen sind dann mit denen des großtechnischen Prozesses vergleichbar), steigt der Umsatzgrad auf $X = 12$ %. Die Selektivität ist vergleichbar zu der der industriellen Cyclohexanoxidation. Im Vergleich zu den Werten, welche Fischer et al. und Leclerc et al. erreichten, liegt die Selektivität in der gleichen Größenordnung. Dabei ist, aufgrund der erhöhten Verweilzeit, der Cyclohexanumsatzgrad erhöht. Eine Bewertung der Selektivitäten sollte jedoch bei gleichen Umsatzgraden erfolgen.

Einflüsse bei der Cyclohexanoxidation auf Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität

Im Folgenden sollen verschiedene Einflüsse auf Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu den Wertprodukten gezeigt werden. Fischer et al. haben diese Punkte ausführlich untersucht [51].

Verweilzeit: Mit einer Erhöhung der Verweilzeit von $\tau = 25$ s auf $\tau = 100$ s nimmt bei einer Temperatur von $T = 200$ °C und einem Druck von $p = 80$ bar der Umsatzgrad von $X = 1$ % auf $X = 5,5$ % zu. Im gleichen Maße nimmt die Selektivität von $S = 95$ % auf $S = 80$ % ab.

Druck: Bei einer Druckerhöhung von $p = 40$ bar auf $p = 80$ bar bei einer Reaktionstemperatur von $T = 200$ °C steigt die Raum-Zeit-Ausbeute von $RZA = 350$ kg/m³h auf $RZA = 500$ kg/m³h bei näherungsweise gleich bleibenden Selektivitäten ($S = 77 - 82$ %). [Definition der RZA erfolgt in Kapitel 3.1 ab Seite 39]

Temperatur: Durch eine Temperaturerhöhung von $T = 180$ °C auf $T = 240$ °C bei einem Druck von $p = 80$ bar, erhöht sich die Raum-Zeit-Ausbeute von $RZA = 200$ kg/m³h auf $RZA = 6000$ kg/m³h. Bei einem Umsatzgrad von $X = 5$ % bleibt die Selektivität bei etwa $S = 80$ %.

Stoffübergang: Es konnte gezeigt werden, dass der Gas/Flüssig-Stoffübergang in einem Mikrostrukturreaktor aufgrund des hohen Verhältnisses von Phasengrenzfläche zu Flüssigkeitsvolumen die Reaktion nicht limitiert.

Kapillarinnendurchmesser: Eine Verringerung des Innendurchmessers von $d_i = 2,1$ mm auf $d_i = 0,5$ mm bei einem Cyclohexanumsatzgrad von $X = 1$ % (bei $T = 200$ °C und $p = 80$ bar) erniedrigt die Selektivität von $S = 88$ % auf $S = 80$ %.

Den Einfluss des Kapillarinnendurchmessers untersuchten Fischer et al. unter Berücksichtigung des Mechanismus genauer. Hierfür wurde die Konzentration von Cyclohexylhydroperoxid (CHHP) in Abhängigkeit von der Verweilzeit und dem

Kapillarinne Durchmesser bei einer Temperatur von $T = 200\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 80\text{ bar}$ bestimmt [54]. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.11 dargestellt. Zum einen zeigt sich, dass mit steigender Verweilzeit bei konstantem Kapillarinne Durchmesser die Konzentration von CHHP erst bis zu einem Maximum ansteigt und anschließend abnimmt. Nach dem Mechanismus der Autoxidation von Cyclohexan (Kapitel 2.2.1) kann der Abbau des CHHP erst erfolgen, nachdem eine gewisse Menge CHHP gebildet wurde (Schritte 1.1 und 1.2, Abb. 2.3). Dann tritt der Abbau von CHHP in den Vordergrund (Schritte 1.3 und 1.4 sowie 1.5 und 1.6, Abb. 2.3).

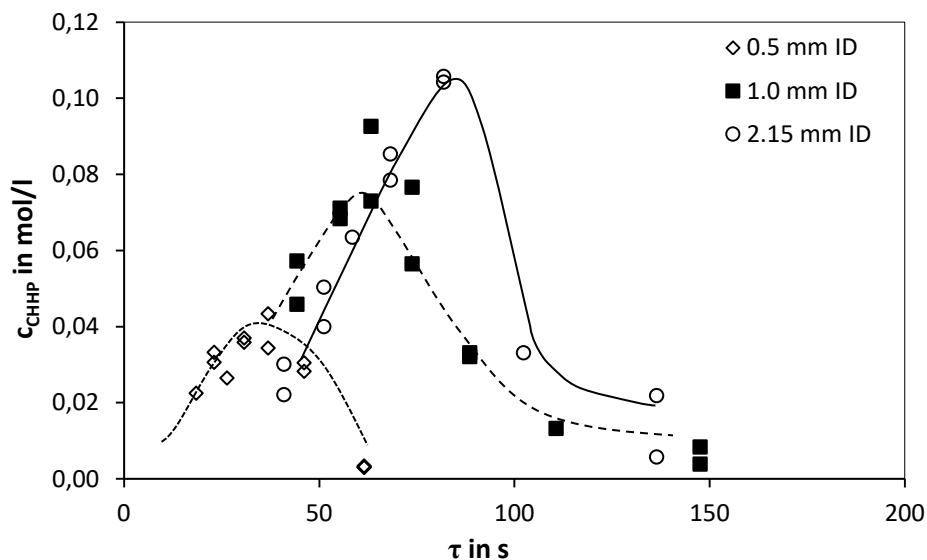


Abb. 2.11: Verläufe der Cyclohexylhydroperoxid-Konzentration in Abhängigkeit der Kapillarinne Durchmesser (ID) nach verschiedenen Verweilzeiten [54].

Weiterhin zeigt sich, dass die Verweilzeiten bei denen das Maximum durchlaufen wird und auch die absoluten CHHP-Konzentrationen mit kleiner werdenden Kapillarinne Durchmessern abnehmen. Der Grund für dieses Verhalten ist in der Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Reaktorinnenwand zu sehen. An dieser Oberfläche können freie Radikale durch Stöße abgebaut werden und fehlen somit für die Bildung von CHHP, weshalb die Schritte zum Abbau des CHHP eher in den Vordergrund treten.

In Tab. 2.2 sind die volumenbezogenen spezifischen Oberflächen zu den verschiedenen Kapillarinneindurchmessern, für welche die CHHP-Konzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit in Abb. 2.11 gezeigt sind, zusammengefasst. Der Zusammenhang zwischen Kapillarinneindurchmesser und spezifischer Oberfläche ist in Kapitel 3.1 ab Seite 39 gezeigt.

Tab. 2.2: Kapillarinneindurchmesser und entsprechende spezifische Oberflächen.

Kapillarinneindurchmesser	spezifische Oberfläche
d_i in mm	S_v in m^{-1}
0,50	8.000
1,00	4.000
2,15	1.860

2.3.2 MeAlPO-5 katalysierte Cyclohexanoxidationen

Die selektive Cyclohexanoxidation an metallhaltigen Aluminiumphosphaten ist in Batchreaktoren gut untersucht. Im Gegensatz dazu sind zum Zeitpunkt der Entstehung der vorliegenden Arbeit keine Informationen zur MeAlPO-5-katalysierten Cyclohexanoxidation in kontinuierlich betriebenen Reaktoren bzw. Mikrostrukturreaktoren verfügbar. In Tab. 8.1 im Anhang sind Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Atmosphäre sowie die erreichten Cyclohexanumsatzgrade einiger, in der Literatur beschriebenen MeAlPO-katalysierte Cyclohexanoxidationen ausführlich tabelliert. In Tab. 2.3 sind diese Daten zusammengefasst und den Werten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation im Mikroreaktor von Fischer et al. [51] gegenüber gestellt.

Tab. 2.3: Reaktionsbedingungen und Umsatzgrade/Selektivitäten bei der mit MeAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation im Batchreaktor und bei der nicht katalysierte Cyclohexanoxidation im Mikroreaktor.

	MeAlPO-5	Autoxidation
Temperatur °C	60 - 130	200
Druck bar	10 - 15	80
Reaktionsdauer h	3 - 40	0,016 (=60 s)
Umsatzgrad %	1,4 - 14,7	4,4
Selektivität %	80 - 100	82

In Tab. 2.3 ist ersichtlich, dass Umsatzgrade und Selektivitäten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation im Bereich der katalysierten liegen, bei einer deutlichen Reduzierung der Reaktionsdauer (respektive Verweilzeit) vom Stundenbereich in den Sekundenbereich. Es zeigt sich aber auch, dass bei der MeAlPO-5-katalysierten Cyclohexanoxidation Selektivitäten zu den Wertprodukten von bis zu $S = 100\%$ möglich sind. Welche Selektivitäten und Umsatzgrade nach welchen Reaktionszeiten erreicht werden, ist in Tab. 2.4 zu sehen. Der Tab. 8.1 im Anhang sind die zugehörigen Reaktionsbedingungen zu entnehmen.

Tab. 2.4: Übersicht erreichter Umsatzgrade und Selektivitäten der Cyclohexanoxidation an verschiedenen metallhaltigen Aluminiumphosphaten.

	Umsatzgrad in %	Selektivität* in %	Selektivität zu CHHP	Reaktions- dauer in h	Radikal- starter
AlPO-5 [55]	2,0	86,1	31,2	4	
CoAlPO-5 [56]	1,4	100,0	44,3	8	
CoAlPO-5 [56]	1,6	100,0	44,1	8	
CoAlPO-5 [56]	1,7	98,2	14,5	16	
CoAlPO-5 [56]	1,9	95,5	14,8	16	
CoAlPO-5 [57]	2,9	97,0	k. A.**	40	H ₂ O ₂
CoAlPO-5 [58]	4,2	80,0	k. A.	6	
CoAlPO-5 [59]	5,6	86,3	26,5	3	TBHP***
CoAlPO-5 [60]	8,0	94,6	13,3	8	TBHP
CoAlPO-5 [60]	14,7	88,5	k. A.	24	TBHP
MnAlPO-5 [59]	3,7	84,4	19,9	3	TBHP
MnAlPO-5 [48]	5,0	k. A.	k. A.	4	
CrAlPO-5 [58]	3,3	77,0	k. A.	6	
CrAlPO-5 [61]	6,0	90,0	k. A.	6	
CrAlPO-5 [57]	7,8	96,0	k. A.	40	H ₂ O ₂

*Summe der Selektivitäten zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexylhydroperoxid (CHHP), **k.A. = keine Angabe, ****tert*-Butylhydroperoxid (TBHP)

Ein direkter Vergleich der Cyclohexanumsatzgrade und Selektivitäten ist nicht möglich. Die Reaktionsbedingungen sind dafür zu unterschiedlich. Ebenfalls wird bei einigen Reaktionen

ein Radikalstarter eingesetzt. Es ist davon auszugehen, dass dadurch die Bildung von Cyclohexylhydroperoxid nach dem in Kapitel 2.2.1 auf Seite 11 gezeigtem Mechanismus unterstützt wird. Ob dann jedes gebildete Hydroperoxid ein Me(+II)-Zentrum erreicht (siehe Abb. 2.8, Schritte 5.1 bzw. 5.9) sei dahingestellt. Zusätzlich würde auf Grund des Radikalstarters mehr Hydroperoxid vorliegen als Me(II)-Zentren. Diese Spezies entsteht bei der Bildung von Hydroperoxid (Abb. 2.6; Schritte 3.1 – 3.5). Für jedes Hydroperoxid entsteht nach dem in Abb. 2.6 gezeigten Mechanismus (linker Zyklus für die Bildung von Peroxid) ein Me(+II)-Zentrum. Es würde also ein Überschuss an Hydroperoxid im Verhältnis zur Menge von Me(+II)-Zentren vorliegen.

Zusätzlich zu dem mit Hilfe des Radikalstarters gebildeten Hydroperoxid wird an den Metallzentren des MeAlPO-5 auch Hydroperoxid gebildet, welches in unmittelbarer Nähe zu diesen Metallzentren entsteht. Im Vergleich dazu, muss in der Reaktionslösung gebildetes Hydroperoxid erst noch zu den Metallzentren diffundieren. Es ist möglich, dass dieses Hydroperoxid bevor es ein Metallzentrum erreicht, nach dem Autoxidationsmechanismus (siehe Abb. 2.3, Seite 11) zu Cyclohexanol und Cyclohexanon abgebaut wird.

Sankar et al. zeigen in [56], dass die Bildung des Hydroperoxids auch ohne Radikalstarter in Gegenwart von MeAlPO-5 abläuft. Zu den bereits in Tab. 2.4 gezeigten Werten für die Gesamtselektivität und Selektivität zu CHHP sind in Tab. 2.5 zusätzlich die Selektivitäten zu Cyclohexanol und Cyclohexanon jeweils in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Der Tab. 8.1 im Anhang sind ebenfalls wieder die zugehörigen Reaktionsbedingungen zu entnehmen.

Tab. 2.5: Selektivität zu CHHP, Cyclohexanol und -on bei der Cyclohexanoxidation mit CoAlPO-5 bei einem Druck von 15 bar ohne Radikalstarter in Luftatmosphäre [56].

Temperatur in °C	Reaktionsdauer in h	Umsatzgrad in %	Selektivität in % zu			Summe Selektivitäten*
			CHHP	Cyclohexanol	Cyclohexanon	
95	8	1,4	44,3	32,5	23,7	100 (100,5)
95	16	1,7	14,5	47,7	36,0	98,2
130	8	1,6	44,1	35,0	21,7	100 (100,8)
130	16	1,9	14,8	26,4	54,3	95,5

* Summe der Selektivitäten von CHHP, Cyclohexanol und Cyclohexanon; Selektivitäten in Klammern sind die errechneten Summen aus den Werten, allerdings kann die Gesamtselektivität nicht über 100% betragen

Es ist zu erkennen, dass bei der Reaktion unter diesen Bedingungen die relative Menge von CHHP (zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon) in der Reaktionslösung mit der Reaktionsdauer abnimmt. Jedes Cyclohexanmolekül, welches in den Katalysezyklus eintritt und zu einem CHHP-Molekül umgesetzt wird, wird unmittelbar am MeAlPO-5 auch wieder abgebaut. Entsprechend dem Bodenstein'schem Quasistationaritätsprinzip sollte über die Reaktionsdauer betrachtet die Konzentrationsänderung von CHHP geringer sein bzw. in Näherung gleich null bleiben im Vergleich zu den Konzentrationsänderungen von Cyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexanon. Da dies hier nicht der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass CHHP zusätzlich entsprechend dem Autoxidations-Mechanismus gebildet wird. Desweiteren steigt der Cyclohexanumsatzgrad mit fortschreitender Reaktionsdauer ($t_R = 8 \text{ h} \rightarrow 16 \text{ h}$) unwesentlich. Die relative Menge CHHP nimmt dagegen deutlich ab, während die Summe der Selektivitäten nahezu bei 100% bleibt. Dies deutet darauf hin, dass bei der Reaktion im Zeitraum von $t = 8 \text{ h}$ bis $t = 16 \text{ h}$ wenig Cyclohexan umgesetzt und bevorzugt das CHHP zu den Produkten Cyclohexanol und Cyclohexanon abgebaut wird.

Dass bei einer Temperatur von $T = 130 \text{ °C}$ nach $t = 16 \text{ h}$ Reaktionsdauer die Selektivität zu Cyclohexanol geringer ist als die zu Cyclohexanon, lässt sich mit der leichteren Oxidierbarkeit von Cyclohexanol erklären. Die α -Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Cyclohexanol ist mit einer Bindungsstärke von $386,7 \text{ kJ/mol}$ schwächer als die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Cyclohexan mit $\Delta H_{\text{Diss}} = 416,2 \text{ kJ/mol}$ [47,62].

Metall im Gerüst

Ein Vergleich von XANES-Spektren von cobalthaltigen Aluminiumphosphaten mit dem von Cobaltaluminat (CoAl_2O_4) lässt den Schluss zu, dass Cobalt nach der Synthese im Gerüst in der Oxidationsstufe +II in einer High-Spin-Konfiguration vorliegt. Desweiteren lässt sich ableiten, dass jedes Cobaltatom von vier Sauerstoffnachbarn im Abstand von $1,93 \pm 0,02 \text{ Å}$ umgeben ist [63].

Beim Calcinieren in Sauerstoff wird das strukturgebende Agens (Templat) entfernt, wodurch sich die Umgebung und die Oxidationsstufe des Cobalts ändern. Barrett et al. [63] leiten aus den ermittelten Cobalt-Sauerstoff-Abständen und den ermittelten Koordinationszahlen von Cobalt das Verhältnis von oxidiertem Cobalt zu nicht oxidiertem Cobalt ab. Im Fall von CoAlPO-5 ändern sich die Co-O-Abstände und die Koordinationszahl nicht. Bei den anderen untersuchten AlPOs, nämlich CoAlPO-36, CoAlPO-18 und CoAPSO-44, ändern sich die

Abstände deutlich. Die Autoren schließen daraus, dass nicht jedes Cobalt im CoAlPO-5 seine Oxidationsstufe ändert und somit Co(+II) neben Co(+III) vorliegt.

Ebenfalls einen Hinweis darauf, dass nicht jedes Cobalt beim Calcinieren seine Oxidationsstufe ändert, zeigen die bereits in Kapitel 2.2.3 auf Seite 14 gezeigten TPR-Untersuchungen mit Wasserstoff. Die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung (Abb. 2.5, Seite 15) sagt, dass das Verhältnis von H₂-Verbrauch zu Metallmenge 0,5 beträgt. Experimentell bestimmt wurden jedoch Größen im Bereich von 0,2 - 0,43. Es liegen also für die Katalyse redoxaktive/oxidierte Co(+III)-Spezies (40-86%) neben unreaktiven/nicht oxidierten Co(+II)-Spezies (60 - 14 %) im Gerüst vor [48].

Neben der strukturgebenden Funktion sorgt das Templat für einen Ladungsausgleich im Gerüst. Wird es entfernt, sollte es durch Protonierung eines Gerüstsauerstoffes zur Bildung einer OH-Brücke zwischen einem Cobalt(II) und Phosphor kommen und somit zum Ladungsausgleich. Dieses Brönsted-Säure-Zentrum sollte im IR-Spektrum eine OH-Streckschwingung zeigen, welche aber nicht festgestellt werden konnte [63]. Die Autoren nehmen deshalb an, dass der Ladungsausgleich durch Leerstellen im Gerüst erfolgt. Diese sind an Stellen lokalisiert, an denen eigentlich Sauerstoff sitzen sollte. Eine Leerstelle gleicht die Ladung zweier Co(+II)-Spezies aus. Es liegen also Co(+III) und Co(+II)-Spezies nebeneinander im Gerüst vor (Abb. 2.12).

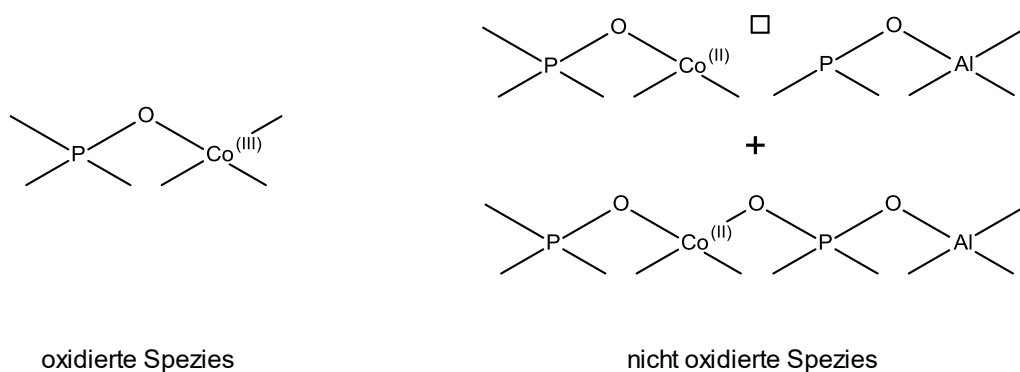


Abb. 2.12: Bei der oxidierten Spezies liegen alle Cobaltatome in der Oxidationsstufe +III vor und sind von vier Sauerstoffatomen umgeben. Bei der reduzierten Spezies liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +II vor. Zur Ladungskompensierung im Gerüst treten Leerstellen auf (in der Abbildung durch ein Quadrat dargestellt) [63].

Im Wasserstoffstrom konnte die Co(+III)-Spezies wieder zu Co(+II) reduziert werden (Abb. 2.13). Im Falle des hier beschriebenen CoAlPO-5 liegen dann zwei Arten von Co(+II)-Spezies vor. Zum einen Cobaltatome in der Oxidationsstufe +II, welche von vier Sauerstoffatomen umgeben sind und solche, welche von drei Sauerstoffatomen umgeben sind.

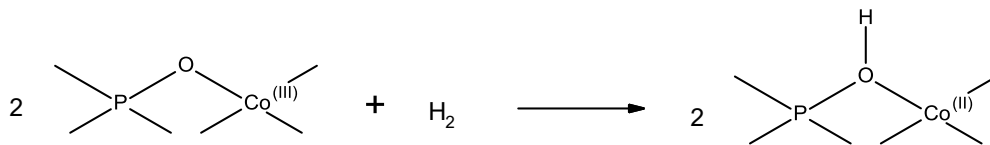


Abb. 2.13: Co(+II)-Spezies nach dem Reduzieren mit Wasserstoff [63].

2.4 Verweilzeit und Strömungsregime

2.4.1 Verweilzeit

Chemische Reaktionen werden in Reaktoren durchgeführt, welche nach folgenden drei Betriebsweisen eingeteilt werden:

1. diskontinuierlich
2. halbkontinuierlich
3. kontinuierlich

Bei diskontinuierlich betriebenen Reaktoren werden die Edukte vollständig in dem Reaktor vorgelegt und die Reaktion gestartet. Während der Reaktion werden keine weiteren Edukte zugegeben oder Produkte entnommen. Nach Abschluss der Reaktion wird der gesamte Reaktorinhalt entnommen und aufgearbeitet. Jedes Volumenelement (oder auch Teilchen) hatte also die gleiche Aufenthaltsdauer bzw. Verweilzeit im Reaktor.

Für kontinuierlich betriebene Reaktoren sind theoretisch zwei (ideale) Grenzfälle möglich:

- vollständige Vermischung der Edukte im Reaktor (totale Rückvermischung)
- Durchströmen eines Reaktors ohne axiale Rückvermischung (keine Rückvermischung)

Eine totale Rückvermischung erreicht man in einem sogenannten idealen „continuous stirred tank reactor“ (CSTR). Eine Reaktionsführung ohne Rückvermischung kann in einem sogenannten idealen „plug flow reactor“ (PFR) erreicht werden.

Ein kontinuierlich betriebener Reaktor ist durch einen ständigen Fluidstrom in den Reaktor hinein (Edukte) und einen Fluidstrom aus dem Reaktor heraus (Reaktionsprodukte und eventuell Edukte) gekennzeichnet. Die fluiddynamische Verweilzeit ist definiert als

$$\tau = V_R / \dot{V}$$

wobei V_R dem Reaktionsvolumen und \dot{V} dem Volumenstrom entspricht. Bei idealen Reaktoren entspricht die fluiddynamische Verweilzeit der mittleren Verweilzeit \bar{t} der Fluidelemente, deren individuelle Verweilzeiten ein Verweilzeitenspektrum bilden. Die mittlere Verweilzeit \bar{t} ist der Mittelwert der individuellen Verweilzeiten. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird näherungsweise davon ausgegangen, dass $\tau = \bar{t}$ gilt.

2.4.2 Verweilzeitdichtefunktion

Wird zu einem beliebigen Zeitpunkt eine bestimmte Menge einer Markiersubstanz in den zu untersuchenden Reaktor gegeben, kann am Reaktorausgang die Konzentration dieser in Abhängigkeit der Zeit gemessen werden. Dieser Konzentrationsverlauf entspricht der Verweilzeitverteilung und stellt die Menge von Molekülen mit gleicher individueller Verweilzeit dar. Die Verweilzeitverteilung kann als Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ bzw. $E(\Theta)$ oder Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ bzw. $F(\Theta)$ grafisch dargestellt werden. Dabei ist Θ die auf die fluiddynamische Verweilzeit bezogene individuelle Verweilzeit und berechnet sich nach

$$\Theta = t / \tau = t \cdot \dot{V} / V_R$$

Die Verweilzeitdichtefunktion gibt an, welche Menge der bei $\Theta = 0$ in den Reaktor eingebrachten Markiersubstanz, den Reaktor zu einem beliebigen Zeitpunkt wieder verlässt.

Zur Ermittlung der Verweilzeitdichtefunktion wird ein sogenannter Dirac-Stoß durch Einbringen einer bestimmten Menge Markiersubstanz in die Strömung am Reaktoreingang erzeugt. Die Verweilzeitdichtefunktion stellt die Antwort am Reaktorausgang des Strömungssystems dar. In Abb. 2.14 sind Verweilzeitdichtefunktionen verschiedener Reaktortypen gezeigt.

Beim idealen kontinuierlichen Rührkessel findet sofort eine vollständige Vermischung der Markiersubstanz im gesamten Reaktionsvolumen statt. Durch die kontinuierliche Betriebsweise wird neue Reaktionslösung in den Reaktor eingetragen und alte ausgetragen. Aufgrund dessen wird die Markiersubstanz ausgetragen und die Konzentration der Markiersubstanz im Reaktor nimmt ab. Werden mehrere Rührkessel in Reihe geschaltet, liegt eine Rührkesselkaskade vor. Mit steigender Kesselzahl nähert sich der Verlauf der Verteilungsdichtefunktion der des idealen Strömungsrohres an (Abb. 2.14). Weil im idealen Strömungsrohr eine Pfropfenströmung ohne Rückvermischung angenommen wird, ist die Verweilzeitdichtefunktion eine Nadelfunktion.

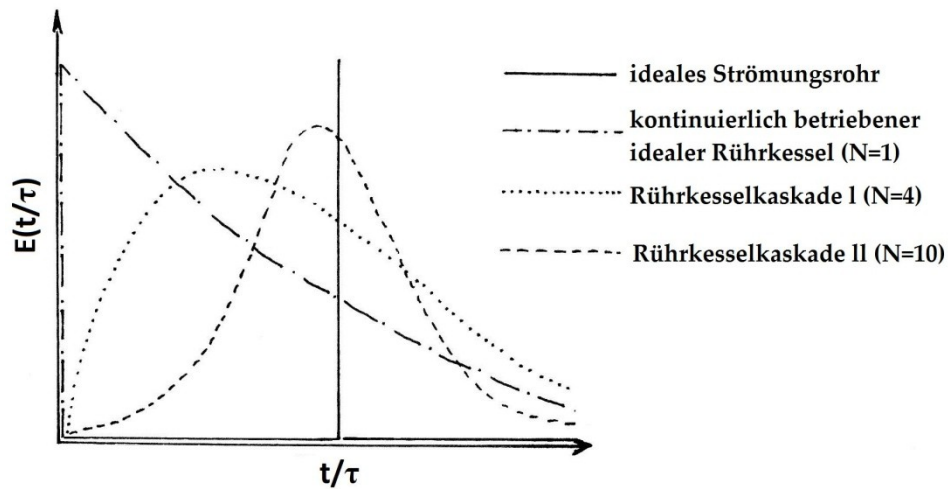


Abb. 2.14: Verweilzeitdichtefunktion $E(t/\tau)$ für das ideale Strömungsrohr, den idealen Rührkessel sowie eine Rührkesselkaskade (I) mit 4 Kesseln ($N=4$) und (II) mit 10 Kesseln ($N=10$).

2.4.3 Strömungsregime bei Zweiphasenströmungen

Bei einer Zweiphasenströmung wie beispielsweise einer Gas-Flüssig-Strömung bilden sich, in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der beiden Fluide, verschiedene Strömungsregime aus [64]. In Abb. 2.15 sind mögliche Strömungsregime dargestellt.

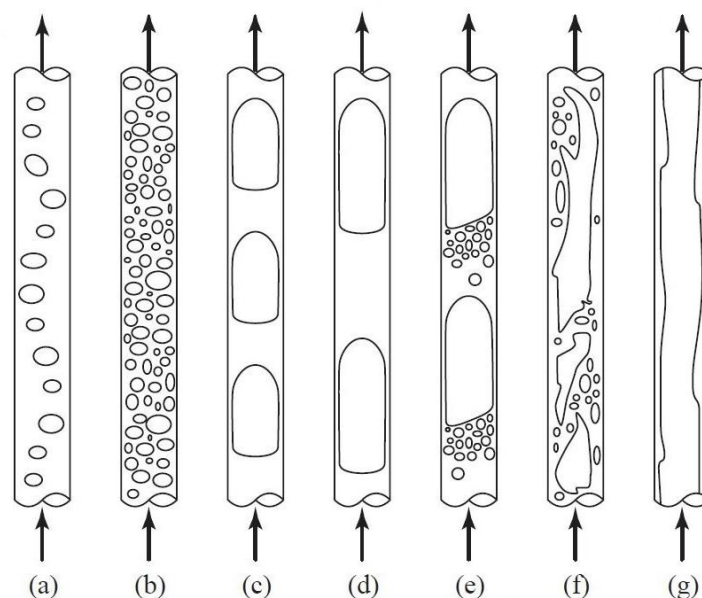


Abb. 2.15: Schematische Darstellung möglicher Strömungsregime in Kapillaren; (a,b) Blasenströmung, (c,d) Segment-Strömung (Taylor-Strömung), (e) Übergangströmung Segment-Turbulent, (f) Turbulente Strömung, (g) Ringförmige Strömung [64].

Bei geringeren Gasmengen und moderaten Strömungsgeschwindigkeiten wird die Bildung einer Blasenströmung beobachtet (a,b). Die Blasen besitzen Durchmesser kleiner als der Kapillarinne Durchmesser, liegen diskontinuierlich separiert nebeneinander vor und koaleszieren nicht. In Abhängigkeit des Typs des Mischers zur Vereinigung von Gas und Flüssigkeit und der Strömungsgeschwindigkeiten der Fluide, kann sich eine Taylorströmung mit Segmenten verschiedener Längen bilden (c,d). Bei weiter steigenden Strömungsgeschwindigkeiten bilden sich im Nachlauf der Segmente der Taylorströmung zuerst kleine Blasen (e) und bei weiterer Steigerung bildet sich eine turbulente Strömung aus (f). Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und hoher Gasmenge, bildet die Flüssigkeit einen dünnen, ringförmigen Film an der inneren Oberfläche aus (g). Im Inneren dieses Rings befindet sich das Gas [65].

2.4.4 Verweilzeitdichtefunktion bei Taylorströmung

Aufgrund der Separierung der einzelnen Flüssigkeitspfropfen nähert sich der Verlauf der Verweilzeitdichtefunktion der des idealen Strömungsrohres an. Untersuchungen von Thulasidas et al. [66] zeigen einen sprunghaften Anstieg der Verweilzeitdichtefunktion bei einer Taylorströmung (Abb. 2.16).

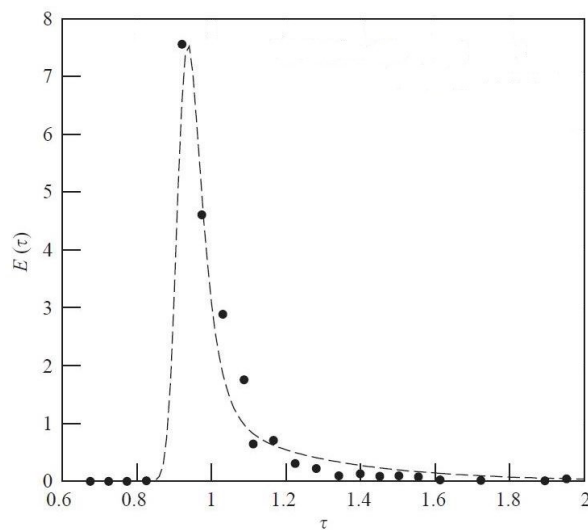


Abb. 2.16: Experimentell ermittelte Werte einer Verweilzeitdichtefunktion in der flüssigen Phase bei einer Taylorströmung [64,66].

Im Gegensatz zum sprunghaften Anstieg zeigt der Abfall eine deutliche Verbreiterung (sogenanntes „Tailing“). Das sprunghafte Anstiegen und das im Vergleich langsamere Abfallen lassen sich anhand der Taylorwirbel, welche bei Taylorströmung in den Flüssigkeitssegmenten auftreten, erklären (Abb. 2.17). Die Verbreiterung der Verweilzeitdichtefunktion deutet auf eine Rückvermischung der Moleküle der Markiersubstanz hin. In Abb. 2.17 sind diese durch Pfeile in der flüssigen Phase entgegen der Strömungsrichtung angedeutet.

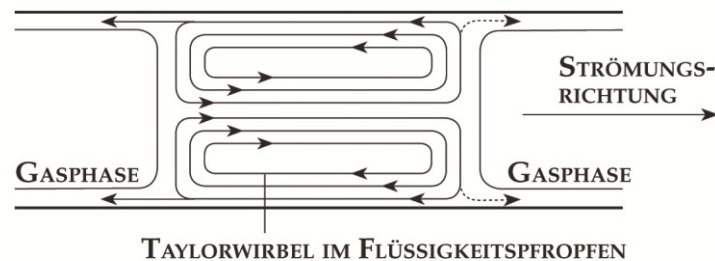


Abb. 2.17: Gas-Flüssig-Strömung in einer Kapillare als Taylorströmung. Durchgezogene Linien deuten die Bewegungsrichtungen von Volumenelementen an. Nicht möglich sind Bewegungen in Richtung der gestrichelten Linien (Strömungsrichtung).

Eine Rückvermischung zwischen einzelnen Flüssigkeitssegmenten bei einer Taylorströmung ist über den sich ausbildenden Flüssigkeitsfilm zwischen Reaktorwand und Gasblase möglich. Aufgrund der Taylorwirbel ist eine Bewegung von Volumenelementen in Strömungsrichtung im Flüssigkeitsfilm zwischen Reaktorwand und Gasblase nicht möglich. Aus diesem Grund springt die Verweilzeitdichtefunktion auf den maximalen Wert.

2.4.5 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verweilzeitdichtefunktion

Die Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeiten der Fluide bei Zweiphasenströmungen auf die Verweilzeitdichtefunktion wurde von Yuan et al. [67] beschrieben. Der für diese Untersuchungen verwendete Reaktor besaß einen Durchmesser von 140 mm und enthielt Porzellan­kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm. Aufgrund dieser Abmessungen kann nicht von einem Mikrostruktur­reaktor gesprochen werden. Jedoch zeigen die Autoren, dass bei einer Verringerung der Strömungsgeschwindigkeiten der flüssigen Phase eine

Verbreiterung der Verweilzeitdichtefunktion zu beobachten ist. In Abb. 2.18 sind diese für 4 verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt. Bei einer Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit u_L um den Faktor 2,5 (von 4,51 mm/s auf 1,81 mm/s) verbreitert sich die Verweilzeitdichtefunktion um den Faktor 2.

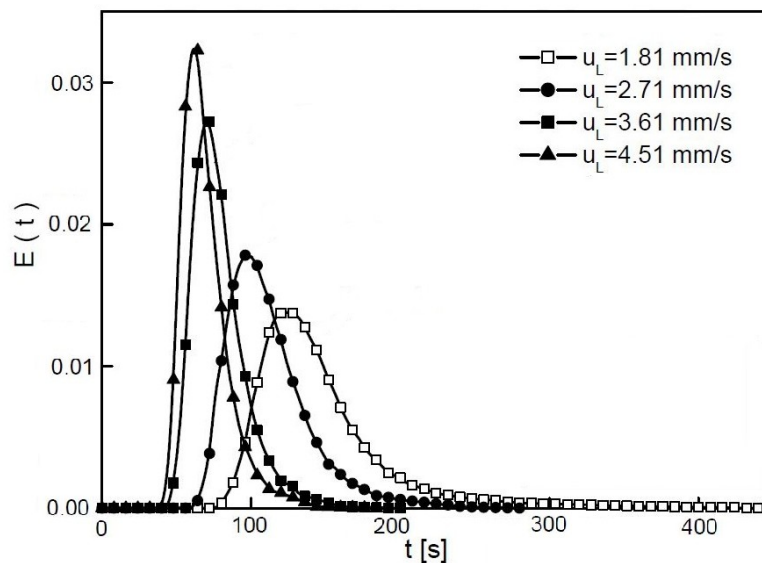


Abb. 2.18: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase (u_L) auf die Verweilzeitverteilung in einem laminar durchströmten Reaktor mit einem Durchmesser von 140 mm und einer Festbetschüttung aus Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 5 mm [67].

2.4.6 Verweilzeit im Mikrofestbettreaktor

Nach aktuellem Stand sind in der öffentlich zugänglichen Literatur keine Informationen über Gas-Flüssig-Reaktionen mit einer Taylorströmung im Mikrofestbettreaktor bekannt. Beschrieben sind hingegen heterogen katalysierte Gas-Flüssig-Reaktionen mit Taylorströmung im Mikrostrukturreaktor mit Wandkatalysatoren [68]. Die Taylorströmung ist dabei aufgrund der hohen Stofftransportraten das bevorzugte Strömungsregime [69]. Die Katalysatoren sind bei diesen Reaktoren auf die innere Oberfläche der Reaktorstruktur so aufgebracht, dass über der Katalysatorschicht Strömungskanäle entstehen. Bei Wandkatalysatoren sind die katalytisch aktiven Feststoffe fest mit den Wänden verbunden. Dies stellt im Vergleich zu Festbettreaktoren, bei denen der Katalysator wieder entfernt werden kann, einen Nachteil dar.

Reine Gasphasenreaktionen im Mikrostrukturreaktor mit einem Katalysatorfestbett wurden ebenfalls untersucht. Eine Veröffentlichung im Jahre 2013 beschreibt Untersuchungen einer Gasphasenreaktion zur Dimethylethersynthese im Mikrofestbettreaktor [70]. Die verwendeten Reaktoren für diese Untersuchungen besaßen Querschnitte von $8,8 \times 1,5$ mm bzw. $8,8 \times 0,8$ mm und Längen von je $l = 6$ mm. Als Katalysatorschüttung wurde eine gesiebte Fraktion mit einer Korngröße von $d_p = 50 - 80 \mu\text{m}$ verwendet. Die Feststoffschüttung wurde von Metallfritten am Reaktorein- und Reaktorausgang im Reaktor gehalten. Bei den Arbeiten lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung des Reaktordesigns. Jedoch deuten die Ergebnisse auf eine schmale Verweilzeitverteilung hin [70].

Eine ebenfalls enge Verweilzeitverteilung, jedoch in diesem Fall bei einer Gas/Flüssigphasenreaktion, konnten Iliuta et al. bei Messungen der Verweilzeit in einem Mikrofestbettreaktor zeigen [71,72]. Als Verweilstrecke diente ein Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von $d_i = 1$ mm. Dieses war auf eine Länge von $l = 100$ mm mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von $d_p = 55 \mu\text{m}$ gefüllt [71]. Am Ein- und Ausgang des Glasrohres wurden die Konzentrationen der Markiersubstanz gemessen. Der Verlauf der Konzentration ist in Abb. 2.19 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Verweilzeitverteilung am Reaktorausgang im Vergleich zum Reaktoreingang leicht (etwa 4 s) verbreitert ist. Ebenfalls zu erkennen ist, dass am Reaktorausgang keine Nadelfunktion beobachtet wird.

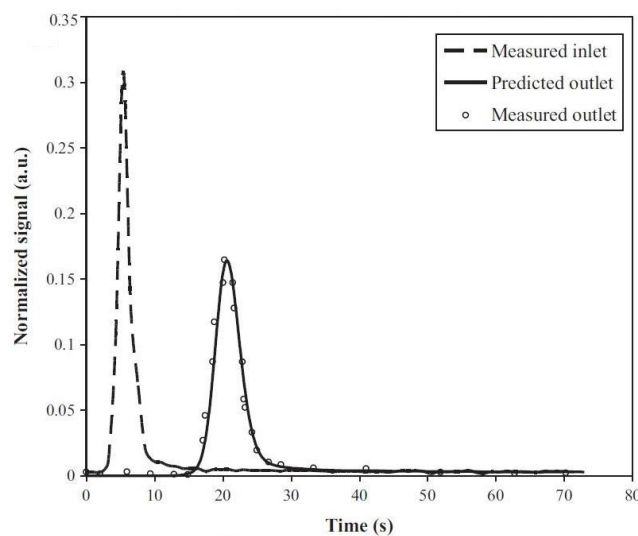


Abb. 2.19: Verlauf der Konzentration der Markiersubstanz am Ein- und Ausgang einer Verweilstrecke mit Mikrofestbett bei einer Gasflüssigphasenströmung [71].

Zum Strömungsregime werden in dieser Arbeit keine Angaben gemacht, weshalb nicht klar ist, ob es sich um eine Taylorströmung handelt. Jedoch wird in der Arbeit das Design des Bauteils zum Mischen von gasförmiger und flüssiger Phase diskutiert. In Abb. 2.20 ist dieses schematisch gezeigt.

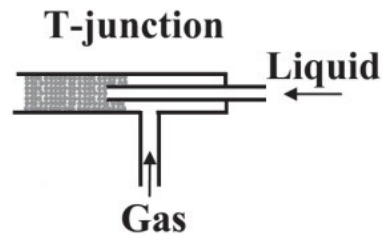


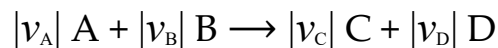
Abb. 2.20: T-Mischer für die flüssige und gasförmige Phase. Die flüssige Phase verlässt das Rohr und verteilt sich direkt auf der Glaskugelschüttung (graue Punkte) [72].

Der Mischer ist so gebaut, dass die flüssige Phase beim Verlassen des Zuführungsrohres sofort auf die Feststoffschüttung, welche von Gas umströmt wird, trifft. Dabei legt sich die Flüssigkeit als Film über die Feststoffschüttung. Es kann deshalb angenommen werden, dass in dem beschriebenen Reaktor keine Pfropfenströmung (Taylorströmung) herrschte.

3 Experimenteller Teil

3.1 Reaktionstechnische Begriffe

Im folgendem werden in dieser Arbeit verwendete Begriffe näher erläutert. Die verwendeten Indizes sind auf folgende allgemeine Reaktionsgleichung bezogen:



Für diese Arbeit stellen die Edukte A und B Cyclohexan beziehungsweise Sauerstoff dar. Die (Wert-)Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon entsprechen C und D. Desweiteren wird in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor gearbeitet. Hier ist es sinnvoll Berechnungen mit Stoffmengenströmen durchzuführen (Abb. 3.1).

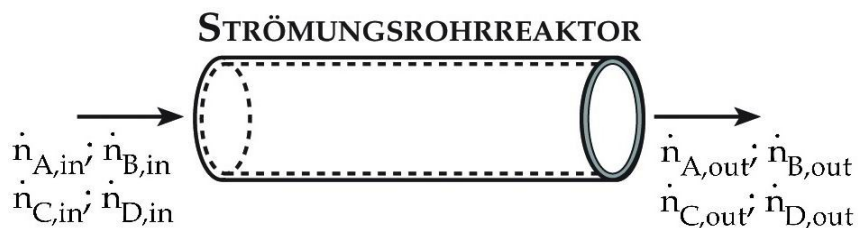


Abb. 3.1: Darstellung der einzelnen Stoffmengenströme am Reaktoreingang und -ausgang.

