

**Untersuchungen zur Speicherung von
Wasserstoff in Amin-Boran-Addukten sowie
zur katalytischen Selektivoxidation von Propan
zu Acrolein**

Johannes Thomas

**Untersuchungen zur Speicherung von
Wasserstoff in Amin-Boran-Addukten sowie
zur katalytischen Selektivoxidation von Propan
zu Acrolein**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften" (Dr. rer. nat.)
vorgelegt an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock
von

Dipl.-Chem. Johannes Thomas
geb. am 17.11.1984 in Stralsund

Rostock, den 27. März 2013

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a
18059 Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Str. 29a
18059 Rostock

3. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a
18059 Rostock

Datum der Einreichung: 27.03.2013

Datum der Verteidigung: 22.10.2013

Die ersten Seiten dieser Arbeit soll den Menschen gewidmet werden, ohne die ein Gelingen meiner Promotion nicht möglich gewesen wäre. Sie entstand im Zeitraum von November 2009 bis März 2013 an der Universität Rostock im Institut für Chemie und am Leibniz-Institut für Katalyse unter Anleitung von Prof. Axel Schulz und Prof. Uwe Rosenthal. Betreut wurde ich dabei durch Dr. Jörg Harloff und Dr. Torsten Beweries.

Besonderer Dank gilt Prof. Axel Schulz für die tolle Ausbildung, die Bereitstellung des interessanten Themas und die mir entgegen gebrachte große Geduld. Mein größter Dank gilt Prof. Uwe Rosenthal für das überaus spannende und herausfordernde Thema, sowie die für mich nicht selbstverständliche Unterstützung und Formung meiner Person. Dr. Jörg Harloff schuf durch seine Hilfsbereitschaft und das enzyklopädische Wissen immer ein angenehmes Arbeitsumfeld. Für das vertrauensvolle, kreative Verhältnis und den, der pommerschen Herkunft geschuldeten, erfrischenden Humor, sowie den schier grenzenlosen Gleichmut gegenüber meiner mangelnden Eloquenz danke ich Dr. Torsten Beweries aufs Herzlichste.

Für eine unvergessliche Zeit in Kanada gilt es bei Prof. Ralph Thomas Baker und seiner Arbeitsgruppe, Dr. Daniel Harrison, Dr. Hassan A. Kalviri, Kaitie Giffin, Graham Lee, Christian Díaz-Urrutia und Steve Maguire mehr als nur danke zu sagen.

Ein großer Teil dieser Arbeit ist in einer Kooperation mit Dr. Achim Fischer, Dr. habil. Andreas Martin und seiner Arbeitsgruppe entstanden. Besonders bei Dr.-Ing. Udo Armbruster und Dr. Hanan Atia bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit. Dr. habil. Hendrik Kosslick bin ich für die Betreuung und Einführung in die heterogene Katalyse zu Dank verpflichtet.

Für die freundschaftliche und offene Zusammenarbeit danke ich den Mitarbeitern des Arbeitskreises Schulz, Regina Brosin, Brigitte Goronzi, Dr. Dieter Lange, Dr. Christopher Hubrich, Nadja Kohlmann, Bianca Blankschein, Kerstin Bohn, Julia Choina, Christian Hering, Dr. Farooq Ibad, Markus Karsch, Marcus "29" Kuprat, René Kuzora, Dr. Matthias Lehmann, Sebastian Lorenz, Jana Pittner, Fabian Reiß, Isabel Schicht, Van Toan Vu, Andrea Westenkirchner sowie des Arbeitskreises Rosenthal, Kai Altenburger, Dr. Perdita Arndt, Petra Bartels, Lisanne Becker, Laura Dura, Fabian Fischer, Christian Godemann, Marc Gongoll, Dr. Marko Hapke, Regina Jesse, Phillip Jungk, Dr. Katharina Kaleta, Dr. Karolin Kral, Dr.

Bernd Müller, Dr. Stephan Peitz, Dr. Normen Peulecke, Kathleen Schubert, Indre Thiel und Ute von Zweyendorf.

Mit einigen Mitstreitern der Arbeitsgruppen trat auch nach der Arbeit Kurzweil ein. Zu erwähnen sind dabei der hintersinnige, sächsische Humor Martin Hähnels, der oftmals unbelehrbare Fußballfan Henrik Lund, die „Plaudertasche“ Martin Ruhmann und der stets in seiner unnachahmlich hilfsbereiten Art Dr. Marcus Klahn, der es wie kein Zweiter verstand sein Holzbein im Fußball einzusetzen. Dr. Sven Hansen ist es geglückt meinen Horizont nachdrücklich zu erweitern. Monty Kessler beeindruckte mich nicht nur durch seine unermüdliche Sturheit, sondern auch durch seinen kindlichen Optimismus und die ehrliche aufrichtige Freundschaft, selbst nach zahlreichen Kenterübungen.

Für Messungen von Kristallen und Lösungen der Molekülstrukturen möchte ich mich bei Dr. Alexander Villinger und Dr. Anke Spannenberg bedanken.

Der analytischen Abteilung des Instituts danke ich für die Anfertigung von Massenspektren und Elementaranalysen. PD Dr. Wolfgang Baumann, Dr. Dirk Michalik, Dr. Matthias Schneider und Andreas Koch waren eine große Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung von NMR-Sondermessungen und Pulverdiffraktogrammen.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Dissertation danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Evonik Industries AG.

Meiner besten Freundin und Consigliere Katja danke ich für die schöne Zeit in der Vergangenheit und der Freundschaft in der Zukunft.

Abschließend sollen die Menschen genannt werden, die wegen des Studiums am wenigsten von mir hatten und denen ich am meisten verdanke, meinen Eltern und meinem „kleiner“ Bruder. Ohne sie hätte ich weder das Studium, noch die Promotion beendet. Denn dadurch hatte ich die Chance, einen wundervollen Menschen im Studium kennenzulernen, meinen täglichen Sonnenschein Svenja. Ihr danke ich für das Verständnis, die Unterstützung, gerade in schwierigen Zeiten und die schönen Momente zu zweit.

Abstract

In Teil A sind verschiedene Amin-Boran-Addukte, wie Ammoniak-Boran (AB), *N*-Dimethylamin-Boran (DMAB), Hydrazinboran (HB) und Hydrazinbisboran (HBB) auf eine mögliche Verwendung als Wasserstoffspeicher untersucht worden. Die Wahl des Lösungsmittels (THF bzw. ionische Flüssigkeit) führt während der katalytischen Dehydrierung von AB zur Bildung neuer stabiler Eisen-Hydrid-Katalysatoren, mit dessen Hilfe die Dehydrierung von AB selektiv gesteuert werden kann. Verschiedene Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexe katalysieren Dehydrierungen von DMAB, HB und HBB. Dabei hängt die Aktivität sowohl vom Metall, als auch von den Cyclopentadienylsubstituenten ab. Aus grundlegenden Untersuchungen während der Dehydrierung von DMAB sind neue mechanistische Vorstellungen für die Katalyse abgeleitet worden. Danach reagieren Titanocen-Alkin-Komplexe mit Amin-Boran-Addukten dissoziativ und die entsprechenden Zirconocen-Komplexe assoziativ. Ein neuer stabiler und reaktiver Titan(III)-Hydrid-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\text{i-Bu})_2$, der für die lösungsmittelfreie Dehydrierung von DMAB eine hohe Selektivität zeigt, konnte synthetisiert sowie charakterisiert werden. DMAB stellt aufgrund der Bildung von chemisch unkomplizierten Abbauprodukten und einer sehr schnell ablaufenden Dehydrierung ein einfaches sowie neues Speichersystem dar.

In Teil B wurden verschiedene Klassen von Katalysatoren wie Polyoxometallate, Heteropolysäuren, MoVTe, Bismutmolybdate und Trägerkatalysatoren hergestellt und in der Propanoxidation getestet. Dabei ergaben sich fundamentale Unterschiede in Zusammensetzung und Struktur dieser Katalysatoren sowie deren Auswirkungen auf die katalytische Leistung. Diese beziehen sich auf Einflüsse von verschiedenen Oxidationsstufen für Tellur, Dotierungen mit Silber und Cäsium, Variationen der pH-Werte während der Katalysatorherstellung, verschiedene Synthesemethoden sowie die Trägerung von Metalloxiden. Das Konzept der Verknüpfung unterschiedlicher Katalysatorfunktionen wie Propan- und Propen-Aktivierung wurde durch die Kombinationen von verschiedenen Katalysatoren mit solchen Eignungen entweder in Katalysator-Betten oder Katalysatorgemischen für die Propanoxidation getestet. $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ und $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ zeigen für die Propenoxidation sehr hohe Ausbeuten an Acrolein bei 350 °C von 10.2 % und 10.5 %.

In part A, various amine-borane-adducts like ammonia borane (AB), *N*-dimethylamine-borane (DMAB), hydrazineborane (HB) and hydrazinebisborane (HBB) have been studied for a possible hydrogen storage system. The choice of solvent (THF or ionic liquids) leads to a selective control of the catalytic dehydrogenation of AB due to the formation of new stable iron-hydride catalysts. Dehydrogenation of DMAB, HB and HBB can be catalyzed by several titanocene- and zirconocene-alkyne-complexes, whereby the activity depends on the metal and cyclopentadienyl substituents. Novel mechanistic concepts have been deduced from fundamental investigations during the dehydrogenation of DMAB. Accordingly, titanocene-alkyne-complexes react dissociative with amine-borane-adducts, whereas the corresponding zirconocene-complexes react associative. A new stable titanium(III)-hydride complex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\text{tBu})_2$, which shows a high activity for the solvent-free dehydrogenation of DMAB, could be synthesized and characterized. DMAB represents an innovative storage system due to the formation of chemically simple decomposition products and rapidly proceeding dehydrogenation.

In part B, numerous classes of catalysts, e.g. polyoxometalate, heteropolyacids, MoVTe, bismuth molybdates and supported catalysts have been synthesized and tested for the oxidation of propane. Fundamental differences for the composition and structure of these catalysts and their effect on catalytic efficiency were achieved. This observation can be explained by the influences of several oxidation states for tellurium, doping with silver and cesium, variations of the pH-value during the catalyst preparation, diverse synthesis methods and supporting of metal oxides. The concept of the combination of different catalyst functions as propane- and propene activation has been proved by the combination of several catalysts with such qualified catalyst beds or catalyst mixtures for propene oxidation. $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ and $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ show excellent yields (10.2 and 10.5 % acrolein) for propene oxidation at 350 °C.

Inhaltsverzeichnis

1	Teil A: Einleitung	1
2	Einführung und Zielsetzung	3
3	Ergebnisse dieser Arbeit	7
3.1	Katalytische Dehydrierung von $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ (AB)	7
3.1.1	Kenntnisstand	7
3.1.2	Synthese von stabilen Eisenphosphanhydriden	10
3.1.3	Synthese eines stabilen Eisenhydridkatalysators	11
3.2	Katalytische Dehydrierung von $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ (DMAB)	17
3.2.1	Kenntnisstand	17
3.2.2	Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen	18
3.2.3	Mechanismus der katalytischen Dehydrierung von DMAB	21
3.2.4	Kinetische Untersuchungen zur Dehydrierung von DMAB	25
3.2.5	$\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ als mögliche Brennstoffalternative?	27
3.3	Katalytische Dehydrierung von $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{BH}_3$ (HB)	30
3.3.1	Kenntnisstand	30
3.3.2	Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen	31
3.3.3	Synthese neuer Titan(III)-Hydrid-Komplexe	34
3.3.4	Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Titan(III)-Hydrid-Komplexen	37
3.3.5	Mechanismus der katalytischen Dehydrierung von HB	39
4	Teil B: Einleitung	42
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Polyoxometallate (Anderson-Typ)	45
5.1.1	Synthese	45
5.2	Heteropolysäuren (Keggin-Typ)	47
5.2.1	Synthese	47
5.2.2	Einfluss der Ag- und Cs-Dotierung auf die Heteropolysäuren	48
5.3	MoVTenbO	51
5.3.1	Synthese	51
5.4	Bismutvanadat (BiVO_4)	59
5.5	Bismutmolybdovanadat (BiMoVO)	60
5.5.1	Synthese	60
5.5.2	Einfluss der Synthese auf die Katalyseleistung von Bismutmolybdovanadat	61
5.6	Trägerkatalysatoren	63

5.6.1	Synthese	63
5.6.2	Geträgerte Polyoxometallate	64
5.6.3	Geträgerte Bismutmolybdovanadate	65
5.6.4	TPD und TPR	66
5.6.5	Geträgerte Alkalimetalle	67
5.6.6	Geträgerte MoVTeNbO.....	69
5.6.7	Einfluss der Al-Dotierung auf das SBA-15-Trägermaterial	71
5.7	<i>Optimierung der Reaktionsbedingungen</i>	72
5.7.1	Temperatureffekt auf geträgertes MoVTeNbO@SiO ₂	74
5.7.2	Einfluss der Gaszusammensetzung auf geträgertes MoVTeNbO@SiO ₂	75
5.7.3	<i>Ex-situ</i> -kalzinierte MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂	75
5.7.4	Vergleich der <i>in-situ</i> -und <i>ex-situ</i> -kalzinierten MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂ -Katalysatoren	76
5.7.5	Wassereinfluss auf die <i>in-situ</i> -kalzinierten MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂ -Katalysatoren	77
5.8	<i>Referenzexperimente mit der FHI-Probe</i>	78
5.9	<i>Mehrbettkatalysatoren</i>	84
5.9.1	Temperatureinfluss auf Mehrbettkatalysatoren.....	84
5.9.2	Einfluss der Gewichtsverhältnisse	86
5.9.3	Vergleich zwischen einem Katalysatorgemisch und Zweibettkatalysatoren	88
5.10	<i>Katalytische Selektivoxidation von Propen</i>	89
6	Zusammenfassung	92
7	Anhang	96
7.1	<i>Experimenteller Teil</i>	96
7.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	96
7.1.2	Analytische Methoden.....	97
7.1.3	Darstellung der Komplexverbindungen	100
7.1.4	Experimente zur katalytischen Dehydrierung von DMAB	104
7.1.5	Experimente zur katalytischen Dehydrierung von HB	104
7.1.6	Darstellung der heterogenen Metalloxidkatalysatoren.....	105
7.1.7	Kontinuierlich betriebene Katalysatortests	118
7.1.8	Rektoraufbau	127
7.1.9	Gaschromatographisches Analyseverfahren	128
8	Literaturverzeichnis	131
9	Appendix	138