Umsatzgrad

Der Umsatzgrad (X) einer Komponente (A) beschreibt, welcher Anteil des zugeführten Edukt-Stoffstroms umgesetzt wurde. Für die Reaktion der Komponente A lautet der Umsatzgrad also:

$$X_A = (\dot{n}_{A,in} - \dot{n}_{A,out}) / \dot{n}_{A,in}$$

Ausbeute

Die Ausbeute beschreibt, wie viel des zugeführten Eduktstroms bei der Reaktion in eines der gewünschten Produkte umgewandelt wird. Für die Ausbeuten der Produkte C und D bezogen auf das Edukt A gilt deshalb:

$$Y_{C,A} = (\dot{n}_{C,out} - \dot{n}_{C,in}) / (\dot{n}_{A,in} \cdot |v_C| / |v_A|)$$

$$Y_{D,A} = (\dot{n}_{D,out} - \dot{n}_{D,in}) / (\dot{n}_{A,in} \cdot |v_D| / |v_A|)$$

Selektivität

Die Selektivität gibt an, welcher Teil des umgesetzten Eduktstroms zu einem gewünschten Produkt umgesetzt wird. Die Selektivitäten der Produkte C und D berechnen sich nach:

$$S_{C,A} = (\dot{n}_{C,out} - \dot{n}_{C,in}) / [(\dot{n}_{A,out} - \dot{n}_{A,in}) \cdot |v_C| / |v_A|]$$

$$S_{D,A} = (\dot{n}_{D,out} - \dot{n}_{D,in}) / [(\dot{n}_{A,out} - \dot{n}_{A,in}) \cdot |v_D| / |v_A|]$$

Zusammenhang zwischen Umsatzgrad, Ausbeute und Selektivität

Die Definitionen für den Umsatzgrad, die Ausbeute und die Selektivität lassen sich allgemein zu folgendem Zusammenhang kombinieren:

$$Y_P = X_E \cdot S_P$$

Daraus lässt sich ableiten, dass die Ausbeute Y gleich dem Umsatzgrad X ist, wenn die Selektivität zu dem gebildeten Produkt P gleich S = 1 ist. Dieser spezielle Fall tritt ein, wenn es nur eine mögliche Reaktion des Eduktes E zum Produkt P gibt. Das heißt, es müssen Parallelreaktion vom Edukt E oder Folgereaktion vom Produkt P ausgeschlossen sein.

Für die bisher verwendeten Indizes ändert sich diese Gleichung für die Ausbeuten der Produkte C und D bezogen auf das Edukt A wie folgt:

$$Y_{C,A} = X_A \cdot S_{C,A}$$

$$Y_{D,A} = X_A \cdot S_{D,A}$$

Raum-Zeit-Ausbeute

Die RZA ist definiert als die Masse eines Produktes P, welche in einer gewissen Zeit in einem Reaktionsvolumen (V_R) gebildet wird.

$$RZA = \dot{m}_P / V_R$$

Für die Massestrom gilt:

$$\dot{m}_P = \dot{n}_P \cdot M_P$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute berechnet sich dann nach

$$RZA = \dot{n}_P \cdot M_P / V_R$$

Für die RZA der Produkte C und D gilt dann:

$$RZA_C = \dot{n}_{C,out} \cdot M_C / V_R$$

$$RZA_D = \dot{n}_{D,out} \cdot M_D / V_R$$

Spezifische Oberfläche

Die volumenbezogene spezifische Oberfläche ist der Quotient aus der das Reaktionsvolumen begrenzenden Fläche (A_R) und dem Reaktionsvolumen (V_R). Für die volumenbezogene spezifische Oberfläche gilt:

$$S_V = A_R / V_R$$

Diese Oberfläche sowie das Volumen in einem Rohrreaktor berechnen sich mit dem Radius des Reaktionsraumes (r_R) und der Länge des Reaktionsraumes (l_R) nach:

$$A = 2 \cdot \pi \cdot r_R \cdot l_R \quad \text{und} \quad V = \pi \cdot r_R^2 \cdot l_R$$

Nach Einsetzen und Kürzen der Größen, erhält man folgenden Zusammenhang für die volumenbezogene spezifische Oberfläche:

$$S_V = 2 / r_R$$

Für einen Batchreaktor im Labormaßstab beträgt die spezifische Oberfläche etwa 80 m^{-1} und im industriellen Maßstab etwa 4 m^{-1} . Bei bekanntem Reaktionsvolumen lässt sich diese mit folgender Gleichung berechnen [73].

$$S_V = (4,9 \pm 0,6) V_R^{-1/3}$$

3.2 Versuchsanlage für Gas/Flüssig-Oxidationsreaktionen

3.2.1 Anforderungen an die Versuchsanlage

Anhand der bekannten Reaktionsbedingungen von den bisher in der Literatur beschriebenen Cyclohexanoxidationen im Mikroreaktor ergaben sich konstruktionstechnische Anforderungen an die Versuchsanlage, welche im Folgenden erläutert werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt war, dass neben Cyclohexan in der Versuchsanlage auch mit Tetralin gearbeitet werden konnte. Tetralin als weiteres Substrat für die Untersuchungen für diese Arbeit zu verwenden, war deshalb sinnvoll und nötig, da bei geringen Temperaturen der Cyclohexanumsatzgrad zu niedrig war. Bei gleicher Temperatur war der Umsatzgrad von Tetralin aber deutlich erhöht. Dieser Sachverhalt wird ab Kapitel 4.2 ab Seite 77 ausführlich dargestellt und diskutiert.

3.2.1.1 Mischen fluider Phasen

Eine Anforderung an die Versuchsanlage war, dass die Verweilzeitverteilung der flüssigen Phase möglichst eng ist. Wegen der in Kapitel 2.4 diskutierten engen Verweilzeitverteilung bei Taylorströmungen, sollte für diese Arbeit dieses Strömungsregime verwendet werden. Hierfür wurde ein Mikro-T-Stück als Mischer verwendet (Abb. 3.2, links Schematische Darstellung; rechts Fotografie des Bauteils) [74].

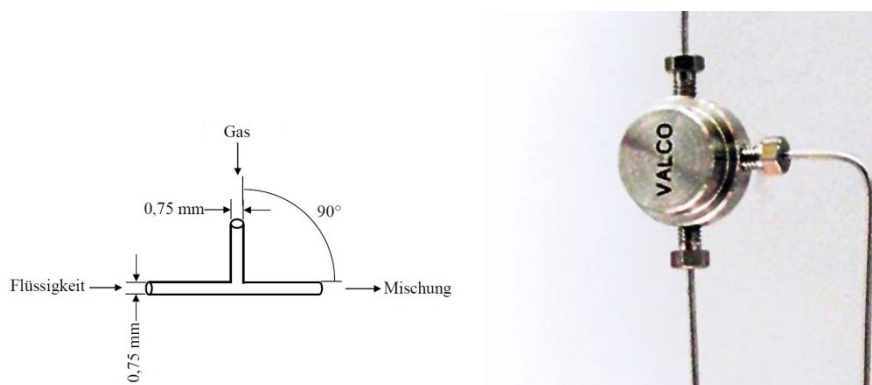


Abb. 3.2: Prinzip eines T-Mischers (links). Rechts ist ein Edelstahl-T-Mischer der Firma VICI VALCO aus Edelstahl abgebildet [74].

3.2.1.2 Fluiddynamische Verweilzeit

In Batchreaktoren werden Verweilzeiten von mehreren Stunden erreicht, während in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr die Verweilzeiten im Minutenbereich liegen. Diese Forderung lässt sich mit einem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor leicht umsetzen. Ebenfalls sind erste Ergebnisse zur nicht katalysierten Cyclohexanoxidation im kontinuierlichen Prozess von Fischer et al. [74] beschrieben und bieten somit eine Referenz. Wie aus der Formel für die Verweilzeit in Kapitel 2.4 ab Seite 31 ersichtlich ist, haben die Volumenströme der Fluide und das Reaktionsvolumen Einfluss auf diese. Weil für die Versuche ausschließlich Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von $d_i = 2,16$ mm als Reaktoren verwendet wurden, ist das Reaktionsvolumen von der Länge des Rohres abhängig.

Die Volumenströme der flüssigen und der gasförmigen Phase beeinflussen, neben der Verweilzeit, auch das Strömungsregime einer Gas-Flüssig-Strömung. Um die für diese Arbeit erzielten Ergebnisse mit denen von Fischer et al. [51] vergleichen zu können, sollte ebenfalls ein Slug-Flow-Strömungsregime eingestellt werden. Nach Vorversuchen zeigte sich, dass sich bei einem Cyclohexanvolumenstrom von 0,05 ml/min und einem Sauerstoffvolumenstrom von 6,0 ml/min das gewünschte Strömungsregime einstellt (siehe Abb. 4.1, Kapitel 4.1.1 auf Seite 69). Diese Volumenströme wurden bei den Versuchen beibehalten, weshalb die Variation der Verweilzeit durch Variation der Reaktorlänge erfolgte.

3.2.1.3 Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur

In der Versuchsanlage wurden PFA-Schläuche verwendet, um das Strömungsregime visuell kontrollieren zu können. Bei einer Temperatur von 25 °C ist eine Druckfestigkeit bis 80 bar angegeben. In Hinblick auf einen sicheren Betrieb wurde der maximale Betriebsdruck der Versuchsanlage auf 40 bar begrenzt. Der Reaktionsdruck wurde mittels eines Druckregelventils nach dem ersten Phasenabscheider über die Gasphase eingestellt.

Zur Temperierung des Reaktors wurde dieser in einen handelsüblichen Thermostat (Huber, Ministat 200) welcher mit Silikonöl (Huber, SilOil, Typ M20.235.20) gefüllt war, getaucht. Somit waren Temperaturen bis 200 °C realisierbar. Als sinnvoll hat sich bei der

Cyclohexanoxidation eine maximale Temperatur von $T = 180\text{ °C}$ (für Tetralin $T = 160\text{ °C}$) erwiesen. Bei höheren Temperaturen war die Bildung von Nebenprodukten so stark, dass der Reaktor verstopfte und die Reaktion abgebrochen werden musste.

3.2.1.4 Trennung von flüssiger und gasförmiger Phase nach der Reaktion

Nach der Reaktion mussten nicht umgesetzter Sauerstoff und gasförmige Nebenprodukte von der flüssigen Phase separiert werden. Dies sollte unter Reaktionsdruck geschehen. Wird die unter Druck stehende Flüssigkeit am Reaktorausgang unmittelbar gegen Normaldruck entspannt, schäumt diese wegen der bei erhöhtem Druck gelösten Gase sehr stark auf. Die Entnahme von flüssigen Proben ist somit nicht möglich. Aus diesem Grund wurden zwei identische Abscheider in Serie betrieben. In Abb. 3.3 ist ein solcher Abscheider schematisch gezeigt.

Vom Reaktor führt eine $1/16''$ (AD) Edeldstahlkapillare in ein $1/4''$ (AD) Rohres. Am unteren Ende ist dieses mit einem Absperrventil geschlossen. Am oberen Ende führt eine Rohrleitung zum Druckregelventil. Die flüssige und gasförmige Phase vom Reaktor läuft in den Abscheider und wird durch die Schwerkraft getrennt. Dabei sammelt sich die flüssige Phase im unteren Teil des Abscheiders. Über ein parallel angebrachtes PFA-Rohr ist der Füllstand im Abscheider optisch zu kontrollieren. Die gasförmige Phase verlässt den Abscheider im oberen Bereich über ein Druckregelventil. Wie bereits erwähnt, wird dadurch der Reaktionsdruck im System gehalten.

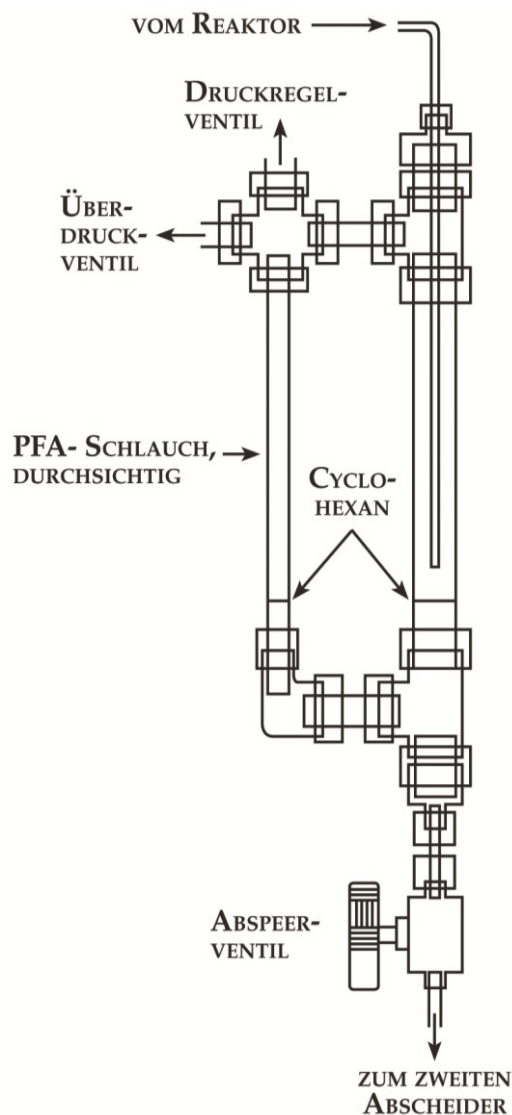


Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Abscheiders.

Durch Öffnen des Absperrventils konnte die flüssige Phase den ersten Abscheider verlassen. Es wurden in Zeitabständen von 10 Minuten etwa 0,5 ml flüssige Phase abgelassen. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Füllstand nicht zu weit abfällt und somit kein Gas über den unteren Auslass entweicht. In einem solchen Fall würde es zu einem Druckabfall im gesamten System kommen. Die flüssige Phase wurde dann in einen identischen zweiten Abscheider geleitet. Dieser war gegen die Umgebung offen. Somit konnten in der flüssigen Phase gelöste Gase entweichen und am Absperrventil konnten Proben der flüssigen Phase entnommen werden. Die Gasphase dieses zweiten Abscheiders wurde mit der Gasphase nach dem Druckregelventil wieder zusammengeführt.

3.2.1.5 Reaktor

Als Reaktoren wurden mit Silizium beschichtete Edelstahlrohre der Firma RESTEK® verwendet. Fischer et al. [51] haben gezeigt, dass bei konstantem Rohrrinnendurchmesser die Selektivität zu Cyclohexanol und Cyclohexanon bei der Cyclohexanoxidation in einem mit Silizium beschichteten Rohr im Vergleich zu einem nicht beschichteten, steigt. Der Grund liegt in unselektiven Nebenreaktionen, welche durch Legierungsbestandteile im Edelstahl begünstigt werden.

Wie bereits erwähnt betragen die Innendurchmesser d_i der für diese Arbeit verwendeten Reaktoren 2,16 mm. Dieser Durchmesser wurde gewählt, um einem Mikrostruktureaktor möglichst nahe zu kommen. Ein geringerer Innendurchmesser konnte nicht gewählt werden, weil der Reaktor bzw. das Rohr mit dem festen Katalysator gefüllt werden musste. Dieser wurde mit einem Trichter von Hand eingefüllt.

Die Verwendung dieser Rohrstücke als Reaktor hatte den Vorteil, dass die Reaktoren zügig mit Katalysatormaterial gefüllt und mittels standardisierter Verschraubungen der Firma SWAGELOK® in die Versuchsanlage eingebaut werden konnten.

3.2.2 Funktionsweise der Laboranlage

In diesem Kapitel werden die aufgebaute Versuchsanlage und deren Funktionsweise genauer beschrieben. In Abb. 3.4 ist das Fließbild der Versuchsanlage gezeigt. Das flüssige Cyclohexan wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma Knauer (Typ Smartline 100) dosiert. Cyclohexan (Alfa Aeser, pure grade) wurde wie geliefert verwendet. Die Gasdosierung erfolgte über Mass-Flow-Controller der Firma Brooks (Typ Smart II Mass Flow) (FIC-1 und FIC-2). Parallel zum Stickstoff Mass-Flow-Controller (FIC-2) wurde ein Bypass installiert. Mit diesem konnte zum einen die Anlage bei Bedarf schnell mit Stickstoff geflutet und zum anderen zum Versuchsbeginn der gewünschte Betriebsdruck zügig aufgebaut werden.

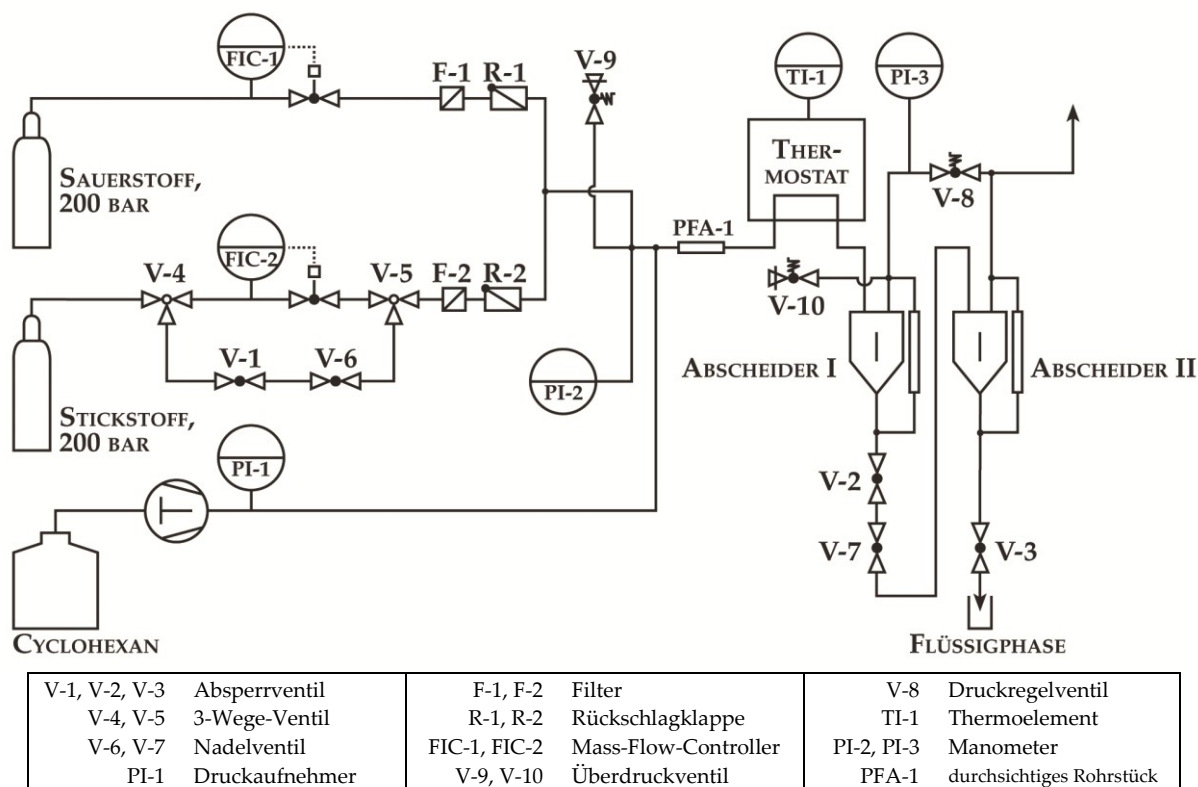


Abb. 3.4: Fließbild der Versuchsanlage für die Cyclohexanoxidation.

Am T-Stück nach den Rückschlagklappen R-1 und R-2 wurden beide Gasleitungen zusammengeführt. Am folgenden Kreuzstück wurde ein Überdruckventil (V-9) sowie ein Manometer (PI-2) installiert. An diesem Manometer (PI-2) wurde der Druck vor dem

Reaktor abgelesen. Das Überdruckventil (V-9) stellt für den Fall, dass sich im Reaktor eine Druckfront bildet, eine Sicherheitsmaßnahme dar. Über das Ventil V-9 hätte sich diese Druckfront abbauen können.

Nach dem Kreuzstück wurde ein T-Stück von VICI VALCO® mit einem Innendurchmesser von 0,125 mm als T-Mischer verwendet, um darin flüssiges Cyclohexan und gasförmigen Sauerstoff zu mischen. Bei einem Cyclohexanvolumenstrom von 0,05 ml/min und einem Sauerstoffvolumenstrom von 6,0 ml/min konnte im folgenden PFA-Rohrstück (PFA-1) eine Slug-Flow-Strömung beobachtet werden. Weiterhin konnte so überprüft werden, ob Cyclohexan in die Anlage gefördert wird.

Nach dem PFA-Rohrstück (PFA-1) führte ein Edelstahlrohr die Fluidströmung zum Reaktor. Dieser war an einem Stativ so befestigt, dass er von Hand in den offenen Thermostaten eingetaucht werden konnte. Ein zweites Edelstahlrohr führte vom Reaktorausgang zum ersten Abscheider (Abscheider I). In diesem erfolgte die Trennung der Phasen unter Reaktionsdruck. Über die Ventile V-2 und V-7 wurde die flüssige Phase in den zweiten Abscheider abgelassen. Aus diesem kann über Ventil V-3 die flüssige Phase entnommen werden. Die gasförmige Phase aus beiden Abscheidern wurde nach dem Druckregelventil V-8 zusammengeführt und in den Abzug geleitet.

Eine weitere Sicherheitsmaßnahme war die Installation eines weiteren Überdruckventils (V-10) nach dem Reaktor. Dieses war, wie in Abb. 3.3 gezeigt, am ersten Abscheider installiert und sollte eine Druckfront, welche sich vom Reaktor wegbewegt, abbauen

3.2.3 Versuchsdurchführung

3.2.3.1 Katalysatorvorbereitung

Das Katalysatormaterial konnte nicht direkt als Pulver in den Reaktor gegeben werden. Aufgrund der geringen Partikelgröße wäre die Schüttung so kompakt, dass der Druckabfall über die Reaktorlänge zu groß wäre. Aus diesem Grund wird das Material zuerst mit einer Presse zu Tabletten einer Größe von 20 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) gepresst. Anschließend wird diese in einem Mörser zerkleinert und mittels Prüfsieben eine Korngrößenfraktion von $r_p = 200 - 315 \mu\text{m}$ gesiebt. Bis auf die Versuche, bei denen der Einfluss der Korngröße untersucht wurde, wurde diese Korngröße verwendet.

Um das in den Poren noch vorhandene Templat zu entfernen, wurde das Katalysatormaterial calciniert. Hierfür wurde das Material in Porzellanschalen in einem Muffelofen bei einer Temperatur von $T = 550\text{ °C}$ für 10 Stunden in einem Luftstrom von 12 ml/min calciniert. Zum Calcinieren wurde zuerst innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ aufgeheizt und eine weitere Stunde diese Temperatur gehalten. Dies hatte den Grund in den Poren befindliches Wasser langsam zu entfernen. Bei einem zu schnellen Aufheizen kann Wasser, welches sich in den Poren befindet, beim Verdampfen das poröse Gerüst zerstören. Anschließend wurde innerhalb von 2 Stunden auf eine Temperatur von $T = 550\text{ °C}$ aufgeheizt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten [59,75]. Das calcinierte Material wurde dann in den Reaktor gefüllt.

3.2.3.2 Reaktorvorbereitung

Bei Untersuchungen zur Verweilzeit der flüssigen Phase in einem Reaktor mit einer Feststoffschüttung (ausführliche Beschreibung in Kapitel 4.1.2 ab Seite 71) wurde bei einer Reaktorlänge von $l_R = 200\text{ mm}$ eine Verweilzeit von $t = 162\text{ s}$ ermittelt. Zur Vereinfachung der in dieser Arbeit vorliegenden Überlegungen wird diese Zeit als mittlere Verweilzeit $\tau = 162\text{ s}$ angenommen. Zur weiteren Vereinfachung wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der mittleren Verweilzeit und der Reaktorlänge angenommen. Die mittleren Verweilzeiten für Reaktoren mit einer Länge von $l_R = 400\text{ mm}$ und $l_R = 800\text{ mm}$ wurden nach folgender Gleichung abgeschätzt:

$$\tau_A = (l_R / 200\text{ mm}) \cdot 162\text{ s.}$$

Dabei ist die Reaktorlänge l_R in mm einzusetzen. Die so ermittelten Verweilzeiten sind ebenfalls in Tab. 3.1 gezeigt.

In Abhängigkeit davon bei welcher Verweilzeit ein Versuch durchgeführt werden sollte, wurde ein mit Silizium beschichtetes Edelstahlrohr der Firma RESTEK® entsprechender Länge zugeschnitten. Für die Reaktoren ohne Feststoffschüttung wurden Reaktorlängen von $l_R = 200\text{ mm}$, $l_R = 400\text{ mm}$ und $l_R = 800\text{ mm}$ festgelegt. Mit der in Kapitel 2.4 auf Seite 31 gezeigten Gleichung für die Verweilzeiten ohne eine Feststoffschüttung wurden die Volumenströme so eingestellt, dass die Verweilzeit den experimentell bestimmten mittleren Verweilzeiten mit Feststoffschüttung entsprechen (siehe Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Vergleich der Verweilzeiten in Abhängigkeit der Reaktorlänge für Reaktoren mit und ohne Feststoffschüttung.

Reaktorlänge in mm	berechnete Verweilzeit ohne Feststoffschüttung in s	experimentell bestimmte mittlere Verweilzeit mit Feststoffschüttung in s
200	162	162
400	324	324
800	648	648

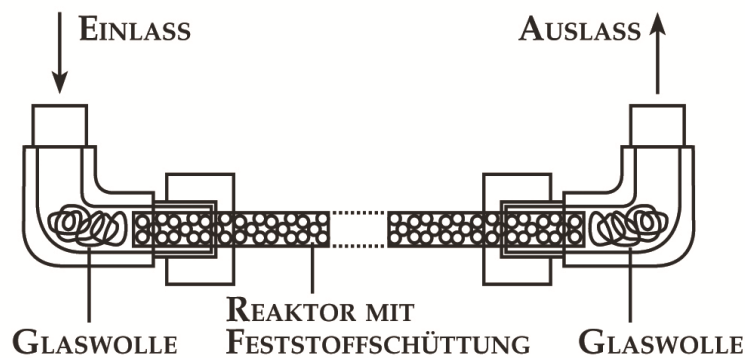


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Reaktors mit einer Feststoffschüttung. Die Glaswolle verhindert einen Austrag der Feststoffschüttung.

Nach dem Schneiden des gewünschten Rohrstücks wurden die Verschraubungselemente an diesem angebracht. Mit einem 1/4" - 1/8" Übergangsstück als „Trichter“ wurde anschließend der katalytisch aktive Feststoff mit einem Spatel in das Rohr gefüllt. Glaswolle in den Verbindungsteilen verhinderte ein Austragen aufgrund der Fluidströmung aus dem Reaktor (Abb. 3.5). Der so vorbereitete Reaktor wurde dann in die Anlage eingebaut.

3.2.3.3 Versuchsdurchführung

Alle im folgenden Kapitel beschriebenen Schritte beziehen sich auf Abb. 3.4. Nachdem der Reaktor eingebaut war, wurden die Ventile V-2, V-3 und V-7 geschlossen. Das Druckregelventil V-8 wurde einmalig auf einen Druck von 40 bar eingestellt und konnte so belassen werden. Mittels des Bypasses über V-1 und V-6 am Stickstoff-Mass-Flow-Controller

(FIC-2) wurde mit Stickstoff ein Druck von $p = 40$ bar in der Anlage aufgebaut. Anschließend wurde der Bypass geschlossen und an der HPLC-Pumpe ein Cyclohexanvolumenstrom von $0,05$ ml/min eingestellt. Ebenfalls wurde am Sauerstoff-Mass-Flow-Controller (FIC-1) ein Volumenstrom von $6,0$ ml/min eingestellt.

Nach 60 Minuten war die Versuchsanlage vollständig mit Cyclohexan und Sauerstoff gefüllt und im ersten Phasenabscheider konnte am durchsichtigen PFA-Schlauch der Füllstand des Phasenabscheiders erkannt werden. Zu diesem Zeitpunkt wurde noch keine flüssige Phase aus der Versuchsanlage entnommen. Ebenfalls konnte im durchsichtigen PFA-Rohrstück (PFA-1) vor dem Reaktoreingang die stabile Pfropfenströmung beobachtet werden. Um die Reaktion zu starten, wurde der Reaktor in den bereits temperierten Thermostat getaucht. Dies stellt den Zeitpunkt $t = -60$ min dar. Im Zeitraum $t = -60$ min bis $t = 0$ wurde die flüssige Phase aus dem Abscheider 2 verworfen und nicht analysiert. Das heißt also, dass weitere 60 Minuten vergingen, bis die erste Probe der flüssigen Phase aus der Versuchsanlage am zweiten Phasenabscheider entnommen wurde. Für die spätere Versuchsauswertung wird diese erste Probe den ersten Messwert für die Auswertung liefern. Die Auswertung wird in Kapitel 3.2.5 besprochen.

In 20 Minuten-Abständen wurde die flüssige Phase, welche sich im zweiten Phasenabscheider sammelte, entnommen. Hierfür wurden am unteren Auslass des Phasenabscheiders je $1,0$ ml Flüssigkeit direkt in Glasfläschchen (sog. GC-Vials) gelassen. Diese GC-Vials waren Glasfläschchen mit einem Gesamtvolumen von $2,5$ ml sowie einem Deckel mit einer Gummimembran. Diese Fläschchen wurden in einem Autosampler der Firma Agilent (Type 7683 Series Autosampler) für die gaschromatographische Analyse gesammelt. Auf diese wird im folgenden Kapitel 3.2.4 genauer eingegangen.

Die Dauer eines Versuches betrug 4 - 5 Stunden. Zum Herunterfahren der Anlage wurde der Reaktor aus dem Ölbad genommen, der Sauerstoffvolumenstrom am Mass-Flow-Controller (FIC-1) auf 0 ml/min sowie der Cyclohexanvolumenstrom an der HPLC-Pumpe auf 0 ml/min gestellt. Anschließend wurde Stickstoff über den Bypass, parallel zum Stickstoff Mass-Flow-Controller (FIC-2), durch Öffnen der Ventile V-1 und V-6 in die Anlage geleitet. Ebenfalls wurden die Ventile V-2, V-3 und V-7 an den Abscheidern so geöffnet, dass sich der Druck in der Anlage langsam über die Abscheider abbauen konnte. In der Anlage noch vorhandenes Cyclohexan verlässt dann über die beiden Abscheider die Versuchsanlage. Nachdem die Anlage etwa 15 min mit Stickstoff gespült war, wurden die Ventile V-1 und V-6 geschlossen.

3.2.3.4 Steuerung

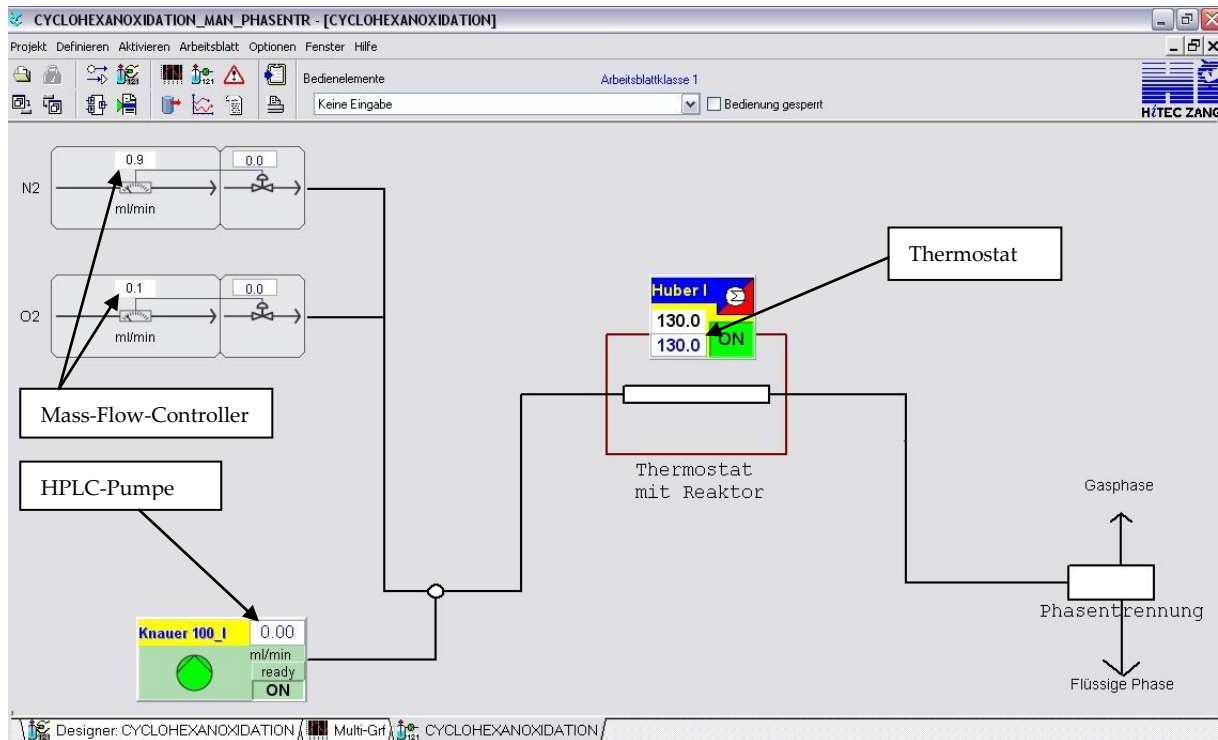


Abb. 3.6: Bild der Softwareoberfläche zur Steuerung der Labbox. Ein schematisches Fließbild der Versuchsanlage enthält die Komponenten wie die Mass-Flow-Controller, die HPLC Pumpe für Cyclohexan und den Thermostat. Die Pfeile zeigen auf die Felder in welchen die gewünschten Werte eingetragen wurden.

Die Steuerung der Mass-Flow-Controller FIC-1 und FIC-2, der HPLC-Pumpe und des Thermostaten erfolgte zentral über eine externe PC-Einheit der Firma HiTech Zang GmbH (Labbox des Types Labbox 3M). Diese wurde mit einem handelsüblichen PC über eine Software (LabVision, Version 2.9, Bulid 2.9.1.10) gesteuert. Hier war ein vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage mit Symbolen für die zu steuernden Elemente hinterlegt (Abb. 3.6). In diese wurde durch Anklicken und Eintragen des gewünschten Wertes dieser Wert am entsprechenden Gerät in der Versuchsanlage eingestellt.

3.2.4 Analytik mittels Gaschromatographie

Die Bestimmung der Cyclohexan-, Cyclohexanol- und Cyclohexanonstoffmengen erfolgte mittels Gaschromatographie [76] mit einem Gerät der Firma Agilent (Type 6890N Series). Zu dem bereits erwähnten Autosampler gehörte ein vollautomatischer Injektor ebenfalls von der Firma Agilent (Injektor Typ 7683 Series Injektor HP5). Als Säule wurde eine INNOWAX-Säule mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 250 μm der Firma Agilent verwendet. Als Trägergas wurde Wasserstoff eingesetzt und als Detektor ein Flammen-Ionisations-Detektor verwendet. Die Steuerung des Gaschromatographen sowie die Aufzeichnung und der Datenexport erfolgten mit der Software „ChemStation“, Version 10.02 der Firma Agilent. Die Parameter der Messmethoden für die flüssige Phase nach der Cyclohexan- und Tetralinoxidation sind in Tab. 3.2 gezeigt.

Tab. 3.2: Parameter zur gaschromatographischen Analytik der flüssigen Phase nach der Cyclohexan- und Tetralinoxidation.

Parameter	Wert - Cyclohexanoxidation	Wert - Tetralinoxidation
Injektionsvolumen	0,2 μl	0,2 μl
Druck	0,985 bar	0,467 bar
Volumenstrom	2,0 ml/min	1,6 ml/min
Temperaturprogramm	40 °C, 2min; 40°C - 160°C mit $\Delta T = 10 \text{ K/min}$	200 °C; 5 min
Detektortemperatur	240 °C	250 °C
Injektortemperatur	220 °C	280 °C

Zur Bestimmung der Stoffmenge von Tetralylhydroperoxid erfolgt zuerst eine GC-Messung nach eben genannten Bedingungen. Anschließend wurde zu den zu untersuchenden flüssigen Phasen Triphenylphosphin gegeben [77]. Dabei wird vorhandenes Tetralylhydroperoxid zu Tetralol reduziert. Triphenylphosphin selber wird zu Triphenylphosphinoxid oxidiert. Anschließend wurden erneut Gaschromatogramme aufgenommen. Durch Vergleich der Tetralolstoffmengen vor und nach der Zugabe von Triphenylphosphin kann aus der Differenz der Flächen die Stoffmenge des Tetralylhydroperoxids ermittelt werden.

3.2.5 Auswertung zur Berechnung von Umsatzgrad und Selektivität

Mit den mittels GC-Analytik bestimmten Stoffmengen der Edukte (Cyclohexan bzw. Tetralin) und der Produkte (Cyclohexanol und Cyclohexanon bzw. Tetralol und Tetralon) in der flüssigen Phase, wurden entsprechend den Gleichungen in Kapitel 3.1 auf Seite 39 Umsatzgrade und Selektivitäten aus den Stoffmengen der gebildeten Produkte bestimmt. Das bedeutet, dass der Stoffmengenstrom des Eduktes am Reaktoreingang gleich der Summe der Stoffmengenströme des Eduktes und der Produkte am Reaktorausgang gesetzt wurde.

Um die Stoffmengen in den Proben bestimmen zu können, wurde zuerst eine Kalibrierung durchgeführt. Hierfür wurden die Produkte Cyclohexanon und Cyclohexanol jeweils in verschiedenen Konzentrationen (0,01%; 0,02%; 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1%; 2%; 5% und 10%) in Cyclohexan gelöst und anschließend gaschromatographisch untersucht. Mithilfe der so ermittelten Peakflächen von Cyclohexanon und Cyclohexanol sowie den bekannten Konzentrationen konnte ein mathematischer Zusammenhang (Kalibriergerade) zwischen den Größen bestimmt werden. Mit diesem wurden dann die zur Berechnung von Umsatzgrad und Selektivität benötigten Stoffmengen aus den Gaschromatogrammen berechnet.

Aufgrund der Probennahme im Abstand von 20 Minuten kann die Entwicklung des Umsatzgrades über die Versuchsdauer dargestellt werden. In Abb. 3.7 sind für jeweils eine Tetralin- und eine Cyclohexanoxidation die Verläufe des Umsatzgrades über die Versuchsdauer (Reaktionszeit) exemplarisch gezeigt. Aus diesen Diagrammen wurden die im Ergebnisteil gezeigten und diskutierten Werte nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten abgelesen. Die Analysen der Proben mittels Gaschromatographie wurden dreimal wiederholt und die Mittelwerte gebildet.

Das in diesem Diagramm beobachtbare Verhalten des Umsatzgrades, nämlich eine Zunahme des Umsatzgrades bis zu einem Maximum und dann eine Abnahme, soll im Folgenden erläutert werden.

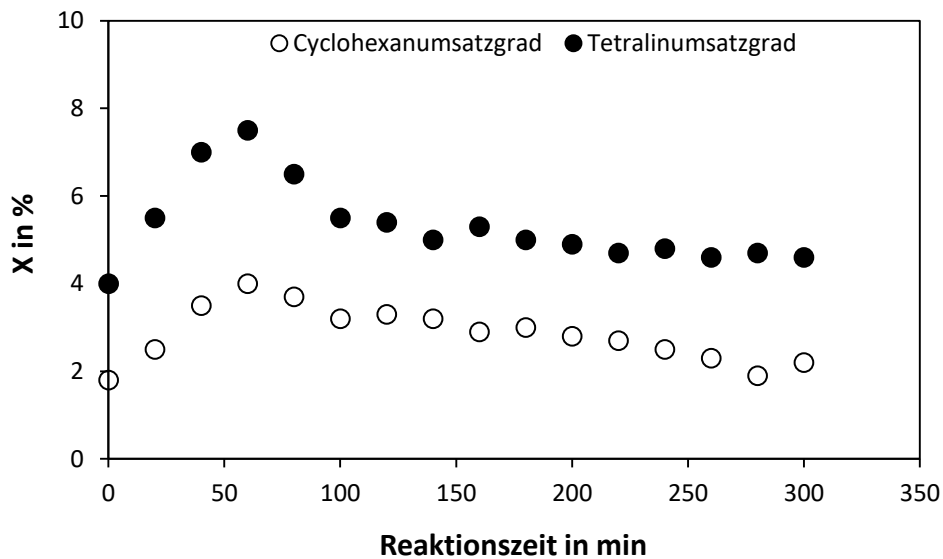


Abb. 3.7: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad bei einer Temperatur von 180°C (Cyclohexan) bzw. 160°C (Tetralin) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Wie bereits bei der Versuchsdurchführung beschrieben, wurde zu Beginn eines Versuches Cyclohexan bei Raumtemperatur durch die Anlage und den Reaktor gefördert. Aus diesem Grund befindet sich in den Abscheidern Cyclohexan, welches nicht am Katalysator umgesetzt wurde. Wird dann die Reaktion gestartet, erfolgt eine Mischung von Cyclohexan, welches bei Reaktionstemperatur durch die Katalysatorschüttung strömte, mit Cyclohexan, welches bei Raumtemperatur durch den Reaktor strömte. Aus diesem Grund ist ein Anstieg des Cyclohexanumsatzgrades in Abb. 3.7 zu beobachten. Die sich aus Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung ergebende Totzeit lässt exakte Aussagen zum Verhalten des Katalysators in der ersten Stunde der Reaktion nicht zu. Dies ist deutlich als Schwachpunkt der Versuchsanlage und Versuchsdurchführung zu nennen und erschwert die Diskussion über das Verhalten des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen. Für die weitere Diskussion wird auf Kapitel 4 verwiesen.

3.3 Bestimmung der Verweilzeit

3.3.1 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage zur Cyclohexanoxidation (Abb. 3.4) wurde für die Untersuchungen zur Verweilzeit modifiziert. Hierfür wurde der Reaktor mit Ölbad durch eine Einheit aus einem System zur Stoßmarkierung und einer Verweilstrecke ersetzt. In Abb. 3.8 ist die Erweiterung schematisch dargestellt.

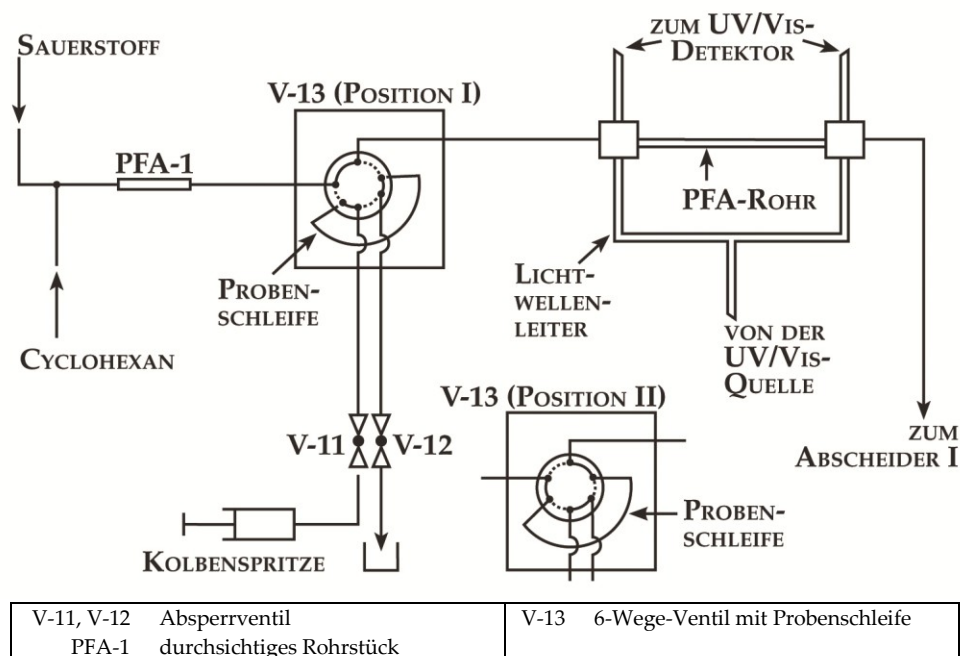


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Erweiterung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Verweilzeit. Ebenfalls zu sehen sind die beiden möglichen Positionen des 6-Wege-Ventils (V-13) welches als zur - Stoßmarkierung dient.

Nach dem PFA-Rohr (PFA-1) wurde statt des Reaktors ein 6-Wege-Ventil (V-13) verbaut (vgl. Abb. 3.4). Mit diesem ist es möglich, eine Markiersubstanz aus einer Probenschleife in den Cyclohexan/Sauerstoff-Strom zu dosieren. Befindet sich V-13 in Position I, strömt Cyclohexan/Sauerstoff durch das Ventil weiter. Ebenfalls kann in Position I mit einer Kolbenspritze die Markiersubstanz in die Probenschleife gespült werden. Hierfür mussten die Ventile V-11 und V-12 geöffnet werden. Wird das Ventil V-13 in Position II gebracht, ändern sich die Fließwege für Cyclohexan/Sauerstoff (Abb. 3.8). Die Markiersubstanz wird

dann aus der Probenschleife zur Verweilstrecke befördert. Diese bestand aus einem mit einer Feststoffschüttung gefüllten PFA-Rohr. Als Feststoffschüttung wurde eine metallfreie AlPO-5 Feststoffschüttung mit einer Korngröße zwischen $d_P = 200 - 315 \mu\text{m}$ verwendet. Die Länge der Schüttung im PFA-Rohr betrug 200 mm und wurde am Ein- und Ausgang von einer 2 mm dicken Schicht aus Glaswolle im Rohr gehalten. Am Anfang und am Ende des PFA-Rohres waren Aluminiummanschetten so angebracht, dass ein UV/Vis-Strahl unmittelbar vor und nach den Glaswollschichten ungehindert das PFA-Rohr passieren konnte. Eine schematische Darstellung einer Manschette sowie des PFA-Rohres mit Glaswolle und Feststoffschüttung ist in Abb. 3.9 gezeigt.

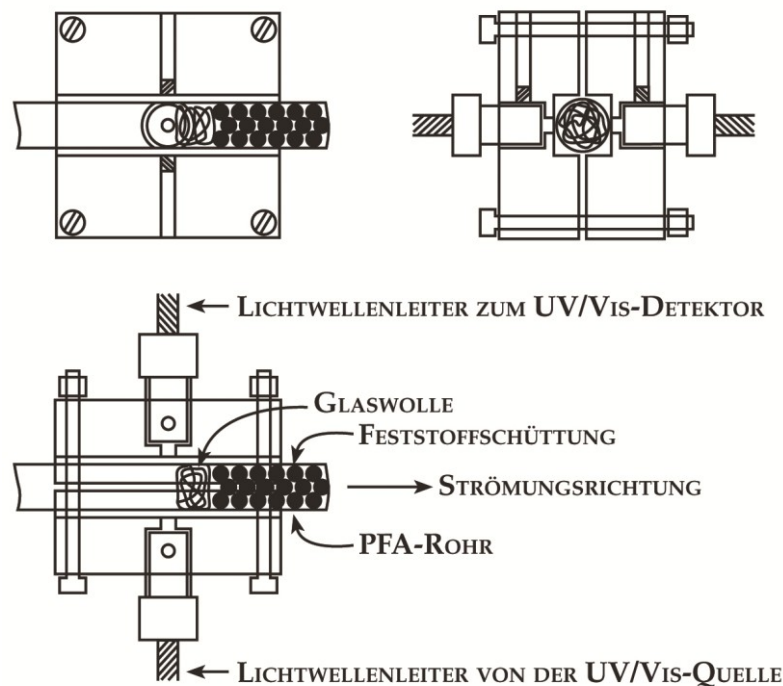


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Manschette zur Fixierung der Lichtwellenleiter um das PFA-Rohr. Ebenfalls gezeigt ist die Anordnung von Feststoffschüttung und Glaswolle. Die Glaswolle befindet sich vor dem UV/Vis-Strahlengang.

Nach der Verweilstrecke strömte das Cyclohexan/Sauerstoff-Gemisch zum Abscheider I und wurde darin, wie bereits bei der Cyclohexanoxidation in Kapitel 3.2.3 auf Seite 47 beschrieben, getrennt.

Als UV/Vis-Quelle und Detektor wurden Komponenten der Firma Avantes verwendet. Als Quelle diente ein Gerät des Typs AvaLight-DHS und als Detektor ein Gerät des Typs AvaSpec -ULS2048. Die Aufzeichnung der UV/Vis-Spektren und der Datenexport erfolgten mittels eines PC und der AvaSoft Version 7.7.2 ebenfalls von der Firma Avantes.

3.3.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Erweiterung war so gebaut, dass sie in das bestehende Anlagensetup für die Cyclohexanoxidation anstelle des Reaktors eingebaut werden konnte. Anschließend wurde, wie im Kapitel 3.2.3 beschrieben, ein Druck von $p = 40$ bar in der Anlage aufgebaut und die Fluidvolumenströme auf 6,0 ml/min für Sauerstoff und 0,05 ml/min für Cyclohexan gestellt. Nach 60 min war die Pfropfenströmung stabil. Ebenfalls wurde in dieser Zeit durch Öffnen der Ventile V-11 und V-12 (Abb. 3.8) die Probenschleife mittels einer handelsüblichen Kolbenspritze mit der Markiersubstanz gefüllt.

Als Markiersubstanz wurde Ferrocen verwendet. Der aus einem Eisen(+II) und zwei Cyclopentadienylanionen aufgebaute Komplex ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan gut löslich. Es bildet sich eine, in Abhängigkeit von der Konzentration, gelb bis orange gefärbte Lösung. Aufgrund dessen, dass die Komplementärfarbe zu orange blau ist, wurde im UV/Vis-Spektrum eine Bande bei ca. 450 nm erwartet. Bei einer Wellenlänge von 465 nm war diese zu finden.

Zur Auswertung wurden die Intensitätsverläufe von 5 Versuchen der UV/Vis-Bande bei $\lambda = 465$ nm des Ein- und Ausgangs in einem Diagramm dargestellt (Abb. 3.10). Es ist anzumerken, dass sich das Eingangssignal über einen Zeitraum von etwa 10 s erstreckt. Dies entspricht nicht einer idealen Pulsmarkierung. Anhand dieser graphischen Darstellung wurde, wie in Kapitel 4.1.2 auf Seite 71 beschrieben, die mittlere Verweilzeit abgelesen.

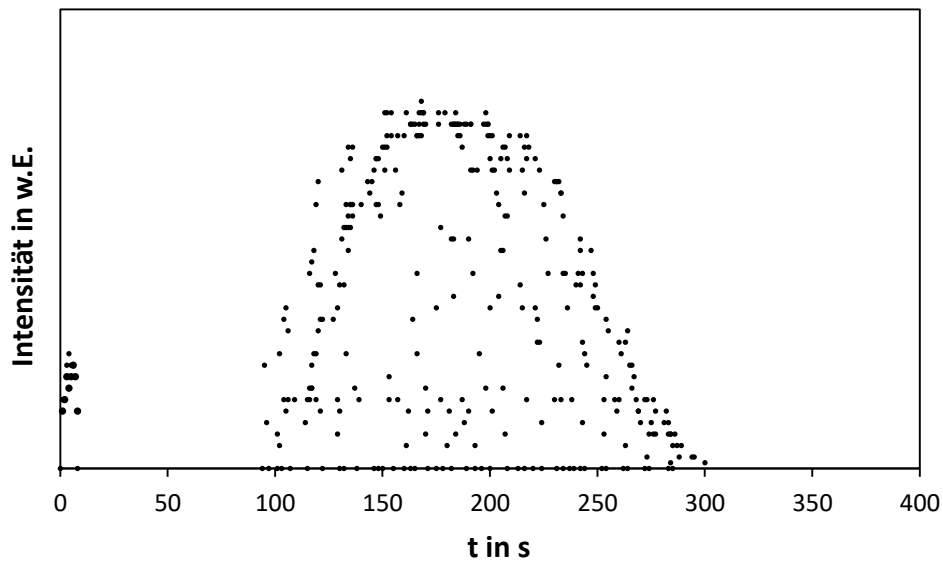


Abb. 3.10: Zeitlicher Verlauf der Intensität der UV/Vis-Bande bei 465 nm über die Versuchsdauer.

Zum Starten des Versuches wurde V-13 von Position I in Position II (Abb. 3.8) gestellt. Dadurch wird die Cyclohexanphase mit der Markiersubstanz versetzt. Ebenfalls wurde die Aufzeichnung der UV/Vis-Spektren am Ein- und Ausgang begonnen. Nach etwa 2 min erreichten die ersten Moleküle der Markiersubstanz die Verweilstrecke. Im UV/Vis-Spektrum konnte ein Anstieg der Intensität der Bande bei 465 nm beobachtet werden. Zur Auswertung wurde dieser Zeitpunkt als Null-Punkt festgelegt. Anschließend wurde 400 s gemessen.

Zum Beenden der Versuche und zum Herunterfahren der Versuchsanlage wurde wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben vorgegangen.

3.4 *In-situ* pulverdiffraktometrische Untersuchungen

3.4.1 Versuchsanlage

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden in einer von Gasen durchströmbaren und temperierbaren Messzelle durchgeführt. Mit dieser Durchflusszelle ist es möglich, Röntgenpulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasatmosphären aufzunehmen. Die Durchflusszelle war ein Modell von der Firma Anton Parr (Typ XRK). Der Probenträger befand sich in einem elektrisch beheizbaren Ofenraum. Die Steuerung der Heizung und die Messung der Temperatur in der Probe, erfolgten mit einem Regler der Firma Anton Parr (Typ Temperature Control Unit TCU 750). Der Mantel der gesamten Messzelle, in dem sich der Ofenraum mit dem Probenträger befand, wurde mit einem Thermostaten von der Firma Huber (Typ ministat 230) temperiert. Dies war nötig, um den Ofenraum nach außen zu kühlen. Im Ofenraum können Temperaturen von maximal 900 °C eingestellt werden. In Abb. 3.11 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

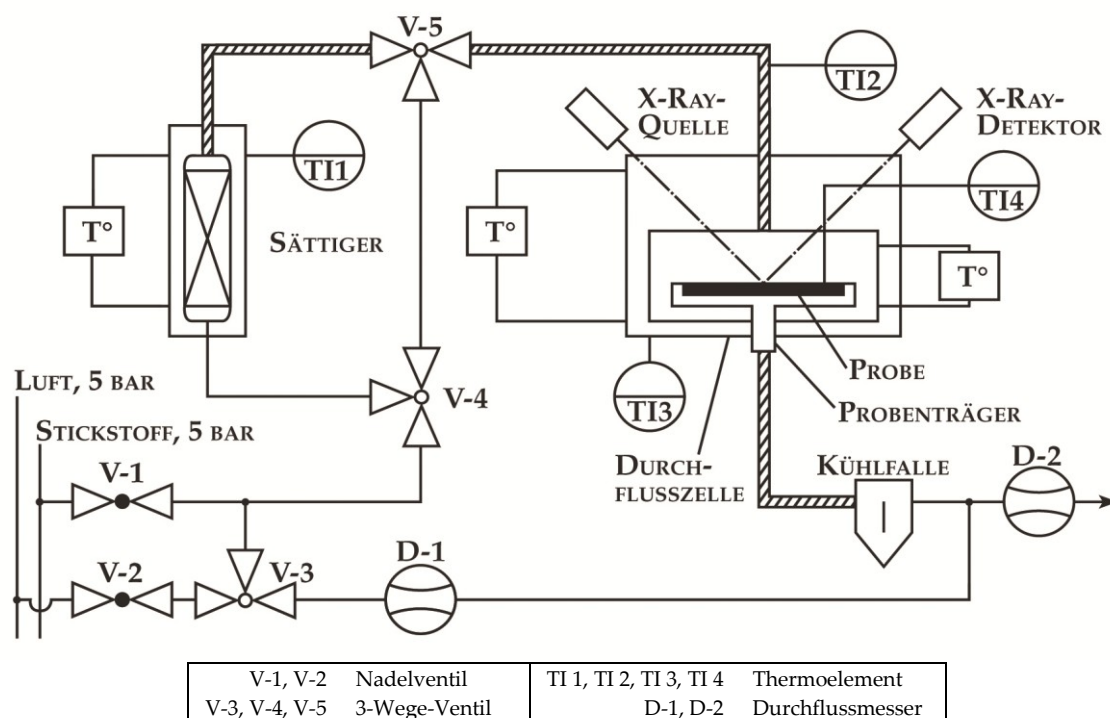


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zum Aufnehmen von *in-situ* Röntgenpulverdiffraktogrammen.

Der Gasvolumenstrom von Stickstoff und Sauerstoff wurde mit den Nadelventilen V-1 und V-2 eingestellt. Überprüft wurde dieser mit den Durchflussmessern D-1 und D-2. Desweiteren war der Aufbau so gestaltet, dass Luft und Stickstoff zum einen gemischt werden können und zum anderen die Volumenströme unabhängig voneinander einstellbar waren. Um den Luftvolumenstrom einzustellen, musste das Nadelventil V-2 geöffnet werden und das 3-Wege-Ventil V-3 so gestellt werden, dass die Luft über den Durchflussmesser D-1 strömt. Am Nadelventil V-2 konnte dann der gewünschte Volumenstrom eingestellt werden. Anschließend wurde durch Betätigen des Ventils V-3 die Luft dem Stickstoff zu dosiert. Der Stickstoffvolumenstrom wurde bei geschlossenem Nadelventil V-2 und so gestellten Ventilen V-4 und V-5, dass das Gas nicht durch den Sättiger strömt, am Nadelventil V-1 eingestellt und am Durchflussmesser D-2 überprüft. Wurde mit den reinen Gasen gearbeitet, war das entsprechend andere Nadelventil geschlossen.

Weil in die Messzelle nur Gase eingeleitet werden können, musste Cyclohexan für *in-situ* Untersuchungen in die Gasphase überführt werden. Hierfür wurde der Gasstrom über einen Sättiger geleitet. Dieser war mit Chromosorb und Cyclohexan gefüllt. Mit einem Thermostat konnte der Sättiger temperiert werden. Die 3-Wege-Ventile V-4 und V-5 ermöglichten die Wahl, den Gasstrom durch den Sättiger oder daran vorbei zu leiten.

Die Rohrleitungen vom Sättiger zur Messzelle und von der Messzelle zur Kühlfalle waren beheizt. Dies verhinderte ein Auskondensieren von Cyclohexan in den Rohrleitungen. In einer in ein Eisbad getauchten Kühlfalle wurden bei einer Temperatur von $T = 0\text{ °C}$ flüssige und feste Komponenten des Gasstromes auskondensiert bzw. ausgefroren. Diese flüssige Phase wurde mittels Gaschromatographie untersucht.

Die Herausforderung bei dem Anlagenaufbau bestand in den eingeschränkten Platzverhältnissen im Pulverdiffraktometer. Aufgrund der Gefährdung durch Röntgenstrahlung durfte das Gehäuse des Diffraktometers nicht verändert werden. Weiterhin mussten Sättiger und Kühlfalle so nah wie möglich an der Durchflusszelle im Gehäuse installiert werden. Die Thermostate, die gesamte Regeleinheit für die Gasvolumenströme, Heizleitungen und Thermoelemente wurden deshalb außerhalb aufgebaut. In Abb. 3.12 ist eine Fotografie der Durchflusszelle mit Sättiger und Kühlfalle im Gehäuse des Diffraktometers gezeigt.

Die Durchflusszelle befand sich in einem Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Siemens (D5000). Die Steuerung des Diffraktometers und die Datenaufzeichnung erfolgten mit einem handelsüblichen PC mit der Software „DIFFRAC plus XRD Commander“, Version 2.4.1 der Firma Bruker. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme und der Datenexport erfolgten mit der Software „Eva“, Version 10.0.1.0 der Firma Bruker.



Abb. 3.12: Fotografie des Aufbaus für *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie.

3.4.2 Versuchsdurchführung

Nachdem die Probe auf den Probenträger aufgebracht war, wurde dieser in die Durchflusszelle eingebaut. Anschließend wurden der Gasvolumenstrom an den Nadelventilen V-1 bzw. V-2 auf 15 ml/min eingestellt. Am PC wurde die gewünschte Messsequenz programmiert. Dabei konnte der Temperaturverlauf, welchen die Probe durchlaufen sollte, und die Anzahl der Messungen bei einer bestimmten Temperatur

programmiert werden. Weitere Parameter, welche nicht variiert wurden, sind in Tab. 3.3 aufgelistet.

Wurde der Gasstrom mit Cyclohexan gesättigt, wurden für den Sättiger, die beheizten Rohrleitungen sowie den Mantel der Durchflusszelle die in Tab. 3.3 genannten Temperaturen gewählt.

Tab. 3.3: Feste Parameter für die *in-situ* pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.

	Wert
Beugungswinkelbereich 2θ	5 - 50°
Schrittweite	0,2 °
Schrittdauer	2 s
Aufheizrate	1 K/min
Sättigertemperatur	40 °C
Temperatur der Rohrleitungen	80 °C
Temperatur des Mantels der Durchflusszelle	80 °C

Nach Beendigung der Messung wurden die Heizelemente an den Rohrleitungen und die Thermostate ausgestellt. Durch Öffnen des Ventils V-1 wurde die Anlage mit Stickstoff gespült. Die in der Kühlfalle gesammelte Flüssigkeit wurde im Gaschromatographen nach der im Kapitel 3.2.4 beschriebenen Methode auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Alle für diese Arbeit durchgeführten *in-situ* pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden dreimal durchgeführt. Für jede Messung wurde eine neue Probe auf dem Probenträger aufgebracht und die Messungen wie beschrieben durchgeführt. Für die Auswertung und Diskussion in Kapitel 4 wurden diese Werte dann gemittelt.

3.5 Stabilität der metallhaltigen Aluminiumphosphate

3.5.1 Thermische Stabilität

Versuche zur thermischen Stabilität der verwendeten Materialien wurden in dem im vorherigen Kapitel ausführlich beschriebenen Röntgenpulverdiffraktometer in der temperierbaren Durchflusszelle durchgeführt. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität unter Reaktionsbedingungen wurden die Proben für einen Zeitraum von $t = 5$ h bei Temperaturen von $T = 100 - 200$ °C gehalten. Dabei wurde ein mit Cyclohexan gesättigter Luftstrom über die Proben geleitet. Diese Versuche konnten nicht bei Temperaturen über $T = 200$ °C durchgeführt werden. Bei einer Temperatur von $T = 230$ °C reagieren Cyclohexan und Luft in der Versuchsanlage miteinander. Aufgrund der nicht vorhandenen Entlüftung des Röntgenpulverdiffraktometers und des Labors konnte ein Geruch nach verbrannten Kohlenwasserstoffen wahrgenommen werden.

3.5.2 Chemische Stabilität

Wasser: Die Untersuchung der Stabilität der metallhaltigen Aluminiumphosphate gegen Wasser wurde mittels *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Hierfür wurde der Sättiger (siehe Abb. 3.11) gegen eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche austauscht. Durch diese Waschflasche wurde Luft geleitet. Mit einem Magnetührwerk mit Heizfunktion wurde das Wasser gerührt und auf eine Temperatur von $T = 60$ °C erwärmt. Der Dampfdruck von Wasser beträgt bei dieser Temperatur $p_D = 0,199$ bar [78]. Unter der Annahme, dass das gasförmige Luft-Wasser-Gemisch sich wie ein ideales Gas verhält, beträgt die Konzentration von Wasser nach dem Daltonschen Gesetz etwa 20%. Die Probe wurde in der Durchflusszelle auf eine Temperatur von $T = 300$ °C geheizt und für einen Zeitraum von $t = 5$ h von einem Luft-Wasser-Gemisch durchströmt.

Säuren und Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon: Für die Untersuchungen wurde in getrennten Versuchen dem Cyclohexanfeed jeweils Buttersäure, Cyclohexanol und Cyclohexanon zugegeben. Die Versuche wurden in der in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Nach den Versuchen wurden die Katalysatoren wie in Kapitel 3.6.3 beschrieben aus den Reaktoren entfernt und von diesen Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

3.6 Materialsynthese und Charakterisierung

3.6.1 Synthese von metallhaltigem Aluminiumphosphat AlPO-5

Die Arbeiten für die vorliegende Arbeit wurden im Rahmen einer von der Alexander von Humboldt Stiftung finanziell unterstützten Institutspartnerschaft durchgeführt. Die Partnerinstitute waren das „State Key Laboratory of Coal Conversion“ des „Institute of Coal Chemistry“ der Chinese Academy of Sciences in Taiyuan, PR China und das Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart in Stuttgart, Deutschland.

Im Rahmen dieser Institutspartnerschaft wurden die für die vorliegende Arbeit verwendeten metallhaltigen Aluminiumphosphate, CoAlPO-5 und MnAlPO-5, von den Kooperationspartnern hergestellt und für Untersuchungen in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Die Synthesen der metallhaltigen Aluminiumphosphaten erfolgte nach der Vorschrift aus dem Buch „Verified Syntheses of Zeolitic Materials“ [79].

In Stuttgart wurde vor der Verwendung der Aluminiumphosphate das Templat durch Calcinieren entfernt. Wie in Kapitel 3.2.3 unter Katalysatorvorbereitung bereits beschrieben, wurde das Material nach dem Pressen und Sieben unter den genannten Bedingungen calciniert.

Für die *in-situ* röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden CoAlPO-5 und MnAlPO-5 Proben wie hergestellt verwendet und in der Durchflusszelle bei gleichen Bedingungen calciniert.

3.6.2 Synthese von metallfreiem Aluminiumphosphat AlPO-5

Die Synthese des metallfreien Aluminiumphosphat AlPO-5 wurde entsprechend der Vorschrift aus dem Buch „Verified Syntheses of Zeolitic Materials“ im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt [79].

In Tab. 3.4 sind die für die Synthese von metallfreiem AlPO-5 eingesetzten Ausgangsstoffe sowie deren Mengen zusammengefasst. Bei der Synthese wurde Aluminiumoxid unter starkem Rühren zu demineralisiertem Wasser gegeben. Nach 15 min wurde Phosphorsäure unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 15 min wurde Triethylamin als

Strukturbildner tropfenweise unter Rühren zugegeben. Für eine Homogenisierung aller Komponenten wurde das Synthesegel weitere 60 min gerührt.

Tab. 3.4: Übersicht der für die Synthese von metallfreiem AIPO-5 verwendeten Komponenten sowie deren eingesetzte Mengen [79].

Komponente	Menge
Demineralisiertes Wasser	250 g
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃ , Plural)	20 g
Phosphorsäure, 85 %ig	15 g
Triethylamin (Sigma Aldrich)	6,7 g

Die Kristallisation erfolgte in Stahlautoklaven mit einem Tefloneinsatz. Zuvor wurden diese zum Reinigen mit 30%iger Flusssäure gespült. Dadurch werden wasserunlösliche Reste von vorherigen Zeolith- oder Aluminiumphosphat-Synthesen gelöst. Diese Reste können als Kristallisationskeime dienen und zu anderen, unerwünschten Strukturen bzw. Phasenverunreinigungen führen. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 24 Stunden unter statischen Bedingungen bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$.

Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde ein farbloser Feststoff mit einem Büchnertrichter mit Filterpapier mittels einer Saugflasche unter Vakuum abgetrennt. Anschließend wurde der Feststoff im Büchnertrichter mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wurde der farblose Feststoff in einem Zeitraum von $t = 12\text{ h}$ bei einer Temperatur von $T = 80\text{ °C}$ getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff wie in Kapitel 5.1.3 unter Katalysatorvorbereitung beschrieben calciniert. Zur Charakterisierung bzw. zum Überprüfen der Phasenreinheit wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen.

3.6.3 Off-line XRD

Neben dem selbst synthetisierten metallfreien AlPO-5 wurden die metallhaltigen Aluminiumphosphate der Kooperationspartner sowie die Materialien aus den Reaktoren nach der Reaktion mittels off-line Röntgenpulverdiffraktometrie auf Kristallinität und Phasenreinheit untersucht.

Um das Katalysatormaterial nach der Reaktion aus dem Reaktor zu entfernen, wurden zwei Methoden angewandt. Bei ersterer wurde der Reaktor nicht aus der Versuchsanlage ausgebaut und 4 Stunden mit dem Thermostaten auf $T = 80\text{ °C}$ geheizt. Gleichzeitig strömte Stickstoff mit einem Volumenstrom von 10 ml/min durch die Anlage und damit durch den Reaktor. Anschließend wurde der Reaktor in 100 mm lange Stücke geschnitten. Durch leichtes Klopfen am Rohr rieselte das trockene Material aus dem Rohr. Diese Methode hatte den Nachteil, dass die Versuchsanlage während des Trocknens des Materials für andere Versuche blockiert war.

Bei der zweiten Methode wurde der Reaktor nach der Reaktion aus der Anlage ausgebaut und ebenfalls in 100 mm lange Stücke geschnitten. Anschließend wurden diese in einer Porzellanschale in einem Muffelofen bei einer Temperatur von $T = 200\text{ °C}$ unter einem Luftstrom von 12 ml/min getrocknet. Um zu überprüfen, dass die zweite Methode keinen negativen Einfluss auf die Struktur hat, wurde Material welches nach der ersten Methode aus dem Reaktor entfernt wurde, nochmals bei den Bedingungen der zweiten Methode „getrocknet“. Der Vergleich der beiden Pulverdiffraktogramme dieser Probe zeigte keine Unterschiede. Aus diesem Grund und wegen des genannten Nachteils der ersten Methode wurde ausschließlich die zweite angewandt.

Der Feststoff aus den Reaktoren sowie die weiteren Proben, welche mittels Pulverdiffraktometrie untersucht werden sollten, wurden in einem Mörser fein gemahlen und anschließend in die Probenträger gegeben.

Die Aufnahmen der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgten in einem Diffraktometer des Typs D8 Advance der Firma Bruker. Die Messungen wurden mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 154\text{ pm}$) bei einer Spannung von $U = 40\text{ kV}$ und einer Stromstärke von $I = 30\text{ mA}$ durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden in einem Beugungswinkelbereich von $2\theta = 5 - 50\text{ °}$ mit einer Schrittweite von $0,5\text{ °}$ und einer Schrittdauer von 1,5 s aufgenommen.

Die Steuerung des Diffraktometers und die Datenaufzeichnung erfolgten mit einem handelsüblichen PC mit der Software „DIFFRAC plus XRD Commander“, Version 2.4.1 der Firma Bruker. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme und der Datenexport erfolgten mit der Software „Eva, Version 10.0.1.0“ der Firma Bruker.

Alle für diese Arbeit durchgeführten off-line pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden dreimal durchgeführt. Für jede Messung wurde eine neue Probe auf dem Probenträger aufgebracht und die Messungen wie beschrieben durchgeführt. Für die Auswertung und Diskussion in Kapitel 4 wurden diese Werte gemittelt.

3.6.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der für diese Arbeit verwendeten metallhaltigen Aluminiumphosphate wurden von Frau Heike Fingerle am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Diese Analysen erfolgten mittels Atomemissionsspektroskopie an einem ICP-AES-Spektrometer des Types Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES der Firma Varian.

Für die Elementaranalyse wurden 50 mg - 100 mg der Probe in 3 ml 10%iger Flusssäure und 5 ml Königswasser (Mischung 1,5 ml konzentrierte Salpetersäure und 3,5 ml konzentrierte Salzsäure) gelöst und in Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurden die Elemente Cobalt bzw. Mangan quantitativ bestimmt.

Zur Angabe von Metallgehalten wurde das Verhältnis von Einwaage und ermittelter Metallmenge ins Verhältnis gesetzt und mit 100 multipliziert. Die so ermittelten Werte, stellen den Metallgehalt in Masseprozent (m%) dar.

3.6.5 Stickstoff-Adsorptionsmessung

Die Stickstoff-Adsorptionsmessungen wurden von Herrn Thomas Montsch am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Die spezifische Oberfläche α wurde mit Hilfe von N_2 -Physisorptionsmessungen an einem Gerät der Firma Quantachrome Instruments (Typ Autosorb-3B; Software: ASiQwin) bestimmt. Um physisorbiertes Wasser aus den Poren zu entfernen, wurden die Proben 16 Stunden bei $T = 130\text{ °C}$ im Vakuum

($p < 0,01$ mbar) ausgeheizt. Anschließend wurde Stickstoff bei einer Temperatur von $T = -196$ °C (Kühlung durch flüssigen Stickstoff) zur Probe geleitet um die Adsorption zu beginnen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET-Methode) [80, 81] in einem relativen Druckbereich von $p/p_0 = 0,05 - 0,3$.

3.6.6 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden von Frau Gehring am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Dafür wurde mit einem TGA-Analysen-Gerät der Firma Setaram (Typ Setsys 16/18) gearbeitet. Zur Messung wurden Probenmengen im Bereich von $m = 10$ mg – 20 mg eingewogen. Anschließend wurde der Probenraum unter Stickstoff- oder Luftatmosphäre mit einer Heizrate von $\Delta T = 5$ K/min bis zu einer Temperatur von $T = 600$ °C aufgeheizt und anschließend diese Temperatur weitere 60 min gehalten. Mit einer Wägevorrichtung, an welcher der Probenhalter mit Probe befestigt ist, wird der Masseverlust bei Temperaturanstieg aufgenommen. Somit sind quantitative Aussagen bezüglich des Masseverlusts bei steigenden Temperaturen möglich.

3.6.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronischen Aufnahmen wurden von Herrn Wan Hussin vom Institut für Technische Chemie der Unistuttgart angefertigt. Die Arbeiten erfolgten an einem Gerät der Firma Cambridge (Typ Camscan 44). Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben auf einem Probenteller aufgebracht und in einem Sputtergerät K550 der Firma Emitech unter einer Argonatmosphäre mit Gold beschichtet. Im Rasterelektronenmikroskop erfolgten die Aufnahmen bei einer Anregungsspannung von $U = 5$ kV.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Feststoffschüttung im Mikroreaktor

4.1.1 Erwartete Verweilzeit mit und ohne Feststoffschüttung

Für diese Arbeit wurden die Strömungsgeschwindigkeiten von Cyclohexan und Sauerstoff so gewählt, dass sich vor dem Reaktor eine Taylorströmung einstellt (Abb. 4.1). Diese stellte sich bei einem Sauerstoffvolumenstrom von 6,0 ml/min, einem Cyclohexanvolumenstrom von 0,05 ml/min und einem Druck von 40 bar ein. Diese Werte wurden für alle Cyclohexanoxidationsversuche im Mikroreaktor für diese Arbeit, sofern nicht anders angegeben, beibehalten. In Kapitel 3.2 auf Seite 42 ist der Grund für die Wahl der Strömungsgeschwindigkeiten bereits erläutert wurden.

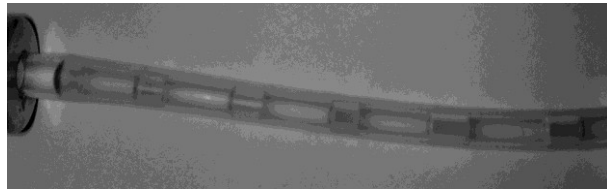


Abb. 4.1: Fotografie einer Slug-Flow-Strömung am Reaktoreingang.

Die mittlere Verweilzeit einer Komponente A berechnet sich nach folgender Formel:

$$\tau_A = V_R / \dot{V}_A$$

Zum Mischen der flüssigen Cyclohexanphase und des gasförmigen Sauerstoffes wurde ein Mikro-T-Stück verwendet (siehe Abb. 3.2 in Kapitel 3.2.1). In Abb. 4.2 ist das T-Stück nochmals schematisch gezeigt. Ebenfalls sind die Eintrittsstellen und Strömungsrichtungen der beiden Fluiden in den Mischer dargestellt. Die flüssige Phase strömt geradlinig durch das T-Stück. Die zweite gasförmige Phase wird im 90 ° Winkel der flüssigen Phase zugeführt. Es bilden sich Gasblasen, welche größer werden und dabei von der flüssigen Phase umströmt werden. Erreichen sie eine gewisse Größe, reißen die Blasen ab und

bewegen sich als separierter Gaspfropfen durch das Rohr. Erfolgt dieser Vorgang regelmäßig bildet sich eine Pfropfenströmung (Slug-Flow-Strömung) wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist.

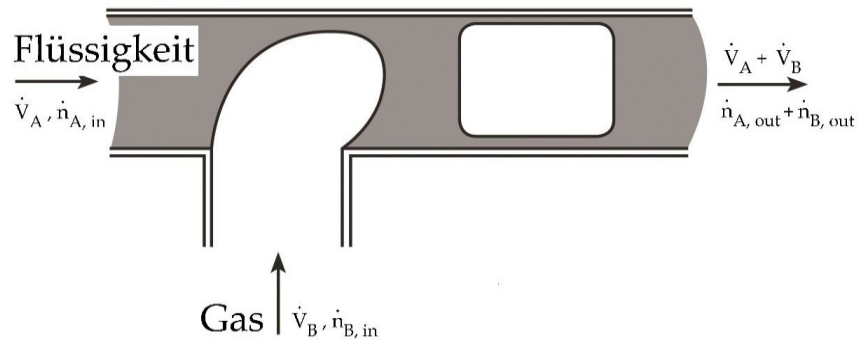


Abb. 4.2: Schematische Darstellung eines T-Mischers und der Bildung einer Taylorströmung aus einem Gas und einer Flüssigkeit

In das T-Stück tritt die flüssige Cyclohexanphase mit dem Volumenstrom \dot{V}_A und Sauerstoff mit dem Volumenstrom \dot{V}_B ein. Den Zusammengang zwischen \dot{V}_A und \dot{n}_A bzw. \dot{V}_B und \dot{n}_B geben folgende Gleichungen.

$$\dot{V}_A = (\dot{n}_A \cdot M_A) / \rho_A \quad \dot{V}_B = (\dot{n}_B \cdot M_B) / \rho_B$$

Für Phasengemische, bei denen eine kontinuierliche und eine diskontinuierliche Phase vorliegt, gilt unter der Annahme, dass es zu keiner Akkumulation der Komponenten A und B im Reaktor kommt und diese keine Reaktionen eingehen:

$$\dot{n}_{A,in} = \dot{n}_{A,out} \quad \text{sowie} \quad \dot{n}_{B,in} = \dot{n}_{B,out}$$

An dieser Stelle sei nochmals auf Abb. 2.15 in Kapitel 2.4 verwiesen. Die Strömungsregime a - g erfüllen die genannte Bedingung. Es liegt eine kontinuierliche Phase (die flüssige) und eine diskontinuierliche Phase (die gasförmige) vor.

Weiterhin muss dann für den Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang gelten

$$\dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_A + \dot{V}_B.$$

Für die Verweilzeit der Komponente A gilt dann

$$\tau_A = V_R / (\dot{V}_A + \dot{V}_B)$$

Im Fall eines Strömungsrohres ohne Feststoffschüttung wurde die mittlere Verweilzeit nach dieser Formel berechnet. In Tab. 4.1 sind für Reaktorlängen von 200 mm bis 800 mm die mittleren Verweilzeiten für Cyclohexan ohne Feststoffschüttung gezeigt.

Mit einer Feststoffschüttung in einen Rohrreaktor verringert sich das durchströmbare Volumen um 60%. Die Verweilzeit der flüssigen Phase A lässt sich dann nach folgender Gleichung berechnen:

$$\tau_A = V_R \cdot 0,4 / (\dot{V}_A + \dot{V}_B)$$

In Tab. 4.1 sind die sich nach dieser Gleichung erwarteten Verweilzeiten ebenfalls aufgelistet.

Tab. 4.1: Verweilzeiten in Abhängigkeit der Reaktorlänge für Reaktor ohne Feststoffschüttung und erwartete Verweilzeit mit Feststoffschüttung bei Referenzbedingungen.

Reaktorlänge in mm	berechnete mittlere Verweilzeit ohne Feststoffschüttung in s	erwartete Verweilzeit mit Feststoffschüttung in s
200	162	64,8
400	324	129,6
800	648	259,2

4.1.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeit mit Feststoffschüttung

Die Versuche zur Bestimmung der Verweilzeit wurden bei einem Druck von $p = 40$ bar und einer Temperatur von $T = 20$ °C durchgeführt. Nachdem sich eine konstante Cyclohexan-

Sauerstoff-Strömung (Taylorströmung) eingestellt hatte, wurde durch Betätigen des Sechsweg-Ventils zum Cyclohexan-Sauerstoff-Strom die Markiersubstanz zudosiert und die Datenaufzeichnung der UV/Vis-Detektoren am PFA-Rohreingang sowie -ausgang gestartet. Als Zeitpunkt $t = 0$ s wurde der letzte Messpunkt vor dem ersten gemessenen Signal der Markiersubstanz am Reaktoreingang gesetzt. Insgesamt wurde über einen Zeitraum von $t = 400$ s gemessen. Als Markiersubstanz wurde wie bereits in Kapitel 3.3 auf Seite 55 erwähnt Ferrocen verwendet.

Zur Auswertung wurde die Absorptionsbande der Markiersubstanz bei 465nm herangezogen. Wird die Intensität dieser Bande über die Laufzeit eines Versuches in einem Diagramm aufgetragen, erhält man ein Diagramm wie in Abb. 4.3 exemplarisch gezeigt.

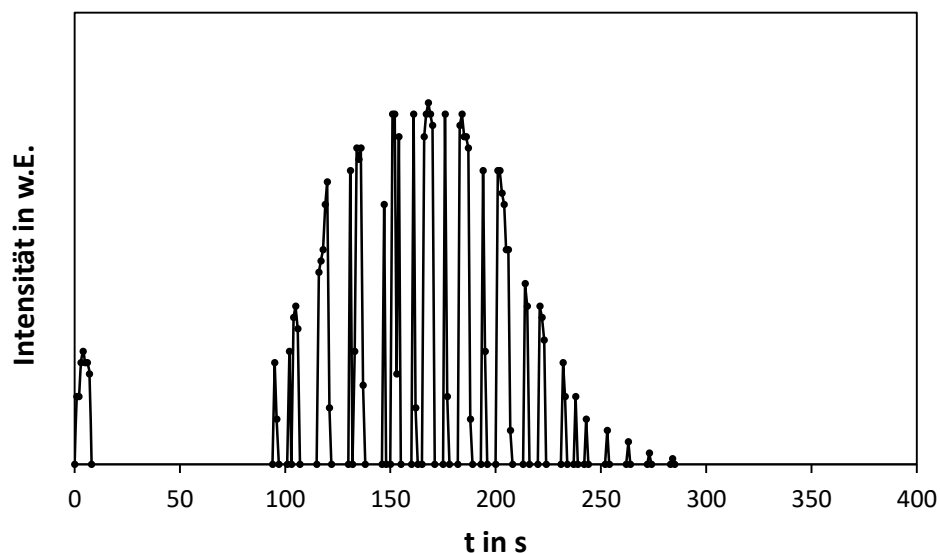


Abb. 4.3: Intensität der Absorptionsbande bei 465nm über die Versuchslaufzeit t bei einer Pulsmarkierung (Länge Reaktor: $l_R = 200$ mm).

Deutlich zu erkennen ist, dass der aufgebene Markierimpuls in einem Pfropfen über einen Zeitraum von $t = 10$ s in den Reaktor eintritt. Nach $t = 98$ s wird am Reaktorausgang das erste Markersignal detektiert. Über einen Zeitraum von $t = 190$ s kann dann der Marker am Reaktorausgang bis zur Zeit $t = 284$ s detektiert werden. Es zeigt sich, dass dabei die Intensität des Detektorsignales zwischen Null und einem maximal Wert oszilliert. Ebenfalls zeigt sich, dass die erwartete Verweilzeit von etwa $\tau = 65$ s (Tab. 4.1) im realen Festbettreaktor unter den gewählten Bedingungen nicht erreicht wird.

Die vorliegende Verweilzeitverteilung entspricht in keiner Weise der Verteilung einer Taylorströmung in einem Strömungsrohr ohne Feststoffschüttung. Zum einen zeigt sich eine deutliche Verbreiterung des Ausgangssignals und zum anderen, dass die Markiersubstanz aufgrund der Oszillation des Ausgangssignals den Reaktor nicht in einem Pfropfen verlässt.

Der Grund für dieses Verhalten liegt bei der Feststoffschüttung im Reaktor. Wegen der Feststoffpartikel im Reaktor wird jeder Flüssigkeitspfropfen, der diesen betritt, aufgeteilt werden, um die freien Wege um die Feststoffschüttung herum zu nehmen. Zusätzlich wird der Flüssigkeitspfropfen an der kompakten Schüttung immer weiter geteilt. Kontinuierlich weiterströmendes Gas treibt den Pfropfen voran und lässt ihn durch immer weitere Teilung an den Feststoffpartikeln dünner werden, bis er sich als Flüssigkeitsfilm über die Feststoffschüttung legt und so zum Reaktorausgang strömt. An diesem sammelt sich Flüssigkeit bis sie ihn als ein Pfropfen verlässt. Zwischen den einzelnen Pfropfen verlässt das Gas den Reaktor. Aus diesem Grund beobachtet man eine Oszillation des Signals der Markiersubstanz am Reaktorausgang.

Zur Verbreiterung der beobachteten Verweilzeitverteilung tragen drei Einflüsse bei. Zum ersten ist die eben beschriebene Bildung eines Flüssigkeitsfilms, welcher sich über die Feststoffschüttung bewegt, zu nennen. Zum anderen, bilden sich aufgrund der Feststoffschüttung im Reaktor miteinander verbundene Hohlräume aus. Und drittens entstehen zwischen zwei benachbarten Feststoffpartikeln sogenannte Zwickel.

Hohlräume

Beim Einfüllen eines Feststoffes in einen Strömungsrohrreaktor bildet sich ein System aus miteinander verbundenen Hohlräumen zwischen den Feststoffpartikeln. Moleküle, welche den Reaktor durchströmen, können sich nicht mehr auf direktem Weg in einer laminaren Strömung durch diesen bewegen. Sie werden an jedem Feststoffpartikel in eine andere Richtung gelenkt. Dadurch vergrößert sich die Verweilzeit im Vergleich zum leeren Strömungsrohr bei gleicher Reaktorlänge. Weiterhin resultiert aus diesen zufälligen Richtungsänderungen für jedes Molekül, welches zu einem bestimmten Zeitpunkt den Reaktor betritt, ein anderer Weg und somit eine andere individuelle Verweilzeit im Reaktor. Die Abb. 4.4 soll diesen Sachverhalt schematisch verdeutlichen.

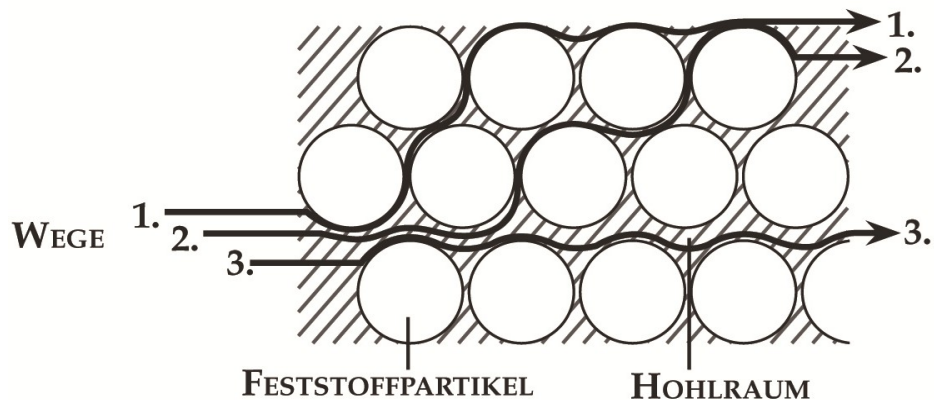


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Hohlräume zwischen den Feststoffpartikeln.

Flüssigkeitsfilm

In einer laminar durchströmten Kapillare sind die Strömungsgeschwindigkeiten parabolisch verteilt. Die höchste Geschwindigkeit ist in der Mitte und die niedrigste am Rand der Kapillare zu messen (Abb. 4.5). Unter der Annahme, dass sich die flüssige Phase als laminare Strömung über die Feststoffpartikel bewegt, liegt die in Abb. 4.5 (oben) gezeigte Geschwindigkeitsverteilung vor. Hieraus resultiert, dass sich Moleküle, welche sich in der Nähe der Feststoffpartikel befinden, langsamer durch den Reaktor bewegen und somit eine höhere Verweilzeit besitzen als solche Moleküle, welche sich nahe der Phasengrenze zum Gas, und somit in maximaler Entfernung zum Feststoffpartikel, in Strömungsrichtung bewegen.