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturentwicklung der jährlichen Stromerzeugung in Deutschland.	1
Abbildung 2: Mögliche Wasserstoffspeichersysteme.	3
Abbildung 3: Enzymatische Zuckerdehydrierung.	4
Abbildung 4: H ₂ -Entwicklung aus chemischen Hydriden.	5
Abbildung 5: Meilensteine der Übergangsmetall-katalysierten Dehydrierung von AB.	7
Abbildung 6: Metallkomplex-katalysierte Dehydrierung von AB.	8
Abbildung 7: Möglichkeiten zur Synthese von FeH ₂ (dmpe) ₂ (2).	10
Abbildung 8: Darstellung von Komplex 4	11
Abbildung 9: Molekülstruktur von 4 im Kristall.	12
Abbildung 10: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von [FeCl(dmpe) ₂][BPh ₄] (3) in [BMIM][OTf]. ...	14
Abbildung 11: Synthese der Eisenhydrid-Komplexe.	15
Abbildung 12: ¹¹ B/ ¹¹ B{ ¹ H}-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung des AB-Abbaus durch [Fe(BH ₄)(dmpe) ₂][BPh ₄] (4) in THF.	16
Abbildung 13: ¹¹ B-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung während der Dehydrierung von AB durch <i>cis</i> -[Fe(BH ₄)(H ₂)(dmpe) ₂][BPh ₄] (5) in [BMIM][OTf].	17
Abbildung 14: Dehydrierung von DMAB (6) mit [Cp ₂ Ti] in Toluol.	18
Abbildung 15: Vergleich der Wasserstoffentwicklung aus DMAB mit substituierten Titanocen-Alkin-Komplexen bei T = 40 °C in Toluol.	19
Abbildung 16: Reaktionsprodukte von ausgewählten Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen mit kleinen Molekülen.	21
Abbildung 17: Temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektren der Dehydrierung von (6) mit Hilfe von Cp ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti1).	22
Abbildung 18: Reaktionswege von Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen der 4. Gruppe. ...	23
Abbildung 19: ¹¹ B{ ¹ H}-NMR-Spektrum der Dehydrierung von DMAB (6) durch Ti4	25
Abbildung 20: Auftragung von I(6)/I ₀ gegen t (min) bei der Dehydrierung von 6 mit Ti4	26
Abbildung 21: Bestimmung der Reaktionsordnung durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten.	27
Abbildung 22: Katalytische Dehydrierung von DMAB durch Ti1 , 11 und 12 bei T = 50 °C.	28
Abbildung 23: Vorgeschlagener Wasserstoffspeicherzyklus von DMAB (6).	29
Abbildung 24: Synthese von Hydrazinboran (HB) und Hydrazinbisboran (HBB).	30
Abbildung 25: Gasentwicklungskurve bei der Dehydrierung von HB in THF durch Ti4	31
Abbildung 26: Katalytische Dehydrierung von HBB durch Ti4 in THF bei 25 °C.	34
Abbildung 27: Ausgewählte Titan(III)-Hydrid-Komplexe.	35

Abbildung 28: Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ mit DIBAL-H.	36
Abbildung 29: Molekülstruktur von 12 im Kristall.	37
Abbildung 30: Katalytische Dehydrierung von HB durch 2 mol% Titan(III)-Hydrid-Komplexe in THF bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	39
Abbildung 31: PXRD der Abbauprodukte während der katalytischen Dehydrierung von HB durch Ti4	40
Abbildung 32: Vergleich der IR-Spektren von HB und dem durch Ti4 dehydrierten Abbauprodukt.	41
Abbildung 33: Schema der katalytischen Dehydrierung von HB	41
Abbildung 34: Darstellung der M1- und der M2-Phase entlang der a-b-Fläche.	42
Abbildung 35: Darstellung der Keggin- und Anderson-Strukturtypen im Polyedermodell. ...	43
Abbildung 36: DTA- und TGA-Ergebnisse von $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45
Abbildung 37: PXRD-Phasen-Analyse von kalziniertem $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46
Abbildung 38: TGA/DSC-Ergebnisse von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$	47
Abbildung 39: PXRD-Phasen-Analyse von kalziniertem $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$	48
Abbildung 40: Propan-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$, $\text{AgH}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$	49
Abbildung 41: DTA/DSC Ergebnisse von MoVTenbO in verschiedenen Atmosphären.	52
Abbildung 42: DTA/DSC Ergebnisse von MoVTenbO in verschiedenen Atmosphären.	52
Abbildung 43: PXRD von TGA/DSC-Proben in verschiedenen Atmosphären.	53
Abbildung 44: PXRD einer TGA/DSC-Probe.	53
Abbildung 45: PXRD der M1-Phase mit verschiedenen Tellurquellen.	54
Abbildung 46: PXRD von MoVTenbO aus verschiedenen Tellurquellen.	55
Abbildung 47: Propenselektivitäten versus Propanumsätze der Molybdotellurate und MoVTenbO	56
Abbildung 48: Selektivitäten von Acrolein und CO_x in Abhängigkeit vom Propenumsatz von Molybdotelluraten und MoVTenbO	56
Abbildung 49: PXRD der pH-Wert-Abhängigkeit der MoVTenbO	58
Abbildung 50: PXRD von BiVO_4 und Referenz.	59
Abbildung 51: PXRD der $\text{Bi}_{0,85}\text{V}_{0,54}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$ -Phasen.	60
Abbildung 52: Ergebnisse der TGA/DSC-Messungen von BiVMoO in Argon.	61
Abbildung 53: TPR Ergebnisse für Mo, V, Te, MoV, MoVTe@SBA-15	67
Abbildung 54: Propan-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für Kalium-geträgerte SBA-15.	69

Abbildung 55: Propan-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur von Mo, V, Te, MoTe und MoVTe geträgerten SBA-15.....	70
Abbildung 56: Selektivität von Propen, Acrolein und CO _x in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz von Mo, V, Te, geträgerte SBA-15.	71
Abbildung 57: Acrolein-Selektivität und Ausbeuten in Abhängigkeit des Propan-Umsatzes.	72
Abbildung 58: Temperatureinfluss des FHI Katalysators.....	83
Abbildung 59: Temperatureinfluss auf die Propanoxidation mit [V@SBA-15 + TeMo ₅ O ₁₆] und [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	85
Abbildung 60: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz mit [V@SBA-15 + TeMo ₅ O ₁₆] und [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	86
Abbildung 61: Temperatureinfluss auf die Selektivoxidation von Propan mit [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	87
Abbildung 62: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz mit [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	87
Abbildung 63: Vergleich von gemörserten- und Zweibettkatalysatoren von [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	88
Abbildung 64: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz von [V@SBA-15 + Industriekatalysator].	89
Abbildung 65: Einfluss der Strukturen auf die Bildung von Acrolein und Acrylsäure während der Propan-/Propenoxidation.	91
Abbildung 66: Kontinuierlich betriebener Reaktorstand für die katalytische Testung.....	119
Abbildung 67: Fließschema des kontinuierlich betriebenen Reaktorstands.	120
Abbildung 68: Reaktoraufbau für die Katalysatortests.	127
Abbildung 69: Schematisches Diagramm für das gaschromatographische Analyseverfahren.	128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Komplex 4	13
Tabelle 2: Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplex-katalysierte Dehydrierung von DMAB bei T = 24 °C	20
Tabelle 3: ESR-Messungen nach der katalytischen Dehydrierung von DMAB (6) in C ₆ D ₆	24
Tabelle 4: Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplex-katalysierte Dehydrierung von HB. .	32
Tabelle 5: Titanocen-Hydrid-Komplex katalysierte Dehydrierung von HB.....	38
Tabelle 6: Einfluss der Ag-Dotierung und Cs-Substitution auf die Katalyseeigenschaften von H ₄ PV ₁ Mo ₉ W ₂ O ₄₀ . ^[a]	50
Tabelle 7: Einfluss der Ag-Dotierung auf die Katalyseeigenschaften von Bi _{0,85} V _{0,55} Mo _{0,45} O ₄ . ^[a]	50
Tabelle 8: pH-Einfluss während der Synthese auf die Katalysatoreigenschaften von Mo ₁ V _{0,22} Te(VI) _{0,17} Nb _{0,16} O ₂	58
Tabelle 9: Einfluss der Synthese auf die Katalysatoreigenschaften von Bi _{0,85} V _{0,55} Mo _{0,45} O ₄ . ^[a]	62
Tabelle 10: B.E.T.-Oberflächen und Poreneigenschaften der Trägermaterialien.	63
Tabelle 11: Einfluss der Trägerung von TeMo ₅ O ₁₆ @SBA-15 auf die katalytische Propanoxidation. ^[a]	64
Tabelle 12: Einfluss der Trägerung von Ag _{0,01} Bi _{0,85} V _{0,55} Mo _{0,45} O ₄ @SBA-15. ^[a]	65
Tabelle 13: Ergebnisse der NH ₃ -TPD für die Trägerkatalysatoren.....	66
Tabelle 14: Einfluss von auf SBA-15 geträgerten Alkalimetallen. ^[a]	68
Tabelle 15: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Propanoxidation mit MoVTenb- und Trägermaterialien. ^[a]	73
Tabelle 16: Temperatureffekt bei der Propanoxidation mit MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,1} O ₂ @SiO ₂ . ^[a]	74
Tabelle 17: Einfluss der Gaszusammensetzung auf den Propan-Umsatz mit MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,1} O ₂ @SiO ₂ . ^[a]	75
Tabelle 18: Temperatureinflüsse auf die Propanoxidation <i>ex-situ</i> -kalzinierter MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,1} O ₂ . ^[a]	76
Tabelle 19: Vergleich zwischen <i>in-situ</i> - und <i>ex-situ</i> -kalzinierten MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,1} O ₂ -Katalysatoren. ^[a]	77
Tabelle 20: Effekt der Wasserzugabe zum <i>in-situ</i> -kalziniertem MoV _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,1} O ₂ -Katalysator. ^[a]	78
Tabelle 21: Vergleich der Katalyseergebnisse der FHI Probe mit Literaturangaben. ^[a]	79
Tabelle 22: Einfluss des Wassers auf die FHI-Probe. ^[a]	79

Tabelle 23: Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Katalysatoreigenschaften des FHI-Katalysators. ^[a]	80
Tabelle 24: Einfluss der Verweilzeiten bzw. Raumgeschwindigkeiten auf den FHI-Katalysator. ^[a]	81
Tabelle 25: Effekt der Gaszusammensetzung unter Ausschluss von Wasser auf den FHI-Katalysator. ^[a]	82
Tabelle 26: Einfluss des Wassers bei der Propan- und Propenoxidation beim FHI-Katalysator. ^[a]	82
Tabelle 27: Katalyseergebnisse der Propenoxidation. ^[a]	90
Tabelle 28: Katalysatorergebnisse der Selektivoxidation von Propan.....	126
Tabelle 29: Bedingungen der GC-Analyse an Gaszufuhr- und Gasabfuhrmisch.....	128
Tabelle 30: Liste der kalibrierten Verbindungen mit jeweiligem Ansprechfaktor.	129

Abkürzungen

AB	Ammoniak-Boran
äq.	Äquivalent
BCDB	B-(cyclodiborazanyl)aminoboran
ber.	berechnet
B.E.T.	Brunauer, Emmett, Teller
B.J.H.	Barret, Joyner, Halenda
[BMIM][OTf]	1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat
BTMSA	Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃ , Bis(trimethylsilyl)acetylen
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅)
Cp*	η^5 -Pentamethyl-Cyclopentadienyl (C ₅ Me ₅)
Cp'	un- und substituiertes η^5 -Cyclopentadienyl
Ct	Centroid der Cyclopentadienyl-Ringe
CTB	Cyclotriborazan
δ	Verschiebung im NMR
σ	Deformationsschwingungen innerhalb der Ebene
ϱ	Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene
DEPE	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
DMAB	<i>N</i> -Dimethylamin-Boran
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
$\varnothing_{\text{Pore}}$	Porendurchmesser
DPP	3,5-Diphenylpyrazol
DTA	Differenzthermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBTHI	Ethylenbis(tetrahydroindenyl)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ESR	Elektronenspinresonanz
FIC	Flow Indicator Controller (Massendurchflusskontroller)
GC	Gaschromatograph
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HB	Hydrazinboran
HBB	Hydrazinbisboran

HPA	Heteropolysäure
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR	Infrarot
Kalz.	Atmosphäre während der Kalzinierung
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
MOF	Metal-Organic Framework
MS	Massenspektroskopie
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nukleare Magnetische Resonanz
NO _x	Stickoxide
PI	Druckregler
Pluronic P123	Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid
POCOP	1,3-Bis((di-tert-butylphosphino)oxy)phenyl
POM	Polyoxometallat
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
py	Pyridin
<i>rac</i>	racemisches
r_p	Radius einer Pore
RT	Raumtemperatur
S	Substrat
Sel.	Selektivität
SBA-15	Santa-Barbara Amorphous No.15
S _{BET}	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
SBU	Secondary Building Units
Sohio	Standard Oil Corporation of Ohio
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TI	Thermoelement
TIC	Temperatur Indicator Controller (Temperaturregler)
THF	Tetrahydrofuran
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrie
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption

TPR	Temperatur-Programmierte-Reduktion
ν	Valenzschwingung
Vol.-%	Volumenprozent
X	Umsatz
Y	Ausbeute

1 Teil A: Einleitung

Seit Menschengedenken wurden Ressourcen ausgebeutet, transportiert und verkauft. Dies ging stets einher mit der Ausbeutung von Menschen, Krieg und Tyrannei. Salz genügte für einen Krieg der Bayern gegen die Salzburger, Silber und Gold trieben Cortés und Pizarro zum Genozid an den Azteken und Inka, während heute Erdöl aus Ländern mit rücksichtslosen Despoten konsumiert wird. Ein Versuch, sich vom Erdöl unabhängig zu machen, hätte nicht nur moralische Vorzüge, sondern auch volkswirtschaftliche. Denn nicht nur die chemische Industrie würde die größere Unabhängigkeit vom Öl vorziehen, da sie dessen Preisschwankungen ausgeliefert ist, sondern auch das Bruttoinlandsprodukt eines Landes und das Realeinkommen eines Bürgers sind nach Glasre und Lee¹ abhängig vom Ölpreis.