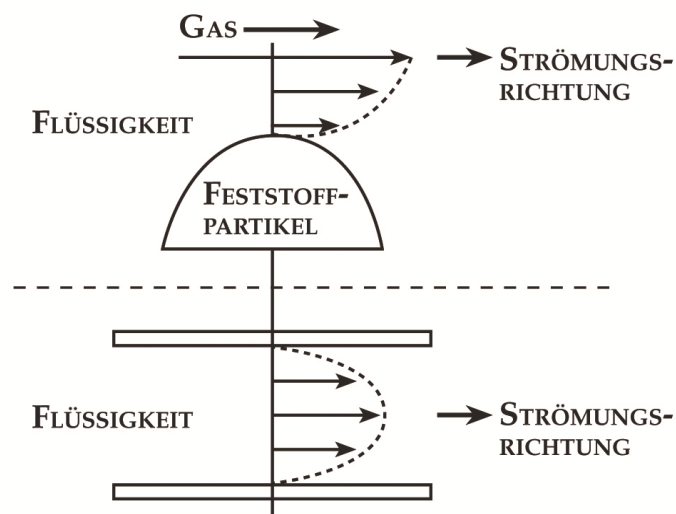


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Strömungsprofils in einer laminar durchströmten Kapillare (unten) sowie des Strömungsprofils des Flüssigkeitsfilms über die Feststoffschüttung.

Zwickel

Neben einer Bildung von Hohlräumen in einer Feststoffschüttung, bilden sich zwischen benachbarten Feststoffpartikeln sogenannte Zwickel aus (Abb. 4.6).

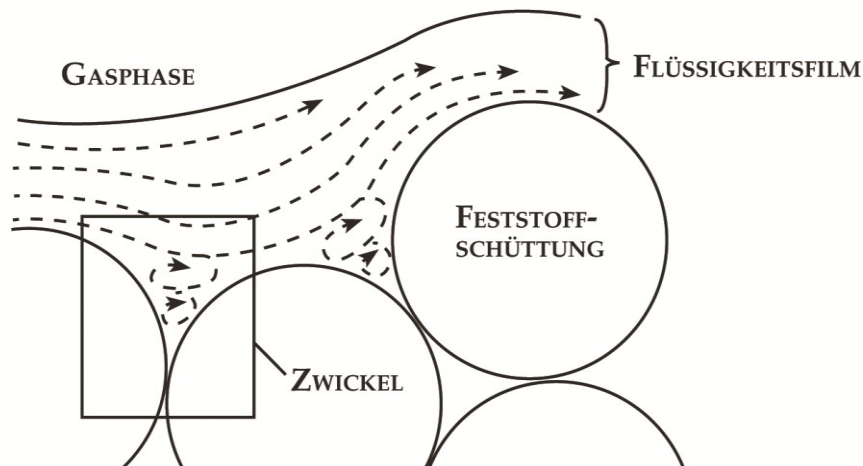


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Feststoffschüttung im Reaktor mit Strömungsprofil über die Schüttung. In den Zwickeln zirkuliert die flüssige Phase.

Der laminar strömende Flüssigkeitsfilm überströmt diese „Senken“, wodurch ein Stoffaustausch zwischen Zwickel und Flüssigkeitsfilm erschwert wird. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Zwickeln ist gering, wodurch die individuelle Verweilzeit für Moleküle, welche in diesen Zwickeln „gefangen“ sind, steigt. Dies ist der hauptsächliche Grund für die starke Verbreiterung der Verweilzeit und dem langsamen Abfall der Intensität des Signals am Reaktorausgang (Abb. 4.3).

Um eine mittlere Verweilzeit angeben zu können, wurden 6 Messungen bei den beschriebenen Bedingungen durchgeführt und alle Messwerte in einem Diagramm vereint. Zwischen den Maxima des Eingangs- und Ausgangssignals wurde die mittlere Verweilzeit mit $\tau = 162\text{s}$ abgelesen (Abb. 4.7).

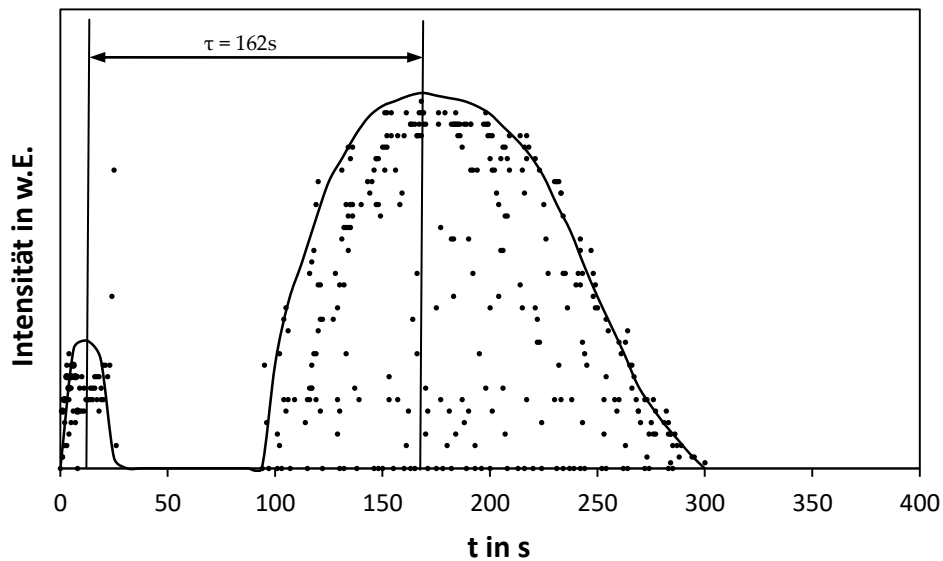


Abb. 4.7: Verteilung der Messwerte zur Bestimmung der Verweilzeit bei einer Reaktorlänge von $l_R = 200\text{mm}$. Weiterhin dargestellt ist die grafische Abschätzung der mittleren Verweilzeit.

Für die weitere Diskussion in dieser Arbeit wurde einer Reaktorlänge von $l_R = 200\text{ mm}$ eine mittlere Verweilzeit von $\tau = 162\text{ s}$ zugrunde gelegt. Weiterhin wurde angenommen, dass Verweilzeit und Reaktorlänge linear voneinander abhängen (siehe auch Kapitel 3.2.3.2). Diese Annahme ist nicht ganz unkritisch, da davon auszugehen ist, dass mit steigenden Reaktorlängen die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung zunimmt. Ebenfalls wirkt sich die Verbreiterung negativ auf die Selektivität zu den Wertprodukten Cyclohexanol und Cyclohexanon aus. Aufgrund der höheren Verweilzeit werden Neben- und Folgereaktionen begünstigt.

4.2 Nicht katalysierte Oxidation

4.2.1 Nicht katalysierte Oxidation ohne Feststoffschüttung

Wird die Cyclohexan- bzw. Tetralinoxidation mit Sauerstoff in einem Strömungsrohreaktor ohne Feststoffschüttung durchgeführt, werden die in Abb. 4.8 gezeigten Umsatzgrade in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit erreicht.

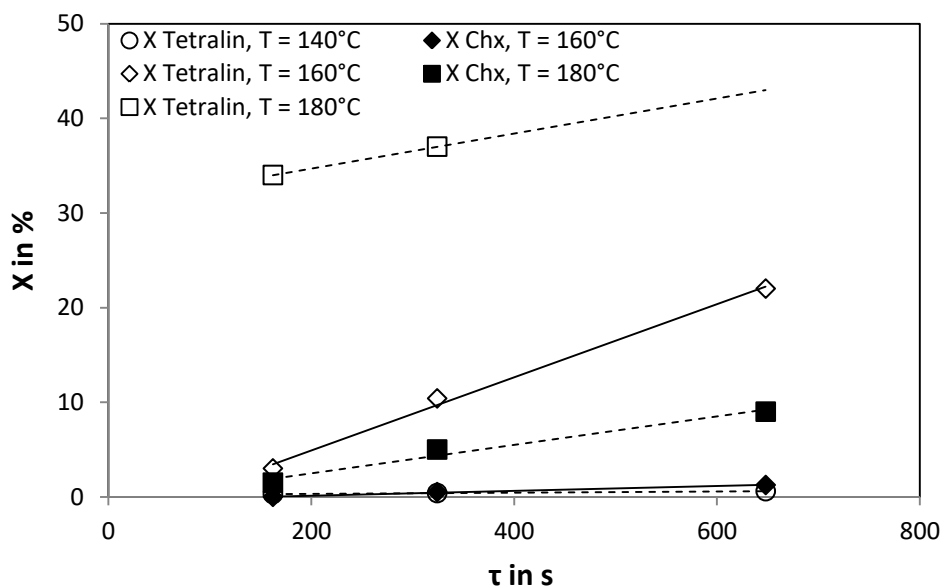


Abb. 4.8: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad ohne Feststoffschüttung im Reaktor bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40\text{ bar}$.

Bei den Versuchen zur Tetralinoxidation war die Bildung von Nebenprodukten bei hohen Verweilzeiten und Temperaturen ($T = 180\text{ °C}$, $\tau = 648\text{ s}$) so stark, dass sich der Reaktor aufgrund nichtlöslicher höhermolekularer Nebenprodukte innerhalb einer Reaktionsdauer von $t_R = 30 - 60\text{ min}$ zusetzte. Daraufhin stieg der Druck am Reaktoreingang soweit an, dass die Versuche abgebrochen werden mussten.

Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Umsatzgrade von der Temperatur zu erkennen (Abb. 4.9). So liegen die Umsatzgrade von Cyclohexan bei $T = 160\text{ °C}$ und die von Tetralin bei $T = 140\text{ °C}$ deutlich unter $X = 1\%$. Der Grund dafür liegt im ersten Schritt der Radikalkettenreaktion, bei dem durch thermischen Einfluss der Radikalkettenmechanismus

gestartet wird und Cyclohexylradikale gebildet werden. Ist die Temperatur zu niedrig, bleibt die Cyclohexylradikalkonzentration gering und der Radikalkettenmechanismus kann nicht starten. Wird die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt, kann der Kettenmechanismus starten und es können signifikante Umsatzgrade gemessen werden.

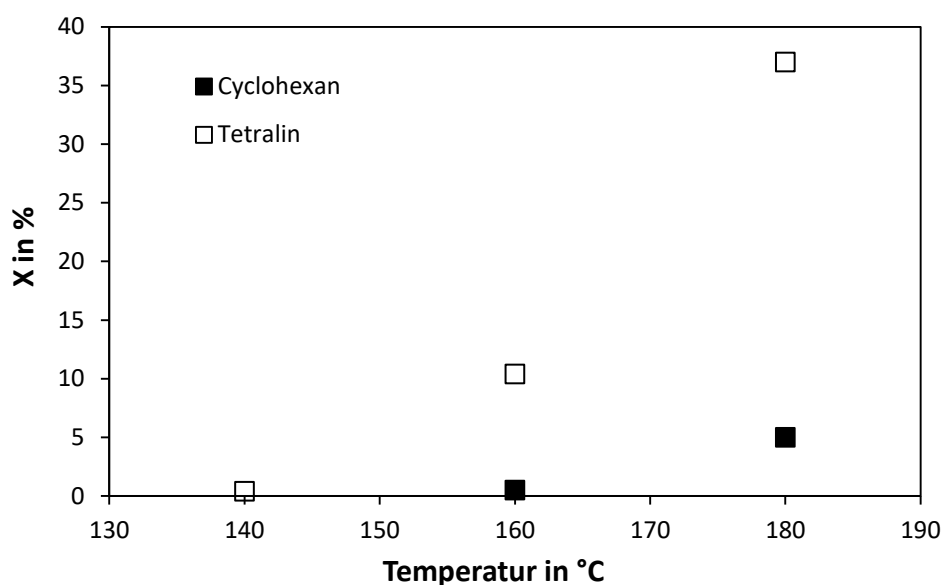


Abb. 4.9: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s und einem Druck von $p = 40$ bar.

Am deutlichsten zeigt sich dies bei Tetralin als Substrat. Das α -Kohlenstoff-Atom des Tetralins ist wegen des benachbarten Benzolringes im Tetralinmolekül leichter oxidierbar. Aufgrund des -I-Effektes des Benzolrings ist die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung des α -Kohlenstoff-Atoms schwächer, weshalb das Wasserstoffatom leichter abstrahiert werden kann. Zusätzlich stabilisiert der +M-Effekt des benachbarten Benzolrings das ungepaarte Elektron am α -C-Atom. Dies wirkt sich positiv auf die Selektivität bei der Reaktion aus. In Abb. 4.10 ist zu erkennen, dass deshalb bei einer Verweilzeit von $\tau = 162$ s der Tetralinumsatzgrad und die entsprechende Selektivität besser als bei Cyclohexan sind.

Die Verwendung von Tetralin als alternatives Substrat statt Cyclohexan für reaktionstechnische Untersuchungen war aufgrund der höheren Umsatzgrade sinnvoll. Vor allem bei niedrigeren Verweilzeiten sind der Umsatzgrad und die Selektivität höher als bei

der Cyclohexanoxidation (Abb. 4.10). Mit steigender Verweilzeit ist der Abfall der Selektivität stärker als der bei der Cyclohexanoxidation. Bei hohen Verweilzeiten ist die Selektivität der Cyclohexanoxidation dann höher als die bei der Tetralinoxidation. In Abb. 4.10 sind die zu Abb. 4.8 gehörenden Summen der Selektivitäten der Wertprodukte gezeigt. Die Summe bildet sich aus den Selektivitäten zu Cyclohexanol und -on sowie Tetralol und Tetralon.

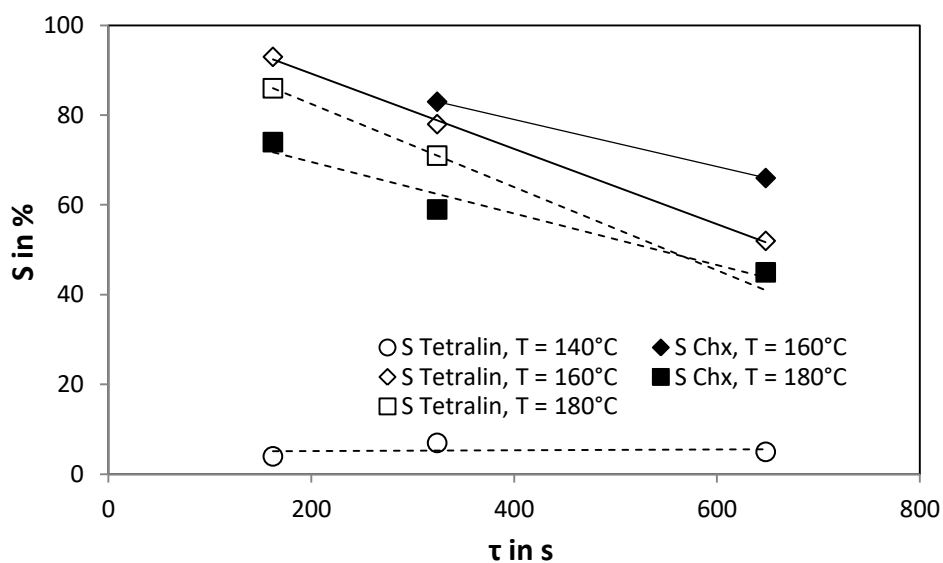


Abb. 4.10: Selektivität zu den Wertprodukten bei Cyclohexan- und Tetralinoxidation ohne Feststoffschüttung bei Temperaturen von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40\text{ bar}$.

Bei einer Reaktionstemperatur von $T = 140\text{ °C}$ sind die Tetralinumsatzgrade $X < 0,5\%$. Die zugehörigen Selektivitäten erreichen bei einer Verweilzeit von $\tau = 648\text{ s}$ maximal den Wert von $S = 5\%$. Aufgrund der geringen Reaktionstemperatur von $T = 140\text{ °C}$ kann die Radikalkettenreaktion zur Bildung von Cycloalkanol und -on nicht starten. Somit bleiben die Selektivitäten zu Tetralol und Tetralon gering. Eine Vermutung ist, dass andere Nebenreaktionen bei diesen Bedingungen ablaufen, bei denen kein Tetralol bzw. Tetralon gebildet wird.

Dennoch ist festzustellen, dass die Verwendung von Tetralin anstelle von Cyclohexan für die Oxidationsversuche durchaus eine Alternative darstellt. Einzige Ausnahme hiervon ist eine

Reaktionsführung bei hohen Verweilzeiten in Verbindung mit hohen Temperaturen. Die Bildung von Nebenprodukten führt dann zu einem Zusetzen des Reaktors.

4.2.2 Nicht katalysierte Oxidation mit Feststoffschüttung

Zur Untersuchung des Einflusses der Feststoffschüttung und der damit einhergehenden Vergrößerung der spezifischen Oberfläche im Reaktionsraum auf die Reaktion, wurde die Cyclohexan- und Tetralinoxidation mit einer metallfreien AlPO-5 Feststoffschüttung durchgeführt. Das verwendete Material ist im Sinne der heterogenen Katalyse nicht aktiv. AlPO-5 enthält keine katalytisch aktiven Metallzentren. Somit zeigt sich bei diesen Versuchen nur der Effekt der Oberfläche auf die Autooxidation bzw. auf die Radikalkettenreaktion. Die erreichten Umsatzgrade sind in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 gezeigt.

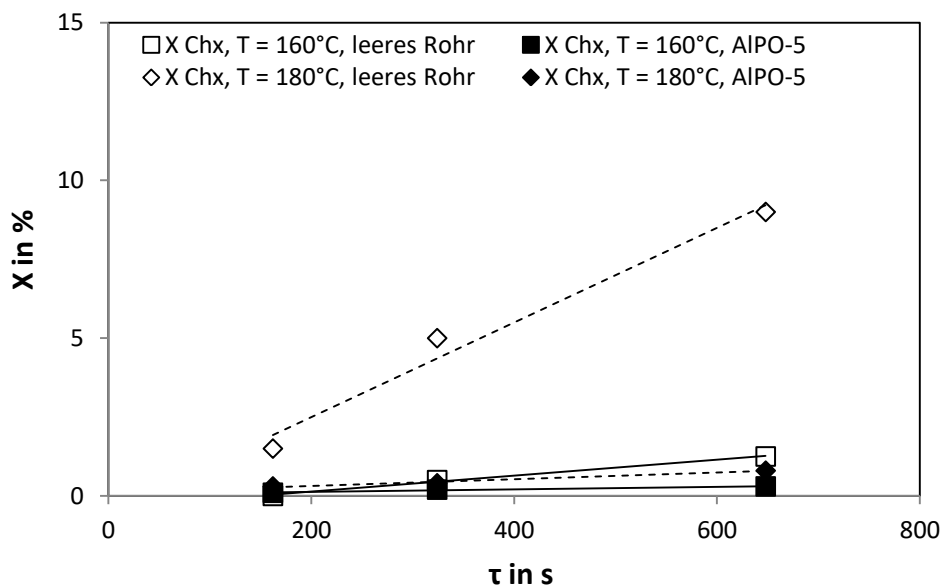


Abb. 4.11: Cyclohexanumsatzgrade bei Temperaturen von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor sowie mit AlPO-5 Feststoffschüttung bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$.

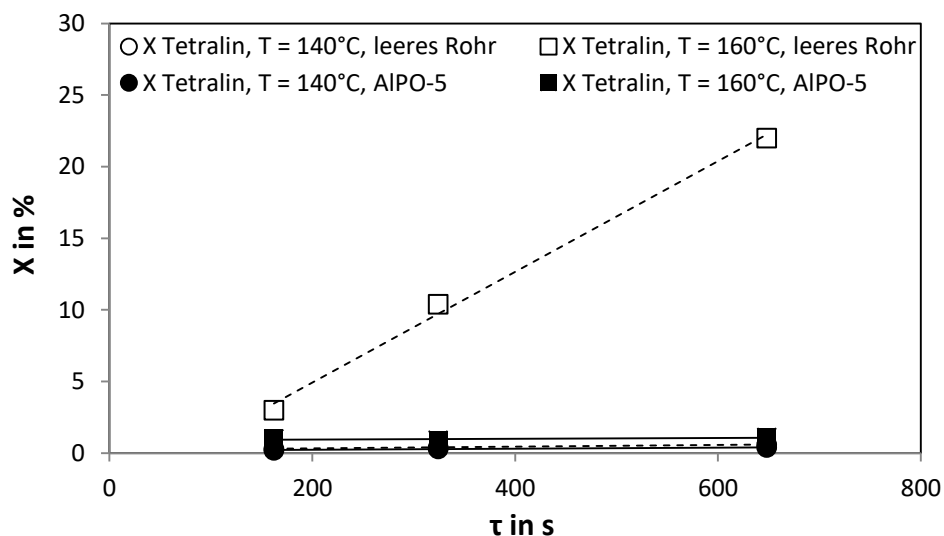


Abb. 4.12: Tetralinumsatzgrade bei Temperaturen von $T = 140\text{ °C}$ und $T = 160\text{ °C}$ in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor sowie mit AlPO-5 Feststoffschüttung bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$.

Es wurden auch Versuche mit Tetralin bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$ mit einer AlPO-5 Feststoffschüttung durchgeführt. Allerdings war die Bildung von Nebenprodukten, welche den Reaktor blockieren, wiederum so stark, dass diese Versuche ebenfalls frühzeitig abgebrochen werden mussten.

Sowohl bei der Cyclohexan- als auch bei der Tetralinoxidation zeigt sich der Einfluss der Feststoffschüttung in einer deutlichen Senkung des Umsatzgrades und einer Abnahme der Selektivitäten bei kleinen Verweilzeiten (Abb. 4.13 und Abb. 4.14).

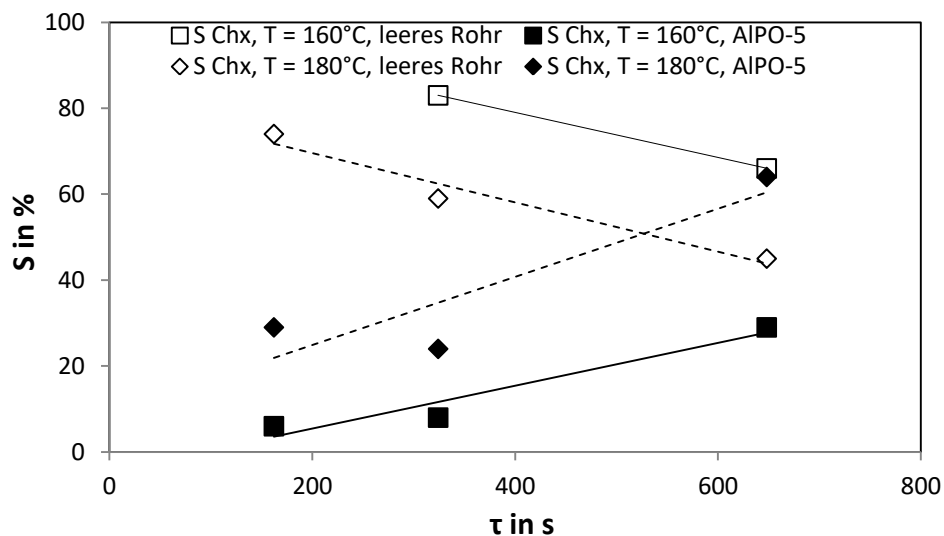


Abb. 4.13: Vergleich der Selektivitäten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation bei $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ bei einem Druck $p = 40\text{ bar}$ ohne und mit Festbettschüttung.

Im Fall der Cyclohexanoxidation sinkt bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$ mit Feststoffschüttung die Selektivität von $S = 80\text{ %}$ auf $S = 10\text{ %}$ (Abb. 4.13). Dasselbe Verhalten in abgeschwächter Form ist auch bei den Selektivitäten der Tetralinoxidation zu beobachten (Abb. 4.14).

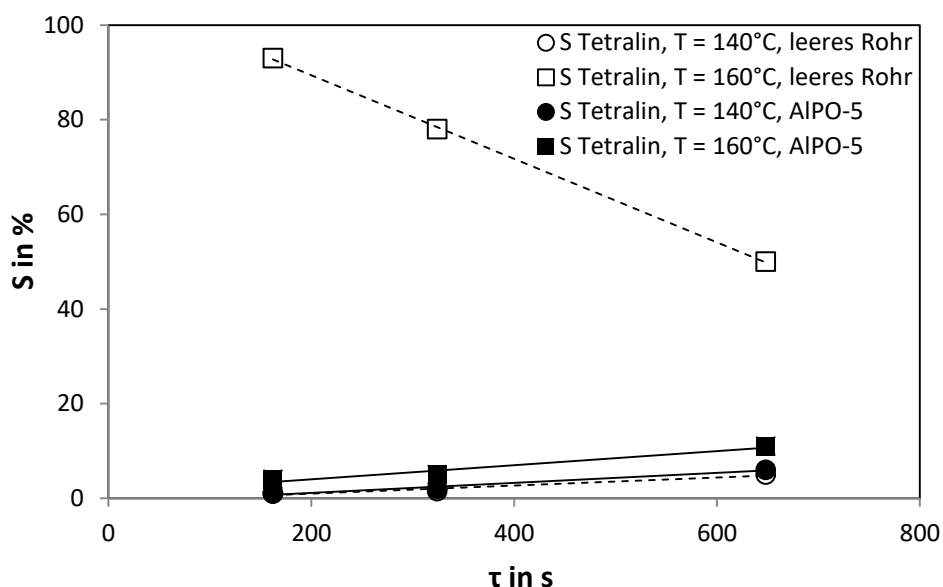


Abb. 4.14: Vergleich der Selektivitäten der nicht katalysierten Tetralinoxidation bei $T = 140\text{ °C}$ und $T = 160\text{ °C}$ bei einem Druck $p = 40\text{ bar}$ ohne und mit Festbetschüttung.

Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch eine Feststoffschüttung im Reaktor die Bildung von Cycloalkanol und -on nach einem Radikalkettenmechanismus teilweise unterdrückt und nicht-radikalische Nebenreaktionen hauptsächlich zum Umsatz beitragen. Mit steigender Verweilzeit nimmt der Anteil der radikalischen Reaktion zur Bildung von Cyclohexanol und -on wieder zu. Im folgenden Kapitel wird die Diskussion dieser Ergebnisse fortgeführt.

4.2.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche

4.2.3.1 Spezifische Oberfläche im Rohrreaktor ohne Feststoffschüttung

Ein Reaktor besitzt eine äußere, das heißt eine den Reaktor nach außen abgrenzende Oberfläche und eine innere, den Reaktionsraum begrenzende Oberfläche. Bei einer Reaktion im Reaktionsraum, interagieren die Reaktanden sowohl mit sich selber als auch mit der

inneren, sogenannten volumenbezogenen spezifischen Oberfläche S_v . Die spezifische innere Oberfläche eines leeren Rohrreaktors mit einem Innendurchmesser von $d_i = 2,16$ mm beträgt, entsprechend der in Kapitel 3.1 auf Seite 39 gezeigten Formel, $S_v = 1.850$ m^{-1} . Da für alle Versuche Reaktoren mit demselben Innendurchmesser verwendet wurden, blieb diese Oberfläche immer gleich. Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation wurde bereits in Kapitel 2.3.1 ab Seite 21 erläutert.

4.2.3.2 Spezifische Oberfläche im Rohrreaktor mit Feststoffschüttung

Wird ein Rohrreaktor mit einer Feststoffschüttung gefüllt, erhöht sich die spezifische Oberfläche in diesem. Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurde durch Pressen und Sieben der Primärpartikel eine Korngröße der Sekundärpartikel von $d_p = 200 - 315$ μm eingestellt. Diese Sekundärpartikel besitzen eine äußere Oberfläche, welche zur inneren Oberfläche des Strömungsrohres zu addieren ist. Als Primärpartikel bezeichnet man die bei der Synthese entstandenen Kristallite, welche vor dem Pressen aufgrund ihrer Größe als Pulver vorliegen. In Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen kann man diese Primärpartikel erkennen. In Abb. 4.15 sind die REM Aufnahmen von metallfreiem AlPO-5 und in Abb. 4.16 von CoAlPO-5 gezeigt.

In den Abbildungen sind das hexagonale Kristallsystem der AFI-Struktur (AlPO-5 und CoAlPO-5) sowie das Fehlen von Fremdphasen gut zu erkennen. Die Kristallgrößen betragen bei AlPO-5 etwa 8×10 μm und bei CoAlPO-5 etwa 14×14 μm .

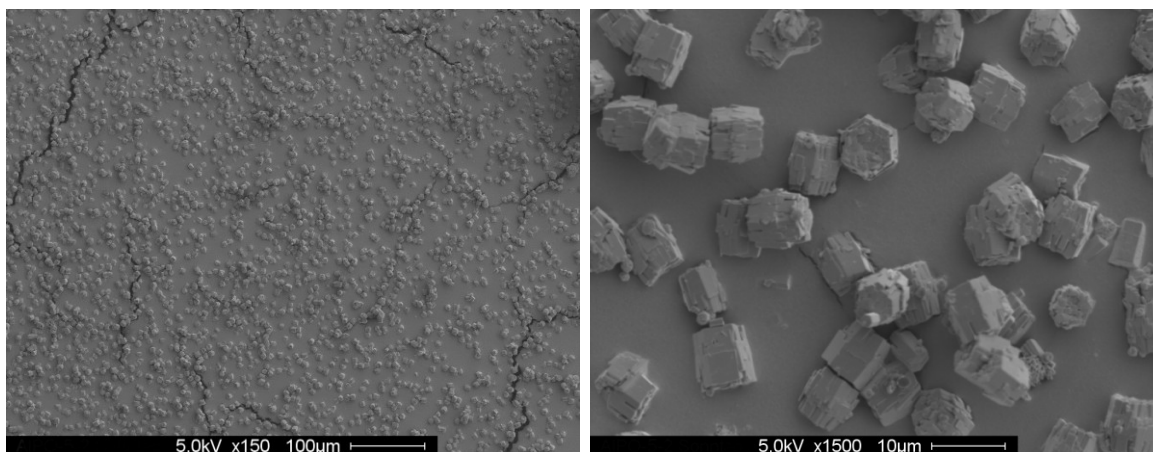


Abb. 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von metallfreiem AlPO-5.

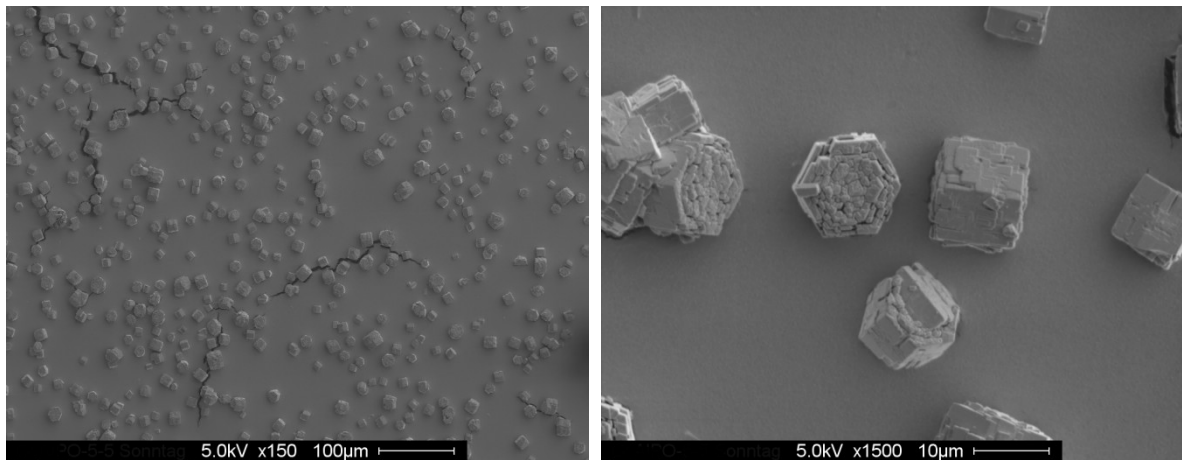


Abb. 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CoAlPO-5.

Zur Abschätzung der spezifischen Oberfläche der Feststoffschüttung wird näherungsweise angenommen, dass die Sekundärpartikel kugelförmig sind. Für die spez. Oberfläche eines Reaktors mit einer Kugelschüttung gilt dann:

$$S_V = (2 \pi r_R l_R + 4 \pi r_P^2 z_P) / \pi r_R^2 l_R \quad z_P = 0,6 \pi r_R^2 l_R / 4/3 \pi r_P^3$$

wobei r_R der innere Radius und l_R die Länge des Reaktors ist. r_P ist der Radius eines Partikels und z_P die Zahl der Partikel im Reaktor. Ein Reaktor mit einem Innendurchmesser von $d_i = 2,16$ mm und einer Schüttung, deren mittlerer Partikelradius $d_P = 128,7$ μm (gemittelt aus dem maximalen und minimalen Partikeldurchmesser d_P) beträgt, weist demnach eine volumenbezogene spezifische Oberfläche von $S_V = 17.680$ m^{-1} auf.

4.2.3.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Hydroperoxidkonzentration

Wie gezeigt wurde vermindert die Erhöhung der spezifischen Oberfläche den Umsatzgrad bei der nicht katalysierten Cyclohexan- und Tetralinoxidation. Diese Oxidationsreaktion läuft über die Bildung und den Abbau des Cyclohexylhydroperoxids, welches aus dem Cyclohexylperoxoradikal gebildet wird. Somit kann eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche drei mögliche Einflüsse haben. Aufgrund der erhöhten spezifischen Oberfläche kann

1. der Abbau von Hydroperoxid begünstigt werden (Hydroperoxidkonzentration bleibt gering; Umsatzgrad gleich oder größer),
2. der Abbau von Hydroperoxid unterdrückt werden (Hydroperoxidkonzentration bleibt höher; Umsatzgrad kleiner oder gleich) oder
3. die Bildung von Peroxoradikalen unterdrückt werden wodurch die Hydroperoxidkonzentration niedrig ist.

Der erste Fall würde bedeuten, dass der Umsatzgrad bei der Oxidation mit Feststoffschüttung vergleichbar oder größer zu dem ohne Feststoffschüttung ist, aber die Konzentration von Hydroperoxyd wäre deutlich geringer. Der zweite Fall bedeutet, dass der Umsatzgrad vergleichbar oder niedrig und die Hydroperoxidkonzentration hoch wäre. Der dritte Fall würde bedeuten, dass sowohl der Umsatzgrad als auch die Hydroperoxidkonzentration niedrig sind.

Dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Bildung des Hydroperoxids unterdrückt, ist aus Abb. 4.17 ersichtlich, wenn man berücksichtigt, dass gleichzeitig der Umsatzgrad zurückgeht. Aufgrund des niedrigen Umsatzgrades von Cyclohexan bei einer Temperatur von $T = 160 \text{ °C}$ wurden diese Messungen mit Tetralin durchgeführt. Dafür wurden Tetralinoxidationsversuche mit einer AlPO-5-Feststoffschüttung aus Partikeln mit einer Korngröße von $d_p = 200 - 315 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer Temperatur von $T = 160 \text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ bei verschiedenen Verweilzeiten durchgeführt. In Tab. 4.2 sind die volumenbezogenen spezifischen Oberflächen für den Reaktor mit und ohne Feststoffschüttung einander gegenübergestellt.

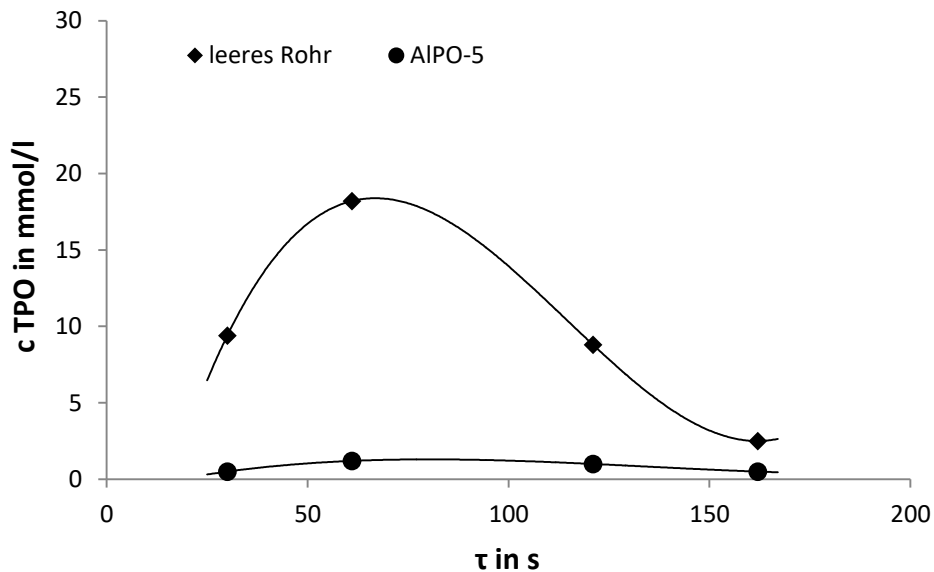


Abb. 4.17: Tetrahydroperoxidkonzentration (c_{TPO}) in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor und im Reaktor mit einer AlPO-5 Schüttung bei $T = 160\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$.

Tab. 4.2: Spezifische Oberfläche im Reaktor mit und ohne Feststoffschüttung.

	spezifische Oberfläche in m^{-1}
AlPO-5 Schüttung	17.680
ohne Feststoffschüttung	1.850

Es zeigt sich, dass bei einer Vergrößerung der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche um einen Faktor von etwa 10, die Hydroperoxidkonzentration über die untersuchten Verweilzeiten niedrig bleibt (Abb. 4.17). In Verbindung mit dem niedrigen Tetralinumsatzgrad bei einer AlPO-5 Festbettschüttung (Abb. 4.18) kann man schlussfolgern, dass durch die hohe spezifische Oberfläche die Bildung des Tetrahydroperoxoradikals unterdrückt wird und nicht der Abbau des Hydroperoxides begünstigt wird (Fall 1). Würde der Abbau begünstigt werden, wäre die Hydroperoxidkonzentration niedrig und gleichzeitig der Umsatzgrad höher (Fall 2). Wird kein Peroxoradikal gebildet, kann keine Folgereaktion zum Tetrahydroperoxid stattfinden und die Konzentration zum Hydroperoxid bleibt niedrig (Abb. 4.17). Der Radikalkettenmechanismus wird durch die hohe spezifische Oberfläche gestört, weil auftretende Radikalspezies an der Oberfläche abreagieren und somit für Folgereaktionen nicht mehr zur Verfügung stehen. Als Beispiel sei

auf Abb. 2.3 auf Seite 11 verwiesen. Bei der Startreaktion bildet sich ein Cyclohexylradikal, welches im nächsten Schritt mit Sauerstoff Cyclohexylhydroperoxid bildet. Wenn das Cyclohexylradikal nach seiner Bildung auf eine Oberfläche statt auf ein Sauerstoffmolekül trifft, kann es an dieser andere Reaktionspfade einschlagen.

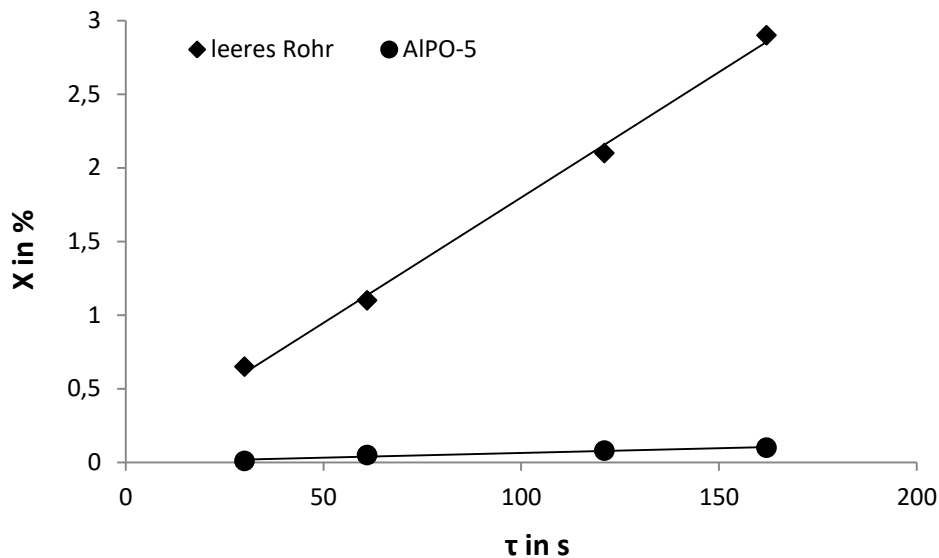


Abb. 4.18: Tetralinumsatzgrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit im leeren Reaktor und im Reaktor mit einer AlPO-5 Schüttung bei $T = 160\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$.

4.2.4 Zugabe von Radikalstarter und -fänger zum Cyclohexanfeed

Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt, liegt der Umsatzgrad bei der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation mit einer Feststoffschüttung bei einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$ und einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ bei $X = 0,2\text{ %}$. Durch die Zugabe von $0,2\text{ mol\%}$ *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) zum Cyclohexanfeed (analog zu dem in Kapitel 3.5.2 auf Seite 63 beschriebenen Vorgehen) steigt der Umsatzgrad auf $X = 3,5\text{ %}$ (Abb. 4.20). Wie bereits erwähnt, wird der Radikalkettenmechanismus bei einer Temperatur $T = 160\text{ °C}$ durch Quenchen der Radikale an der Feststoffoberfläche zurückgedrängt. Durch die Zugabe von TBHP kann dem entgegengewirkt werden und die Radikalbildung erhöht werden.

In Abb. 4.19 ist gezeigt wie TBHP in ein *tert*-Butyloxiradikal und ein Hydroxiradikal zerfällt. Diese beiden Spezies abstrahieren von Cyclohexan ein Wasserstoffatom. Es entsteht ein Cyclohexylradikal sowie aus den Oxiradikalen jeweils ein *tert*-Butanolmolekül und ein Wassermolekül. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms entspricht der Startreaktion der Radikalkettenreaktion (siehe Abb. 2.3 auf Seite 11).

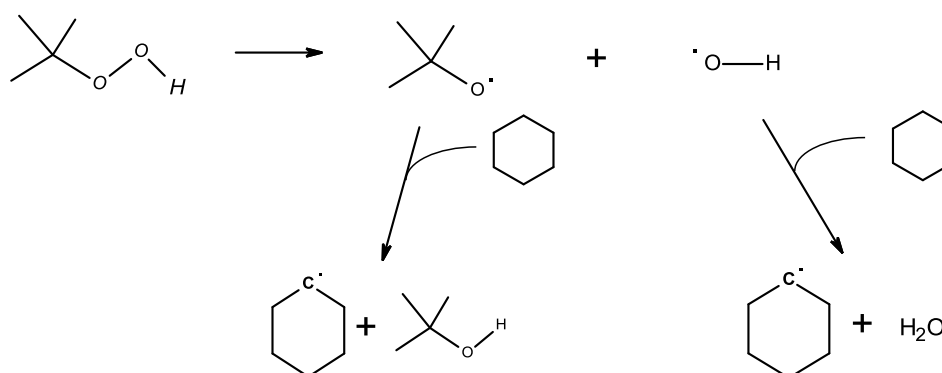


Abb. 4.19: Zerfall von *tert*-Butylhydroperoxid in *tert*-Butyloxiradikal sowie Hydroxiradikal und anschließender Weiterreaktion mit Cyclohexan. Unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms bilden sich Cyclohexylradikale, Wasser und *tert*-Butanol.

Die bei der Zugabe von 0,2 mol% TBHP erreichte Selektivität zu Cyclohexanol und -on liegt bei $S = 40\%$. Dieser Wert ist im Vergleich zur Selektivität der Cyclohexanoxidation ohne Feststoffschüttung bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$ und selber Verweilzeit trotz der niedrigeren Temperatur um 20% geringer (Abb. 4.10). Unerwünschte Nebenreaktionen, welche der Radikalstarter beispielsweise mit den Produkten Cyclohexanol und Cyclohexanon eingeht, senken die Selektivität zu diesen Produkten. Dass die Cyclohexanoxidation mit dem Radikalstarter weniger selektiv verläuft, ist an fallenden Selektivitäten bei steigenden Umsatzgraden in Abb. 4.20 erkennbar.

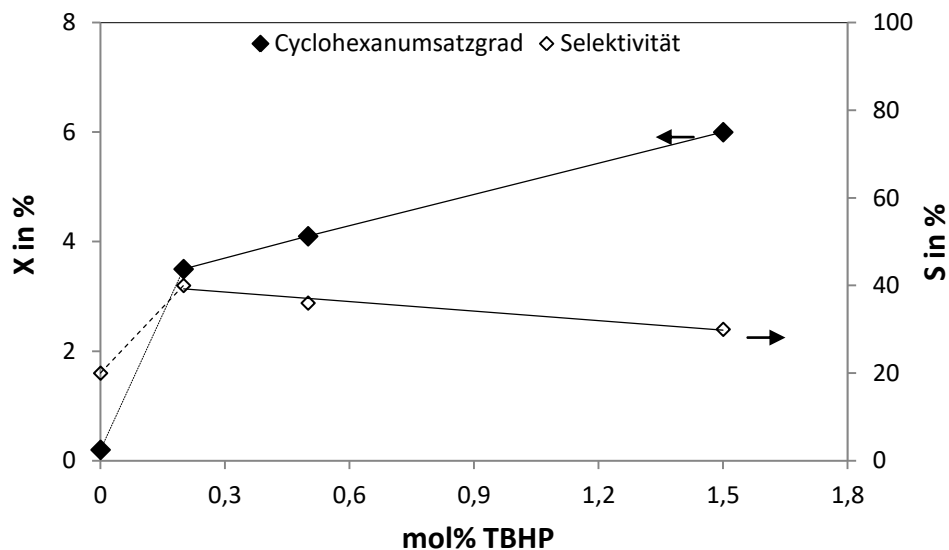


Abb. 4.20: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei $T = 160\text{ °C}$, $\tau = 324\text{ s}$, $p = 40\text{ bar}$ mit AlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der TBHP-Konzentration. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den nicht gesicherten Verlauf von Selektivität und Umsatzgrad bei TBHP-Konzentrationen kleiner 0,2 mol%.

Bei einer Verdopplung der TBHP-Konzentration im Cyclohexanfeed von 0,2 mol% auf 0,4 mol%, sollte eine Verdopplung des Umsatzgrades beobachtet werden. Der Cyclohexanumsatzgrad steigt lediglich um 0,6 % auf $X = 4,1\text{ %}$. Auch mit einer weiteren Steigerung (von 0,2 mol% auf 1,5 mol%) der TBHP-Konzentration steigt der Umsatzgrad auf lediglich $X = 6\text{ %}$. Hier zeigt sich also wieder der Einfluss der hohen volumenbezogenen spezifischen Oberfläche, welche die Radikalkettenreaktion unterdrückt. Mehr TBHP erzeugt mehr Radikale, welche jedoch an der Oberfläche abreagieren und nicht in den Radikalkettenmechanismus eintreten. Somit steigt der Umsatzgrad nicht im selben Maße wie die TBHP-Konzentration.

Ebenfalls zeigt sich, dass die Selektivität mit steigendem Umsatzgrad bzw. steigender TBHP-Konzentration abnimmt (Abb. 4.20). Dieses Verhalten ist typisch für Radikalreaktionen. Allgemein gilt, dass mit steigender Reaktivität (hier aufgrund der steigenden TBHP-Konzentration) die Selektivität abnimmt.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation über radikalische Zwischenspezies abläuft, zeigt sich auch bei der Zugabe eines Radikalfängers zum Cyclohexanfeed. Als Radikalfänger wurde für diese Arbeit 2,4-Dimethylphenol (2,4-DMP) verwendet. Für Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von OH-Radikalen

wurde in [82] beispielsweise 2,4-DMP verwendet. In Abb. 4.21 sind die Reaktionsschritte von 2,4-DMP mit einem Radikal gezeigt. Das neu gebildete 2,4-Dimethylphenolradikal wird aufgrund folgender zwei Effekte stabilisiert.

1. Aufgrund des sich über den C-6-Ring und der Doppelbindung zum Sauerstoff ausdehnenden π -Elektronensystems und daraus resultierender Mesomerie.
2. Aufgrund der zwei Methylgruppen (in 2- und 4- Position), welche wegen ihres +I-Effekts zusätzlich die Elektronendichte in dem π -Elektronensystem erhöhen.

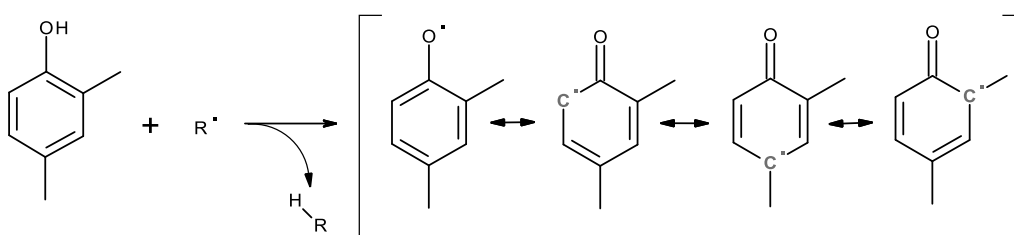


Abb. 4.21: Reaktionsfolge von 2,4-DMP mit einem Alkylradikal zum 2,4-Dimethylphenolradikal

Mit steigender 2,4-DMP-Konzentration sinkt der Umsatzgrad und es steigt die Selektivität zu den Wertprodukten Cyclohexanol und Cyclohexanon (Abb. 4.22). Aufgrund des Radikalfängers wird der Umsatzgrad herabgesetzt, wodurch die Selektivität der Radikalreaktion steigt. Bei einer 2,4-DMP-Konzentration von 1,5 mol% ist der Umsatzgrad gleich null. Ein Wert für die Selektivität kann nicht ermittelt werden.

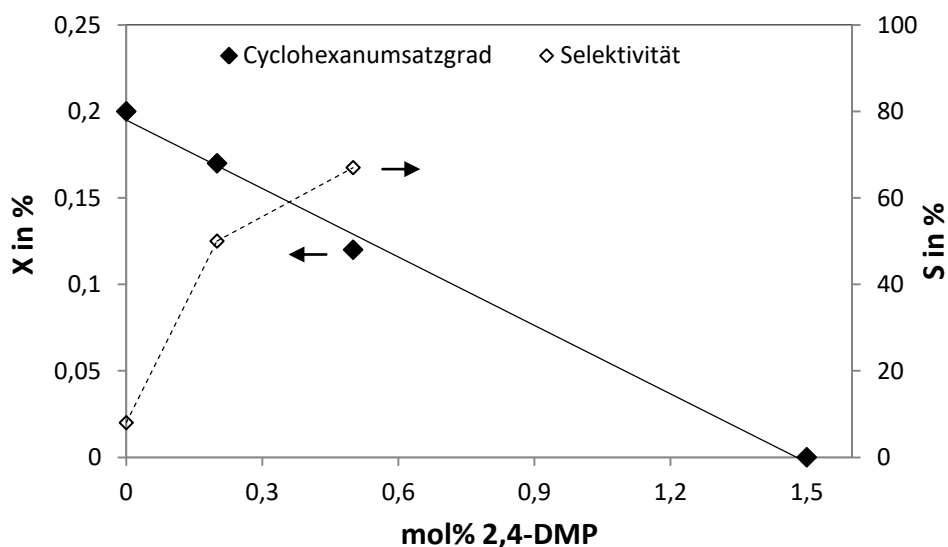


Abb. 4.22: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei $T = 160\text{ °C}$, $\tau = 324\text{ s}$, $p = 40\text{ bar}$ mit AlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der 2,4-DMP-Konzentration. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den aufgrund geringer Umsatzgrade nicht gesicherten Verlauf der Selektivität.

4.3 Heterogen katalysierte Oxidation

4.3.1 Cyclohexan- und Tetralinoxidation an CoAlPO-5

4.3.1.1 Umsatzgrad und Selektivität bei der CoAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation

Wird die Cyclohexanoxidation mit einem cobalthaltigem AlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 0,72 \text{ m\%}$) bei einer Temperatur von $T = 160 \text{ °C}$, einer Verweilzeit von $\tau = 324 \text{ s}$ und einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ durchgeführt, wird ein Umsatzgrad von $X = 2,6 \text{ %}$ erreicht (Abb. 4.23). Bei Temperaturerhöhung auf $T = 180 \text{ °C}$ steigt der Cyclohexanumsatzgrad auf $X = 4,1 \text{ %}$ (Abb. 4.24).

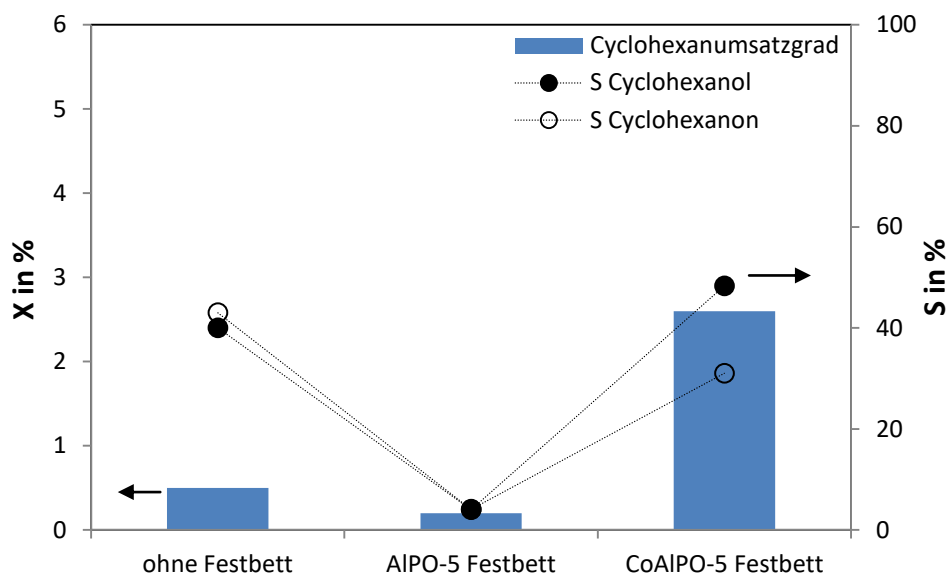


Abb. 4.23: Cyclohexanumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324 \text{ s}$, einer Temperaturen von $T = 160 \text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$.

Ebenfalls zeigt sich in den Abbildungen bei der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation der bereits beschriebene Einfluss der inerten Feststoffschüttung auf den Umsatzgrad. Aufgrund der erhöhten spezifischen Oberfläche durch eine Feststoffschüttung wird der Umsatzgrad gegenüber der nicht katalysierten Oxidation erniedrigt. Verwendet man einen cobalthaltigen AlPO-5, steigt der Cyclohexanumsatzgrad bei gleichen Reaktionsbedingungen im Vergleich zum metallfreien AlPO-5 wieder.

Weiterhin zeigt sich, dass bei der nicht katalysierten Reaktion ohne Feststoffschüttung der Umsatzgrad bei einer Temperaturerhöhung von $\Delta T = 20 \text{ K}$ von $X = 0,5 \text{ %}$ auf $X = 5 \text{ %}$ steigt. Bei der mit CoAlPO-5 katalysierten Reaktion steigt der Umsatzgrad bei selber Temperaturerhöhung nur um $\Delta X = 1,5 \text{ %}$ von $X = 2,6 \text{ %}$ auf $X = 4,1 \text{ %}$.

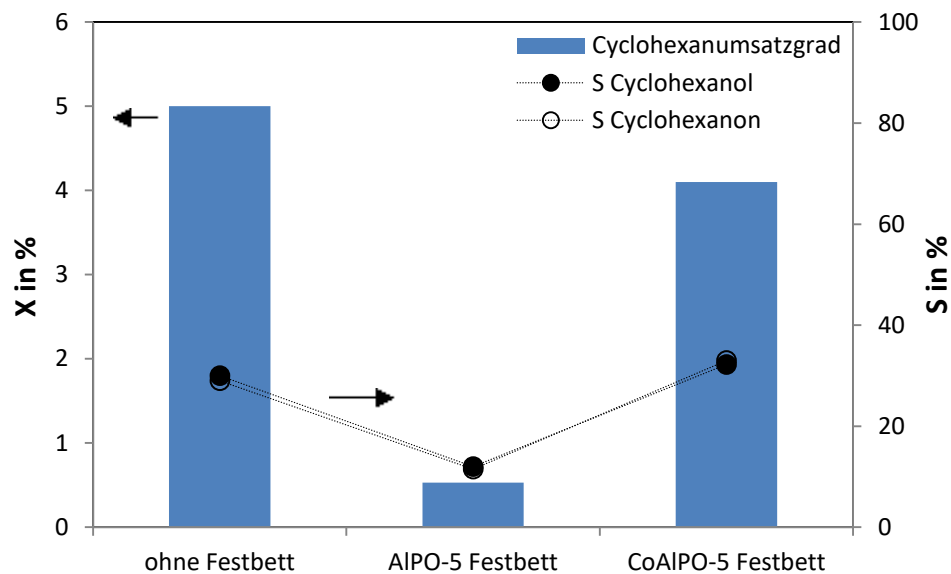


Abb. 4.24: Cyclohexanumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324 \text{ s}$, einer Temperaturen von $T = 180 \text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$.

Eine signifikante Erhöhung der Gesamtselektivität mit CoAlPO-5 als Katalysator im Vergleich zur nicht katalysierten Cyclohexanoxidation ohne Feststoffschüttung kann nicht beobachtet werden. Bei einer Reaktionstemperatur von $T = 180 \text{ °C}$ sind die Selektivitäten zu Cyclohexanol und Cyclohexanon der nicht katalysierten Reaktion mit denen der CoAlPO-5 katalysierten vergleichbar. Jedoch wird bei einer Temperatur von $T = 160 \text{ °C}$ weniger Cyclohexanon und mehr Cyclohexanol im Vergleich zur nicht katalysierten Reaktion gebildet. Weiterhin zeigt sich, dass bei der inerten AlPO-5-Feststoffschüttung die Gesamtselektivität zum Alkohol und Keton bei niedrigen Umsatzgraden sehr gering ist und deutlich unter 10 % liegt.

4.3.1.2 Umsatzgrad und Selektivität bei der CoAlPO-5 katalysierten Tetralinoxidation

Tetralin zeigt bezüglich des Umsatzgrades das gleiche Verhalten wie Cyclohexan - allerdings bei niedrigeren Temperaturen. Die Tetralinumsatzgrade bei der Oxidation bei einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s, einem Druck von $p = 40$ bar und Temperaturen von $T = 140$ °C und $T = 160$ °C sind in Abb. 4.25 und Abb. 4.26 gezeigt. Bei Anwesenheit der Schüttung wird der Umsatzgrad von $X = 0,3$ % bzw. $X = 10,5$ % auf $X = 0,2$ % bzw. $X = 0,9$ % gesenkt. Durch die CoAlPO-5 Schüttung erhöht sich der Cyclohexanumsatzgrad wieder auf $X = 5.1$ % bzw. $X = 7,5$ %.

Aussagen zum Einfluss des CoAlPO-5 auf die Selektivität bei der Tetralinoxidation sind mit den vorliegenden Daten nicht möglich. Das Problem sind die niedrigen Umsatzgrade, so dass die ermittelten Selektivitäten stark fehlerbehaftet sind. So liegen die ermittelten Selektivität bei der nicht katalysierten Tetralinoxidation bei einer Temperatur von $T = 140$ °C mit und ohne Feststoffschüttung unter 10%. Bei der CoAlPO-5 katalysierten Tetralinoxidation liegen die Gesamtselektivitäten zu Tetralol und Tetralon bei einer Temperatur von $T = 140$ °C bei etwa $S = 75$ % und bei einer Temperatur von $T = 160$ °C bei etwa $S = 25$ % (Abb. 4.25 und Abb. 4.26)

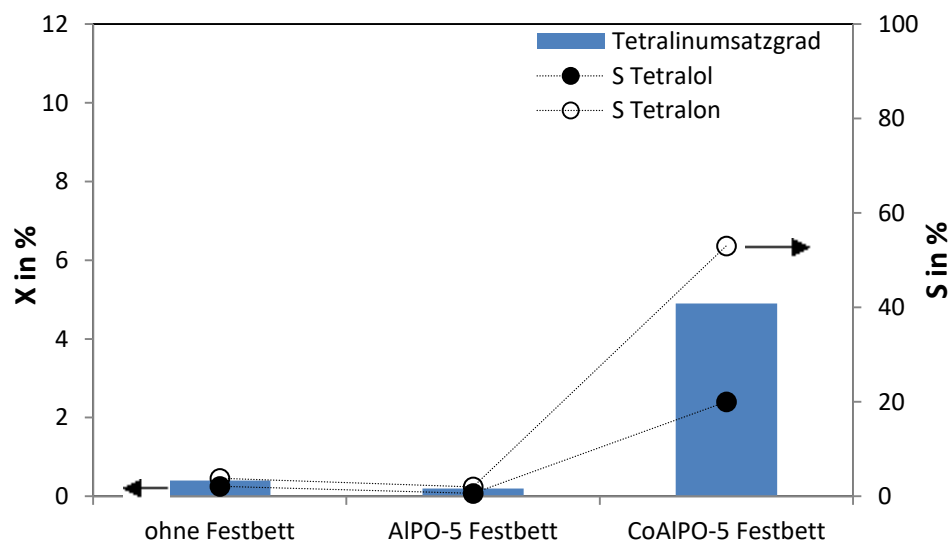


Abb. 4.25: Tetralinumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperatur von $T = 140$ °C und einem Druck von $p = 40$ bar.

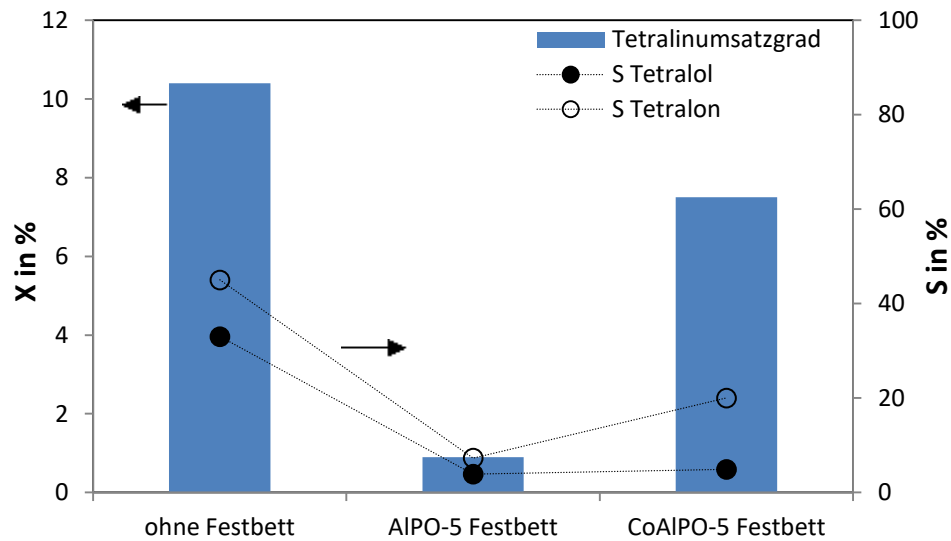


Abb. 4.26: Tetralinumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperatur von $T = 160$ °C und einem Druck von $p = 40$ bar.

4.3.1.3 Zusammenfassung

CoAlPO-5 zeigt katalytische Aktivität hinsichtlich der Cyclohexan- und Tetralinoxidation. Der Umsatzgrad von Cyclohexan und Tetralin wird durch Anwesenheit des Cobalts im AlPO-5 Gerüst erhöht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im Umsatzgrad zwei Beiträge enthalten sind.

- Zum einen ist dies ein Beitrag aus der nicht katalysierten Oxidation. Aufgrund der erhöhten Oberfläche durch die Schüttung ist dieser deutlich unterdrückt. Die nicht katalysierte Oxidation läuft in der flüssigen Substratphase ab, welche nicht die Katalysatorschüttung erreicht und somit keinen Kontakt zu reaktiven Metallzentren hat.
- Zum anderen ist ein Beitrag durch heterogene Katalyse an den aktiven Cobaltspezies vorhanden. Dieser Beitrag zeigt sich durch eine Steigerung des Umsatzgrades, wenn von einer metallfreien auf eine metallhaltige AlPO-5 Feststoffschüttung übergegangen wird.

Der Einfluss des CoAlPO-5 auf die Selektivität ist auf Grundlage dieser Daten nicht abschließend zu bewerten. Es ist denkbar, dass die gewünschten Reaktionsprodukte am

Katalysator weiterreagieren. Ebenfalls ist es möglich, dass diese in der flüssigen Phase ohne Einfluss des metallhaltigen AlPOs in den Radikalkettenmechanismus der Autoxidation eintreten. Somit würden sie zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Diese Folgereaktion senkt die Selektivität zu den Wertprodukten.

4.3.2 Mechanismus der Cyclohexanoxidation an CoAlPO-5

4.3.2.1 Zugabe von Radikalfänger zum Cyclohexanfeed mit CoAlPO-5

Wie bereits gezeigt wurde, wird die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation durch die Zugabe des Radikalfängers 2,4-DMP unterbunden. Ebenfalls wurde gezeigt, dass der Cyclohexanumsatzgrad bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ mit einer metallfreien AlPO-5 Schüttung bei $X = 0,2\%$ und mit einer CoAlPO-5 Schüttung bei $X = 2,6\%$ liegt. Zum Gesamtumsatzgrad von Cyclohexan tragen zwei Anteile bei. Ein Anteil von der Autoxidation in der fluiden, die Feststoffpartikel umströmenden Cyclohexanphase nach dem Mechanismus der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation (Kapitel 2.2.1, Seite 11). Ein weiterer Anteil stammt von der Umsetzung des Cyclohexans an Metallzentren der Feststoffpartikel, der nach dem in Kapitel 2.2.3 ab Seite 14 und folgenden Seiten vorgestellten Mechanismus für die MnAlPO-5 katalysierte Alkanoxidation abläuft.

Wird die Cyclohexanoxidation mit 2,4-DMP im Cyclohexanfeed mit einer CoAlPO-5 Feststoffschüttung bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$, bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$ durchgeführt, sinkt der Umsatzgrad deutlich. In Abb. 4.27 sind die Cyclohexanumsatzgrade in Abhängigkeit der 2,4-DMP Konzentration gezeigt.

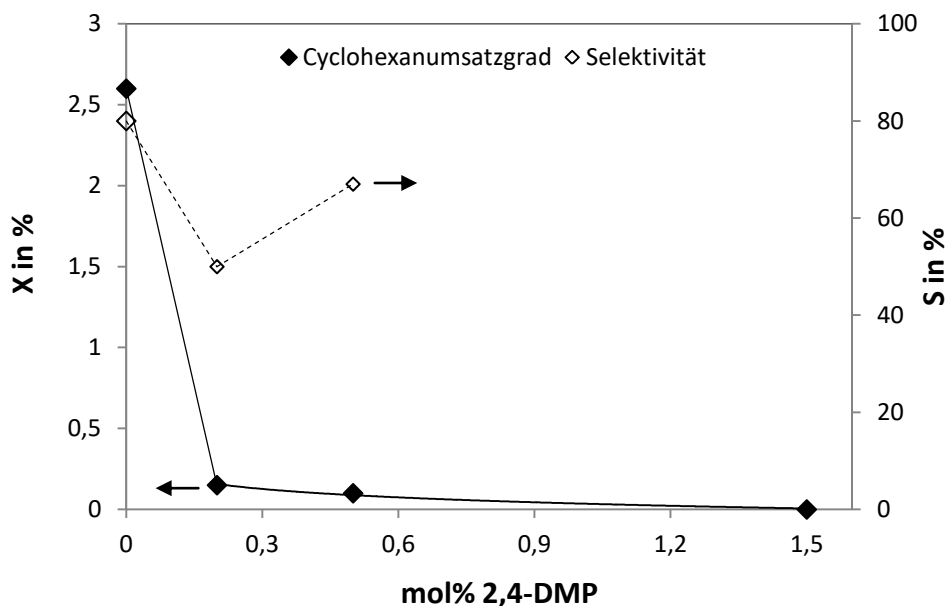


Abb. 4.27: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei $T = 160\text{ °C}$, $\tau = 324\text{ s}$ bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ mit CoAlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der 2,4-DMP Konzentration. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den aufgrund geringer Umsatzgrade nicht gesicherten Verlauf der Selektivität.

Im Vergleich zum Verlauf des Cyclohexanumsatzgrades bei der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation mit 2,4-DMP im Cyclohexanfeed (Abb. 4.22) fällt der Umsatzgrad nicht langsam ab, sondern direkt auf $X = 0,1\text{ %}$ sobald 2,4-DMP zugegen ist. Aussagen zur Selektivität sind bei diesen geringen Umsatzgraden nicht möglich. Aufgrund der Gegenwart des Radikalfängers kommt die Reaktion also zum Erliegen.

Der Grund für den drastischen Einbruch des Cyclohexanumsatzgrades kann anhand des in Kapitel 2.2.3 auf Seite 14 vorgeschlagenen Mechanismus erklärt werden. In Abb. 4.28 ist ein Ausschnitt dieses Mechanismus gezeigt. In diesem Mechanismus werden Alkylradikale als Intermediate angenommen (Schritt 3.2 in Abb. 4.28), welche nach ihrer Entstehung mit freien Sauerstoffmolekülen Alkylperoxoradikale bilden (Schritt 3.2.1), um sich anschließend an ein freies Metallzentrum mit der Oxidationsstufe (+II) anzulagern (Schritt 3.3). An dieser Stelle greift der Radikalfänger in den Mechanismus ein und fängt die Alkyl- und Alkylperoxoradikale ab. Somit verbleibt das Metall in der Oxidationsstufe (+II) und der Katalysezyklus kommt zum Erliegen.

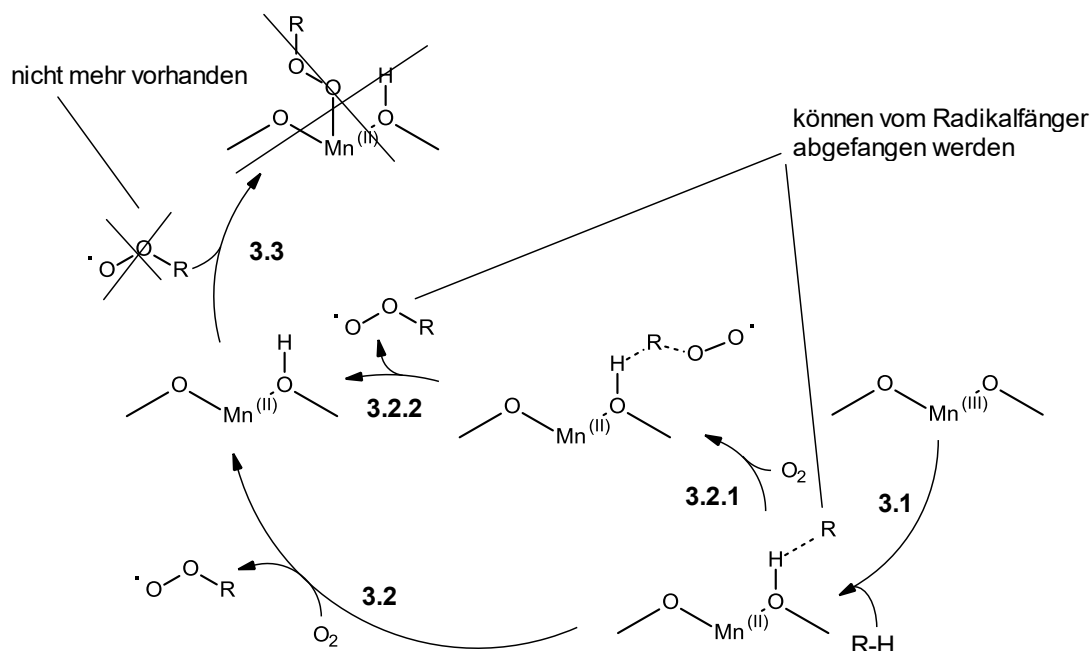


Abb. 4.28: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Alkylradikal und des Alkylperoxoradikal. Wenn diese von einem Radikalfänger abgefangen werden und der Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen, kommt diese zum Erliegen und die Oxidationsstufe am Metall bleibt bei +III.

Aufgrund der Tatsache, dass kein Hydroperoxid gebildet wird, welches bei seinem Abbau Mn(+II) zu Mn(+III) oxidiert, bleibt das Metall weiterhin in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Weil das Metall in der Oxidationsstufe +II bleibt und das Wasserstoffatom am Gerüstsauerstoff verbleibt, kann dieses Metallzentrum kein weiteres Alkan aktivieren. Damit ist die katalytische Wirksamkeit nicht mehr vorhanden und die katalysierte Reaktion kommt zum Erliegen.

Weiterhin wird aufgrund des im Cyclohexanfeed vorhandenen Radikalfängers 2,4-DMP auch die Autoxidation von Cyclohexan unterbunden. Die hier gemessenen Cyclohexanumsatzgrade liegen, wie bei der Autoxidation, im Bereich von $X = 0,1\%$ und die Selektivitäten bei $S = 50 - 70\%$. Bei einer 2,4-DMP Konzentration von $1,5\text{ mol}\%$ konnte kein Cyclohexanumsatzgrad mehr bestimmt werden. Es kann deshalb kein Wert für die Selektivität angegeben werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nach dem drastischen Abfall des Cyclohexanumsatzgrades durch Inhibierung der heterogen katalysierten Reaktion der weitere Verlauf des Umsatzgrades in Abb. 4.27 dem des Verlaufes in Abb. 4.22 entspricht.

Das heißt, es läuft nur noch die Autoxidation von Cyclohexan ab, die dann bei einer 2,4-DMP-Konzentration von 1,5 mol% vollständig unterdrückt wird.

4.3.2.2 Voruntersuchungen zum Mechanismus im XRD

Bei der Alkanoxidation mit MeAlPO-5 wechselt die Oxidationsstufe am Metall zwischen +III und +II. Ein Wechsel der Oxidationsstufe ändert das Ionenpotential und den Ionenradius und somit die Bindungsabstände im AlPO-5 Gerüst [63] (siehe Kapitel 2.2.3 ab Seite 14 sowie Kapitel 2.3.2 ab Seite 25). Wenn sich dadurch der Abstand der Gitterebenen im AlPO-5 Gerüst ändert, zeigt sich dies in einer Verschiebung der Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm. Im Folgenden werden die verschiedenen Parameter des Systems betrachtet und deren Einfluss auf das Pulverdiffraktogramm genauer untersucht.

4.3.2.2.1 Einfluss des Templats

Zur Untersuchung des Einflusses des Templats müssen CoAlPO-5-Proben mit und ohne Templat verglichen werden, deren Metallzentren dieselbe Oxidationsstufe besitzen. Es wird erwartet, dass der Vergleich der Pulverdiffraktogramme keine Änderung der Lage der Reflexe ergibt.

Nach der Synthese wie in Kapitel 3.6.1 auf Seite 64 beschrieben, befindet sich das eingesetzte Templat im Porensystem der Aluminiumphosphate. Üblicherweise wird das Templat bei etwa 550°C im Luftstrom abgebrannt. Unter diesen Bedingungen wird auch das Metall im Gerüst von der Oxidationsstufe +II zu +III oxidiert. Deshalb sollte untersucht werden, ob sich das Templat auch ohne einen Wechsel der Oxidationszahl entfernen lässt.

Hierfür wurden thermogravimetrische Untersuchungen an CoAlPO-5 in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Um sicherzustellen, dass die Proben die gleiche Menge Templat enthalten und auch sonst identisch sind, wurden zwei Proben aus demselben Syntheseansatz gewählt. Hierfür wurde die Probenkammer mit den Proben mit einer Heizrate von $v_h = 5 \text{ K/min}$ bis zu einer Temperatur von $T = 600 \text{ °C}$ aufgeheizt und anschließend diese Temperatur weitere 60 min gehalten. Die gemessenen Masseverluste sind in Abb. 4.29 dargestellt.

Es zeigt sich, dass das Templat im Luftstrom mit Beginn des Aufheizens entfernt wird. Im Temperaturbereich von $T = 40 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Masseverlust $\Delta m \approx 15 \%$. Dagegen ist der Masseverlust unter Stickstoffatmosphäre bis zu einer Temperatur von $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ gering, beträgt aber in einem Temperaturbereich von $T = 90 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls $\Delta m \approx 15 \%$. Bei weiterem Anstieg der Temperatur ist der Verlauf des Massenverlustes flacher bis bei einer Temperatur von etwa $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ im Luftstrom und bei etwa $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom die Masse der Probe näherungsweise konstant bleibt.

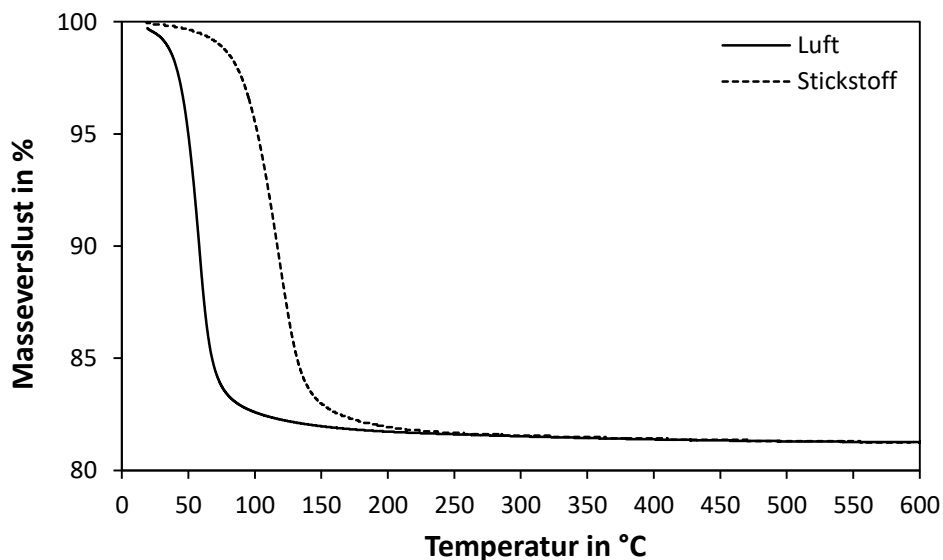


Abb. 4.29: Thermogravimetrische Untersuchung von CoAlPO-5 nach der Synthese. Der gezeigte Masseverlust entspricht dem Entfernen des Templates unter Luft beziehungsweise Stickstoff.

Es ist festzuhalten, dass das Templat nicht zwingend bei hohen Temperaturen mit Luft abgebrannt werden muss. Durch Aufheizen im Stickstoffstrom erhält man ebenfalls templatfreie AlPO-5 Proben. Diese Vorgehensweise ermöglicht es das Templat ohne einen Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls zu entfernen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Templates auf die Lage und die Intensität der Reflexe wurde ein Pulverdiffraktogramm einer „as-synthesized“ CoAlPO-5 Probe bei einer Temperatur von $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Anschließend wurde diese Probe in Stickstoffatmosphäre calciniert. Es wurde mit einer Heizrate von $v_h = 1 \text{ K/s}$ auf eine Temperatur von $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und diese Temperatur dann 10 Stunden gehalten. Nach

dem Abkühlen wurde erneut ein Pulverdiffraktogramm bei einer Temperatur von $T = 25\text{ °C}$ aufgenommen. Die Pulverdiffraktogramme von templathaltigem und templatfreiem CoAlPO-5 sind in Abb. 4.30 gezeigt.

Anhand der Diffraktogramme ist festzustellen, dass sich durch das Entfernen des Templates die relativen Intensitäten der Reflexe ändern. Die Intensität der Reflexe im Bereich von $2\theta = 19 - 22\text{ °}$ nimmt relativ zu dem Einzelreflex bei $2\theta = 7,2\text{ °}$ ab. Ein analoges Verhalten wurde bei der Adsorption von n-Hexan in einem AlPO-5 von Deroche et al. festgestellt [83]. Auf die Absenkung der Intensität bei der Beladung mit organischen Molekülen wird in [83] nicht eingegangen.

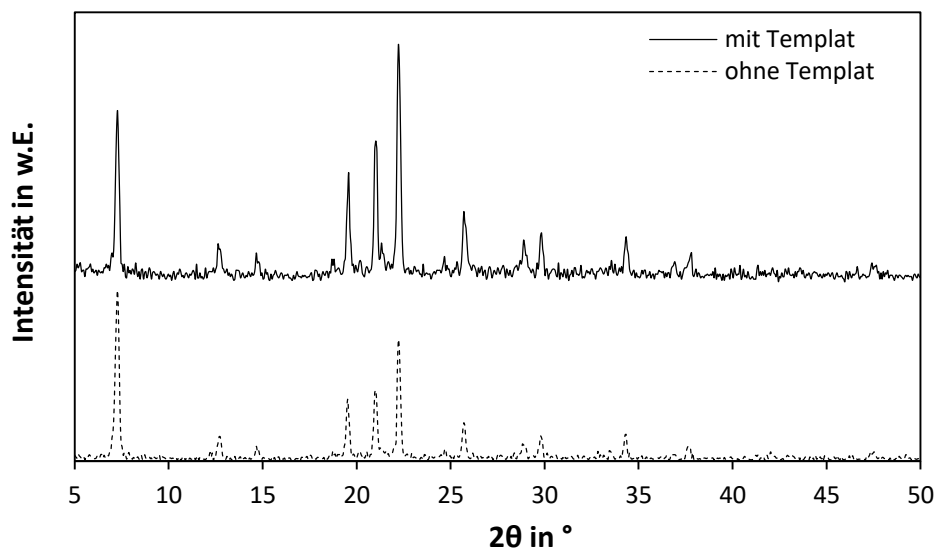


Abb. 4.30: Röntgenpulverdiffraktogramme von templathaltigem und templatfreiem CoAlPO-5 bei Raumtemperatur aufgenommen.

Weiterhin lässt sich feststellen, dass sich die Lage der Reflexe bei gleichbleibender Oxidationsstufe des Cobalts (in diesem Fall Co(+II)) beim Entfernen des Templates nicht ändert. In Abb. 4.31 sind die Reflexe der templathaltigen und templatfreien CoAlPO-5 Probe bei $2\theta = 22,50\text{ °}$ gezeigt.

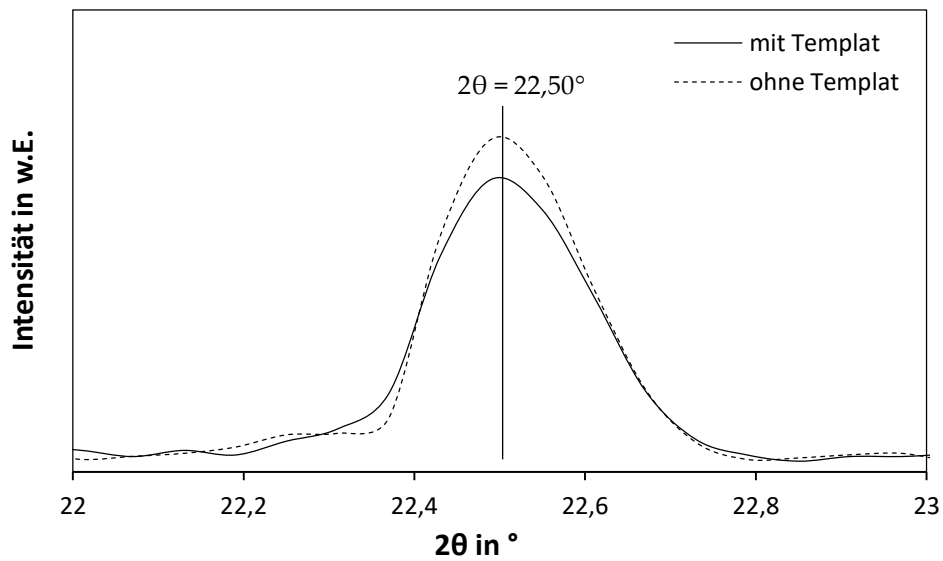


Abb. 4.31: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 mit und ohne Templat aufgenommen bei einer Temperatur von $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2.2.2 Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Reflexe wurden von einer templatfreien CoAlPO-5 Probe Röntgenpulverdiffraktogramme unter Stickstoffatmosphäre bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abb. 4.32). Das Metall liegt in der Oxidationsstufe +II vor.

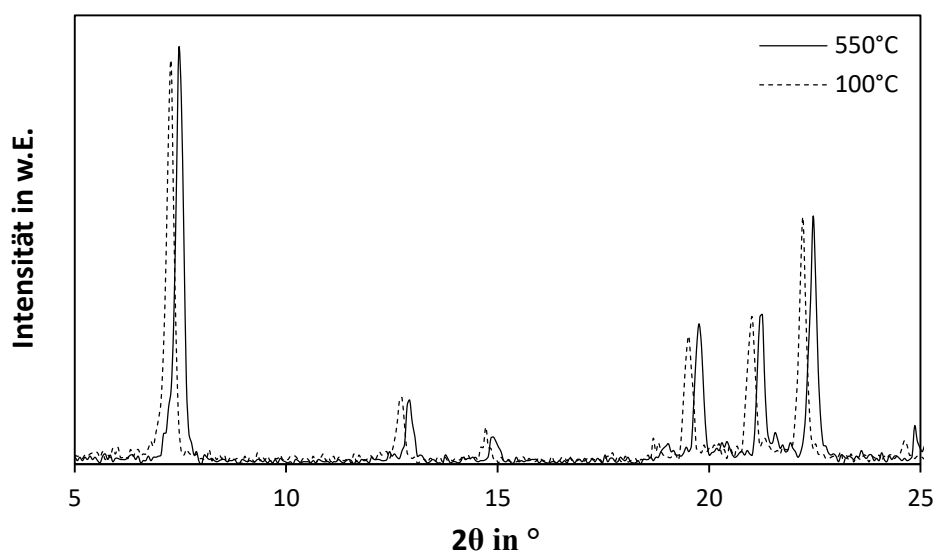


Abb. 4.32: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ im Winkelbereich $2\theta = 5 - 25^\circ$.

Es ist festzustellen, dass sich die relativen Intensitäten der Reflexe nicht ändern. Jedoch zeigt sich eine Verschiebung der Reflexe um $\Delta 2\theta = 0,24^\circ$ zu größeren 2θ -Werten, wenn man die Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ auf $T = 550^\circ\text{C}$ erhöht. In Abb. 4.33 ist der Bereich von $2\theta = 18-24^\circ$ aus Abb. 4.32 zur besseren Verdeutlichung dargestellt. CoAlPO-5 besitzt eine negative thermische Expansion.

Zinkoxid besitzt beispielsweise ebenfalls eine negative thermische Expansion (Abb. 4.34, rechts). Kaliumchlorid dagegen besitzt eine positive thermische Expansion (Abb. 4.34, links). Die vollständigen Pulverdiffraktogramme sind im Anhang gezeigt (Abb. 8.1 und Abb. 8.2). In Abb. 4.34 ist zur besseren Veranschaulichung der Verschiebungen für Kaliumchlorid der Bereich von $2\theta = 27,2 - 28,1^\circ$ sowie für Zinkoxid der Bereich von $2\theta = 35,6 - 36,8^\circ$ gezeigt.