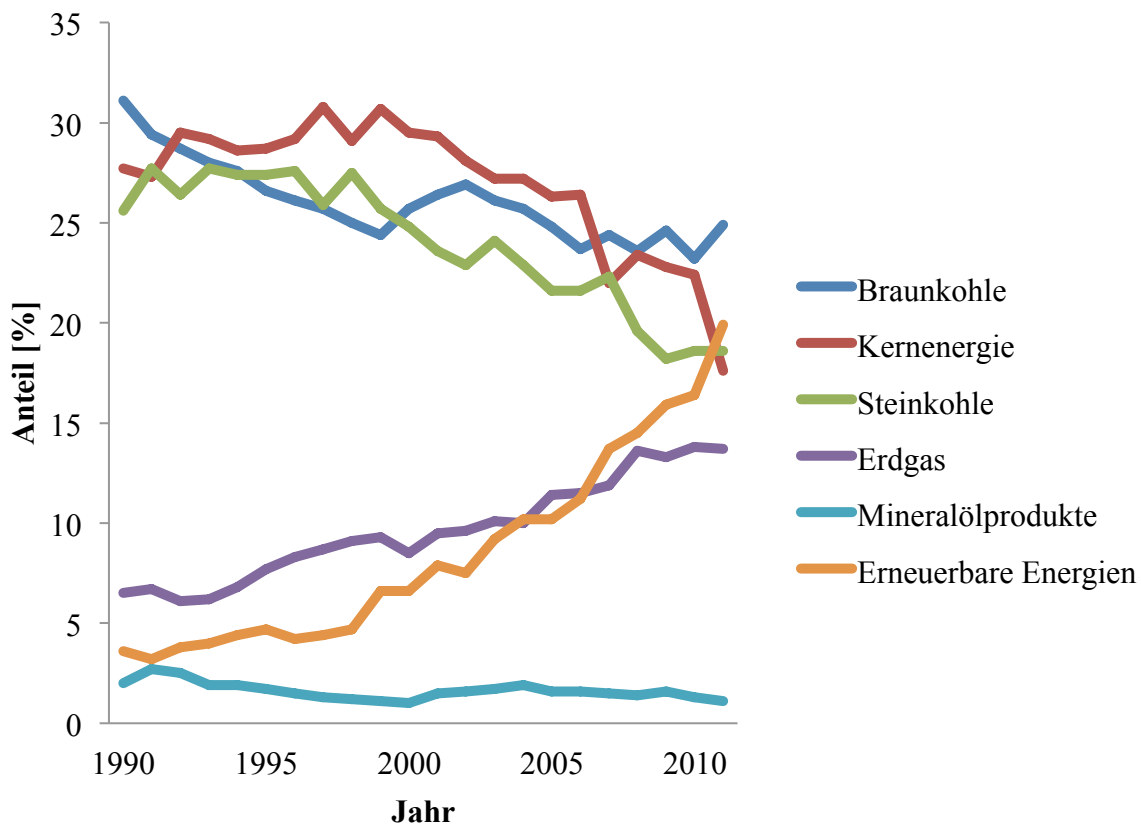


Abbildung 1: Strukturentwicklung der jährlichen Stromerzeugung in Deutschland.

Aus der Statistik der jährlichen Energiebereitstellung Deutschlands (Abbildung 1)² sind deutliche Trends hin zu erneuerbaren Energien und weg von fossilen Brennstoffen sowie Kernenergie sichtbar. Diese Verläufe stoßen aber auf neue Probleme. Die sogenannte Energiewende³ kann nur durch einen Wechsel des Energieträgers erfolgen, da die Energie

nicht mehr aus handhabbaren Brennstoffen genutzt werden kann. Wasserstoff hat das Potential, saubere Energie zu speichern und zu liefern. Da mit Brennstoffzellen kombinierte Elektromotoren bereits heute einen höheren Wirkungsgrad gegenüber Dieselmotoren (77% versus 32%) aufweisen,⁴ ist die H₂-Nutzung als Brennstoff schon jetzt vernünftig. Andere Energiequellen wie die langfristige Nutzung von Erdgas oder die Verwendung von neuen Nukleartechnologien, wie Brutreaktoren, offenbaren unabhängig von der zeitlich begrenzten Nutzung hohe Abhängigkeiten von anderen Staaten und eine hohe Risikobereitschaft hinsichtlich Kernreaktorunfällen.

Als Herausforderung stellt sich dabei die Gewinnung, Speicherung und der Transport von Wasserstoff, auch Wasserstoffwirtschaft⁵ genannt, heraus. Denn nur wenn genügend und kontinuierlich H₂ produziert wird, kann die Brennstoffzelle in Massen eingesetzt werden. Gerade die kontinuierliche Bereitstellung des H₂ aus regenerativen Energien ist ausschlaggebend für eine CO₂-neutrale Energiebilanz, um der Nachhaltigkeit gerecht zu werden bzw. dem Klimawandel entgegen zu wirken. Da aber Sonne, Wind und Wasser nicht immer oder auch unzureichend scheint, weht oder hoch ist bzw. dessen Energien durch fehlende Starkstromtrassen nur bedingt genutzt werden können, bildet die Forschung der Energiespeicherung zu Recht einen wichtigen Schwerpunkt, um fossilen Energien in ihrer Rolle als „Wirtschaftswaffe“ und Ausgangspunkt für zahlreiche Umweltverschmutzungen durch immer riskantere Fördertechniken entgegen zu treten.

2 Einführung und Zielsetzung

Es gibt viele Möglichkeiten Wasserstoff zu speichern, wobei sich dessen physikalische Eigenschaften als nachteilig erweisen. Denn H_2 ist unter Normbedingungen 14.3 mal leichter als Luft und besitzt das größte Diffusionsvermögen aller Gase. Es gibt verschiedene Ansätze, dieses Problem zu lösen (Abbildung 2).

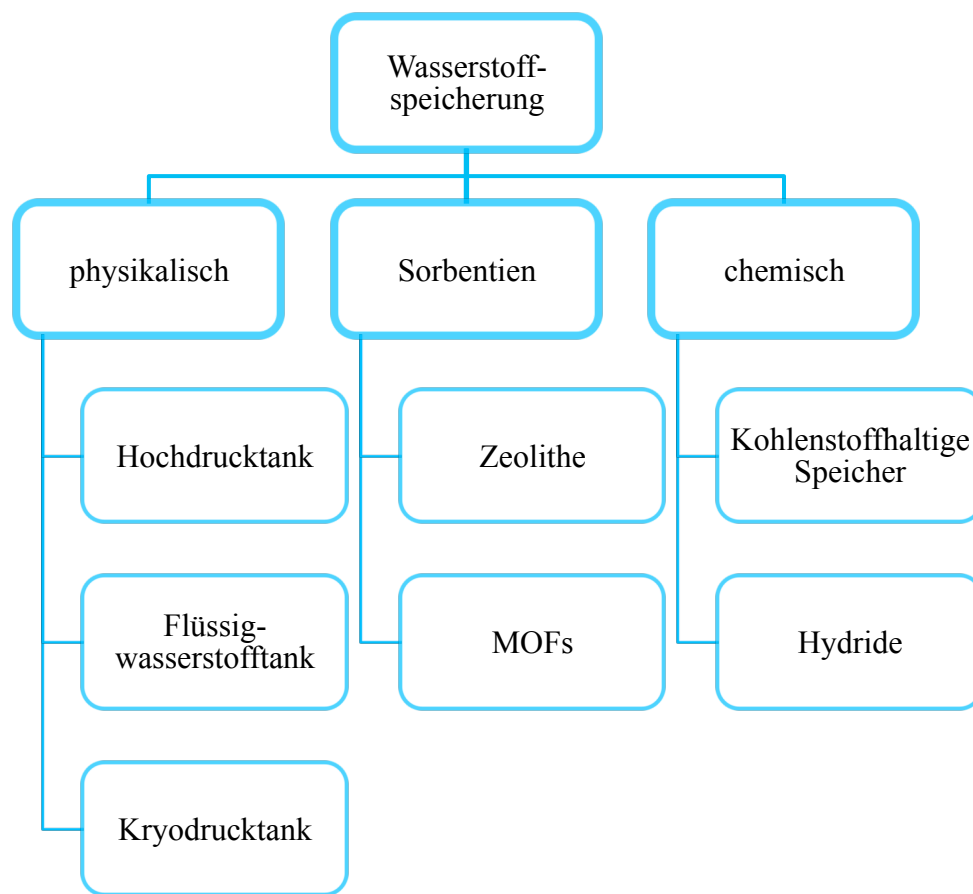


Abbildung 2: Mögliche Wasserstoffspeichersysteme.

Die physikalischen Speichersysteme sind dabei am weitesten fortgeschritten und besitzen einen „automotiven“ Konzeptnachweis, wobei aufgrund des hohen Zündbereichs von Wasserstoff an Luft Sicherheitsbedenken bestehen. Unterschieden werden Hochdrucktanks (700 bar, 298 K), Flüssigwasserstofftanks (2 bar, 23 K) und Kryodrucktanks (150 bar, 30 K). Hochdrucktanks haben eine geringere H_2 -Speicherkapazität, während verflüssigter H_2 dank höherer Dichte bei 23 K eine bessere Speicherung bietet. Dieser Tank ist aber sehr schwer und lagert H_2 nicht verlustfrei, was eher bei einem Bus oder LKW eine Lösung sein könnte. Als zukunftsweisend wird das kombinierte Kryodrucktank-Verfahren erachtet. Bei deutlich

niedrigeren Drücken um 150 bar und 30 K verbindet es die Vorteile beider Verfahren, hohe verlustfreie Speicherkapazität und deutlich geringeres Gewicht der Tanks.⁶

Sorbentien nutzen Van-der-Waals-Kräfte zur H₂-Aufnahme bei tiefen Temperaturen, unterliegen aber dem reversiblen Adsorptionsgleichgewicht, welches Vor- und Nachteil zugleich ist. Vertreter sind z. B. Zeolithe, die mikroporöse (bis 2 nm Porendurchmesser), tetraedrisch mit Sauerstoff verknüpfte, kristalline Alumosilikate mit offenen Hohlräumen bilden und typischerweise Wasserstoffkapazitäten von etwa 10 Gew. % (bei 77 K und 56 bar)⁷ aufweisen. Andere Beispiele sind mikroporöse, metallorganische Gerüste (MOFs), die sich aus strukturgebenden Metallen (SBU's) und organischen Molekülen (Linkern) zusammensetzen. Die mäßigen Wasserstoffspeicherkapazitäten werden durch die zu geringe volumetrische Energiedichte zunichte gemacht und sind deshalb zumindest nach jetzigem Wissensstand noch nicht ausreichend praktikabel.⁸

Kohlenstoffbasierte Wasserstoffspeicher sind attraktive Materialien, da sie den erdölfreien Bezug möglich machen. Vertreter wie Alkohole, Kohlenhydrate oder Kohlenwasserstoffe aus „jungen“ biotischen Energiequellen (Biomasse) stehen im Fokus dieser potentiellen, neuen Energiequellen. Alkohole können dabei mit H₂O nach dem Dampfreformierungsverfahren, mit O₂ nach der partiellen Oxidation oder beidem nach dem kombinierten Autothermalverfahren katalytisch Wasserstoff generieren.⁹ Kohlenhydrate bzw. Mehrfachzucker, wie Stärke haben formal eine Speicherkapazität von 14.8 Gew. %.¹⁰ Dabei werden H₂ und CO₂ enzymatisch bereit gestellt (Abbildung 3).

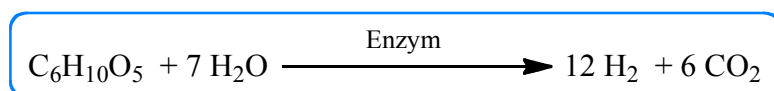


Abbildung 3: Enzymatische Zuckerdehydrierung.