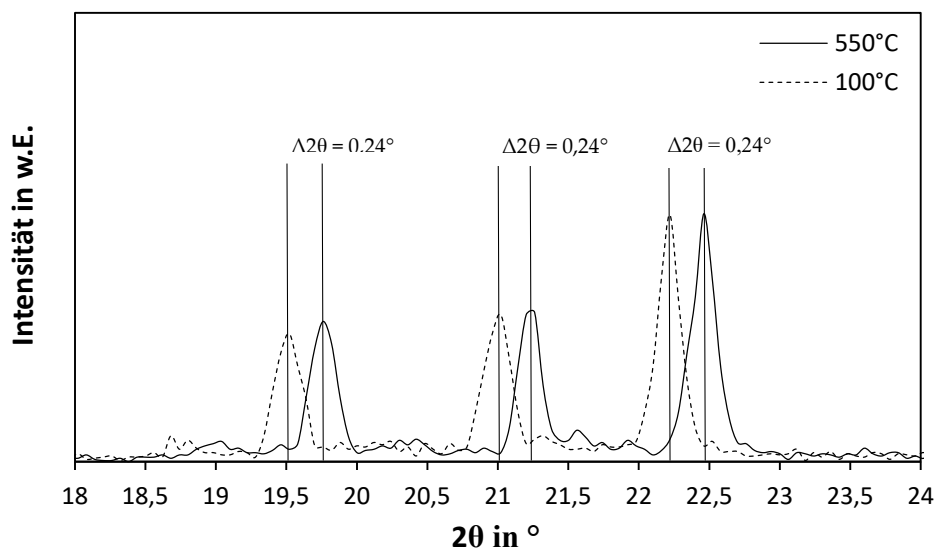


Abb. 4.33: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C}$ und $T = 550^\circ\text{C}$ im Winkelbereich $2\theta = 18 - 24^\circ$.

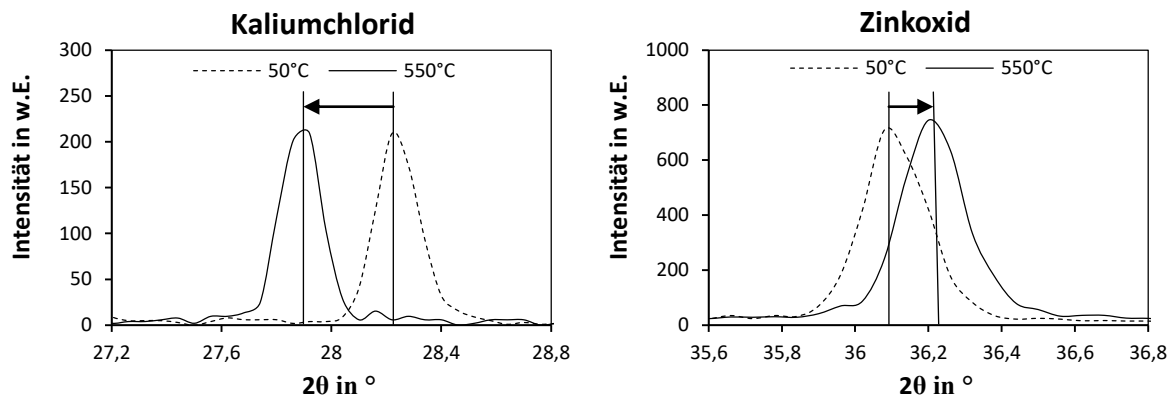


Abb. 4.34: Pulverdiffraktogramme von Kaliumchlorid und Zinkoxid bei Temperaturen von $T = 50\text{ °C}$ und $T = 550\text{ °C}$.

Aufgrund des thermischen Einflusses ändern sich die Parameter der Elementarzellen. Diese Änderung beeinflusst wiederum den Abstand der Netzebenen, an denen die Röntgenstrahlung reflektiert wird. Nach der Bragg-Gleichung ändert sich, bei konstanter Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, der Braggwinkel θ bei sich ändernden Netzebenenabständen d_N .

$$n_B \lambda = 2 d_N \sin\theta$$

Aus der Bragg-Gleichung kann abgeleitet werden, dass bei steigenden Werten für θ der Netzebenenabstand d_N kleiner wird bzw. bei kleiner werdenden Werten für den Braggwinkel sich der Netzebenenabstand erhöht. In Abb. 4.35 ist dieser Sachverhalt schematisch für den Fall der negativen thermischen Expansion dargestellt. Der Abstand zwischen zwei Atomen (graue Kugeln) nimmt durch die Temperaturerhöhung zu und der Netzebenenabstand verkleinert sich ($d_1 > d_2$).

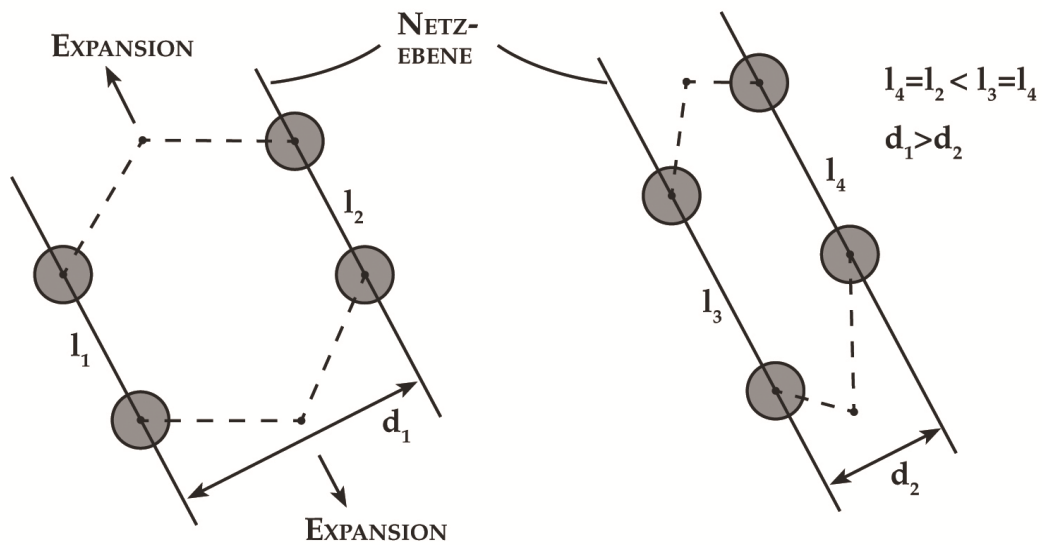


Abb. 4.35: Schematische Darstellung der Änderung der Netzebenenabstände d aufgrund einer negativen thermischen Expansion. Verlängerte Linien und graue Kreise stellen die Atome, welche eine Netzebene bilden, dar.

4.3.2.2.3 Einfluss der Oxidationsstufe des Cobalts

Zur Untersuchung des Einflusses der Oxidationsstufe auf die Lage der Reflexe wurde eine templatthaltige CoAlPO-5 Probe (Co-Gehalt $w_{\text{Co}} = 4,41 \text{ m\%}$) in Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von $T = 550 \text{ °C}$ für eine Dauer von 12 Stunden in der XRD-Kammer calciniert. Nach dem Abkühlen wurde bei einer Temperatur von $T = 25 \text{ °C}$ in Stickstoffatmosphäre ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Anschließend wurde in Luftatmosphäre die Temperatur in der Reaktionskammer in 5 Stunden auf eine Temperatur von $T = 550 \text{ °C}$ erhöht und für eine Dauer von 12 Stunden diese Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde bei $T = 25 \text{ °C}$ erneut ein Pulverdiffraktogramm in Luftatmosphäre aufgenommen (im Anhang, Abb. 8.3). In Abb. 4.36 sind die Pulverdiffraktogramme von dem CoAlPO-5 in einem Winkelbereich von $2\theta = 22,0 - 23,0 \text{ °}$ gezeigt, welcher erst in Stickstoff und anschließend in Luftatmosphäre jeweils auf $T = 550 \text{ °C}$ erhitzt wurde.

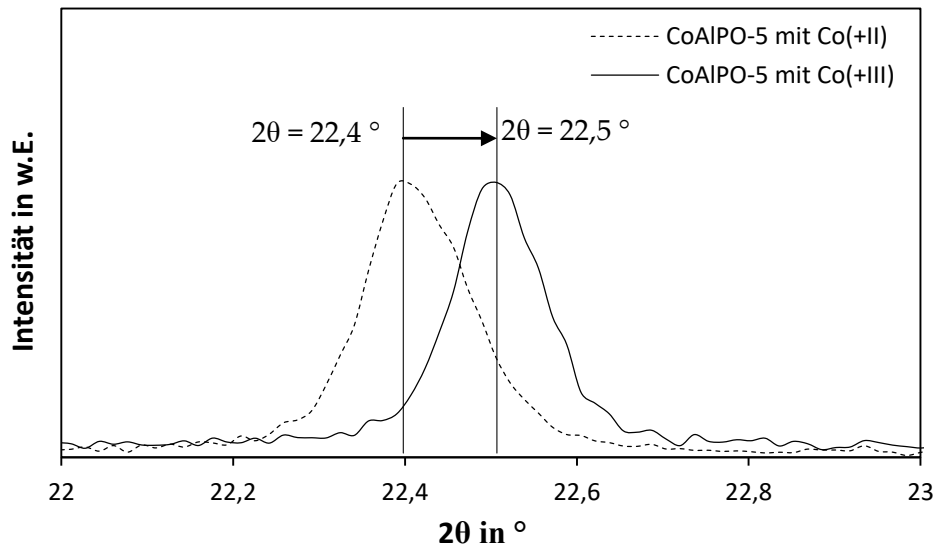


Abb. 4.36: Pulverdiffraktogramme bei $T = 25\text{ °C}$ von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41\text{ m\%}$) welcher erst in Stickstoffatmosphäre bei $T = 550\text{ °C}$ in 12 Stunden calciniert wurde. Das Cobalt im Gerüst liegt dann in der Oxidationsstufe +II vor. Danach wurde das Material in Luftatmosphäre auf eine Temperatur von $T = 550\text{ °C}$ für 12 Stunden gehalten. Das Cobalt im Gerüst liegt dann in der Oxidationsstufe +III vor.

Beim Zersetzen des Templates im Stickstoffstrom ändert sich die Oxidationsstufe am Cobalt im Vergleich zum „as-synthesized“ Material nicht, das heißt Cobalt liegt in der Oxidationsstufe +II vor. Anschließend wurde mit Hilfe des Sauerstoffes der Luft, Cobalt zu Co(+III) oxidiert. Es ist festzustellen, dass sich die Reflexe im Pulverdiffraktogramm beim Wechsel der Oxidationsstufe um einen Wert von $2\theta = 0,1^\circ$ nach rechts zu größeren 2θ -Winkeln verschieben.

Der O-Co-Abstand der 4 Bindungen um ein Cobaltatom im CoAlPO-5 nach der Synthese (also noch mit Templat in den Poren) wird in der Literatur mit $1,93\text{ Å}$ angegeben [63]. Beim Calcinieren ändert sich der Abstand einer O-Co-Bindung auf $2,04\text{ Å}$ und der der anderen drei auf $1,83\text{ Å}$. Bei erneuter Reduktion des Cobalts vergrößert sich die Bindungslänge dieser drei Bindungen auf $1,90\text{ Å}$ und der vierte O-Co-Abstand bleibt bei $2,04\text{ Å}$. Diese Längenänderung verändert die Abstände zwischen den Netzebenen und verschiebt somit die Reflexe zu kleineren 2θ -Werten, wenn sich die Oxidationsstufe am Metall von +II auf +III ändert.

4.3.2.3 Untersuchungen zum Mechanismus im XRD

Im ersten Schritt des in Kapitel 2.2.3 auf Seite 14 gezeigten Mechanismus erfolgt ein Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsbruch am Alkan unter Bildung eines Alkylradikals und einer Wasserstoff-Gerüstsauerstoff-Bindung. Unter Wechsel der Oxidationsstufe am Metall von +III zu +II findet ein „Ein-Elektronen-Transfer“ vom Alkan auf das Metallzentrum statt. Dieser erste Schritt läuft ohne Einfluss von molekularem Sauerstoff ab.

Wenn Cyclohexan unter Ausschluss von Sauerstoff über eine in Luft calcinierte CoAlPO-5 Probe geleitet wird, sollte eine Verschiebung der Reflexe aufgrund des Wechsels der Oxidationsstufe des Metalls beobachtbar sein. Weiterhin ist aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff kein messbarer Umsatzgrad zu erwarten.

4.3.2.3.1 CoAlPO-5 in einer Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre

Ausgangspunkt dieser Untersuchung war eine in Luftatmosphäre bei $T = 550\text{ °C}$ calcinierte CoAlPO-5 Probe (Co-Gehalt $w_{\text{Co}} = 4,41\text{ m\%}$). Nach dem Abkühlen der Probe auf $T = 100\text{ °C}$ wurde im Stickstoffstrom bei dieser Temperatur ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 4.37). Anschließend wurde 60 Minuten lang ein Stickstoff-Cyclohexan-Gasgemisch durch die Reaktionskammer und somit über die CoAlPO-5 Probe geleitet. Die Temperatur in der Reaktionskammer wurde bei $T = 100\text{ °C}$ gehalten. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.4.2 auf Seite 61 beschrieben. Das nach 60 Minuten (die Probe war nach wie vor in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre) aufgenommen Pulverdiffraktogramm ist ebenfalls in Abb. 4.37 gezeigt.

Es ist festzustellen, dass sich aufgrund der Beladung mit Cyclohexan die relativen Intensitäten ändern. Dieser Effekt wurde bereits beim Einfluss des Templats auf die relative Intensität der Reflexe diskutiert (Kapitel 4.3.2.2 ab Seite 98). Es kann davon ausgegangen werden, dass Cyclohexan in das Porensystem diffundiert und analog zum Templat eine Zunahme der Intensitäten der Reflexe im Winkelbereich von $19 - 23\text{ °}$ hervorruft. Neben der Zunahme der Intensitäten der Reflexe, bezogen auf den Reflex bei $2\theta = 7,32\text{ °}$, ist eine Verschiebung aller Reflexe um einen Wert $2\theta = 0,1\text{ °}$ in den Pulverdiffraktogrammen beobachtbar (Abb. 4.38). Dieser Wert entspricht dem in Kapitel 4.3.2.2.3 ab Seite 104 genannten Wert für die Verschiebung durch den Wechsel der Oxidationsstufe am Metall.

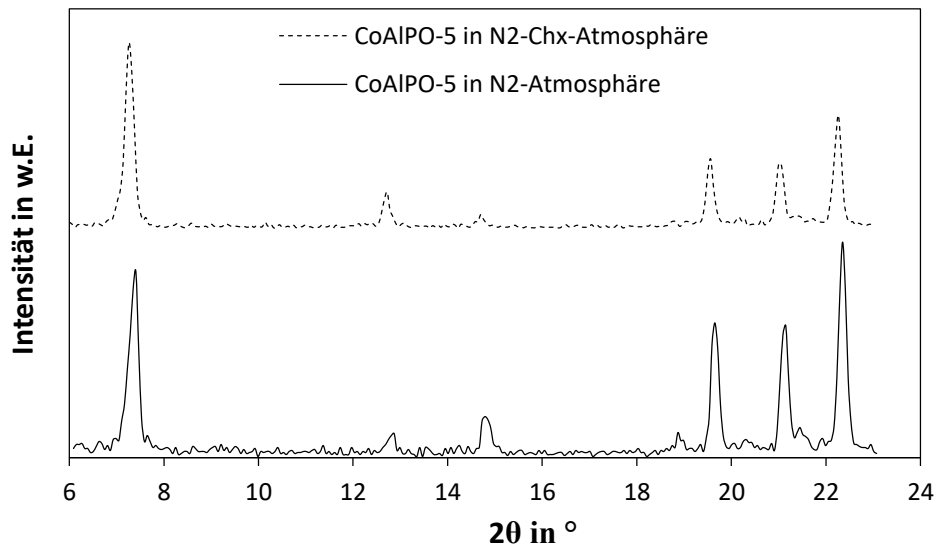


Abb. 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41 \text{ m\%}$) bei $T = 100 \text{ °C}$ in Stickstoff-Atmosphäre und in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre.

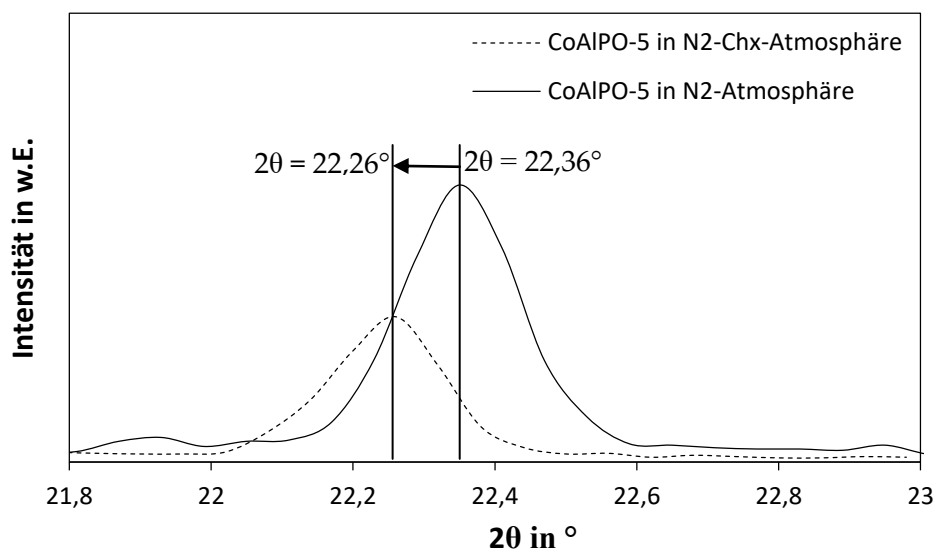


Abb. 4.38: Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 21,8 - 23,0 \text{ °}$ von CoAlPO-5 bei $T = 100 \text{ °C}$ in Stickstoff-Atmosphäre und in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre. Der hier gewählte Winkelbereich ist ein Ausschnitt aus dem Diffraktogramm in Abb. 4.37 und soll die Verschiebung der Reflexe zeigen.

Mit der Verschiebung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm ändert sich deutlich sichtbar die Farbe der Probe im Probenträger. CoAlPO-5, welcher Cobalt in der Oxidationsstufe +III enthält, ist grün gefärbt. Liegt das Cobalt in der Oxidationsstufe +II vor (entspricht der Lage

des Reflexes bei $2\theta = 22,26^\circ$ in Abb. 4.38), ist CoAlPO-5 blau gefärbt. Wird CoAlPO-5 in Luft calciniert, ändert Cobalt die Oxidationsstufe zu +III (entspricht der Lage des Reflexes bei $2\theta = 22,36^\circ$ in Abb. 4.38). Nachdem Stickstoff mit Cyclohexan über die Probe geleitet wurde, ist CoAlPO-5 grün gefärbt.

Die visuelle Farbänderung und die Verschiebung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm sind Hinweise darauf, dass sich die Oxidationsstufe aufgrund der Anwesenheit von Cyclohexan ändert und der erste Schritt des in Kapitel 2.2.3 ab Seite 14 diskutierten Mechanismus abläuft. In Abb. 4.39 ist der für diese Diskussion nötige Ausschnitt nochmals gezeigt. Der erste Schritt (Schritt 3.1 in Abb. 4.39) ist die Annäherung des Alkans an das dem Metall benachbarte Gerüstsauerstoff und die Bildung eines Alkylradikals. Dieser Schritt läuft, wie gezeigt wurde, in einer Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre ab. Aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff bleibt der Katalysezyklus allerdings nach diesem ersten Schritt stehen, weil die Weiterreaktion (Schritt 3.2) der Alkylradikale mit Sauerstoff zu Alkylperoxoradikalen nicht erfolgen kann.

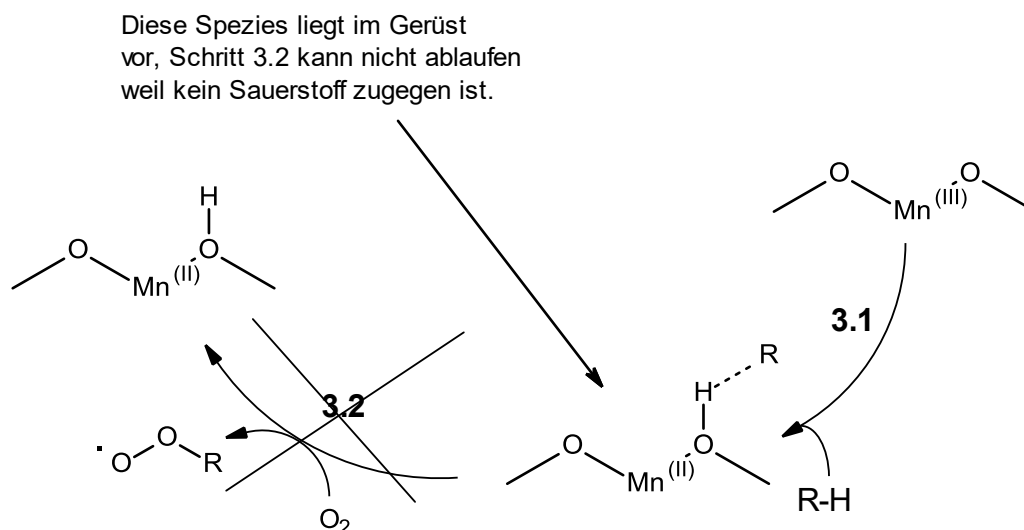


Abb. 4.39: Gezeigt sind die ersten zwei Schritte zur Bildung des Alkylperoxoradikals entsprechend dem Mechanismus, welcher in Abb. 2.6 auf Seite 17 gezeigt ist. Schritt 3.2 kann aufgrund des fehlenden Sauerstoffs nicht ablaufen weshalb sich das Peroxoradikals nicht bilden kann.

Zur Kontrolle, dass kein Umsatz von Cyclohexan zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon stattfand, wurde die nach dem Reaktor auskondensierte flüssige Phase mittels Gaschromatographie auf diese Reaktionsprodukte hin untersucht. Wie aufgrund des fehlenden Sauerstoffs zu erwarten war, konnte kein Cyclohexanol oder Cyclohexanon nachgewiesen werden.

4.3.2.3.2 CoAlPO-5 in einer Luft-Cyclohexan-Atmosphäre

Nachdem das Stickstoff-Cyclohexan-Gemisch 60 Minuten bei einer Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ über die CoAlPO-5 Probe strömte (siehe vorheriges Kapitel), wurde auf ein Luft-Cyclohexan-Gemisch umgestellt. Somit sollte entsprechend des vorgeschlagenen Mechanismus der Schritt, in welchem Sauerstoff mit dem Alkylradikal zum Alkylperoxoradikal reagiert, (Schritt 3.2 in Abb. 4.39) ablaufen und Cyclohexanol und Cyclohexanon gebildet werden. Wird ein Luft-Cyclohexan-Gasgemisch bei einer Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ über CoAlPO-5 geleitet, können in einer über 5 Stunden auskondensierten flüssigen Phase, welche den Reaktor verlässt, im Gaschromatogramm geringe Mengen Cyclohexanol nachgewiesen werden. Das Stoffmengenverhältnis Cyclohexan zu Cyclohexanol beträgt $1.000.000 : 1$. Die über 5 Stunden gebildete Menge Cyclohexanol ist somit sehr gering. Im Vergleich zur Verwendung von Stickstoff ist jedoch eine Bildung von Cyclohexanol zu erkennen.

Aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff kann also der Reaktionsmechanismus ablaufen und demzufolge befinden sich Metallspezies in der Oxidationsstufe $+II$ und $+III$ im Gerüst. Es galt nun die Frage zu klären, ob dieser Sachverhalt sich in den Pulverdiffraktogrammen widerspiegelt. Hierfür wurde das Luft-Cyclohexan-Gemisch bei einer Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ über die CoAlPO-5 Probe geleitet. Nach 60 Minuten wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

In Abb. 4.40 ist ein Reflex von CoAlPO-5 in Luft-Cyclohexan-Atmosphäre bei $2\theta = 22,32\text{ °}$ gezeigt. Zum Vergleich ist derselbe Reflex bei $2\theta = 22,36\text{ °}$ von CoAlPO-5 in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre (siehe vorheriges Kapitel, Abb. 4.38 auf Seite 107) ebenfalls dargestellt.

Der Vergleich der in Abb. 4.40 gezeigten Reflexe zeigt eine schwache Verschiebung von etwa $2\theta = 0,04^\circ$ zu kleineren 2θ -Werten. Da diese Messung in einer Luft-Cyclohexan-Atmosphäre durchgeführt wurde, kann mit dem jetzt vorhandenen Sauerstoff das Alkylperoxoradikal gebildet werden (entspricht Schritt 3.2 in Abb. 4.39) und der Mechanismus aus Kapitel 2.2.3 ablaufen. Die Metallzentren liegen dann sowohl in der Oxidationsstufe +II als auch +III vor. Dies führt zu der beobachteten Verschiebung der Reflexe. Diese ist mit $2\theta = 0,04^\circ$ jedoch geringer als diejenige, welche beim Wechsel von einer Stickstoff-Atmosphäre zu einer Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre beobachtet wurde und $2\theta = 0,1^\circ$ betrug (Abb. 4.38, Seite 107).

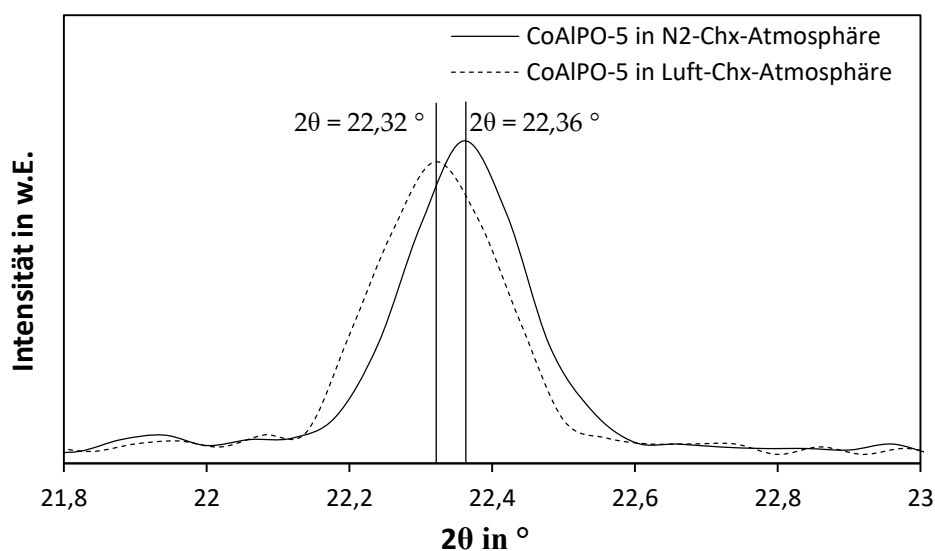


Abb. 4.40: Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 21,8 - 23,0^\circ$ von CoAlPO-5 bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre und Luft-Cyclohexan-Atmosphäre.

Einen weiteren Hinweis auf die Änderung der Oxidationsstufe des Metalls im CoAlPO-5 liefert die Farbänderung der Probe. Wie in Kapitel 4.3.2.3.1 ab Seite 106 bereits erläutert, ist CoAlPO-5 in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre aufgrund der Oxidationsstufe der Metallzentren (Me +II) blau gefärbt. Eine Probe in einer Luft-Cyclohexan-Atmosphäre ist weder deutlich grün noch deutlich blau gefärbt, sondern der Farbton erscheint wie eine Mischung beider Farben. Dies wird als Hinweis auf das Vorliegen beider Oxidationsstufen gedeutet.

4.3.3 Einfluss von Gehalt und Art des Metalls

Im Folgenden sollen Ergebnisse zur Untersuchung des Metallgehalts und der Art des Metalls erläutert werden. Bezüglich des Metallgehalts wird erwartet, dass bei den in dieser Arbeit vorliegenden Umsatzgraden kleiner 10 % eine Verdopplung der Metallmenge den Umsatzgrad verdoppelt. Tab. 4.3 gibt einen Überblick über die verwendeten metallhaltigen AlPO-5 sowie deren Metallgehalte.

Tab. 4.3: Übersicht der verwendeten Co- und MnAlPO-5 sowie deren Metallgehalte.

CoAlPO-5	Co-Gehalt w_{Co} in m%	MnAlPO-5	Mn-Gehalt w_{Mn} in m%
CoAlPO-5-5	0,72%	MnAlPO-5 -0,01	0,60 %
CoAlPO-5-6	1,21%	MnAlPO-5 -0,05	2,75 %
CoAlPO-5-7	3,17%	MnAlPO-5 -0,08	3,92 %
CoAlPO-5-8	4,41%	MnAlPO-5 -0,12	4,88 %

Wird die Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180 \text{ °C}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324 \text{ s}$ mit einem metallhaltigem AlPO-5 durchgeführt, steigt der Umsatzgrad von $X = 0,2 \text{ %}$ mit einem metallfreiem AlPO-5 auf $X = 3,3 \text{ %}$ mit einem manganhaltigem AlPO-5 (Mangangehalt von $w_{\text{Mn}} = 0,6 \text{ m\%}$) bzw. auf $X = 4,5 \text{ %}$ mit einem cobalthaltigem AlPO-5 (Cobaltgehalt von $w_{\text{Co}} = 0,7 \text{ m\%}$) (Abb. 4.41).

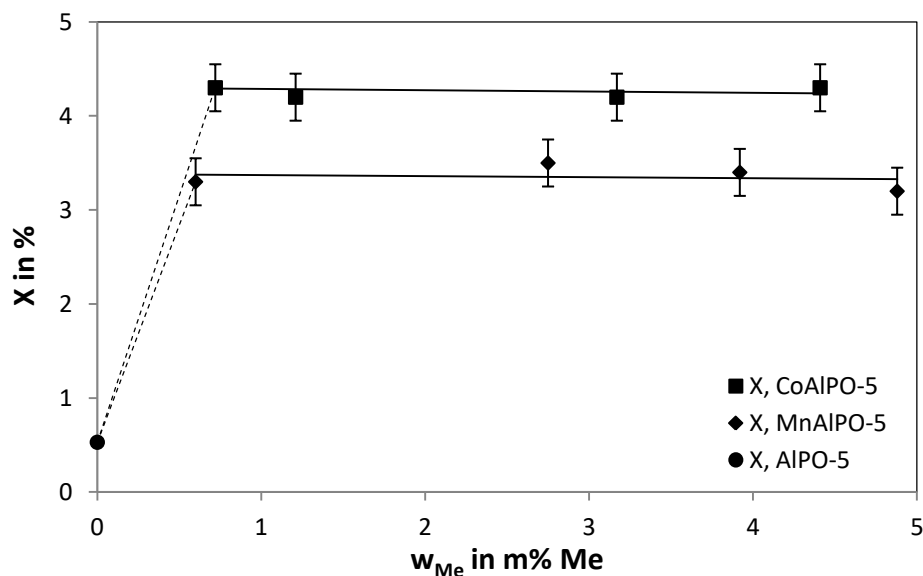


Abb. 4.41: Umsatzgrad von Cyclohexan in Abhängigkeit des Metallgehalts; Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180 \text{ °C}$, einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324 \text{ s}$; Vergleich von MnAlPO-5 und CoAlPO-5.

Bei einer Erhöhung des Metallgehaltes sollte eine Steigerung des Umsatzgrads beobachtet werden. Interessanterweise steigt der Umsatzgrad mit steigendem Metallgehalt jedoch nicht weiter an (Abb. 4.41). Mögliche Gründe für dieses Verhalten sollen im folgendem diskutiert werden.

Diffusionslimitierungen

Eine Hinderung der Diffusion von Cyclohexan in die Poren aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen kann ausgeschlossen werden. An der inneren Oberfläche der Poren befinden sich keine hydrophilen OH Gruppen [84], somit ist die Oberfläche hydrophob und unpolares Cyclohexan kann ohne elektrostatische Hinderung in die Poren diffundieren. Die hydrophobe Oberfläche des AlPO-5 begünstigt weiterhin das Verlassen des Porensystems der polaren Oxidationsprodukte Cyclohexanol und -on.

Mit einem Porendurchmesser von 7,3 Å [85] bietet die AFI-Struktur genug Raum für ein Cyclohexanmolekül. Dieses besitzt einen kinetischen Durchmesser von 6,0 Å [86]. In der Literatur ist allgemein anerkannt, dass Cyclohexan in die Poren diffundiert und dort zu den Produkten umgesetzt wird. Desweiteren deutet die gezeigte Änderung der relativen Intensitäten der Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme unter Cyclohexanatmosphäre darauf hin, dass Cyclohexan in die Poren diffundieren kann (Kapitel 4.3.2.2 auf Seite 98).

Oxidationsstufe der Metalle

Wie im Kapitel 2.2.2 erläutert, ist bekannt, dass beim Calcinieren nicht jedes Cobalt in der Oxidationsstufe +II zu +III oxidiert wird. Der prozentuale Anteil von nicht oxidiertem Metall kann bis zu 80% betragen. Es ist möglich, dass zwar die Menge von Metall im Gerüst steigt, aber der Anteil von oxidiertem Spezies (Co(+III)) nach dem Calcinieren nicht im selben Maße steigt.

Stabilität der metallsubstituierten Aluminiumphosphate

Poröse Strukturen, wie die in dieser Arbeit verwendeten metallhaltigen Aluminiumphosphate, zeichnen sich durch ihre große innere Oberfläche und damit einer hohen Zahl zugänglicher katalytisch aktiver Metallzentren aus. Bleibt diese Struktur während einer

Reaktion nicht erhalten, ist diese Besonderheit poröser Katalysatoren nicht mehr gegeben. Ändert sich die Struktur so, dass für Cyclohexan kein zugängliches Porensystem und somit keine Wege zu den katalytisch aktiven Metallspezies vorhanden sind, kann Cyclohexan nur Metallzentren an der äußeren Oberfläche der Kristallite erreichen und dort reagieren. Der Einfluss des Metallgehaltes ist dann nur noch über die Metallmenge an dieser Oberfläche gegeben. Ist der Großteil des Metalls für Cyclohexan nicht erreichbar, kann der Cyclohexanumsatzgrad nicht durch Erhöhung des Metallgehalts gesteigert werden.

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen der verwendeten Materialien nach der Cyclohexanoxidation zeigen eindeutig, dass diese unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Im nächsten Kapitel werden Einflüsse auf die Stabilität genauer behandelt.

4.3.4 Stabilität von metallhaltigen AlPO-5

4.3.4.1 Einfluss der Metallart auf die Stabilität

Zur Untersuchung der Stabilität der verwendeten MeAlPO-5 wurden als erstes Pulverdiffraktogramme von metallfreiem AlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$, einer Verweilzeit von $\tau = 648\text{ s}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Reaktionsdauer von $t_r = 4\text{ h}$ aufgenommen. In Abb. 8.4 im Anhang sind die entsprechenden Pulverdiffraktogramme gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Reflexe aufgrund der Reaktion weder in der Lage noch in der Intensität oder Anzahl verändern. Die Struktur von metallfreiem AlPO-5 bleibt während der Reaktion erhalten.

Im Gegensatz stehen die Befunde, wenn Aluminiumphosphat AlPO-5 Cobalt beziehungsweise Mangan enthält. Wird CoAlPO-5 bei denselben Bedingungen, wie gerade bei einem metallfreiem AlPO-5 zur Cyclohexanoxidation beschrieben, verwendet, zeigt sich deutlich, dass die CoAlPO-5 Struktur nicht erhalten bleibt und zwei andere Phase gebildet werden (Abb. 4.42). Die eine wird als eine Tridymit-analoge Phase und die andere als Cristobalit-analoge Phase interpretiert.

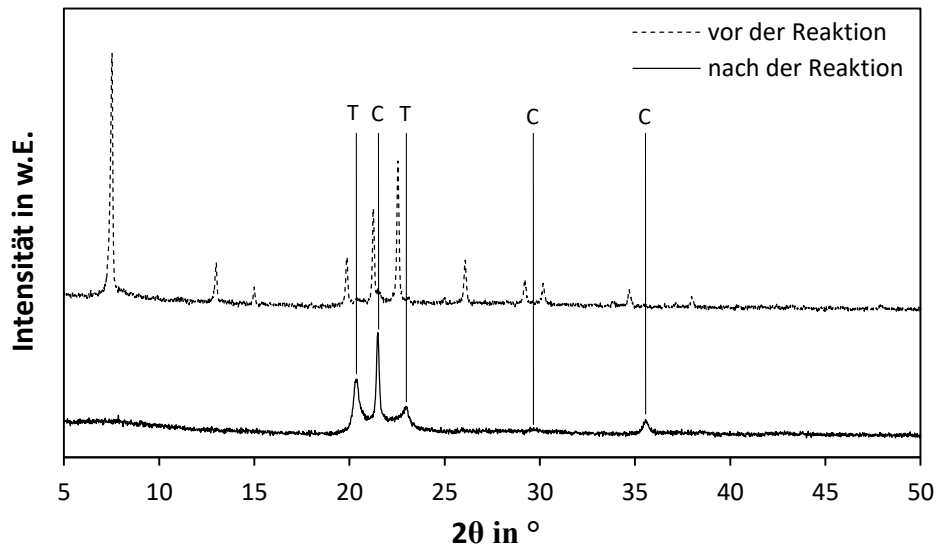


Abb. 4.42: Röntgenpulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41 \text{ m\%}$) vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180 \text{ °C}$, einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$, einer Verweilzeit von $\tau = 324 \text{ s}$ und einer Reaktionsdauer $t_{\text{R}} = 4 \text{ h}$. Die gebildeten Phasen nach der Reaktion sind mit (T) für die Tridymitanaloge Phase und mit (C) für die Cristobalit-analoge Phase markiert.

Wird MnAlPO-5 ($w_{\text{Mn}} = 2,75 \text{ m\%}$) bei einer Temperatur von $T = 180 \text{ °C}$, einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324 \text{ s}$ eingesetzt, ist dasselbe Verhalten beobachtbar. Die MnAlPO-5 Struktur ist nicht stabil und es bilden sich ebenfalls Tridymit-analoge und Cristobalit-analoge Phasen (Abb. 8.5 im Anhang). Weiterhin sind noch Reflexe von MnAlPO-5 zu erkennen.

Wird die Reaktion statt bei $T = 180 \text{ °C}$ bei einer Temperatur von $T = 160 \text{ °C}$ mit einem MnAlPO-5 mit weniger Mangan ($w_{\text{Mn}} = 0,06 \text{ m\%}$) durchgeführt, bildet sich nach einer Reaktionsdauer von $t_{\text{R}} = 4 \text{ h}$ ebenfalls eine zweite Phase. Zum einen erkennt man wieder die Reflexe der Tridymit- und Cristobalit-analogen Phasen, aber auch noch Reflexe, welche auf die MnAlPO-5 Struktur hinweisen (Abb. 8.6 im Anhang). In Abb. 4.43 ist ein Ausschnitt aus diesem Diagramm in einem Bereich von $2\theta = 19 - 25 \text{ °}$ gezeigt. Hier sind deutlich Reflexe, welche auf MnAlPO-5 hinweisen, neben Reflexen der Trydymit- und Cristobalit-analogen Phase zu erkennen. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist in Abb. 8.6 die abnehmende Intensität der Reflexe der MnAlPO-5 Struktur beispielweise bei dem Reflex bei $2\theta = 7,4 \text{ °}$.

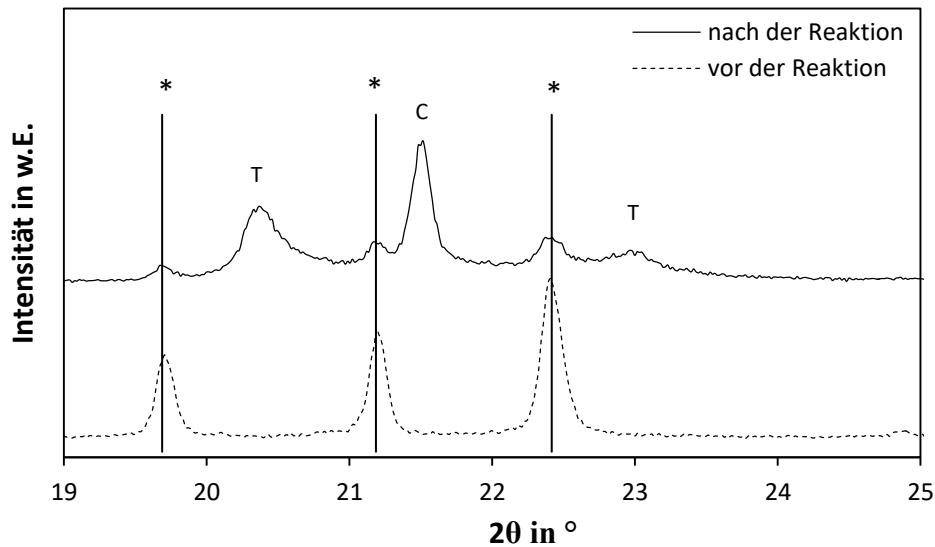


Abb. 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Reaktion bei einer Temperatur von $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$. Mit (*) gekennzeichnet sind die Reflexe von MnAlPO-5, mit (T) die der Tridymitanalogen Phase und mit (C) die der Cristobalitanalogen Phase.

Desweiteren wurden Stickstoff-Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Porensystems der hier gezeigten MnAlPO-5 vor und nach der Reaktion durchgeführt. Vor der Reaktion beträgt die massebezogene spezifische Oberfläche $S_m = 250\text{ m}^2/\text{g}$, während sie nach der Reaktion auf $S_m = 12\text{ m}^2/\text{g}$ abgenommen hat. Neben den Pulverdiffraktogrammen ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass die poröse metallhaltige AlPO-5 Struktur bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Es bildet sich eine dichte, nicht poröse Struktur, welche analoge Kristallstrukturen zu Tridymit und Cristobalit besitzt. In Abhängigkeit von der Verweilzeit und des Metallgehaltes liegen diese nach der Reaktion entweder neben der AlPO-5 Struktur oder allein vor.

Tridymit

Auf Grundlage der Koordinationsumgebung bzw. des Koordinationspolyeders um ein Metallzentrum kann die AlPO- n Familie in drei Gruppen eingeteilt werden [87]:

1. eckenverknüpfte Tetraeder
2. dichte Phasen wie beispielsweise Tridymite mit Okta- und Tetraedern
3. Netzwerke aufgebaut aus 4-fach, 5-fach und 6-fach koordinierten Aluminiumatomen.

Wie bereits erwähnt wird eine bei der Reaktion gebildete Phase als Tridymit-analoge Phase identifiziert. Es handelt sich bei dieser um eine dichte AlPO_4 -Phase des Tridymit Typs [88,89]. Tridymit stellt neben Cristobalit eine Hochtemperaturmodifikation von Siliziumdioxid dar. Wird beispielsweise ein AlPO_5 bei einer Temperatur von $T = 1100\text{ °C}$ calciniert, kann ebenfalls eine Phasenumwandlung zu Tridymit festgestellt werden [90].

Die gemessene spezifische Oberfläche nach der Reaktion deutet auf eine dichte Phase hin. Chen et al. [91] synthetisierten NiAlPO_5 mit verschiedenen Nickelgehalten und überprüften die Phasenreinheit sowie die spezifischen Oberflächen der Materialien. Es zeigte sich, dass ein Gemisch aus AFI-Struktur und Tridymitphase eine spezifische Oberfläche von $S_m = 53\text{ m}^2/\text{g}$ besitzt und eine reine Tridymitphase eine spezifische Oberfläche $S_m = 3\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Christensen et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Parameter bei der Kristallisation von Aluminiumphosphaten mittels *in-situ* Pulverdiffraktometrie [92]. Eines der Produkte ist AlPO_5 im Tridymit-Typ. In Abb. 4.44 sind die Pulverdiffraktogramme, die während der Synthese aufgenommen wurden, gezeigt. Ab etwa Messung 30 sind drei Reflexe bei ca. $2\theta = 20^\circ$ zu sehen.