Der Kohlenwasserstoff Methylcyclohexan (6 Gew. % H₂) wird reversibel zu Toluol dehydriert und kann die vorhandene Infrastruktur des Energietransports nutzen.¹¹ All diese Verfahren setzten CO oder CO₂ bei der H₂-Produktion frei. Sie sind dadurch als regenerative Energieträger fragwürdig, da sie bestenfalls CO₂-neutral ablaufen und auf verfügbare Biomasse angewiesen sind. Diese müssen dazu angebaut werden, was die ethische Problematik „Tank oder Teller“ aufwirft. Denn der Anbau von Biomasse statt Nahrung auf den Agrarflächen lässt den Preis für Nahrungsmittel zwangsläufig ansteigen und die Lebensmittel dadurch unerschwinglich für sogenannte „Dritte-Welt-Länder“ werden.^{12,13} Wirklich innovativ erscheint dagegen die Nutzung von Ameisensäure, wenn das dafür

genutzte CO_2 aus der Atmosphäre nach dem von Zeman und Lackner¹⁴ beschriebenen Verfahren Anwendung findet. Beller *et al.* untersuchten die Reversibilität des Carbonat/Formiat-Zyklus, bei dem allein durch Druckwechsel derselbe Katalysatorkomplex $[\{\text{RuCl}_2(\text{benzen})\}_2]/1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}$ entweder H_2 produziert oder chemisch in Formiaten bindet.¹⁵

Metallhydride nutzen stärkere Wechselwirkungen als Sorbentien und müssen für die Speicherung des H_2 keine besonderen Bedingungen wie tiefe Temperaturen oder hohe Drücke aufweisen. Allerdings muss dabei viel Energie für die Bildung von Wasserstoff aufgebracht werden. Zusätzlich sind die hohen Atommassen und Preise der Metalle der gravimetrischen Speicherkapazität sowie der breiten Anwendbarkeit abträglich.

Die sogenannten chemischen Hydride stellen sehr interessante Materialien dar. Beispiele hierfür sind die von Stephan *et al.* untersuchten „frustrierten Lewis Paare“. So bindet z. B. $1,4\text{-R}_2\text{P-C}_6\text{F}_4\text{-BR}'_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_5$) unter milden Bedingungen reversibel H_2 (Schema 2a).¹⁶ Diese sind zwar nicht großtechnisch für die Speicherung von Wasserstoff interessant, ermöglichen dennoch einen Einblick in die Fixierung von H_2 an vergleichsweise billigen Hauptgruppenelementen wie O, N, P, B oder Al. Aufgrund ihrer geringen molaren Massen erregten dabei die Bor-Stickstoff Verbindungen großes Aufsehen. Ammoniak-Boran ($\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$) ist der wohl interessanteste Vertreter mit einer gravimetrischen Wasserstoffkapazität von 19.6 %. Untersucht wurden thermische, säure- und metallkatalysierte Solvolysen bzw. Dehydrierungen.^{17,18,19,20} Die Metallkomplex-katalysierte Dehydrierung der Amin-Boran-Addukte ist durch die mögliche Einstellung der Menge und Geschwindigkeit der H_2 -Gewinnung attraktiv. Erste Versuche wurden dabei von Blum und Laine 1989 dokumentiert.²¹ Dabei wurde der Katalysatorkomplex $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in der Dehydrierung verschiedener Substrate, unter anderem $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$, untersucht (Abbildung 4b).

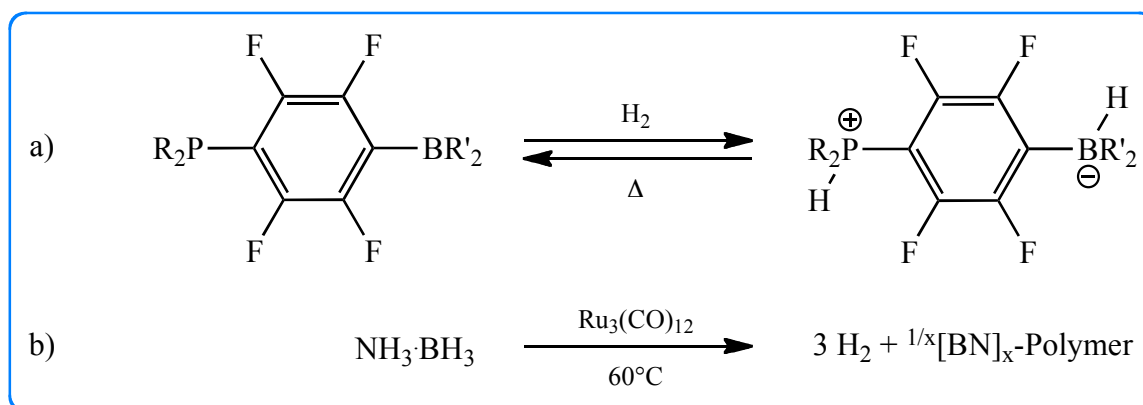


Abbildung 4: H_2 -Entwicklung aus chemischen Hydriden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die homogen-katalysierte Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen zu untersuchen. Dabei sollten sowohl bereits gut erforschte Substrate wie Ammoniak-Boran ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$) und *N*-Dimethylamin-Boran ($\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$), aber auch gering untersuchte Substrate wie Hydrazin-Boran ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$) und Hydrazin-Bisboran ($\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$) eingesetzt werden. Letztere weisen eine hohe theoretische Speicherkapazität von 15.4 bzw. 16.8 Gew. % auf, aber ihre mögliche Verwendung als Sprengstoff, Raketentreibstoff²² bzw. ihr Verhalten an Luft²³ führte zu Kontroversen in der Diskussion als anwendbare Speichermedien. Des Weiteren sollten neue Katalysatorsysteme wie Titanhydride entwickelt und getestet werden, da sie für die Dehydrierung vermutlich eine große Rolle spielen und bereits als Intermediate in der Katalyse angenommen wurden.²⁴

3 Ergebnisse dieser Arbeit

3.1 Katalytische Dehydrierung von $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$ (AB)

3.1.1 Kenntnisstand

Die Bezeichnungen und Formeln der Amin-Boran-Addukte erfolgen aus didaktischen Gründen einem Vorschlag von Nils Wiberg,²⁵ wodurch auch auf Formalladungen verzichtet werden soll. Ammoniak-Boran ($\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$, AB) ist die bezüglich der Verwendung als Wasserstoffspeicher wohl am besten untersuchte Verbindung der Klasse der Amin-Boran-Addukte. Möglich ist sogar eine stufenweise Dehydrierung unter Freisetzung von 6.5, 13.1 oder sogar 19.6 Gew. % H_2 , die einem, zwei oder drei Äquivalenten entsprechen. Interessant sind dabei die Vergleiche mit den isoelektronischen Kohlenwasserstoffen. Bei der Dehydrierung von AB entstehen Amino-Boran [$\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$], Imino-Boran [$\text{HN}=\text{BH}$] und Borazin [$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$], die polarere Bindungen als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Ethen, Ethin und Benzol aufweisen. Doch erstaunlicherweise zeigen dieselben Katalysatoren, die in der Lage sind Kohlenwasserstoffe zu dehydrieren, dass aus Ammoniak-Boran auch H_2 gewonnen werden kann.²⁶

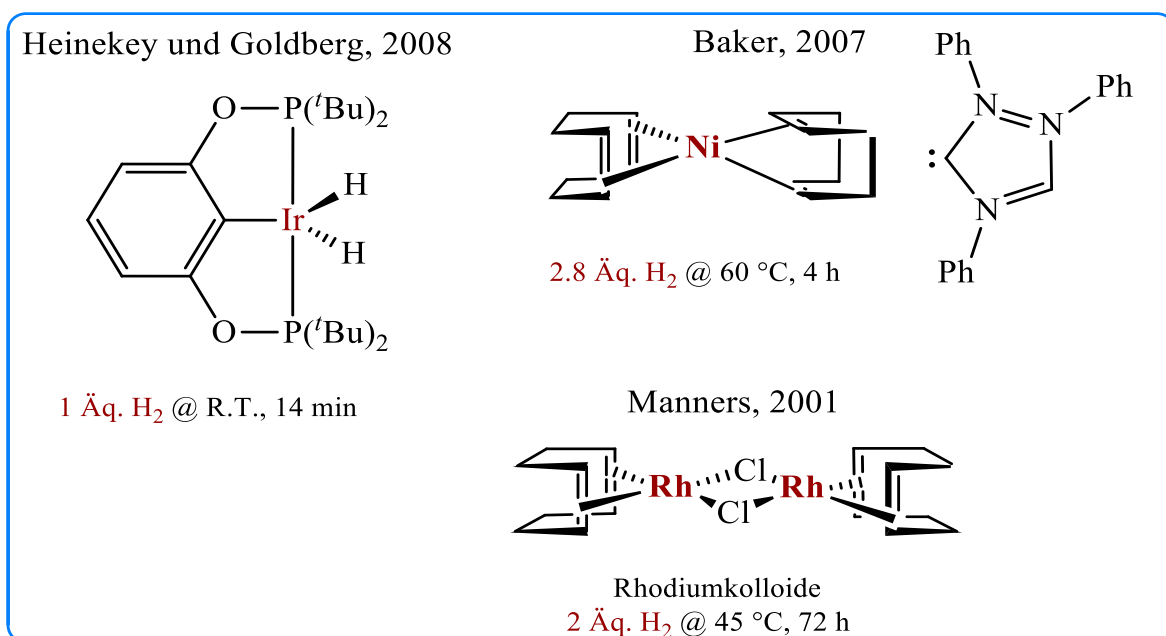


Abbildung 5: Meilensteine der Übergangsmetall-katalysierten Dehydrierung von AB.

Darüber hinaus beschrieben Manners *et al.*²⁷ (Abbildung 5) vielversprechende Dehydrierungen von AB durch $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-Cl})]_2$ bei Raumtemperatur. Als katalytisch

aktive Spezies wurden in diesem Fall Rh(0)-Kolloide identifiziert, die sich im Laufe der Reaktion aus der oben genannten Vorstufe gebildet hatten.

Später zeigten Baker *et al.*, dass mit Hilfe von $\text{Ni}(\text{NHC})_2$ -Komplexen, eine Freisetzung von 2.8 Äquivalenten H_2 aus AB bei moderaten 60 °C möglich ist.²⁸ Heinekey, Goldberg und Mitarbeiter erzielten eine verblüffende Reaktionszeit von 14 min bei der zwar selektiven, aber ungewollten Umsetzung zum Cyclopentaborazan $[\text{H}_2\text{NBH}_2]_5$ unter Verwendung von $(\text{POCOP})\text{IrH}_2$,²⁶ der schon bei der Dehydrierung des isoelektronischen Ethans Anwendung fand.

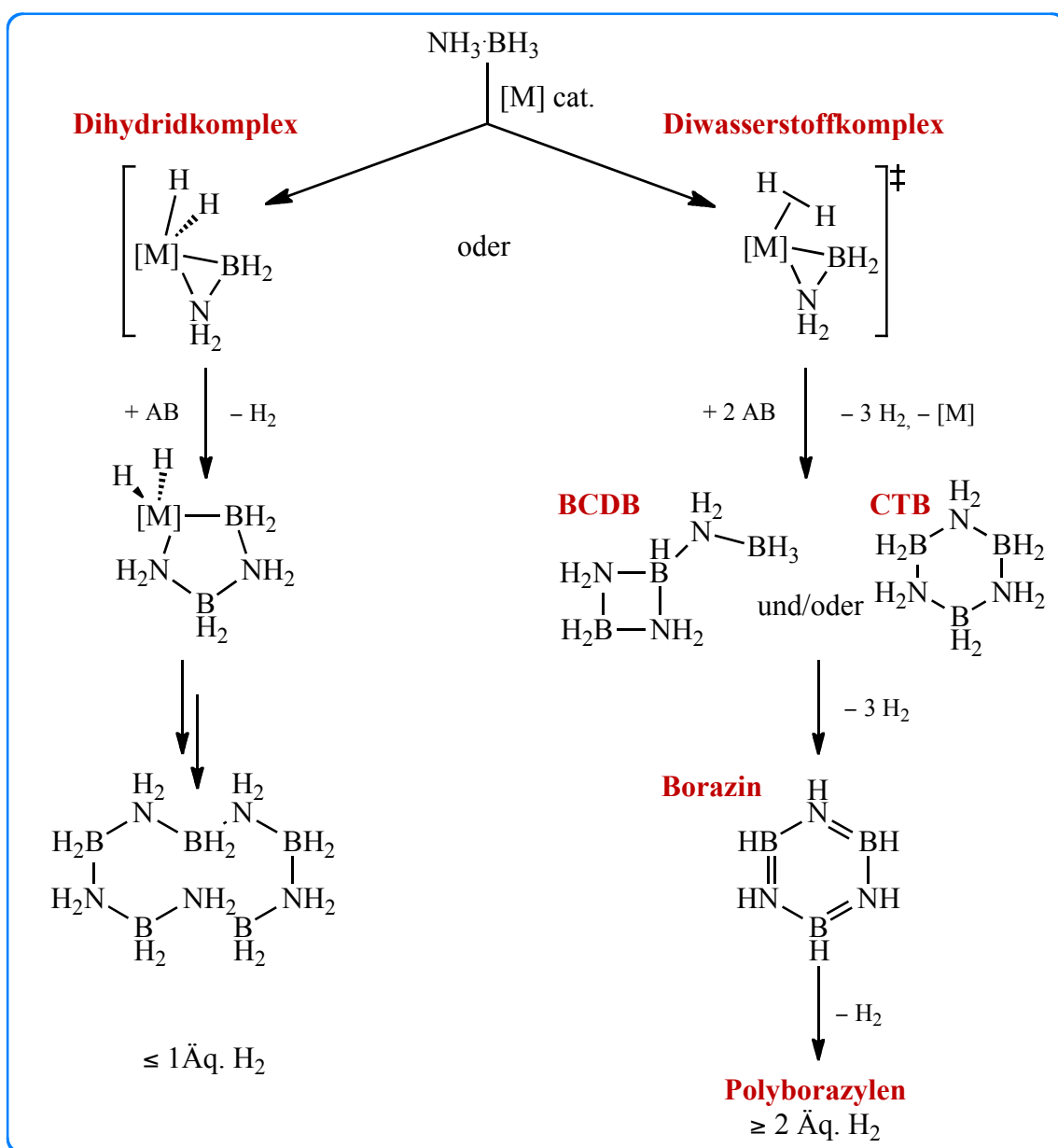


Abbildung 6: Metallkomplex-katalysierte Dehydrierung von AB.

Es stellte sich heraus, dass unterschiedliche Katalysatoren AB unterschiedlich abbauen (Abbildung 6). Mit Hilfe von $(\text{POCOP})\text{IrH}_2$ kann AB sehr schnell und selektiv zu Polyaminoboranen, wie z. B. $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_5$, umgesetzt werden, wobei allerdings nur 1 Äquivalent an H_2 entweicht (Abbildung 6, AB-Dehydrierung entsprechend der Bildung des Dihydridkomplexes). Bei anderen Nickel-,²⁸ Rhodium-,²⁹ oder Rutheniumkomplexen³⁰ verläuft die Dehydrierung vergleichsweise langsam bzw. benötigt eine erhöhte Reaktionstemperatur, führt jedoch zu der Bildung von mehr als 2.5 Äquivalenten an molekularem Wasserstoff.

Einen Anhaltspunkt, weshalb verschiedene Reaktionspfade auftreten, bieten die Versuche, das reaktive Aminoboran mit Hilfe von Cyclohexen abzufangen, was aus Reaktionen mit Nickel-, Rhodium- und Rutheniumkomplexen geschlussfolgert werden konnte. Gleichzeitig wurde kein Borazan [weder Cyclotriborazan (CTB) noch B-(cyclodiborazanyl)aminoboran (BCDB)] mehr beobachtet. Der Iridium-katalysierte Cyclohexen-Versuch zeigte keine Auswirkung, woraus abgeleitet wurde, dass das reaktive Aminoboran sehr stark am Metallkomplex gebunden sein muss, um große B-N-Ringe aufbauen zu können, was durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden konnte.³¹

Daraus wird ersichtlich, wie wichtig die Erforschung eines Katalysatorkomplexes ist, der AB selektiv über einen Diwasserstoffmetallkomplex zu den Borazanen umwandelt, um die größtmögliche Menge an H_2 freizusetzen. Die erste Abbaustufe des Ammoniak-Borans ist das Cyclohexan analoge CTB oder das BCDB, bei dem das erste Äquivalent H_2 gebildet wird. Beide Borazane treten häufig zusammen während der Reaktion auf, setzten dann in der Folgereaktion das zweite Wasserstoffmolekül frei und formen das Borazin (bzw. Borazol). Bei der völligen Dehydrierung könnte formal Bornitrid entstehen, welches bisher noch nicht beobachtet wurde. Das von Baker genutzte Enders-Carben im Zusammenhang mit Nickel(0)-Komplexen setzte sogar 2.8 Wasserstoffäquivalente frei und bildete Polyborazylen,²⁸ welches mit Hilfe von Hydrazin in flüssigem Ammoniak zum Ammoniak-Boran regeneriert werden konnte.³²

Anhand dieser Erkenntnisse wird deutlich, wie interessant die Erforschung und Testung von wesentlich billigeren Metallkomplekxkatalysatoren basierend auf Titan oder Eisen im Vergleich zu den etablierten Edelmetallkomplexen (vgl. Rhodium = 1120 \$/Unze, Ti = 0.67 \$/Unze)³³ ist. Ein besonderer Fokus soll dabei auf entsprechenden Hydridkomplexen liegen, da bisher bekannte, hochaktive Systeme in vielen Fällen dieses Strukturelement aufweisen.

3.1.2 Synthese von stabilen Eisenphosphanhydriden

Wie erwähnt, stellen aus Kostengründen Eisen und seine Komplexe sehr interessante Bausteine für Katalysatorsysteme dar. Die wichtigste Frage dabei war, welcher Ligand Eisen hinreichend stabilisiert ohne den Komplex zu deaktivieren. Neuere Liganden wie die *N*-Heterocyclischen-Carbene (NHC's) zeigten in Komplexen zwar eine hohe Aktivität bei der Dehydrierung von $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$, aber auch die Bildung des deaktivierten NHC-Boran-Adduktes, was bei längerer Reaktion zur totalen Desaktivierung des Systems führen kann.²⁸

Ausgehend vom durch Baker und Field³⁴ schon 1988 beschriebenen Eisenhydrid-Komplex $[\text{FeH}_2(\text{dmpe})_2]$ (**2**), der dem Dihydridmetallkomplex-Übergangszustand aus Abbildung 6 ähnelt, sollten nun dessen Liganden, die Phosphane, näher untersucht werden. Als Eisenquelle dient Eisen(II)-chlorid, das mit 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (DMPE) einen stabilen Komplex mit 18 Valenzelektronen ausbildet (Abbildung 7). Dabei kann der Komplex **1** entweder mit Hilfe von Natriumnaphthalid in Gegenwart von Stickstoff zum $\mu^1\text{-N}_2$ end-on gebundenen Eisen(0)-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dmpe})_2]$ reduziert und anschließend mit molekularem Wasserstoff oder direkt bei der Dehydrierung von Ammoniak-Boran wieder zur Verbindung **2** oxidiert werden.^{35,36} Es zeigte sich aber, dass es deutlich einfacher ist, direkt mit Lithiumaluminiumhydrid zum Eisendihydrid-Komplex zu gelangen, wobei nur das *cis*- $[\text{FeH}_2(\text{dmpe})_2]$ (**2**) spektroskopisch beobachtet wurde ($^1\text{H-NMR}$: -13.94 ppm).

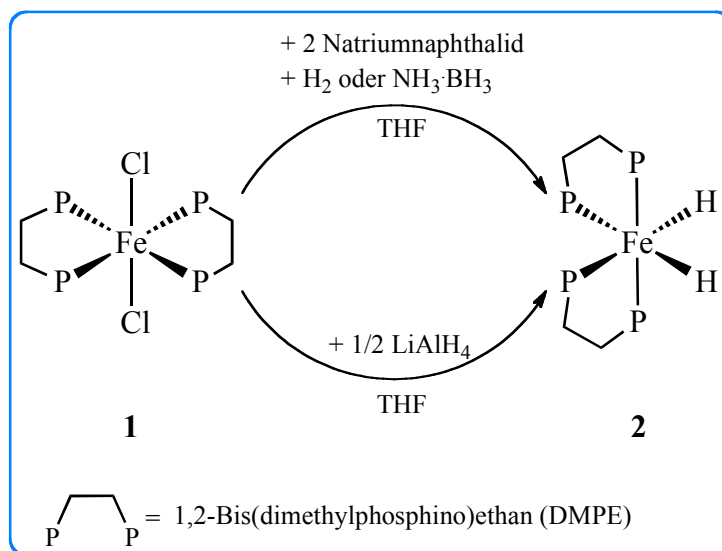


Abbildung 7: Möglichkeiten zur Synthese von $\text{FeH}_2(\text{dmpe})_2$ (**2**).

3.1.3 Synthese eines stabilen Eisenhydridkatalysators

Da der Komplex **2** leider nicht langzeitstabil bei der Dehydrierung von AB ist, sollte nun untersucht werden, wie sich das Kation $[\text{FeCl}(\text{dmpe})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ aus Verbindung **3** verhält. Dieses wurde aus dem Komplex **1** mit Hilfe von $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ und anschließender Salzfällung in Acetonitril synthetisiert (Abbildung 8). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bei 72.5 ppm und lässt auf eine pyramidale Anordnung schließen, da nur hier alle Phosphorkerne im NMR-Experiment äquivalent sind. Ob es sich beim Komplex um eine trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Struktur handelt, ist nicht zweifelsfrei ohne Röntgenkristallstrukturanalyse zu bestimmen. Bei der katalytischen Dehydrierung von AB in THF wird zunächst ein Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 68.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PH}} = 50 \text{ Hz}$ beobachtet. Dies ist exakt derselbe Wert für das symmetrische Quintett im ^1H -NMR-Spektrum bei -24.8 ppm . Daraus und aus den ^{11}B -NMR-Daten schließen wir, dass sich während der Dehydrierung in THF ein ebenfalls pyramidales Eisen-Monohydrid-Kation $[\text{FeH}(\text{BH}_3)(\text{dmpe})_2]^+$ in Komplex **4** in Lösung gebildet hat.

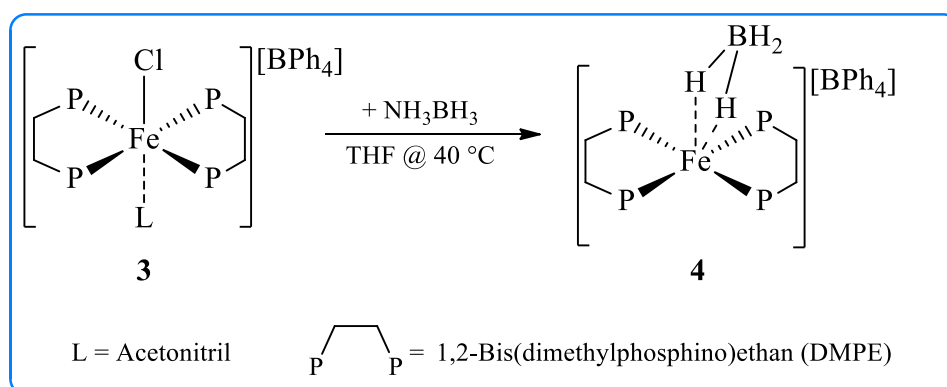


Abbildung 8: Darstellung von Komplex **4** (Ausgehend von den Einkristallstrukturdaten).

Erfreulicherweise konnten Kristalle von Komplex **4** durch Abfiltrieren des Polyborazylens und langsames Abdampfen des Lösungsmittels THF gewonnen werden. Die Molekülstruktur des Salzes $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**) ist in Abbildung 9 dargestellt. Es handelt sich dabei, wie in NMR-Daten vermutet, um eine pseudotrigonal-bipyramidale Anordnung der chelatisierenden Phosphanliganden (dmpe) und dem $[\text{BH}_4]^-$ -Anion um das Eisenzentrum. Die Phosphoratome P2 und P3 befinden sich zusammen mit dem $[\text{BH}_4]^-$ in der äquatorialen Position, während P1 und P4 die axiale Stellung einnehmen.

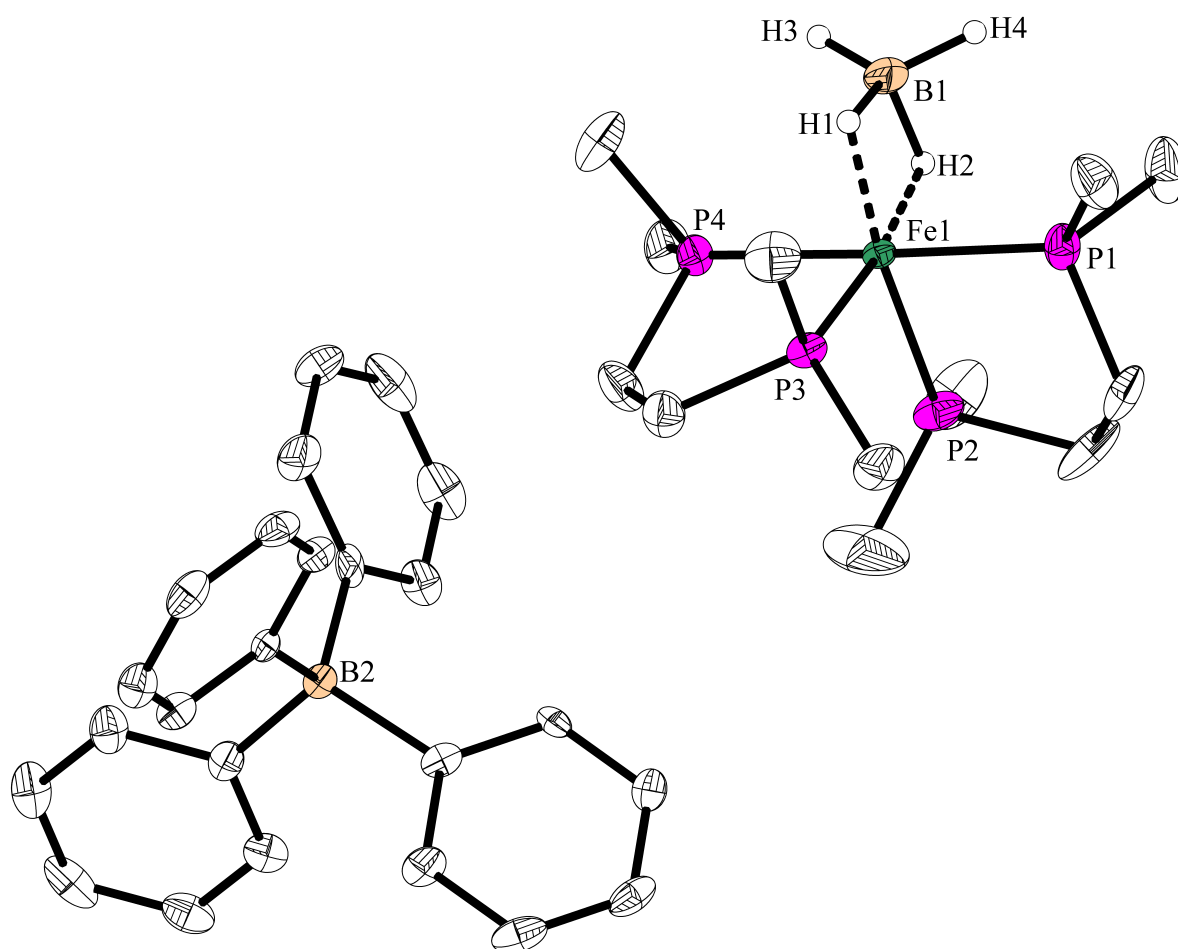


Abbildung 9: Molekülstruktur von **4** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet (außer H1, H2, H3 und H4).