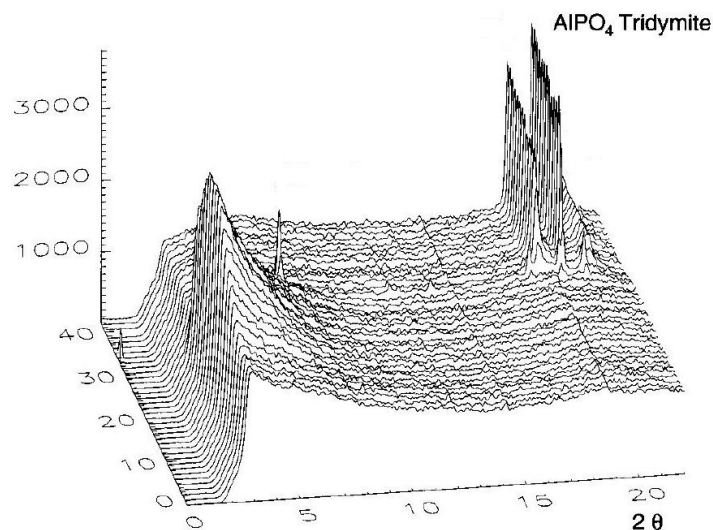


Abb. 4.44: Pulverdiffraktogramme von Tridymit während der Synthese von Aluminiumphosphat AlPO_4 [92]. Bei dieser Synthese entsteht AlPO_4 in einer Tridymit-analogen Phase (ab Messung 30 zu erkennen).

In Abb. 4.42 auf der Seite 114 sind weitere Reflexe bei $2\theta = 29,5^\circ$ und $2\theta = 36^\circ$ zu erkennen (mit „C“ markiert). Wie bereits erwähnt, sind zwei Hochtemperaturmodifikationen von Siliziumdioxid bekannt. Diese Reflexe bei $2\theta = 29,5^\circ$ und 36° können kristallinen Aluminiumphosphat-Phasen des Cristobalit-Typs zugeordnet werden (abgeleitet aus Abb. 4.45) [93]. Ebenfalls gehört der intensivste Reflex bei $2\theta = 21,5^\circ$ (in Abb. 4.42) zum Gitter des Cristobalit-Typs.

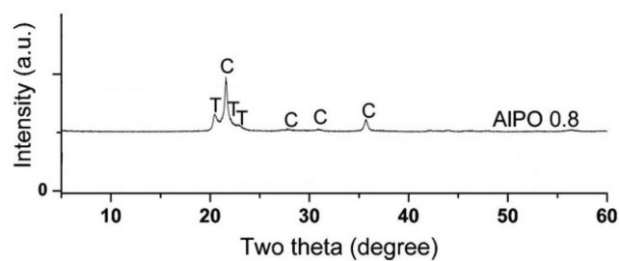


Abb. 4.45: Pulverdiffraktogramm von AlPO-5 im Tridymit (T) und Cristobalit (C) Typ [93].

4.3.4.2 Variation des Metallgehaltes und der Einfluss auf die Stabilität

Zur Untersuchung des Einflusses des Metallgehaltes wurden CoAlPO-5 mit verschiedenen Gehalten von Cobalt zur Cyclohexanoxidation eingesetzt. Verwendet wurden CoAlPO-5 mit Cobaltgehalten zwischen $w_{\text{Co}} = 0,72 \text{ m\%}$ bis $w_{\text{Co}} = 4,41 \text{ m\%}$. Die Cyclohexanoxidation wurde bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40 \text{ bar}$ und Verweilzeiten von $\tau = 324 \text{ s}$ durchgeführt. Nach der Reaktion wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. In Abb. 4.46 sind diese zusammengefasst. Als Referenzdiffraktogramm ist das eines CoAlPO-5 mit einem Cobaltgehalt von $w_{\text{Co}} = 0,72 \text{ m\%}$ vor Reaktion gezeigt.

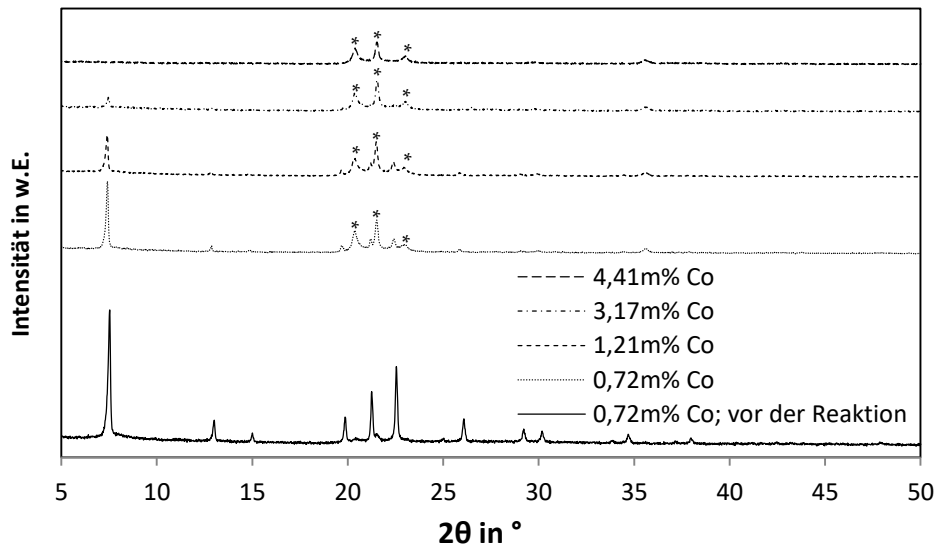


Abb. 4.46: Abhängigkeit der Stabilität vom Metallgehalt. Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$. Die Reaktionsdauer betrug $t_R = 4\text{ h}$.

Es ist zu erkennen, dass sich nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden in jedem Fall und unabhängig vom Cobaltgehalt im CoAlPO-5 weitere Phasen bilden (Abb. 4.46, mit Sternen (*) gekennzeichnet). Weiterhin sind die Reflexe der weiteren Phasen sowohl in der Lage als auch der Intensität nicht abhängig vom Cobaltgehalt (Abb. 4.47, rechtes Diagramm).

Werden Cyclohexanoxidation mit CoAlPO-5 mit verschiedenen Cobaltgehalt bei den genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt, ist mit steigendem Cobaltgehalt ein rascherer Phasenabbau der CoAlPO-5 Struktur zu beobachten. Besonders deutlich zeigt sich dies am Reflex des CoAlPO-5 bei $2\theta = 7,4\text{ °}$ (Abb. 4.47, linkes Diagramm). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Stabilität unter diesen Reaktionsbedingungen mit steigendem Cobaltgehalt abnimmt.

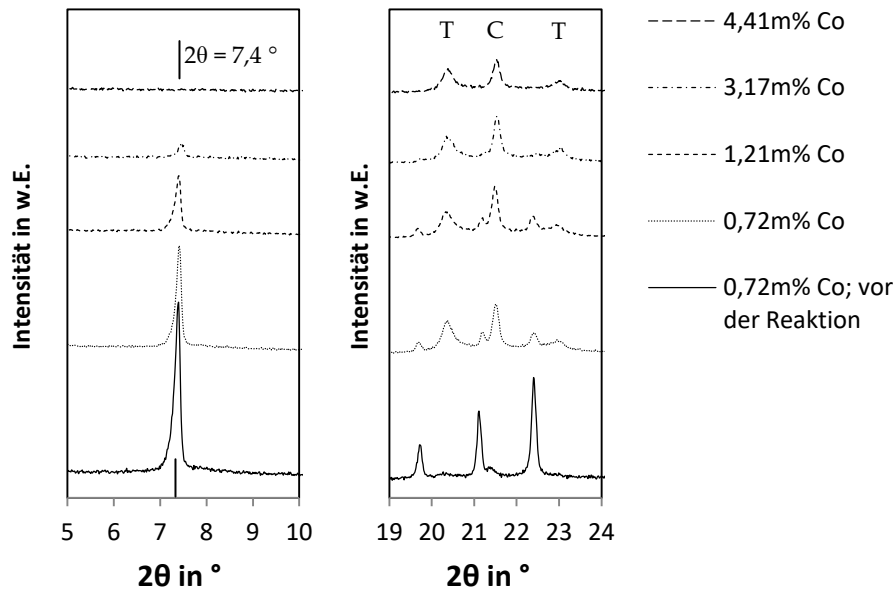


Abb. 4.47: Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$. Die Reaktionsdauer betrug $t_R = 4\text{ h}$. Der Buchstabe T zeigt die Reflexe der Tridymitphase und der Buchstabe C einen Reflex der Cristobalitphase.

4.3.4.3 Einfluss der Reaktionsdauer auf die Stabilität

Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Phasenumwandlung des CoAlPO-5 unter oxidativen Bedingungen wurden Reaktoren mit einer Länge von $l_R = 10\text{ cm}$ (entspricht einer Verweilzeit von $\tau = 81\text{ s}$) mit CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41\text{ m\%}$) gefüllt und in der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$ eingesetzt. Nach Reaktionszeiten von $t_R = 15\text{ min}$, $t_R = 30\text{ min}$, $t_R = 45\text{ min}$ und $t_R = 60\text{ min}$ wurden die Versuche beendet. Nach dem Trocknen und Entfernen der Feststoffschüttungen (wie in Kapitel 3.6.3 auf Seite 66) aus den Reaktoren wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. In Abb. 4.48 sind diese Diffraktogramme gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass nach einer Reaktionsdauer von $t_R = 60\text{ min}$ keine Reflexe von CoAlPO-5 vorhanden sind und dass die Intensitäten der Reflexe von CoAlPO-5 bei $2\theta = 7,4\text{ °}$, $2\theta = 19,8\text{ °}$, $2\theta = 21,2\text{ °}$ und $2\theta = 22,5\text{ °}$ mit steigender Reaktionsdauer abnehmen. Besonders deutlich zeigt sich dies bei der Abnahme des Reflexes von CoAlPO-5 bei $2\theta = 7,4\text{ °}$. In Abb. 4.49 ist dies in der vergrößerten Darstellung besser zu erkennen. Die größte Abnahme der Intensität ist dabei bereits nach einer Reaktionsdauer von $t_R = 15\text{ min}$ zu erkennen. Die

Intensitäten der drei Reflexe der nach 15 Minuten gebildeten Tridymit- bzw. Cristobalitphase bei $2\theta = 0,3^\circ$, $2\theta = 21,5^\circ$ und $2\theta = 22,8^\circ$ nehmen mit steigender Reaktionsdauer nicht mehr zu (Abb. 4.49).

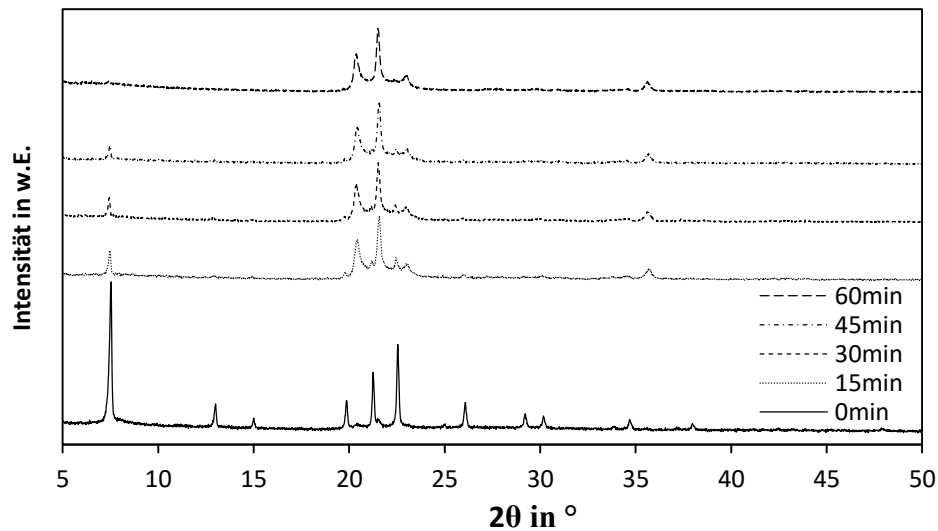


Abb. 4.48: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 nach Reaktionszeiten von $t = 15\text{min}$ bis $t = 60\text{min}$ bei Temperaturen von $T = 180^\circ\text{C}$ und Verweilzeiten von $\tau = 81\text{s}$.

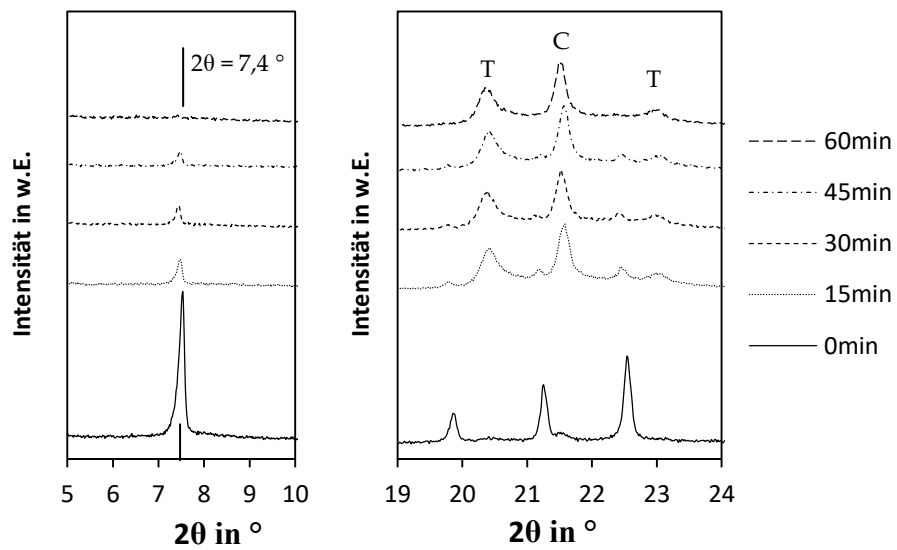


Abb. 4.49: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 nach Reaktionszeiten von $t = 15\text{min}$ bis $t = 60\text{min}$ bei Temperaturen von $T = 180^\circ\text{C}$ und Verweilzeiten von $\tau = 81\text{s}$.

Es zeigt sich also, dass CoAlPO-5 bei den gewählten Reaktionsbedingungen bereits nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten weitestgehend seine Gerüststruktur verloren hat und in die Tridymit- und Cristobalit-analogen dichten Phasen umgewandelt wurde. Dies bestätigt ebenfalls der in Kapitel 3.2.5 auf Seite 53 beschriebene Verlauf des Umsatzgrads in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. Die Abb. 4.50 zeigt nochmals den Verlauf des Tetralinumsatzgrads in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

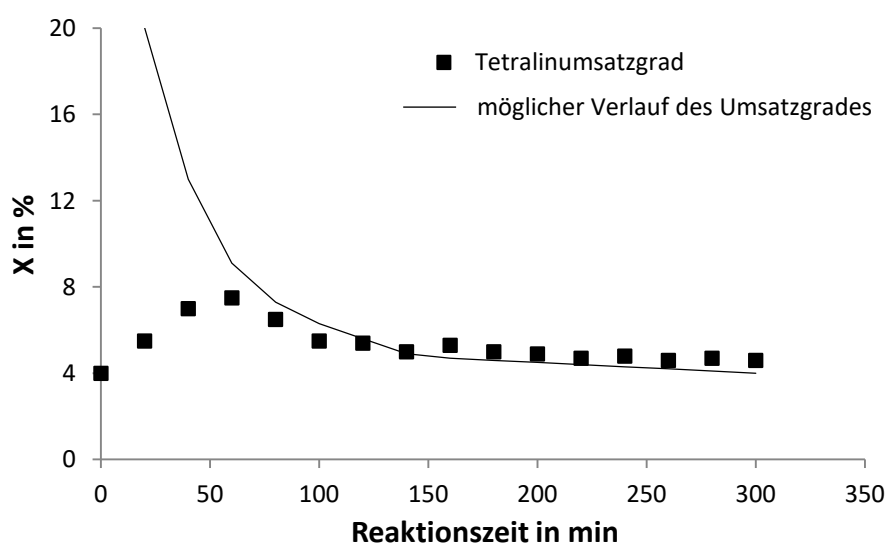


Abb. 4.50: Tetralinumsatzgrad bei einer Temperatur von 160°C in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Skizziert ist ein möglicher Verlauf des Umsatzgrades ohne Rückvermischung im Phasenabscheider (Linie).

Es zeigt sich ein Maximum nach etwa einer Stunde Reaktionsdauer. Anschließend fällt der Umsatzgrad. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass aufgrund der Phasenumwandlung weniger Cobalt für Tetralinmoleküle erreichbar ist und somit der Umsatzgrad sinkt. Wie gezeigt wurde, setzt die Phasenumwandlung mit Beginn der Oxidationsreaktion ein und ist nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde weitgehend beendet. Die Stickstoff-Adsorptionsmessungen deuten darauf hin, dass den neugebildeten Phasen ein Porensystem fehlt. Dies resultiert in einer Abnahme der Menge der zugänglichen Metallzentren. Weiteres Tetralin kann nur noch an der Oberfläche der neugebildeten Phase an dort vorhandenen Metallzentren umgesetzt werden. Der relativ konstante Verlauf des Umsatzgrades bei etwa $X = 4\%$ (gilt für Abb. 4.50) deutet darauf hin.

Die schnelle Deaktivierung durch Phasenumwandlung innerhalb der ersten 15 Minuten kann wegen der Totzeit der Versuchsanlage nicht erfasst werden. Die Totzeit resultiert aus der in Kapitel 3.2.3.3 ab Seite 49 beschriebenen Versuchsdurchführung. Der in Abb. 4.50 gezeigte Verlauf des Umsatzgrades ist darauf zurückzuführen, dass sich im ersten Phasenabscheider zunächst Tetralin sammelt, wenn der Versuchsbetrieb im Bypass gestartet wird. Nachdem auf den Reaktor umgeschaltet wurde, kommt es in den Rohrleitungen zum Phasenabscheider und in diesem selber zu Rückvermischungen. Ein möglicher Verlauf des Umsatzgrades ohne die Rückvermischung ist in Abb. 4.50 skizziert.

4.3.4.4 Untersuchungen zur Ursache für die Zerstörung des AlPO-5 Gerüsts

Thermische Stabilität

Die Untersuchungen zum thermischen Einfluss auf die Stabilität der MeAlPO-5 Proben wurden mittels *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Hierfür wurden MnAlPO-5 Proben in Luft-Cyclohexan-Atmosphäre auf Temperaturen von $T = 100\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$ für 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf $T = 25\text{ °C}$ wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. In Abb. 4.51 sind Ausschnitte dieser Pulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 17 - 27\text{ °}$ gezeigt. Es zeigt sich, dass bei Temperaturen bis 160 °C keine Strukturänderung stattfindet. Bei einer Temperatur von $T = 200\text{ °C}$ sind schwache Ansätze von zusätzlichen Reflexen erkennbar (Abb. 4.51, mit T {für die Tridymit-analoge Phase} und C {für die Cristobalit-analoge Phase} markiert).

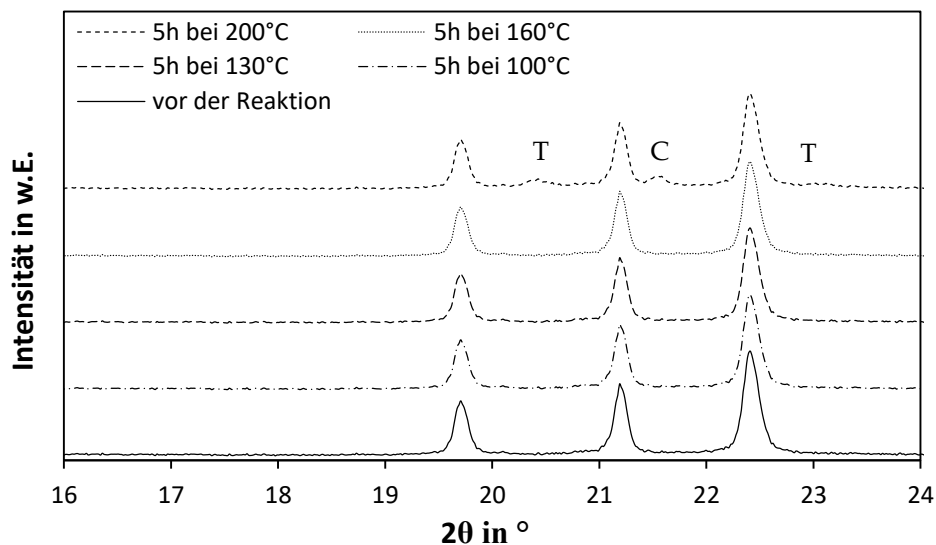


Abb. 4.51: Pulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 17\text{-}27^\circ$ nach 5h bei Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C}$ bis $T = 200^\circ\text{C}$ von MnAlPO-5 (Mn-Gehalt 4,9m%).

Über die gesamte Reaktionsdauer von 5 Stunden wurde der Gastrom, welcher die XRD-Reaktionskammer kontinuierlich verließ, in einer Kühlfalle auskondensiert. Die gesammelten flüssigen Phasen wurden gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht. In Abb. 4.52 sind die Gaschromatogramme für die Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C}$ bis $T = 200^\circ\text{C}$ gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass bei Temperaturen bis $T = 160^\circ\text{C}$ kein Umsatz erfolgt. Bei einer Temperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ sind bei Retentionszeiten von $t_{\text{Ret}} = 5,66$ min und $t_{\text{Ret}} = 5,77$ min zwei Peaks zu erkennen. Diese entsprechen Cyclohexanol ($t_{\text{Ret}} = 5,66$ min) und Cyclohexanon ($t_{\text{Ret}} = 5,77$ min) hin. Es ist anzumerken, dass wie auch in Kapitel 4.3.2.3 auf Seite 106 erwähnt, die Flächen hier ebenfalls sehr gering im Vergleich zur Fläche des Cyclohexanpeaks sind und deshalb keine Aussage zu Umsatzgrad und Selektivität möglich ist.

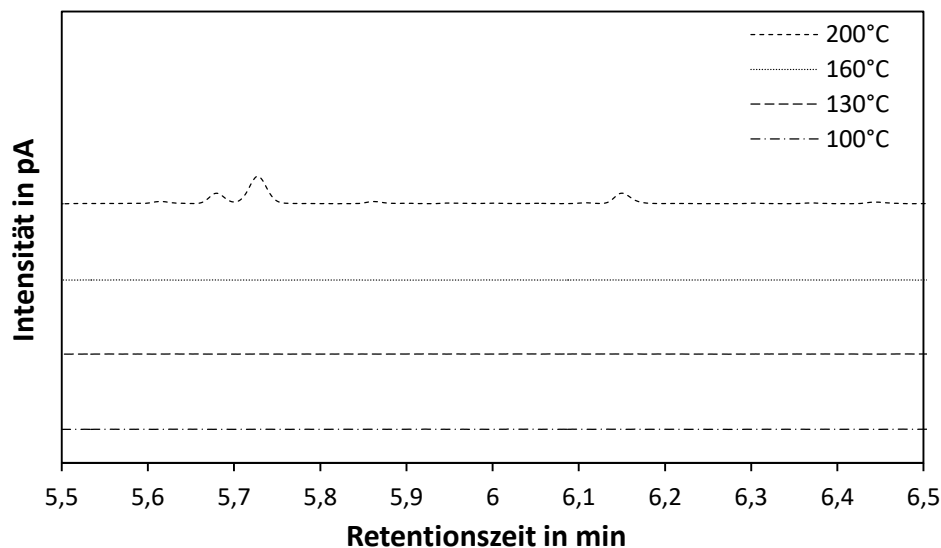


Abb. 4.52: Gaschromatogramme der innerhalb von 5 Stunden auskondensierten Cyclohexanphase nach Reaktion an MnAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$.

Chemische Stabilität (gegen Neben- und Wertprodukte)

Wasser: Als ein mögliches Nebenprodukt bei der Cyclohexanoxidation kann Wasser gebildet werden. Für die Untersuchungen der Stabilität gegenüber Wasser wurde ein Luftstrom mit Wasser gesättigt und anschließend bei Temperaturen bis $T = 300\text{ °C}$ in der *in-situ* Zelle im Pulverdiffraktometer über MnAlPO-5 geleitet. Über einen Reaktionszeitraum von $t_R = 5\text{ h}$ kann keine Änderung der Struktur anhand der aufgenommenen Pulverdiffraktogramme festgestellt werden (Abb. 4.53).

Säuren: Die organischen Säuren Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure sind bei der Cyclohexanoxidation mögliche Nebenprodukte. Es ist bekannt, dass Aluminiumphosphate nicht stabil gegen starke Säuren sind. So werden zur Elementaranalyse Aluminiumphosphate beispielsweise in anorganischen Säuren wie Salzsäure gelöst. Zur Untersuchung der Stabilität der MeAlPO-5 sollte deshalb dem Cyclohexanfeed eine der genannten organischen Säure zugegeben werden. Da sich diese farblosen, festen Stoffe bei Raumtemperatur nicht in Cyclohexan lösen, wurde stattdessen Buttersäure verwendet. Diese besitzt, wie die Bernsteinsäure eine C4-Kette, allerdings mit nur einer Säurefunktion. Bernsteinsäure, wie auch die anderen genannten organischen Säuren, besitzt zwei endständige Säurefunktionen.

Um eine Oxidation von Cyclohexan zu verhindern, wurde Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt. Der Versuch wurde bei einem Druck von $p = 40$ bar und einer Temperatur von $T = 180$ °C durchgeführt. Vergleicht man die Röntgenpulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 vor und nach dem Versuch, werden keine Unterschiede festgestellt (Abb. 4.53). Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei der Reaktion gebildete Säuren keinen negativen Einfluss auf die Stabilität der Struktur ausüben.

Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon: Zur Untersuchung des Einflusses der Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon wurden Untersuchungen analog zu denen zur Untersuchung des Einflusses von organischen Säuren durchgeführt. Dem Cyclohexanfeed wurde so viel Cyclohexanol und Cyclohexanon zugegeben, dass beide Konzentrationen $c = 0,2$ mol/l betragen was einem Cyclohexanumsatzgrad von etwa $X = 4,5$ % entsprechen würde.

In dem Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5, welches nach der Reaktion aufgenommen wurde, zeigt sich wiederum keine Veränderung gegenüber dem Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 vor der Reaktion (Abb. 4.53). Die Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon üben ebenfalls keinen negativen Einfluss auf die Stabilität von MnAlPO-5 aus.

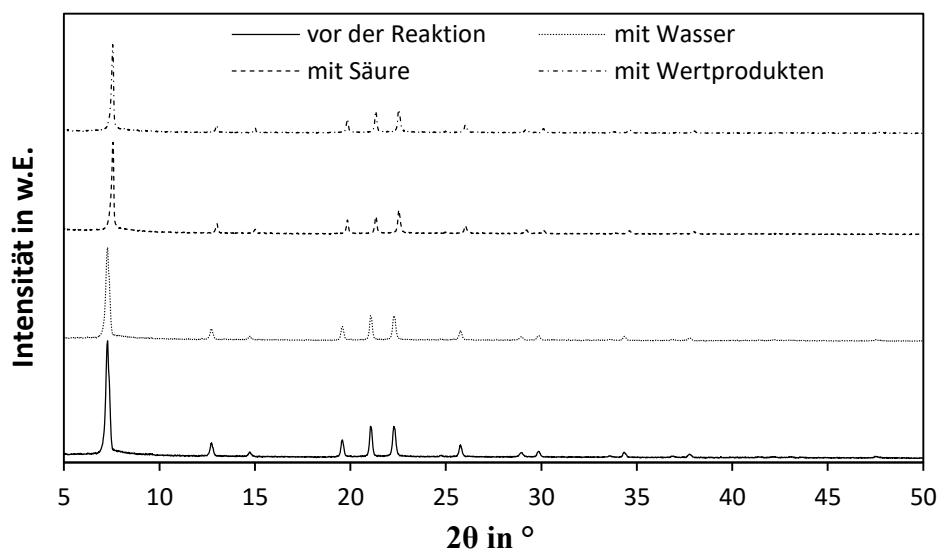


Abb. 4.53: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 vor und nach dem Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen.

Zusammenfassung

Es lässt sich also feststellen, dass die Stabilität der MeAlPO-5 Struktur dann nicht mehr gegeben ist, wenn die eigentliche Cyclohexanoxidation mit Sauerstoff abläuft. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn die Temperatur ausreichend hoch ist ($T > 180 \text{ °C}$). Ist die Temperatur niedriger, bleibt die Struktur erhalten. Diese Aussage ist jedoch nicht auf die Gas-Flüssig-Reaktion unter Druck wie beispielsweise in Abb. 4.50 gezeigt übertragbar. Hier zeigt sich eine Phasenumwandlung bereits bei deutlich geringeren Temperaturen.

Ebenfalls ist die chemische Stabilität der metallhaltigen Aluminiumphosphate gegen Wasser, organische Säuren in geringen Konzentrationen sowie die Wertprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon gegeben.

5 Zusammenfassung

Die heterogen katalysierte selektive Cyclohexanoxidation mit Luftsauerstoff kann abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Es sind folgende drei Fälle möglich:

1. Nicht katalysiert über freie Radikale nach einem Radikalkettenmechanismus, wobei als Zwischenspezies Cyclohexylhydroperoxid gebildet wird.
2. Bildung von Cyclohexylhydroperoxid nach einem Radikalkettenmechanismus der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation und anschließender Abbau des Hydroperoxids an Metallzentren (Haber-Weiss-Mechanismus).
3. Bildung und Abbau an redoxaktiven Metallzentren, wobei das Metall bei der Bildung von Hydroperoxid oxidiert und beim Abbau des Hydroperoxids reduziert wird.

Ein deutlicher Einfluss der volumenbezogenen spezifischen Oberfläche auf die nicht katalysierte Cyclohexanoxidation konnte mit einer katalytisch nicht aktiven Feststoffschüttung von metallfreiem Aluminiumphosphat (AlPO-5) gezeigt werden. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss bei der Tetralinoxidation, da Tetralin aufgrund der Aktivierung des α -C-Atoms im Vergleich zu Cyclohexan leichter oxidierbar ist. Der Tetralinumsatzgrad fällt beispielsweise bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ von $X = 23\%$ ohne Feststoffschüttung auf $X = 1\%$ mit katalytisch nicht aktiver AlPO-5 Feststoffschüttung. Durch diese wird die spezifische Oberfläche um den Faktor 10 erhöht. Es ist anzunehmen, dass die Bildung des Hydroperoxids durch Quenchen der Radikale an der Oberfläche unterbunden wird. Die radikalischen Vorstufen zur Bildung von Cyclohexylhydroperoxid rekombinieren an der Oberfläche oder gehen Nebenreaktionen ein und stehen den folgenden Reaktionsschritten nicht mehr zur Verfügung. In Folge dessen bleibt die Hydroperoxidkonzentration gering und somit auch der Umsatzgrad. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass der Radikalkettenmechanismus zur Cyclohexanoxidation durch die hohe spezifische Oberfläche unterdrückt wird. Ebenso ermöglicht diese die Beobachtung katalytischer Effekte bei (Oxidations-)Reaktion an katalytisch aktiven Feststoffen ohne einen Beitrag von Reaktionen, welche über freie Radikale ablaufen.

In der Literatur beschriebene Ergebnisse der Cyclohexanoxidation mit MeAlPO-5 in Batchreaktoren können so interpretiert werden, dass Cyclohexylhydroperoxid nach einem

nicht katalysierten Mechanismus gebildet und am CoAlPO-5 nach dem Haber-Weiss-Mechanismus abgebaut wird (Fall 2). Dies ist konsistent mit dem in der Literatur beschriebenen Maximum der Cyclohexylhydroperoxid-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. An dieser Stelle kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich der postulierte Mechanismus der Alkanoxidation an MnAlPO-5 (Fall 3) abläuft. Der katalytische Effekt des MeAlPO-5 ist dann nicht eindeutig quali- und quantifizierbar. Hier kann die hohe spezifische Oberfläche in einem Mikrostrukturreaktor zur Unterdrückung des Radikalkettenmechanismus genutzt werden, um den durch MeAlPO katalysierten Anteil zu zeigen und zu untersuchen.

Dass metallhaltige AlPO-5-Materialien katalytisch aktiv sind, zeigt sich durch die in dieser Arbeit im Mikrofestbettreaktor beobachteten deutlich höheren Umsatzgrade im Vergleich zu den Umsatzgraden an metallfreien AlPO-5-Materialien. Da die Cyclohexanoxidation stattfindet und da aufgrund der ebenfalls hohen spezifischen Oberfläche kein Hydroperoxid nach einem nicht katalysierten Mechanismus gebildet wird, ist davon auszugehen, dass die Bildung von Hydroperoxid aufgrund der katalytischen Aktivität des im Gerüst vorhandenen Metalls geschieht. Es kann daraus abgeleitet werden, dass das Metall nicht nur den Abbau, sondern auch die Bildung des Hydroperoxids unterstützt.

Die Bildung des Hydroperoxids erfolgt an einer Me(+III)-Spezies in Verbindung mit einem benachbarten Gerüstsauerstoff durch eine C-H-Bindungsaktivierung. Es bildet sich eine Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung unter Wechsel der Oxidationsstufe am Metall zu einer Me(+II)-Spezies und Bildung eines Alkylnradikals. Mittels *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie konnte ausgehend von einer Me(+III)-Spezies ein Wechsel der Oxidationsstufe zu einer Me(+II)-Spezies gezeigt werden. Die visuell sichtbare Farbänderung der Proben ist ein weiterer Hinweis darauf. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den in der Literatur verfügbaren Hinweisen zur Bildung einer Gerüstsauerstoff-Wasserstoff-Bindung und somit zu einer C-H-Bindungsaktivierung.

Desweiteren werden im postulierten Mechanismus für die MeAlPO-5 katalysierte Alkanoxidation radikalische, am Katalysator stabilisierte Zwischenspezies angenommen. Darauf, dass diese bei der MeAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation auftreten, deuten die sinkenden Umsatzgrade bei der Zugabe von einem Radikalfänger bei der MeAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation hin.

Zum Einfluss der Art des Metalls im MeAlPO-5 lässt sich feststellen, dass Cobalt zu einem etwa 1 % höheren Cyclohexanumsatzgrad im Vergleich zu einem MeAlPO-5 mit Mangan führt. Der Einfluss des Metallgehaltes kann nicht bewertet werden. Es zeigte sich nämlich, dass die verwendeten metallhaltigen AlPO-5-Katalysatoren unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

Ein Grund für die schlechtere Stabilität der metallhaltigen AlPO-5-Materialien bei der Cyclohexanoxidation könnte in einer sich beim Calcinieren bildenden Leerstelle in Nachbarschaft zum Metallzentrum liegen. Beim Calcinieren bildet sich neben einer Me(+III)-Spezies eine Me(+II)-Spezies. Bei dieser wird beim Calcinieren ein dem Metallzentrum benachbartes Gerüstsauerstoffatom entfernt. Dieses Metallzentrum ist von drei Gerüstsauerstoffatomen umgeben und bietet somit für reaktive Zwischenspezies einen Angriffspunkt. Einen weiteren Angriffspunkt bietet das Phosphoratom, welches ebenfalls an das fehlende Gerüstsauerstoffatom gebunden war.

Dass die Stabilität nur im Zusammenhang mit dem Ablauf der Cyclohexanoxidation verloren geht, zeigen Untersuchungen mit Buttersäure bzw. den Produkten Cyclohexanol und Cyclohexanon im Cyclohexanfeed unter Ausschluss von Sauerstoff.

Der Aspekt der Phasenumwandlung bei der im Mikrostrukturreaktor durchgeführten Cyclohexanoxidation im Vergleich zu der mit MeAlPOs in Batchreaktoren durchgeführten lässt eine weitere Vermutung zu. Aufgrund der Feststoffschüttung wird die Bildung des Cyclohexylhydroperoxids nach einem nicht katalysierten Mechanismus (Fall 1) unterbunden und dessen Bildung an Metallzentren des MeAlPOs erzwungen. Es ist daher davon auszugehen, dass im Batchreaktor am Katalysator nur der Abbau des Peroxids stattfindet und daher keine Probleme hinsichtlich der Stabilität der MeAlPOs bei der Cyclohexanoxidation in der Literatur beschrieben werden. Ebenfalls sind bei diesen Untersuchungen die Temperaturen deutlich geringer. Sie liegen in einem Bereich von 60 °C bis 130 °C, während die geringste Temperatur, welche für Untersuchungen für diese Arbeit gewählt wurde, bei 140 °C liegt.

Zuletzt genannt, aber nicht weniger von Bedeutung, sind die Ergebnisse, die die Untersuchungen zur Verweilzeit der flüssigen Cyclohexanphase im Mikrostrukturreaktor mit einer Feststoffschüttung zeigen. Ein Vorteil von Mikrostrukturreaktoren ist, dass sie normalerweise eine enge Verweilzeitverteilung aufweisen. Es wurde aber gezeigt, dass sich

die sonst enge Verteilung aufgrund der Feststoffschüttung stark verbreitert. Durch die längeren Verweilzeiten im Reaktor können gewünschte Produkte in unerwünschten Folgereaktionen weiterreagieren. Diese Folgereaktionen erniedrigen die Selektivität zu den Wertprodukten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im mikrostrukturierten Reaktor mit einer katalytisch aktiven Feststoffschüttung Verweilzeiten im Minutenbereich zu Umsatzgraden führen, die mit denen der Cyclohexanoxidation im Batchreaktor, bei denen die Verweilzeit im Stundenbereich liegt, vergleichbar sind. Gleichzeitig eröffnet sich die Möglichkeit, die bei Alkanoxidation typischerweise über einen Radikalkettenmechanismus ablaufende Autoxidation zu unterdrücken. Dabei muss das Material allerdings stabil sein und darf keiner Phasenumwandlung unterliegen. Dann sind beispielweise exakte Aussagen zur katalytischen Aktivität der Feststoffschüttung oder zum Einfluss des Metallgehaltes und der Metallart möglich.

6 Literaturverzeichnis

- [1] I. V. Berezin, E. T. Denisov, N. M. Emanuel, *The Oxidation of Cyclohexane*, Pergamon Press, **1996**.
- [2] A. Behr, in: *Winnacker/Küchler Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), *Band 5 Organische Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, **2005**.
- [3] Department of Employment, *The Flixborough disaster - Report of the Court of Inquiry*, **1975**.
- [4] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, in: *Winnacker/Küchler Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), *Band 2: Neue Technologien*, Wiley-VCH, **2004**.
- [5] V. Hessel, J.C. Schouten, A. Renken, J. Yoshida, *Handbook of Micro Reactors*, Wiley-VCH, **2009**.
- [6] V. Hessel, H. Löwe, *Chem. -Ing. -Tech.* **74** **2002** 17.
- [7] V. Hessel, H. Löwe, *Chemi. -Ing. -Tech.* **74** **2002** 185.
- [8] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie, Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Springer, **2005**.
- [9] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, B.F.G. Johnson, D.W. Lewis, *Chem. Eur. J.* **7** **2001** 2973.
- [10] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* **34** **2001** 191.
- [11] R. Raja, G. Sankar, J. Meurig Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 11926.
- [12] N.J. Tapp, N.B. Milestone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985** 1801.
- [13] J.M. Thomas, *Angew. Chem* **106** **1994** 963.
- [14] B. Moden, L. Oliviero, J. Daka, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **108** **2004** 5552.

- [15] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* 109 **1997** 1190.
- [16] A. Tißler, U. Müller, K. Unger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 **1988** 624.
- [17] C. Baerlocher, W.M Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition*, Elsevier, **2001**.
- [18] D. Breck, *Zeolithe Molecular Sieves*, Wiley-VCH, **1994**.
- [19] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39 **1954** 92.
- [20] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messian, T.R. Cannan, E.M Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 **1982** 1146.
- [21] J. Roquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pericone, J. Ramsay, K. Sing, K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 **199** 1739.
- [22] Molekularsiebe, in: *Römpp Lexikon Chemie*, CD Version 1.1, Thieme, **1996**.
- [23] L. Puppe, *Chem. unserer Zeit* 4 **1986** 117.
- [24] K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.* 10 **1998** 2950.
- [25] D. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-VCH, **1984**.
- [26] G. Wedler, *Adsorption, Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption* in: W. Foerst, H. Grünewald (Hrsg.), *Chemische Taschenbücher*, Verlag Chemie, **1970**.
- [27] H. Wirth, *Adsorption* in: E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, E. Weise (Hrsg.), *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, **1972**.
- [28] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer, **2001**.
- [29] G. Reiss, *Process for the oxygen concentration in air by means of vacuum-swing-adsorption using mixtures of Ca-zeolit A molecular sieve* Bayer AG **1989** EP19890122665.
- [30] U. Lohse, M. Noack, E. Jahn, *Adsorpt. Sci. Technol.* 3 **1986** 19.
- [31] H.G Smolka, M.J. Schwuger, *Colloid. Polym. Sci.* 256 **1978** 270.
- [32] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, *J. Hazard. Mater.* 127 **2005** 89.
- [33] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 **1984** 202.

- [34] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H Schipper, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-36 **2000** 245.
- [35] J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice; Kap. 4a: The Preparation of Molecular Sieves*, Elsevier, **1991**.
- [36] S.T. Wilson, *Introduction to Zeolite Science and Practice; Kap. 4b: The Preparation of Molecular Sieves*, Elsevier, **1991**.
- [37] E. Flanigen, R. Patton, S. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 **1988** 13.
- [38] J. Yu, R. Xu, *Acc. Chem. Res.* 36 **2003** 481.
- [39] I. Hermans, T. Nguyen, P.A. Jacobs, J. Peeters, *ChemPhysChem* 6 **2005** 637.
- [40] I. Hermans, P.A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* 12 **2006** 4229.
- [41] M. Hartmann, S. Ernst, *Angew. Chem.* 112 **2000** 916.
- [42] L. Vereecken, L. T. Nguyen, I. Hermans, J. Peeters, *Chem. Phys. Lett.* 393 **2004** 432.
- [43] A. Ramanathan, M.S. Hamdy, R. Porton, T. Maschmeyer, J.C. Jansen, U. Hanefeld, *App. Catal., A* 355 **2009** 78.
- [44] M. Hartmann, S. Ernst, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 **2000** 888.
- [45] F.J. Black, *J. Am. Chem. Soc.* 100 **1978** 527.
- [46] L. Gómez-Hortigüela, F. Còra, G. Sankar, C.M. Zicovich-Wilson, C.R.A. Catlow, *Chem. Eur. J.* 16 **2010** 13638.
- [47] B. Móden, B. Zhan, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia, *J. Catal.* 239 **2006** 390.
- [48] B. Móden, L. Oliviero, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 108 **2004** 5552.
- [49] M.T. Musser, *Cyclohexanol and Cyclohexanone in: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**.
- [50] Y. Wen, O. E. Potter, T. Shridhar, *Chem. Eng. Sci.* 52 **1997** 4593.
- [51] J. Fischer, T. Lange, R. Boehling, A. Rehfinger, E. Klemm, *Chem. Eng. Sci.* 65 **2010** 4866.

- [52] R. Jevtic, P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 **2010** 255.
- [53] A. Leclerc, M. Alamé, D. Schweich, P. Pouteau, C. Delattre, C. de Bellefon, *Lab Chip* **2008** 814.
- [54] J. Fischer, T. Lange, E. Klemm, *Reaction Engineering Investigations of the uncatalysed cyclohexane Oxidation in a microstructured reactor*, Vortrag in Würzburg, **2008**.
- [55] J. Li, X. Li, Y. Shi, D. Mao, G. Lu, *Catal. Lett.* 137 **2010** 180.
- [56] G. Sankar, R. Raja, J. Meurig Thomas, *Catal. Lett.* 55 **1998** 15.
- [57] W. Fan, B. Fan, M. Song, T. Chen, R. Li, T. Dou, T. Tatsumi, B.M. Weckhuysen, *Microporous Mesoporous Mat.* 94 **2006** 348.
- [58] A.F. Masters, J.K. Beattie, A. L. Roa, *Catal. Lett.* 75 **2001** 159.
- [59] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X. Li, F. Wang, *Catal. Lett.* 99 **2005** 231.
- [60] R. Zhang, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, J. Wang, *Catal. Today* 110 **2005** 351.
- [61] S.C. Laha, R. Gläser, *Microporous Mesoporous Mat.* 99 **2007** 159.
- [62] E.T. Denisov, T.G. Denisova, *Handbook of Antioxidants, second ed.*, CRC Press, **2000**.
- [63] P.A. Barrett, G. Sankar, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 100 **1996** 8977.
- [64] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J.J. Heiszwolf, *Chem. Eng. Sci.* 60 **2005** 5895.
- [65] K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khlik, D.L. Sadowski, *Int. Journal of Multiphase Flow* 25 **1999** 377.
- [66] T.C. Thulasidas, M.A. Abraham, R-L. Cerro, *Chem. Eng. Sci.* 54 **1999** 61.
- [67] Y. Yuan, M. Han, D. Wang, Y. Jin, *Chem. Eng. Process.* 43 **2004** 1469.
- [68] E. Klemm, H. Döring, A. Geißelmann, S. Schirrmeister, *Chem. Ing. Tech.* 79 **2007** 697.
- [69] S. Haase, T. Bauer, R. Langsch, R. Lange, *Chem. Ing. Tech.* 81 **2009** 1991.
- [70] F. Hayer, H. Bakhtiary-Davijany, R. Myrstad, A. Holmen, P. Pfeifer, H.J. Venvik, *Chem. Eng. Process.* 70 **2013** 77.