Die in Tabelle 1 eingetragenen Bindungswinkel in der Äquatorialebene P2-Fe1-B1 bzw. P3-Fe1-B1 betragen $132.0(4)^\circ$ bzw. $133.6(4)^\circ$, die Winkel zwischen den äquatorialen und axialen Liganden P1-Fe1-P2 bzw. P3-Fe1-P4 sind $84.09(3)^\circ$ bzw. $83.70(7)^\circ$ groß. Die Winkel müssten idealisiert 120 bzw. 90° betragen. Dadurch können wir schlussfolgern, dass die Phosphan- und Boran-Liganden nicht als gleichwertig betrachtet werden können. Die Fe1-P -Bindungen sind $2.1917(2) - 2.230(2) \text{ \AA}$ lang und korrelieren mit denen im Komplex Fe(CO)(depe)_2 von Komija *et al.*, die Fe-P -Bindungslängen von $2.171(3) - 2.225(3) \text{ \AA}$ ³⁵ ermittelten. Der Fe1-B1 -Abstand ist mit $2.105(8) \text{ \AA}$ unwesentlich kürzer als der zu den Phosphanliganden und stimmt mit dem ermittelten Wert für die Fe1-B1 -Bindung im Komplex $[\text{DPP}]_2\text{Fe(BH}_4)$ mit $2.084(4) \text{ \AA}$ von Peters *et al.* überein.³⁷

Die Anordnung der Wasserstoffatome um das Borzentrum weicht von der idealen Tetraederstruktur ab. Die terminalen B-H-Bindungen sind gestreckt, während die zum Eisen

angeordneten Wasserstoffe längere B-H-Bindungen aufweisen und zu einer C_{2v} -Symmetrie im Molekül **4** führt. Die Aufweitung der B1-H1- und B1-H2-Bindungen wird vermutlich durch die Bildung von 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (3c2e) bewirkt. Eine detailliertere Diskussion der Wasserstoffbindungen kann auf Basis von Einkristallstrukturdaten nicht erfolgen.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Komplex **4**.

Komplex 4			
Fe1-P1	2.224(2)	B1-H1	1.32(7)
Fe1-P2	2.191(2)	B1-H2	1.23(6)
Fe1-P3	2.201(2)	B1-H3	0.98(6)
Fe1-P4	2.230(2)	B1-H4	1.13(7)
		P2-Fe1-B1	132.0(4)
Fe1-B1	2.105(8)	P3-Fe1-B1	133.6(4)
Fe1-H1	1.67(6)	P1-Fe1-P2	84.09(3)
Fe1-H2	1.58(6)	P3-Fe1-P4	83.70(7)

Wird nun AB in einer ionischen Flüssigkeit, wie 1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat [BMIM][OTf], mit Hilfe von $[\text{FeCl}(\text{dmpe})_2(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BPh}_4]$ (**3**) katalytisch dehydriert, zeigen sich allerdings verschiedene Phosphorsignale. Interessante Erkenntnisse ergaben sich bei einer Versuchszeit von drei Tagen, wobei täglich NMR-Proben genommen und vermessen wurden (Abbildung 10). Dabei stellte sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum heraus, dass nach jedem Tag Signale verschwanden und andere deutlicher zum Vorschein kamen. Am Ende blieben zwei symmetrische Triplets bei 68.92 und 63.32 ppm mit der gleichen Kopplungskonstante ($^2J = 35$ Hz) übrig.

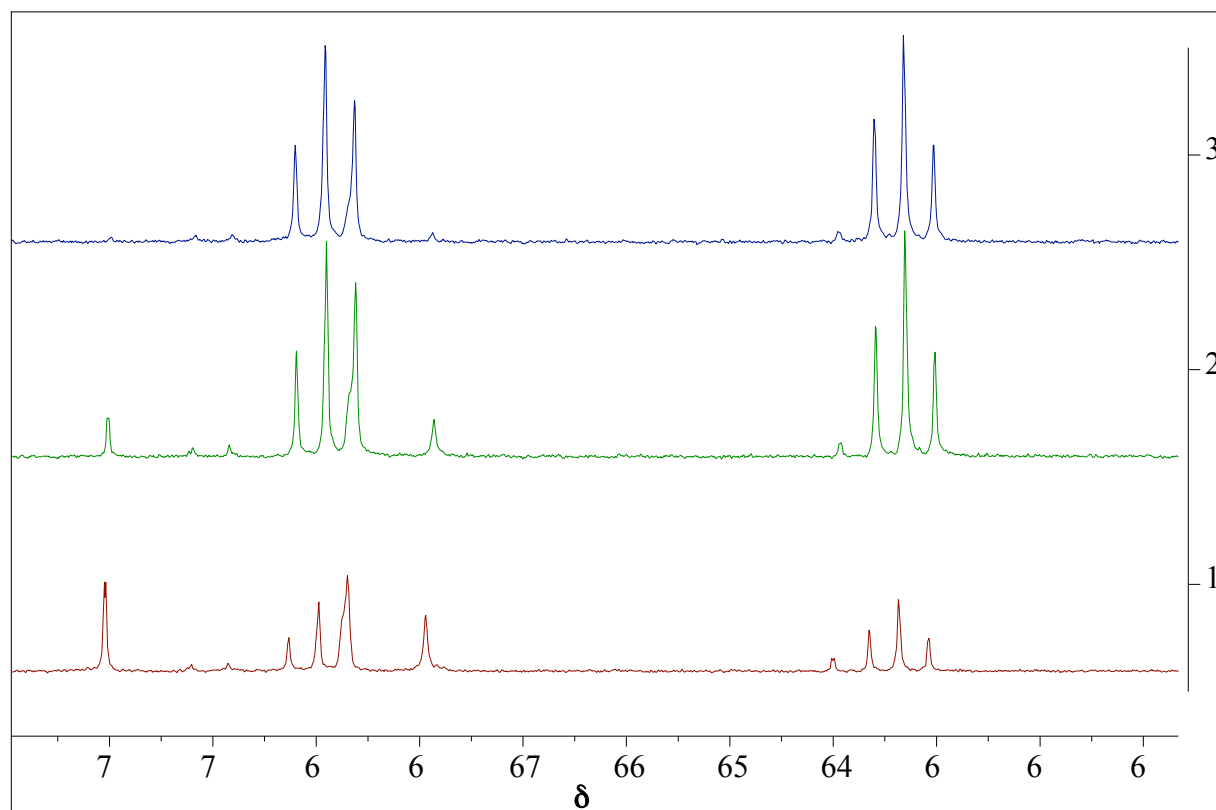


Abbildung 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 5 mol% $[\text{FeCl}(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**3**) in $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ während der Dehydrierung von AB nach 1d (rot), 2d (grün) und 3d (blau) in THF bei $T = 50^\circ\text{C}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben dem im schon charakterisierten Komplex **4** beobachteten Quintett bei -25.01 ppm ($^2J_{\text{BH}} = 50$ Hz) ein weiteres breites Signal bei -17.68 ppm. Aufschluss hierzu gaben Ergebnisse von Leigh *et al.*³⁸ Ihnen war es gelungen, die Struktur des Bis[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan]diwasserstoffhydrido-eisen(II)-Tetraphenylborat, *trans*- $[\text{FeH}(\text{H}_2)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$, aufzuklären. Ihre ^1H -NMR-Daten wiesen Analogien im hydridischen Bereich auf (Abbildung 11a). Sie waren nur leicht tieffeldverschoben, zeigten aber ebenfalls ein scharfes Quintett neben einem breiten Singulett. Es wurde jedoch deutlich, dass das Hydrid zum Diwasserstoffliganden *trans* angeordnet ist. In der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ hingegen muss es sich um das *cis*-Isomer (Abbildung 11c) handeln, da die zwei Triplets im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR dies deutlich erkennen lassen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird wieder ein Quartett bei -19.5 ppm (Abbildung 13) beobachtet. Dadurch vermuten wir die Bildung des *cis*- $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{H}_2)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**5**).

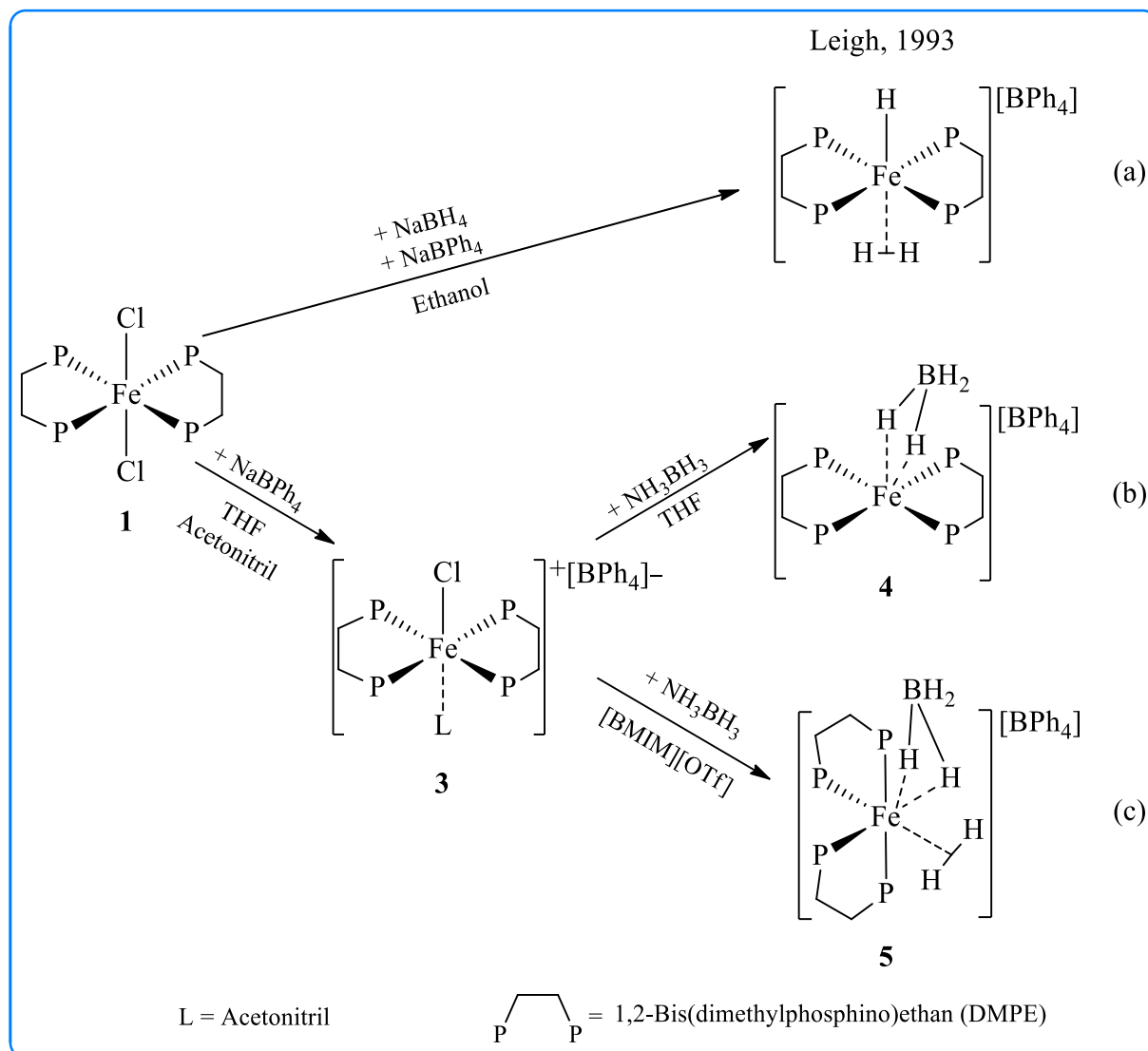


Abbildung 11: Synthese der Eisenhydrid-Komplexe.

In Abbildung 11 sind alle möglichen Eisen(II)-Hydrid-Kationen zusammengefasst, die aus $\text{FeCl}_2(\text{dmpe})_2$ synthetisiert werden können. Es wird deutlich, wie vielseitig einsetzbar diese Komplexe in der Katalyse sein können.