- [71] I. Iliuta, M. Hamidipour, D. Schweich, F. Larachi, *Chem. Eng. Sci.* 73 **2012** 299.
- [72] A. Faridkhou, M. Hamidipour, F. Larachi, *Chem. Eng. J.* 223 **2013** 425.
- [73] S. Lomel, L. Falk, J.M. Commenge, J.L. Houzelot, K. Ramdani, *Chem. Eng. Res. Des.* 84 **2006** 363.
- [74] J. Fischer, *Dissertation*, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, **2000**.
- [75] S.K. Mohapatra, P. Selvam, *Top. Catal.* 22 **2003** 17.
- [76] P.J. Baugh, *Gaschromatographie: Eine anwenderorientierte Darstellung*, Vieweg, **1997**.
- [77] G.B. Shul'pin, D. Attanasio, L. Suber, *Russ. Chem. Bull.* 42 **1993** 55.
- [78] H.F. Stimson, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 73A **1969** 493.
- [79] H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier, **2001**.
- [80] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- [81] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 **1938** 309.
- [82] L. P. Thüner, P. Bardini, G. J. Rea, J. C. Wenger *J. Phys. Chem. A* 50 108 **2004** 11019.
- [83] C. Deroche, *Dissertation*, Fakultät für Geowissenschaften der Ruhr-Universität Bochum, **1999**.
- [84] Y. Takita, H. Wakamatsu, M. Tokumaru, H. Nishiguchi, M. Ito, T. Ishihara, *Appl. Catal., A: General* 194 **2000** 55.
- [85] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevir, **2007**.
- [86] M. J. Lashaki, M. Fayaz, S. Niknaddaf, Z. Hashisho, *J. Hazard. Mater.* 154 **2012** 241.
- [87] J.B. Parise, *Inorg. Chem.* 24 **1985** 4312.
- [88] G. Kuriakose, J.B. Nagy, N. Nagaraju, *Catal. Commun.* 6 **2005** 29.

- [89] C. Chen, J. Jehng, *Catal. Lett.* 85 **2003** 73.
- [90] H.P. Rao, M.A. Zanjanchi, P. Massiani, D. Barthomeuf, S. Launay, A. Davidson, M. Che, *Res. Chem. Intermed.* 25 **1999** 57.
- [91] C. Chen, J. Jehng, *Catal. Lett.* 93 **2004** 213.
- [92] A.N. Christensen, T.R. Jensen, P. Norby, J.C. Hanson, *Chem. Mater.* 10 **1998** 1688.
- [93] Y.Lee, Y. Kim, N. Viswanadham, K. Jun, J.W. Bae, *Appl. Catal., A: General* 374 **2010** 18.

7 Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

A_R	mm^2	die das Reaktionsvolumen begrenzende Fläche
b	mm	Breite
c	mol/l	Konzentration
d	mm	Durchmesser
d_i	mm	Innendurchmesser
d_N	μm	Netzebenenabstand
d_p	μm	Partikeldurchmesser
d_p	μm	Partikeldurchmesser
$E(\theta)$	-	Verweilzeitdichtefunktion
$F(\theta)$	-	Verweilzeitsummenfunktion
h	mm	Höhe
I	A	Strömstärke
l	m	Länge
l_R	m	Länge Reaktionsvolumen
n	mol	Stoffmenge
n'	mol/s	Stoffmengenstrom
n_B	-	Beugungsordnung
p_D	bar	Dampfdruck
r	mm	Radius
r_{iR}	mm	Innenradius des Reaktors
r_p	mm	Partikelradius
S	-	Selektivität
$\sin\theta$	$^\circ$	Sinus des Braggwinkel θ
S_M	mm^2/g	Massenbezogene spezifische Oberfläche
S_V	mm^3/g	Volumenbezogene spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
T	s	Verweilzeit
U	V	Spannung
t_R	s	Reaktionsdauer

7 Formelzeichen und Abkürzungen

t_{Ret}	s	Retentionszeit
t_V	min	Versuchsdauer
V	mm^3	Volumen
\dot{V}	ml/min	Volumenstrom
V_R	mm^3	Reaktionsvolumen
X	-	Umsatzgrad
z_p	-	Partikelanzahl
α	mm^2	spezifische Oberfläche bei Physisorbtionsmessung
ΔH_{Diss}	J	Dissoziationsenthalpie
Δm	g	Masseverlust
λ	nm	Wellenlänge
v_h	K/min	Heizrate
ρ	g/cm^3	Dichte
ω_{Me}	g/g	Masseanteil Metall

Abkürzungen

2,4-DMP	2,4-Dimethylphenol
AD	Außendurchmesser
BET	Brunauer–Emmett–Teller
bspw.	beispielweise
bzw.	beziehungsweise
CHHP	Cyclohexylhydroperoxid
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
dt.	deutsch
engl.	englisch
GC-Vials	Gaschromatographie-Vials (Glasfläschen)
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Me(+II), Me(+III)	Metall (mit Oxidationstufe)
MeAlPO	Metallaluminiumphosphat
PFA	Perfluoralkoxy (-Polymer; ein Kunststoff)
PFR	Plug Flow Reactor
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RZA	Raumzeitausbeute
SBU	secondary building unit
TBHP	tert-Butylhydroperoxid
TG	Thermogravimetrie
THPO	Tetrahydroperoxid
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
XANES	X-ray absorption near edge structure
zws.	zwischen

8 Anhang

Tab. 8.1: Übersicht der Reaktionsbedingungen und erreichten Umsatzgrade mit verschiedenen Aluminiumphosphaten.

	Temperatur in °C	Druck in bar	Reaktions- dauer in h	Atmosphäre	Umsatzgrad in %
AlPO-5 [55]	140	5	4	O ₂	2,0
CoAlPO-5 [56]	95	15	8	Luft	1,4
CoAlPO-5 [56]	130	15	8	Luft	1,6
CoAlPO-5 [56]	95	15	16	Luft	1,7
CoAlPO-5 [56]	130	15	16	Luft	1,9
CoAlPO-5 [57]	60	-	40	-	2,9
CoAlPO-5 [58]	115	10	6	O ₂	4,2
CoAlPO-5 [59]	130	10	3	O ₂	5,6
CoAlPO-5 [60]	130	15	8	O ₂	8,0
CoAlPO-5 [60]	130	15	24	O ₂	14,7
MnAlPO-5 [59]	130	10	3	O ₂	3,7
MnAlPO-5 [48]	130	40	4	O ₂	5
CrAlPO-5 [58]	115	10	6	O ₂	3,3
CrAlPO-5 [61]	115	10	6	O ₂	6
CrAlPO-5 [57]	60	-	40	-	7,8

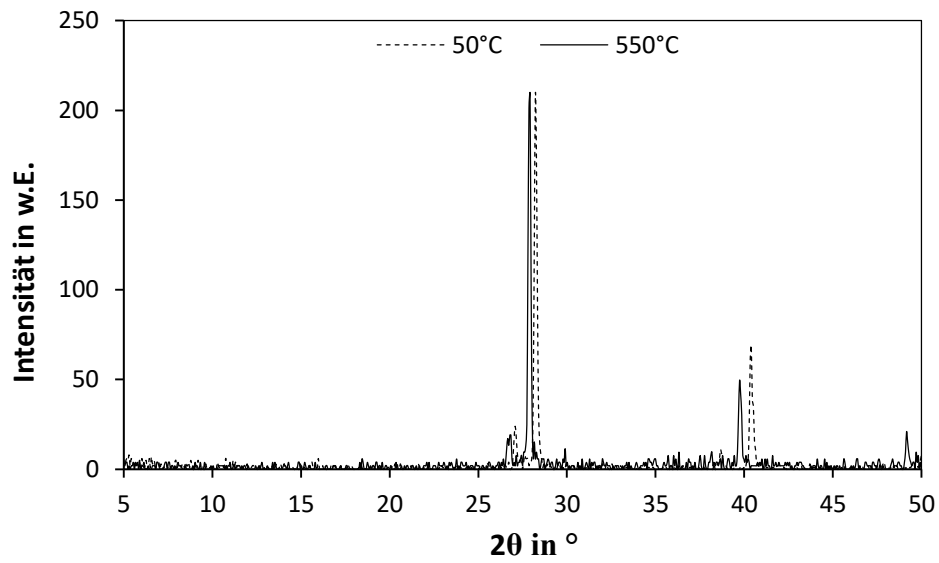


Abb. 8.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von Kaliumchlorid bei $T = 50\text{ °C}$ und $T = 550\text{ °C}$.

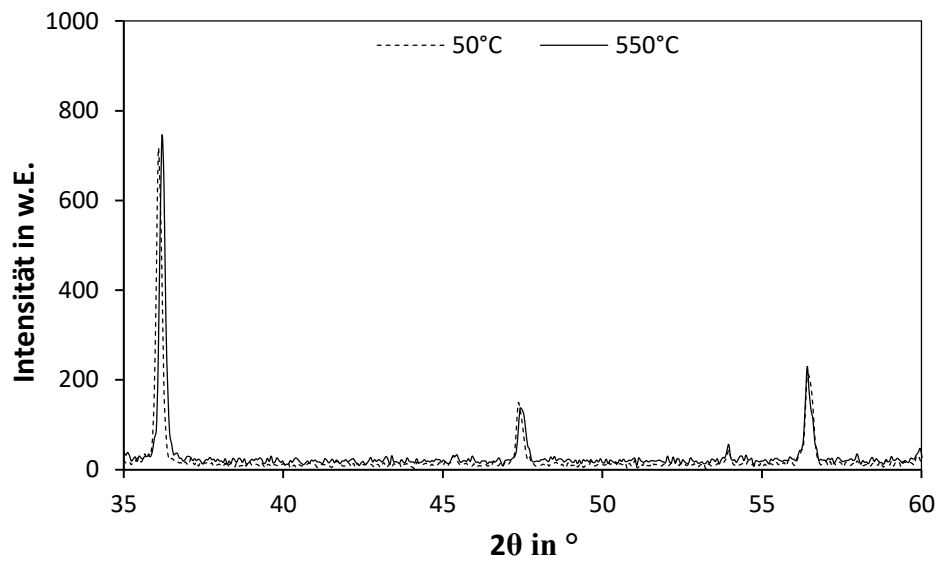


Abb. 8.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zinkoxid bei $T = 50\text{ °C}$ und $T = 550\text{ °C}$.

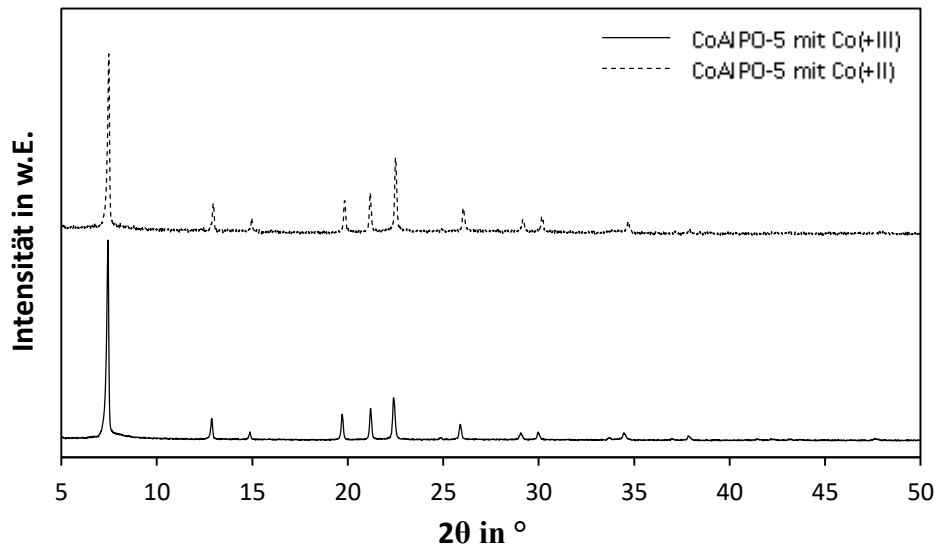


Abb. 8.3: Röntgenpulverdiffraktogramme für in Luftatmosphäre calcinierten CoAlPO-5 (Co(+III)) sowie für in Stickstoffatmosphäre calcinierten CoAlPO-5 (Co(+II)).

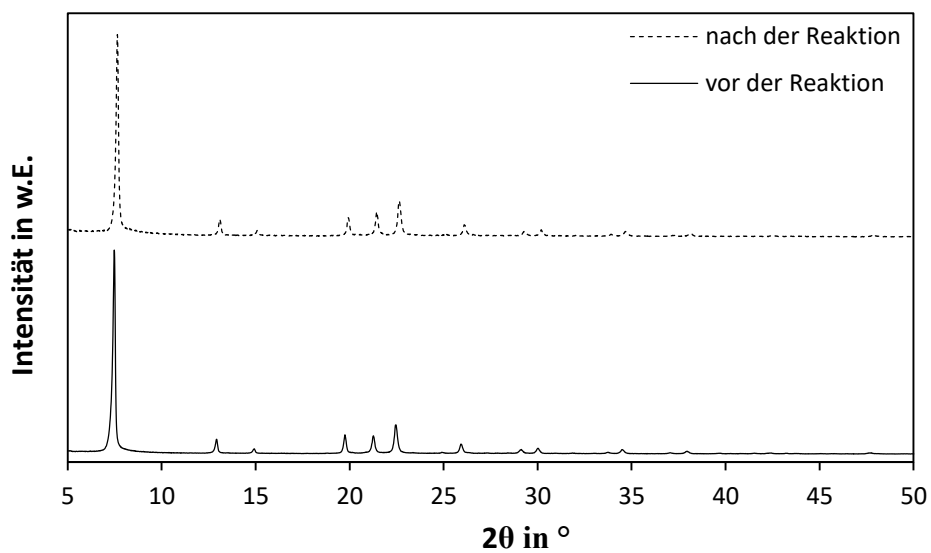


Abb. 8.4: Röntgenpulverdiffraktogramme von metallfreiem AlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 648\text{ s}$.

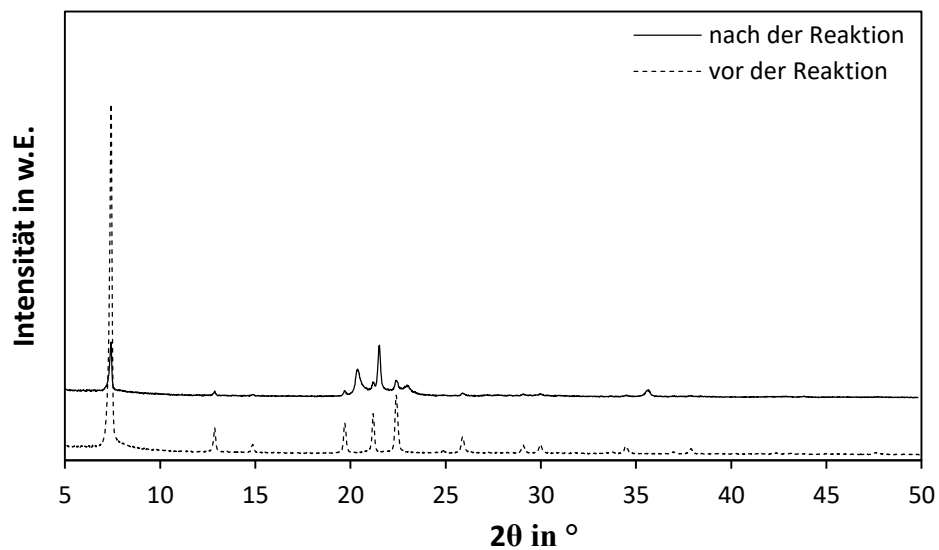


Abb. 8.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s.

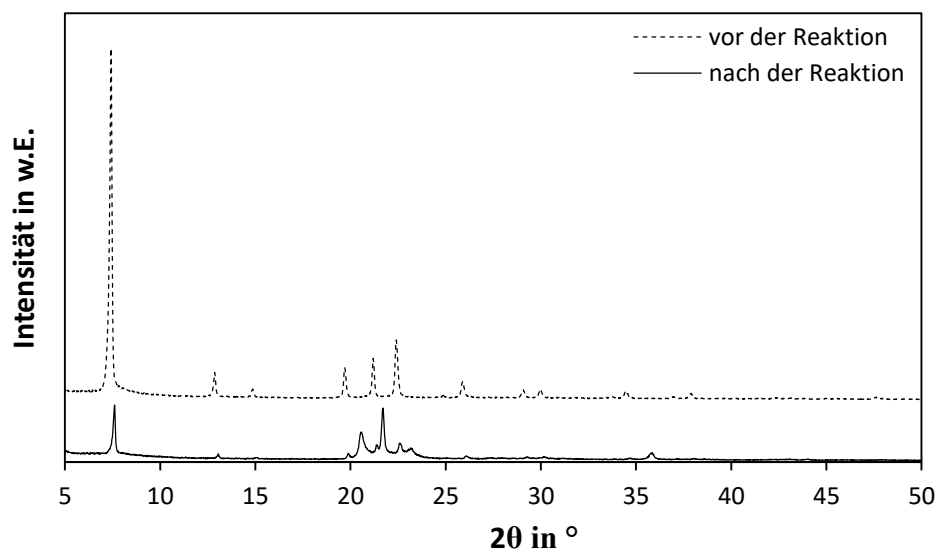


Abb. 8.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 160^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s.

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Beispiele einiger sekundärer Baueinheiten (SBU: <i>Secondary Building Unit</i>) [17].	6
Abb. 2.2: Schematische Darstellung des AFI-Gerüsttyps. In diesem Netzwerktyp liegen neben AlPO-5 auch CoAlPO-5 oder bspw. der Zeolith SSZ-24 vor. Der Porendurchmesser von AlPO-5 beträgt 0,73 x 0,73 nm [17].	7
Abb. 2.3: Reaktionsmechanismus der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation [39,40,54].	11
Abb. 2.4: Haber-Weiss-Mechanismus für den Abbau von Peroxiden am Beispiel von Cobalt [43].	12
Abb. 2.5: Wechsel der Oxidationsstufe des Mangans im Gerüst bei der Chemisorption von Wasserstoff in einem manganhaltigen Aluminiumphosphat [48].	15
Abb. 2.6: Reaktionsmechanismus für die Bildung und den Abbau von Hydroperoxid bei der MnAlPO-5 katalysierte Alkanoxidation [46].	17
Abb. 2.7: Reaktionsmechanismen zur Bildung von Hydroperoxid sowie von Alkanon [46]. Diese Schritte sind in Abb. 2.6 als Schritt 3.7 zusammengefasst.	18
Abb. 2.8: Reaktionsschritte zum Abbau von Hydroperoxid zum Alkanol [46]. Diese Schritte sind in Abb. 2.6 als Schritt 3.7 zusammengefasst.	19
Abb. 2.9: Wechsel der Oxidationsstufe am Metall sowie Hydroperoxidabbau und Produktbildung beim Haber-Weiss-Mechanismus vs. MeAlPO katalysierte Cyclohexanoxidation. Die Stöchiometrie ist für eine bessere Übersicht nicht angepasst.	20
Abb. 2.10: Fließbild des Prozesses zur großtechnischen industriellen Oxidation von Cyclohexan mit Luft [49].	21
Abb. 2.11: Verläufe der Cyclohexylhydroperoxid-Konzentration in Abhängigkeit der Kapillarinne Durchmesser (ID) nach verschiedenen Verweilzeiten [54].	24
Abb. 2.12: Bei der oxidierten Spezies liegen alle Cobaltatome in der Oxidationsstufe +III vor und sind von vier Sauerstoffatomen umgeben. Bei der reduzierten Spezies liegt Cobalt in der Oxidationsstufe +II vor. Zur Ladungskompensierung im Gerüst treten Leerstellen auf (in der Abbildung durch ein Quadrat dargestellt) [63].	29

Abb. 2.13: Co(+II)-Spezies nach dem Reduzieren mit Wasserstoff [63].	30
Abb. 2.14: Verweilzeitdichtefunktion $E(t/T)$ für das ideale Strömungsrohr, den idealen Rührkessel sowie eine Rührkesselnkaskade (I) mit 4 Kesseln ($N=4$) und (II) mit 10 Kesseln ($N=10$).	33
Abb. 2.15: Schematische Darstellung möglicher Strömungsregime in Kapillaren; (a,b) Blasenströmung, (c,d) Segment-Strömung (Taylor-Strömung), (e) Übergangströmung Segment-Turbulent, (f) Turbulente Strömung, (g) Ringförmige Strömung [64].	33
Abb. 2.16: Experimentell ermittelte Werte einer Verweilzeitdichtefunktion in der flüssigen Phase bei einer Taylorströmung [64,66].	34
Abb. 2.17: Gas-Flüssig-Strömung in einer Kapillare als Taylorströmung. Durchgezogene Linien deuten die Bewegungsrichtungen von Volumenelementen an. Nicht möglich sind Bewegungen in Richtung der gestrichelten Linien (Strömungsrichtung).	35
Abb. 2.18: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase (u_L) auf die Verweilzeitverteilung in einem laminar durchströmten Reaktor mit einem Durchmesser von 140 mm und einer Festbetschüttung aus Porzellankugeln mit einem Durchmesser von 5 mm [67].	36
Abb. 2.19: Verlauf der Konzentration der Markiersubstanz am Ein- und Ausgang einer Verweilstrecke mit Mikrofestbett bei einer Gasflüssigphasenströmung [71].	37
Abb. 2.20: T-Mischer für die flüssige und gasförmige Phase. Die flüssige Phase verlässt das Rohr und verteilt sich direkt auf der Glaskugelschüttung (graue Punkte) [72].	38
Abb. 3.1: Darstellung der einzelnen Stoffmengenströme am Reaktoreingang und -ausgang.	39
Abb. 3.2: Prinzip eines T-Mischers (links). Rechts ist ein Edelstahl-T-Mischer der Firma VICI VALCO aus Edelstahl abgebildet [74].	42
Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Abscheiders.	44
Abb. 3.4: Fließbild der Versuchsanlage für die Cyclohexanoxidation.	46
Abb. 3.5: Schematische Darstellung des Reaktors mit einer Feststoffschüttung. Die Glaswolle verhindert einen Austrag der Feststoffschüttung.	49

Abb. 3.6: Bild der Softwareoberfläche zur Steuerung der Labbox. Ein schematisches Fließbild der Versuchsanlage enthielt die Komponenten wie die Mass-Flow-Controller, die HPLC Pumpe für Cyclohexan und den Thermostat. Die Pfeile zeigen auf die Felder in welchen die gewünschten Werte eingetragen wurden.	51
Abb. 3.7: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad bei einer Temperatur von 180°C (Cyclohexan) bzw. 160°C (Tetralin) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.	54
Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Erweiterung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Verweilzeit. Ebenfalls zu sehen sind die beiden möglichen Positionen des 6-Wege-Ventils (V-13) welches als zur -Stoßmarkierung dient.	55
Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Manschette zur Fixierung der Lichtwellenleiter um das PFA-Rohr. Ebenfalls gezeigt ist die Anordnung von Feststoffschüttung und Glaswolle. Die Glaswolle befindet sich vor dem UV/Vis-Strahlengang.	56
Abb. 3.10: Zeitlicher Verlauf der Intensität der UV/Vis-Bande bei 465 nm über die Versuchsdauer.	58
Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zum Aufnehmen von <i>in-situ</i> Röntgenpulverdiffraktogrammen.	59
Abb. 3.12: Fotografie des Aufbaus für <i>in-situ</i> Röntgenpulverdiffraktometrie.	61
Abb. 4.1: Fotografie einer Slug-Flow-Strömung am Reaktoreingang.	69
Abb. 4.2: Schematische Darstellung eines T-Mischers und der Bildung einer Taylorströmung aus einem Gas und einer Flüssigkeit.	70
Abb. 4.3: Intensität der Absorptionsbande bei 465nm über die Versuchslaufzeit t bei einer Pulsmarkierung (Länge Reaktor: $l_R = 200$ mm).	72
Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Hohlräume zwischen den Feststoffpartikeln.	74
Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Strömungsprofils in einer laminar durchströmten Kapillare (unten) sowie des Strömungsprofils des Flüssigkeitsfilms über die Feststoffschüttung.	74
Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Feststoffschüttung im Reaktor mit Strömungsprofil über die Schüttung. In den Zwickeln zirkuliert die flüssige Phase.	75

Abb. 4.7: Verteilung der Messwerte zur Bestimmung der Verweilzeit bei einer Reaktorlänge von $l_R = 200\text{mm}$. Weiterhin dargestellt ist die grafische Abschätzung der mittleren Verweilzeit.	76
Abb. 4.8: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad ohne Feststoffschüttung im Reaktor bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40\text{ bar}$	77
Abb. 4.9: Cyclohexan- und Tetralinumsatzgrad in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$ und einem Druck von $p = 40\text{ bar}$	78
Abb. 4.10: Selektivität zu den Wertprodukten bei Cyclohexan- und Tetralinoxidation ohne Feststoffschüttung bei Temperaturen von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 40\text{ bar}$	79
Abb. 4.11: Cyclohexanumsatzgrade bei Temperaturen von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor sowie mit AlPO-5 Feststoffschüttung bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$	80
Abb. 4.12: Tetralinumsatzgrade bei Temperaturen von $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor sowie mit AlPO-5 Feststoffschüttung bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$	81
Abb. 4.13: Vergleich der Selektivitäten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation bei $T = 160\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ ohne und mit Festbettschüttung.	81
Abb. 4.14: Vergleich der Selektivitäten der nicht katalysierten Tetralinoxidation bei $T = 140\text{ °C}$ und $T = 160\text{ °C}$ bei einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ ohne und mit Festbettschüttung.	82
Abb. 4.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von metallfreiem AlPO-5.....	83
Abb. 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CoAlPO-5.	84
Abb. 4.17: Tetralylhydroperoxidkonzentration (c_{THPO}) in Abhängigkeit der Verweilzeit im leeren Reaktor und im Reaktor mit einer AlPO-5 Schüttung bei $T = 160\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$	86
Abb. 4.18: Tetralinumsatzgrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit im leeren Reaktor und im Reaktor mit einer AlPO-5 Schüttung bei $T = 160\text{ °C}$ und $p = 40\text{ bar}$	87
Abb. 4.19: Zerfall von <i>tert</i> -Butylhydroperoxid in <i>tert</i> -Butyloxiradikal sowie Hydroxiradikal und anschließender Weiterreaktion mit Cyclohexan. Unter	

Abspaltung eines Wasserstoffatoms bilden sich Cyclohexylradikale, Wasser und <i>tert</i> -Butanol.....	88
Abb. 4.20: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei T = 160 °C, $\tau = 324$ s, p = 40 bar mit AlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der TBHP-Konzentration. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den nicht gesicherten Verlauf von Selektivität und Umsatzgrad bei TBHP-Konzentrationen kleiner 0,2mol%.....	89
Abb. 4.21: Reaktionsfolge von 2,4-DMP mit einem Alkylradikal zum 2,4-Dimethylphenolradikal.....	90
Abb. 4.22: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei T = 160 °C, $\tau = 324$ s, p = 40 bar mit AlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der 2,4-DMP-Konzentration. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den aufgrund geringer Umsatzgrade nicht gesicherten Verlauf der Selektivität.	90
Abb. 4.23: Cyclohexanumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperaturen von T = 160 °C und einem Druck von p = 40 bar.....	91
Abb. 4.24: Cyclohexanumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperaturen von T = 180 °C und einem Druck von p = 40 bar.....	92
Abb. 4.25: Tetralinumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperatur von T = 140 °C und einem Druck von p = 40 bar.....	93
Abb. 4.26: Tetralinumsatzgrade bei Reaktion ohne, mit AlPO-5 und mit CoAlPO-5 Festbettschüttung bei einer Verweilzeit $\tau = 324$ s, einer Temperatur von T = 160 °C und einem Druck von p = 40 bar.....	94
Abb. 4.27: Cyclohexanumsatzgrad und Selektivität zu Cyclohexanol und -on bei T = 160 °C, $\tau = 324$ s bei einem Druck von p = 40 bar mit CoAlPO-5 Schüttung in Abhängigkeit der 2,4-DMP Konzentration. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den aufgrund geringer Umsatzgrade nicht gesicherten Verlauf der Selektivität.	96
Abb. 4.28: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Alkylradikal und des Alkylperoxoradikal. Wenn diese von einem Radikalfänger abgefangen werden und der Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen, kommt diese zum Erliegen und die Oxidationsstufe am Metall bleibt bei +III.	97

Abb. 4.29: Thermogravimetrische Untersuchung von CoAlPO-5 nach der Synthese. Der gezeigte Masseverlust entspricht dem Entfernen des Templates unter Luft beziehungsweise Stickstoff.	99
Abb. 4.30: Röntgenpulverdiffraktogramme von templathaltigem und templatfreiem CoAlPO-5 bei Raumtemperatur aufgenommen.	100
Abb. 4.31: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 mit und ohne Templat aufgenommen bei einer Temperatur von $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	101
Abb. 4.32: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Winkelbereich $2\theta = 5 - 25^{\circ}$	101
Abb. 4.33: Pulverdiffraktogramm von CoAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Winkelbereich $2\theta = 18 - 24^{\circ}$	102
Abb. 4.34: Pulverdiffraktogramme von Kaliumchlorid und Zinkoxid bei Temperaturen von $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$	103
Abb. 4.35: Schematische Darstellung der Änderung der Netzebenenabstände d aufgrund einer negativen thermischen Expansion. Verlängerte Linien und graue Kreise stellen die Atome, welche eine Netzebene bilden, dar.	104
Abb. 4.36: Pulverdiffraktogramme bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41\text{ m}\%$) welcher erst in Stickstoffatmosphäre bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 12 Stunden calciniert wurde. Das Cobalt im Gerüst liegt dann in der Oxidationsstufe +III vor. Danach wurde das Material in Luftatmosphäre auf eine Temperatur von $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 Stunden gehalten. Das Cobalt im Gerüst liegt dann in der Oxidationsstufe +II vor.	105
Abb. 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41\text{ m}\%$) bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Stickstoff-Atmosphäre und in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre.	107
Abb. 4.38: Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 21,8 - 23,0\text{ }^{\circ}$ von CoAlPO-5 bei $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Stickstoff-Atmosphäre und in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre. Der hier gewählte Winkelbereich ist ein Ausschnitt aus dem Diffraktogramm in Abb. 4.37 und soll die Verschiebung der Reflexe zeigen.	107
Abb. 4.39: Gezeigt sind die ersten zwei Schritte zur Bildung des Alkylperoxoradikals entsprechend dem Mechanismus, welcher in Abb. 2.6 auf Seite 17 gezeigt ist. Schritt 3.2 kann aufgrund des fehlenden Sauerstoffs nicht ablaufen weshalb sich das Peroxoradikals nicht bilden kann.	108

Abb. 4.40: Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 21,8 - 23,0^\circ$ von CoAlPO-5 bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ in Stickstoff-Cyclohexan-Atmosphäre und Luft-Cyclohexan-Atmosphäre.....	110
Abb. 4.41: Umsatzgrad von Cyclohexan in Abhängigkeit des Metallgehalts; Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s; Vergleich von MnAlPO-5 und CoAlPO-5.....	111
Abb. 4.42: Röntgenpulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 ($w_{\text{Co}} = 4,41$ m%) vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar, einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s und einer Reaktionsdauer $t_{\text{R}} = 4$ h. Die gebildeten Phasen nach der Reaktion sind mit (T) für die Tridymitanaloga Phase und mit (C) für die Cristobalitanaloga Phase markiert....	114
Abb. 4.43: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Reaktion bei einer Temperatur von $T = 160^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s. Mit (*) gekennzeichnet sind die Reflexe von MnAlPO-5, mit (T) die der Tridymitanaloga Phase und mit (C) die der Cristobalitanaloga Phase.....	115
Abb. 4.44: Pulverdiffraktogramme von Tridymit während der Synthese von Aluminiumphosphat AlPO_4 [92]. Bei dieser Synthese entsteht AlPO_4 in einer Tridymit-Analoga Phase (ab Messung 30 zu erkennen).....	116
Abb. 4.45: Pulverdiffraktogramm von AlPO-5 im Tridymit (T) und Cristobalit (C) Typ [93].	117
Abb. 4.46: Abhängigkeit der Stabilität vom Metallgehalt. Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s. Die Reaktionsdauer betrug $t_{\text{R}} = 4$ h.	118
Abb. 4.47: Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40$ bar und einer Verweilzeit von $\tau = 324$ s. Die Reaktionsdauer betrug $t_{\text{R}} = 4$ h. Der Buchstabe T zeigt die Reflexe der Tridymitphase und der Buchstabe C einen Reflex der Cristobalitphase.....	119
Abb. 4.48: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 nach Reaktionszeiten von $t = 15$ min bis $t = 60$ min bei Temperaturen von $T = 180^\circ\text{C}$ und Verweilzeiten von $\tau = 81$ s.	120

Abb. 4.49: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 nach Reaktionszeiten von $t = 15\text{min}$ bis $t = 60\text{min}$ bei Temperaturen von $T = 180^\circ\text{C}$ und Verweilzeiten von $\tau = 81\text{s}$	120
Abb. 4.50: Tetralinumsatzgrad bei einer Temperatur von 160°C in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Skizziert ist ein möglicher Verlauf des Umsatzgrades ohne Rückvermischung im Phasenabscheider (Linie).....	121
Abb. 4.51: Pulverdiffraktogramme im Bereich von $2\theta = 17\text{-}27^\circ$ nach 5h bei Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C}$ bis $T = 200^\circ\text{C}$ von MnAlPO-5 (Mn-Gehalt 4,9m%).....	123
Abb. 4.52: Gaschromatogramme der innerhalb von 5 Stunden auskondensierten Cyclohexanphase nach Reaktion an MnAlPO-5 bei Temperaturen von $T = 100^\circ\text{C}$ bis $T = 200^\circ\text{C}$	124
Abb. 4.53: Pulverdiffraktogramme von CoAlPO-5 vor und nach dem Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen.	125
Abb. 8.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von Kaliumchlorid bei $T = 50^\circ\text{C}$ und $T = 550^\circ\text{C}$	142
Abb. 8.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zinkoxid bei $T = 50^\circ\text{C}$ und $T = 550^\circ\text{C}$	142
Abb. 8.3: Röntgenpulverdiffraktogramme für in Luftatmosphäre calcinierten CoAlPO-5 (Co(+III)) sowie für in Stickstoffatmosphäre calcinierten CoAlPO-5 (Co(+II)).....	143
Abb. 8.4: Röntgenpulverdiffraktogramme von metallfreiem AlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 648\text{ s}$	143
Abb. 8.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 180^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$	144
Abb. 8.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnAlPO-5 vor und nach der Cyclohexanoxidation bei einer Temperatur von $T = 160^\circ\text{C}$, einem Druck von $p = 40\text{ bar}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 324\text{ s}$	144

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Übersicht über Cyclohexanumsatzgrade und Selektivitäten der nicht katalysierten Cyclohexanoxidation. Ebenfalls sind die Reaktionsbedingungen mit angegeben. Zum Vergleich sind die Werte des industriellen Prozesses mit aufgeführt.	22
Tab. 2.2: Kapillarinne Durchmesser und entsprechende spezifische Oberflächen.	25
Tab. 2.3: Reaktionsbedingungen und Umsatzgrade/Selektivitäten bei der MeAlPO-5 katalysierten Cyclohexanoxidation im Batchreaktor und bei der nicht katalysierte Cyclohexanoxidation im Mikroreaktor.	25
Tab. 2.4: Übersicht erreichter Umsatzgrade und Selektivitäten der Cyclohexanoxidation an verschiedenen metallhaltigen Aluminiumphosphaten.	26
Tab. 2.5: Selektivität zu CHHP, Cyclohexanol und -on bei der Cyclohexanoxidation mit CoAlPO-5 bei einem Druck von 15 bar ohne Radikalstarter in Luftatmosphäre [56].	27
Tab. 3.1: Vergleich der Verweilzeiten in Abhängigkeit der Reaktorlänge für Reaktoren mit und ohne Feststoffschüttung.	49
Tab. 3.2: Parameter zur gaschromatographischen Analytik der flüssigen Phase nach der Cyclohexan- und Tetralinoxidation.	52
Tab. 3.3: Feste Parameter für die <i>in-situ</i> pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.	62
Tab. 3.4: Übersicht der für die Synthese von metallfreiem AlPO-5 verwendeten Komponenten sowie deren eingesetzte Mengen [79].	65
Tab. 4.1: Verweilzeiten in Abhängigkeit der Reaktorlänge für Reaktor ohne Feststoffschüttung und erwartete Verweilzeit mit Feststoffschüttung bei Referenzbedingungen.	71
Tab. 4.2: Spezifische Oberfläche im Reaktor mit und ohne Feststoffschüttung.	86
Tab. 4.3: Übersicht der verwendeten Co- und MnAlPO-5 sowie deren Metallgehalte.	111
Tab. 8.1: Übersicht der Reaktionsbedingungen und erreichten Umsatzgrade mit verschiedenen Aluminiumphosphaten.	141

Summary

The heterogeneously catalyzed selective cyclohexane oxidation with molecular oxygen can proceed according to different mechanisms depending on the chosen reaction condition. The following three cases are possible:

1. Non catalyzed radical chain mechanism whereby cyclohexylhydroperoxide is formed as intermediate species
2. Formation of cyclohexyl hydroperoxide by the radical chain mechanism previously mentioned followed by a degradation of the hydroperoxide at metal centres (Haber-Weiss-Mechanism)
3. Formation and degradation on redox active metal centres whereby the metal is oxidized during the formation of hydroperoxide and reduced during the decomposition of the hydroperoxide

A clear influence of the volume related specific surface on the non-catalyzed cyclohexane oxidation could be shown using a catalytically inactive fixed bed of a metal-free aluminum phosphate (AlPO-5). This influence is particularly pronounced in the case of tetralin oxidation since tetralin is more readily oxidizable as a result of the activation of the α -C atom compared to cyclohexane. The tetralin conversion rate drops e.g. at a temperature of $T = 160$ °C from $X = 23\%$ without a fixed bed to $X = 1\%$ with a catalytically non-active AlPO-5 fixed bed. The fixed bed increases the specific surface area by a factor of 10. It can be assumed that the formation of the hydroperoxide is prevented by quenching the radicals on the surface. The free radical precursors for the formation of cyclohexyl hydroperoxide recombine at the surface or undergo secondary reactions and are no longer available for the following reaction steps. As a result the hydroperoxide concentration remains low and thus also the degree of conversion. This allows the conclusion that the radical chain mechanism for cyclohexane oxidation is suppressed by the high specific surface area. Thus, it is possible as well to observe catalytic effects in (oxidation) reactions on catalytically active solid catalysts without a contribution from reactions which proceed via free radicals.

The results of the cyclohexane oxidation with MeAlPO-5 in batch reactors described in the literature can be interpreted as the formation of cyclohexyl hydroperoxide through an uncatalyzed mechanism and degradation at the CoAlPO-5 by the Haber-Weiss-Mechanism (case 2). This is consistent with the maximum of the cyclohexyl hydroperoxide concentration

described in the literature as a function of the reaction time. At this point it cannot be ruled out that the proposed mechanism of alkane oxidation on MnAlPO-5 (case 3) also proceeds. The catalytic effect of the MeAlPO-5 is at these conditions not clearly qualifiable and quantifiable. Here the high specific surface area in a microstructure reactor can be used to suppress the non-catalyzed radical chain mechanism in order to quantify the amount catalyzed by MeAlPO.

The fact that metal-containing AlPO-5 materials are catalytically active is demonstrated by the significantly higher conversion rates observed in this work in the micro fixed bed reactor compared to the conversion rates of AlPO-5 metal-free materials. Since the cyclohexane oxidation takes place and since no hydroperoxide is formed by a non-catalyzed mechanism because of the high specific surface area it can be assumed that the formation of hydroperoxide is due to the catalytic activity of the metal present in the framework. It can be deduced that the metal not only supports the degradation but also the formation of the hydroperoxide.

The formation of the hydroperoxide takes place on a Me (+ III) species in cooperation with an adjacent framework oxygen by a C-H bond activation. A proton is formed by electron transfer from hydrogen to the metal which changes its oxidation number to + II. The proton is bound to a framework oxide and stabilizes an alkyl radical. By *in-situ* X-ray powder diffraction a change of the oxidation state of the metal from + II to + III species was observed when contacting with cyclohexane. The visually observable colour change of the samples is another indication. These results are consistent with those reported in the literature on forming a framework oxygen-hydrogen bond and thus allowing a C-H bond activation. Furthermore in the postulated mechanism for the MeAlPO-5-catalyzed alkane oxidation free-radical intermediates stabilized on the catalyst are assumed. The fact that free radicals occur during the cyclohexane oxidation catalyzed by MeAlPO-5 explains the decreasing conversion rates when a free-radical scavenger is added to the cyclohexane feed. Concerning the influence of the type of metal in MeAlPO-5 it can be observed that cobalt leads to an approximately 1% higher degree of cyclohexane conversion compared to a MeAlPO-5 with manganese. The influence of the metal content could be not evaluated, because it was found that the metal-containing AlPO-5 catalysts used are not stable under the chosen reaction conditions.

One reason for the poorer stability of the metal-containing AlPO-5 materials in cyclohexane oxidation could be an oxygen vacancy which is formed by calcination in the vicinity of the metal centre. By calcination both Me (+ II) species as well as Me (+ III) species are formed. In this process a framework oxygen atom adjacent to the metal centre is removed during calcination. This metal centre is surrounded by three framework oxygen atoms and thus provides an active site for reactive intermediates. A further active site could be the phosphorous in the neighbourhood of the oxygen vacancy.

The fact that the stability is lost only when the cyclohexane oxidation takes place is shown by studies with butyric acid or the products cyclohexanol and cyclohexanone in the cyclohexane feed with the exclusion of oxygen.

The aspect of the phase transformation of MeAlPO in the cyclohexane oxidation carried out in the microstructure reactor as compared to that carried out in batch reactors allows a further assumption. Due to the high surface area provided by the fixed bed the formation of the cyclohexyl hydroperoxide according to the non-catalyzed mechanism (case 1) is suppressed and its formation can only take place on metal centres of the MeAlPO. It can therefore be assumed that only the decomposition of the peroxide takes place in the batch reactor on the catalyst and therefore no problems with the stability of the MeAlPOs in the cyclohexane oxidation are described in the literature. The temperatures are also significantly lower in these investigations. They are in a range of 60 °C to 130 °C while the lowest temperature selected in this work was 140 °C.

Finally but not less important are the results of the studies on the residence time of the liquid cyclohexane phase in the microstructure reactor with a fixed bed. An advantage of microstructure reactors is that they normally have a narrow residence time distribution. However it has been shown that the otherwise narrow distribution is significantly broadened due to the solid particles inside. Due to the longer residence times in the reactor desired products can react further in undesirable consecutive reactions. These consecutive reactions reduce the selectivity to the value products.

In summary it can be said that in a micro structured reactor with a catalytically active fixed bed residence times in the range of minutes lead to conversions which are comparable with those of the cyclohexane oxidation in the batch reactor in which the residence time is in the range of hours.

Summary

At the same time the possibility of suppressing the autoxidation is shown which is typically carried out by means of a radical chain mechanism during alkane oxidation. However the material must be stable and should not be subjected to a phase transformation. Conclusions on the catalytic activity of of the metal content and the type of metal are possible.