Alle Eisen(II)-Hydride dehydrieren AB sehr unterschiedlich. Während beim Komplex **4** sehr viele Abbauprodukte in den ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu sehen sind, wird beim Diwasserstoff-Komplex **5** eine selektivere Dehydrierung beobachtet. Das $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**) bildet neben dem ungewünschten unlöslichen Polyaminoboran auch das Polyborazylen, welches nahe dem Borazin-Monomeren (30.5 ppm) bei 26.5 ppm eine charakteristische Schulter aufweist.³¹ Zusätzlich sind die drei unterschiedlichen Borsignale des Intermediats B-(cyclodiborazanyl)aminoboran (BCDB) (−5.5, −11.4 und −24.5 ppm) deutlich zu erkennen,^{31,39} sind jedoch bei −11 ppm so breit, dass das Vorhandensein von Cyclotriborazan nicht ausgeschlossen werden kann (Abbildung 12).

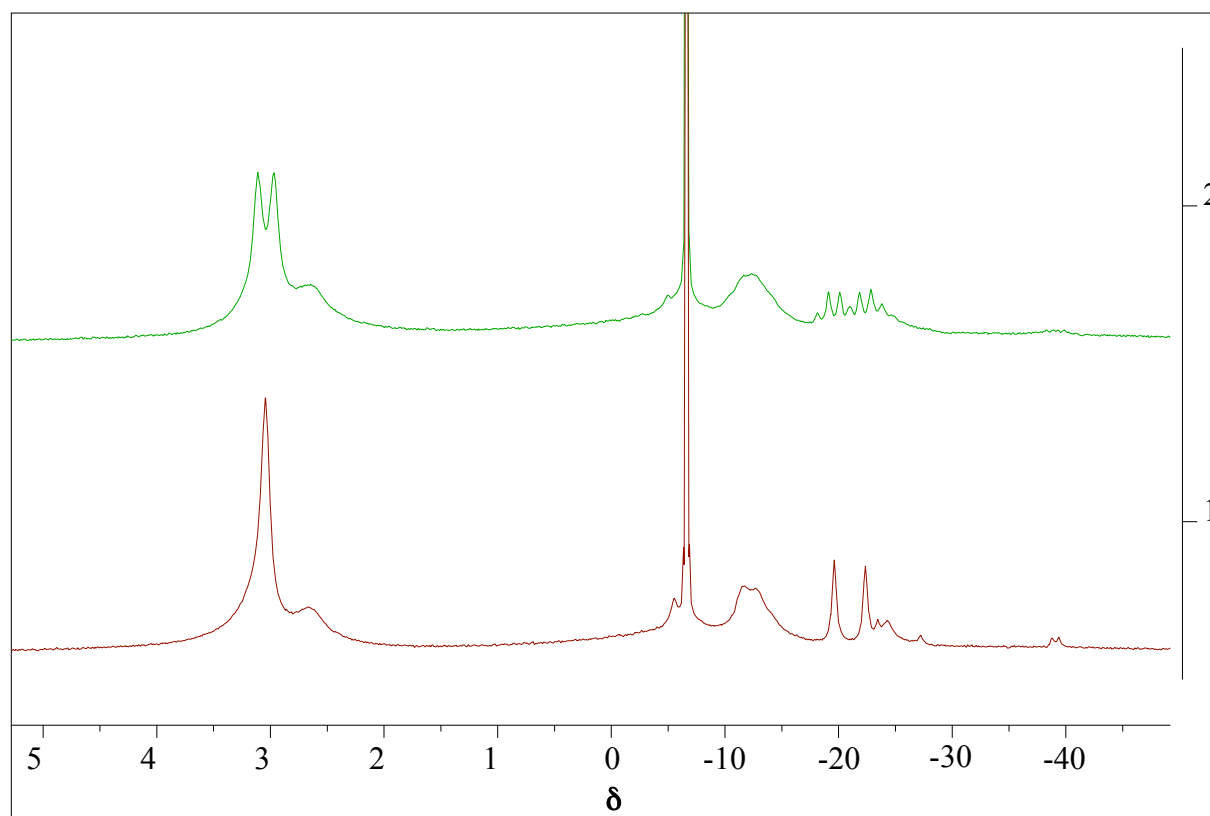


Abbildung 12: $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung des AB-Abbaus durch 5 mol% $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**) in THF bei $T = 50^\circ\text{C}$ (grün = ^{11}B -, rot = $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum).

Das Quartett bei -19.5 ppm ist vermutlich auf die Addition des freien Borans BH_3 bzw. eines Intermediats während der Dehydrierung von Ammoniak-Boran an das Eisenzentrum bzw. einen Eisenhydrids über eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung zurückzuführen, da diese Tieffeldverschiebung im Vergleich zum AB schon von Girolami *et al.*⁴⁰ beschrieben wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Quintett bei -24.83 ppm ($J_{\text{PH}} = 49.1$ Hz) und im ^{31}P -NMR-Spektrum das dazugehörige Duplett bei 68.94 ppm ($J_{\text{PH}} = 49.0$ Hz) beobachtet, wobei die Bildung eines Eisenhydrids in Lösung vermutet werden kann, die im Widerspruch zu dem im Festkörper gefundenen Komplex $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**4**) steht.

Im Gegensatz dazu reagiert $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{H}_2)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**5**) in der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ selektiver. Zeitlich aufgelöst wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Abbildung 13) der Abbau von AB bei -22.3 ppm und die Bildung von Borazin erkennbar (30.5 ppm). Es konnten keine Polymere wie Polyborazylen oder Polyaminoborane detektiert werden. Die beobachtete Schulter bei -19.5 ppm deutet auf die Bildung des am Eisen gebundenen BH_3 hin, welche als die aktive Spezies bei der katalytischen Dehydrierung von AB in $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ angesehen werden kann. Es wird deutlich, dass die Katalysatoren stabil sind,

aber trotzdem ein kleiner Anteil an Phosphin-Boran-Addukten durch Abspaltung der Liganden aus den Katalysator-Komplexen (-39.2 ppm) gebildet wird.

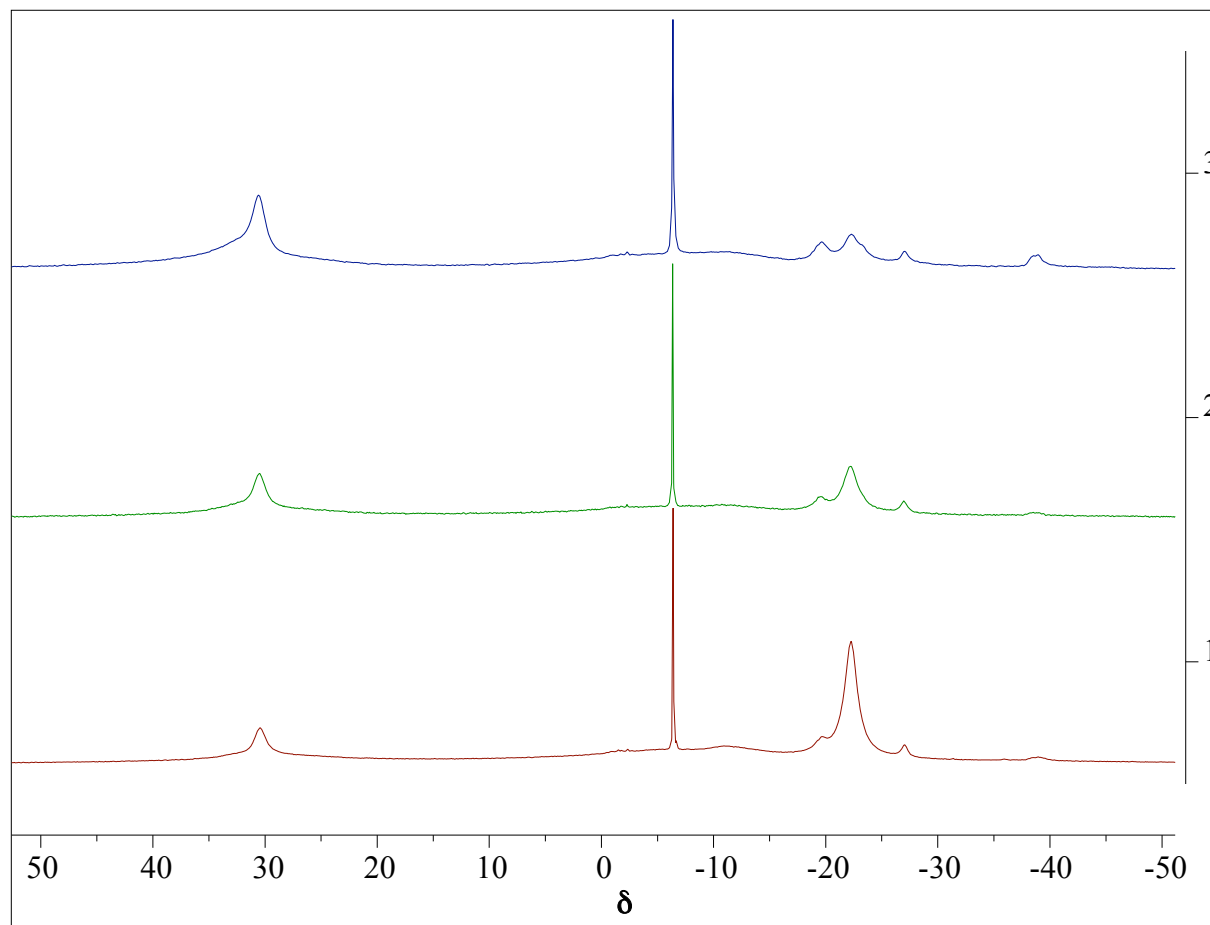


Abbildung 13: ^{11}B -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung während der Dehydrierung von AB durch 5 mol% *cis*- $[\text{Fe}(\text{BH}_4)(\text{H}_2)(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ (**5**) in $[\text{BMIM}][\text{OTf}]$ nach 1d (rot), 2d (grün) und 3d (blau) bei $T = 50$ °C.

3.2 Katalytische Dehydrierung von $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (DMAB)

3.2.1 Kenntnisstand

N-Dimethylamin-Boran (DMAB) ist ein Amin-Boran-Addukt, welches durch seine einfach zu untersuchenden Abbauprodukte eine attraktive Alternative bei der Testung von neuen Katalysatorsystemen darstellt, da die Reaktionsprodukte strukturell bedingt nur Oligomere bilden (vgl. *N*-Methylamin-Boran $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BH}_3$ bildet Polymere mit einer Molmasse von bis zu $M_w = 460000$ g/mol) und mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestimmt werden können. Zuerst berichteten Chirik,⁴¹ Manners⁴² und deren Mitarbeiter über die Verwendung von Titanocenen und Zirconocenen als Katalysatoren bei der Dehydrierung von DMAB. Während Manners durch zwei Äquivalente $n\text{BuLi}$ aktiviertes Cp_2TiCl_2 nutzte, welches zwar hochreaktive, aber zugleich schwer zu charakterisierende Spezies bildet, verwendete Chirik vorwiegend dimere Bis(cyclopentadienyl)titan-Distickstoff-Komplexe sowie Zirconocenydrate. Diese reagieren innerhalb von wenigen Minuten, doch sind bis jetzt nur

unzureichende Aussagen über die Einflüsse der Cyclopentadienylliganden und der zusätzlichen Liganden, wie z. B. Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA), getroffen worden.

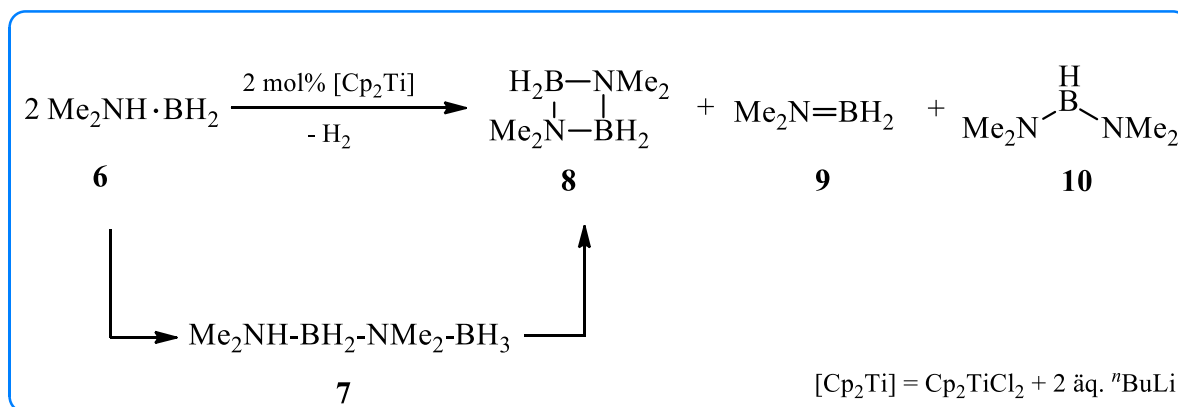


Abbildung 14: Dehydrierung von DMAB (**6**) mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ in Toluol.

Die in Abbildung 14 dargestellte Dehydrierung von DMAB (**6**) spiegelt die von Manners *et al.* vorgeschlagene Produktverteilung wider.⁴² Das acyclische Dimer $\text{Me}_2\text{NH}-\text{BH}_2-\text{NMe}_2-\text{BH}_3$ (**7**) sowie das monomere $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ (**9**) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (**10**) sind Nebenprodukte die in geringem Maße im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu sehen sind. Als Hauptprodukt wird das dimere Cyclodiborazan $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$ (**8**) beobachtet. Diese mechanistischen Untersuchungen wurden durch theoretische Betrachtungen von Luo und Ohno gestützt.²⁴

3.2.2 Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen

Die Metallocen-Komplexe der Gruppe 4 mit dem Bis(trimethylsilyl)acetylen erlangten in der Katalyse große Aufmerksamkeit bei der Bildung von Metallacyklen,⁴³ der Hydroaminierung⁴⁴ und der Oligo- bzw. Polymerisation von Alkenen und Alkinen.⁴⁵ Von überwältigendem Vorteil erwies sich hierbei nicht nur ihre Stabilität, sondern auch die Fähigkeit, hochreaktive 14-Elektronen-Fragmente $[\text{Cp}_2\text{M}]$ zu stabilisieren und unter milden Bedingungen freizugeben. Durch Variationen der Cyclopentadienylliganden kann zudem leicht eine systematische Untersuchung der sterischen und elektronischen Einflüsse der Liganden am Katalysatorkomplex durchgeführt werden.

Mit einer schrittweisen Variation der Substitutionsmuster am Cyclopentadienylliganden sollte festgestellt werden, ob mit Hilfe der Ligandengröße eine sterische Hinderung bei der Dehydrierung beobachtet werden kann, ob sie einem Trend folgt bzw. ob die Ligandengröße im Umkehrschluss einen Effekt bei der Dehydrierung zur Folge hat.

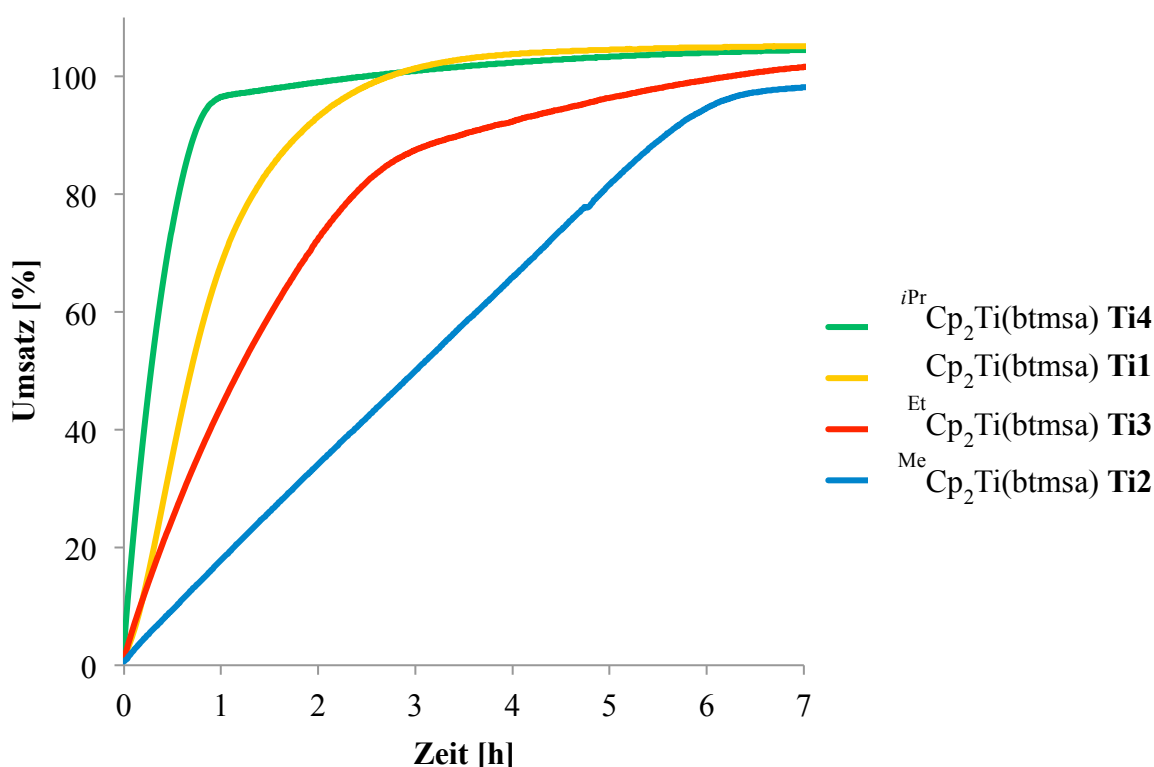


Abbildung 15: Vergleich der Wasserstoffentwicklung aus DMAB mit 2 mol% substituierten Titanocen-Alkin-Komplexen bei $T = 40\text{ °C}$ in Toluol.

Alle Gasentwicklungskurven für die Bildung von H_2 sind durch die vollautomatische, volumetrische Gasbürette als Funktion der Zeit aufgezeichnet worden (Abbildung 15), wobei alle Versuche unter isobaren Bedingungen in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt und durch einen variablen, maßgefertigten und gasdichten Kolben realisiert wurden. Als Referenz dient dem hochempfindlichen Drucksensor der Atmosphärendruck, welcher den durch Wasserstoffentwicklung verursachten ansteigenden Druck im Reaktor als Volumenänderung aufzeichnet. Der prozesskontrollierende Schrittmotor steuert das Absenken des Kolbens, bis der Ausgangsdruck wieder erreicht wird. Zusätzlich kann ein zweiter Kolben zur unbeschränkten Reaktionsaufzeichnung eingesetzt werden. Auf diesen wird beim Erreichen des Volumenmaximums des ersten Kolbens durch Magnetventile umgeschaltet, wodurch die Entleerung des ersten Kolbens erfolgt. Die Wasserstoffentwicklungskurven werden als Funktion der Zeit veranschaulicht.

Ausgehend vom unsubstituierten Titanocen-Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti1**) ist nach Austausch eines Wasserstoffatoms am Cp-Liganden durch eine Methyl-(**Ti2**), Ethyl-(**Ti3**) oder Isopropylgruppen (**Ti4**) kein deutlicher Trend innerhalb der

katalytischen Dehydrierung von DMAB (Tabelle 2 bzw. Abbildung 15) bezüglich der steigenden sterischen Hinderung zu beobachten. Sowohl der Komplex mit Isopropyl-Substituenten, als auch der mit unsubstituierten Cp-Liganden ist am aktivsten in der Dehydrierung, während die vollständig methylierten Decamethyl-Metallocen-Alkin-Komplexe **Ti6** bzw. **Zr3** keinerlei Reaktivität gegenüber DMAB aufweisen.

Tabelle 2: Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplex-katalysierte Dehydrierung von DMAB bei T = 24 °C.

Katalysatorkomplex	Zeit [h]	Ausbeute H ₂ [%]	¹³ C-NMR (C ₂) ^[a] [ppm]
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti1)	8	84	244.7 ⁴³
(η ⁵ -Me-C ₅ H ₄) ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti2)	8	78	245.3 ⁴⁶
(η ⁵ -Et-C ₅ H ₄) ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti3)	8	79	245.1 ⁴⁷
(η ⁵ - ⁱ Pr-C ₅ H ₄) ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti4)	8	96	245.1 ⁴⁸
<i>rac</i> -(ebthi)Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti5)	8	66	244.5 ⁵⁰
(η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Ti6)	8	0	248.5 ⁴³
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Zr(py)(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Zr1)	8	46	220.5 ⁴⁹
<i>rac</i> -(ebthi)Zr(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Zr2)	8	6	259.7 ⁵⁰
(η ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂ Zr(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (Zr3)	8	0	260.5 ⁵¹

[a] C₂ = innere Kohlenstoffatome von Me₃SiC₂SiMe₃.

Normalerweise hat eine Substitution am Cp-Liganden stets eine Auswirkung auf die Bindung vom Metall zum stabilisierenden Alkinliganden, in unserem Fall Bis(trimethylsilyl)acetylen. Die chemische Verschiebung der Alkin-C-Atome im ¹³C-NMR liegt jedoch für alle am Titanocen gebundenen Alkine bei 244.5 – 248.5 ppm, wobei der Unterschied zu vernachlässigen ist. Prinzipiell kann vermutet werden, dass große, raumgreifende Substituenten zu einer Desaktivierung am Titanzentrum führen. Die ungewöhnlich hohe Reaktivität durch den Isopropyl-Substituenten **Ti4** könnte auch eine Folge elektronischer Einflüsse wegen der höheren positiven Hyperkonjugation sein, mit dessen Hilfe der größere Raumanspruch kompensiert und die Elektronendichte am Titan durch den positiv induktiven Effekt vergrößert wird. Maß hierfür ist u.a. die chemische Verschiebung des Me-, Et- und ⁱPr-substituierten Kohlenstoff-Atoms im ¹³C-NMR Spektrum, welche deutlich in der Reihenfolge ⁱPr-C > Et-C > Me-C > H-C (41.1 – 117.8 ppm) abnimmt, während die verbleibenden

Kohlenstoffatome im Cyclopentadienylring dementsprechend entschirmt werden und somit eine höhere Elektronendichte aufweisen ($^i\text{Pr-Cp} > \text{Et-Cp} > \text{Me-Cp} > \text{H-Cp}$, 113.7 – 117.8 ppm). Somit liegt die Vermutung nahe, dass der isopropyl-substituierte Titanocen-Alkin-Komplex aufgrund des elektronischen Einflusses seines Substituenten reaktiver bei der Dehydrierung von DMAB ist (vgl. 3.3.2). Interessant ist der Vergleich der *ansa*-Komplexe des Titanocens **Ti5** und Zirconocens **Zr2**. Trotz ihres räumlichen Anspruchs und dadurch hohen Stabilitäten sind sie trotzdem in der Lage, DMAB zu dehydrieren, wenn auch deutlich schlechter im Vergleich zu den Metallocenkomplexen mit un- bzw. einfach-substituierten Cp-Liganden. Dennoch zeigen die verbrückten Metallocenkomplexe **Ti5** und **Zr2** eine höhere Aktivität als entsprechende permethylierte Metallocen-Alkin-Komplexe **Ti6** und **Zr3**.

3.2.3 Mechanismus der katalytischen Dehydrierung von DMAB

In Abbildung 16 sind Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti6**) und $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Zr3**) mit kleinen Molekülen dargestellt. Es ist bekannt, dass der Titanocen-Komplex eher unter Alkin-Eliminierung direkt, z. B. mit CO_2 zum Carbonyl-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ und einem dimeren Carbonat $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{CO}_3)\text{TiCp}^*_2$ reagiert. Dagegen bildet der Zirconocen-Komplex durch Kupplung mit dem Silylalkin ein Zirconafuranon. In Wasser verhalten sich die Komplexe ähnlich. Der Zirconocen-Alkin-Komplex bildet unter Öffnung des Zirconacyclopropens einen Alkenylkomplex,⁵² während beim analogen Titankomplex durch Dissoziation des Alkins das entsprechende Titanocendihydroxid entsteht.⁵³

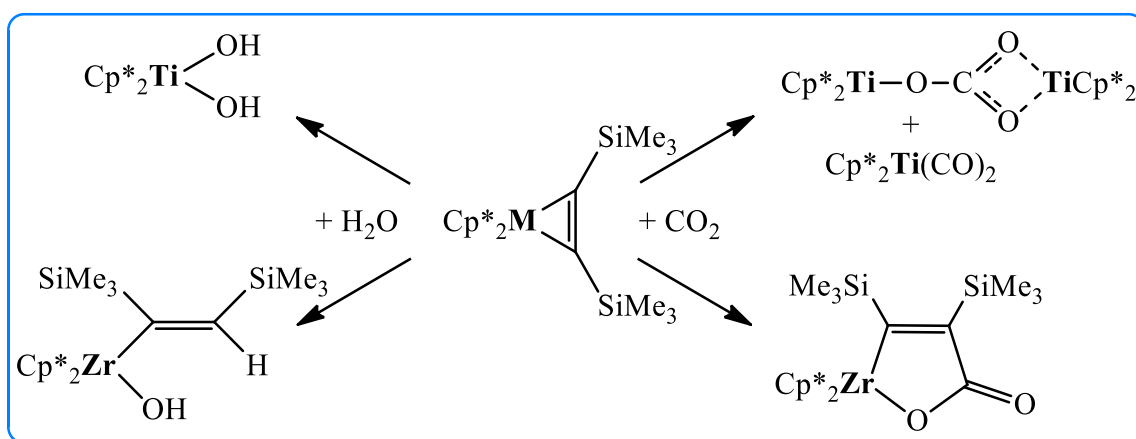


Abbildung 16: Reaktionsprodukte von ausgewählten Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen mit kleinen Molekülen (H_2O , CO_2).

Im ersten Schritt ist die Koordination des Substrates an das Metallzentrum anzunehmen, gefolgt von der Aktivierung und der Abreaktion zu den Produkten. Ein ähnliches Verhalten sollte auch in der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten zu erwarten sein. Mit Hilfe von

Tieftemperatur-NMR-Experimenten (Abbildung 17) kann die katalytische Dehydrierung mit Hilfe von **Ti1** zu Beginn der Reaktion beobachtet werden. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wird im ^1H -NMR-Spektrum noch kein Wasserstoff detektiert und das Titanacyclopropen (0.13 ppm SiMe_3) liegt nahezu unverändert vor, obwohl bereits das freie Alkin, Bis(trimethylsilyl)acetylen (-0.35 ppm SiMe_3) beobachtet werden kann. Ab ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die katalytische Dehydrierung von DMAB. Der entstehende Wasserstoff wird bei 4.45 ppm beobachtet. Gleichzeitig dissoziiert nach und nach der Alkinligand bei höheren Temperaturen. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ liegt das Gleichgewicht von Komplex **Ti1** und freiem Bis(trimethylsilyl)acetylen schon deutlich auf Seiten des Alkins und des angenommenen hochreaktiven Titanocens „ $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\bullet}$ “.⁵⁴ Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist hauptsächlich das dimere Cyclodiborazan (**8**) zu sehen und nur Spuren vom Monomer $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ (**9**) können detektiert werden.

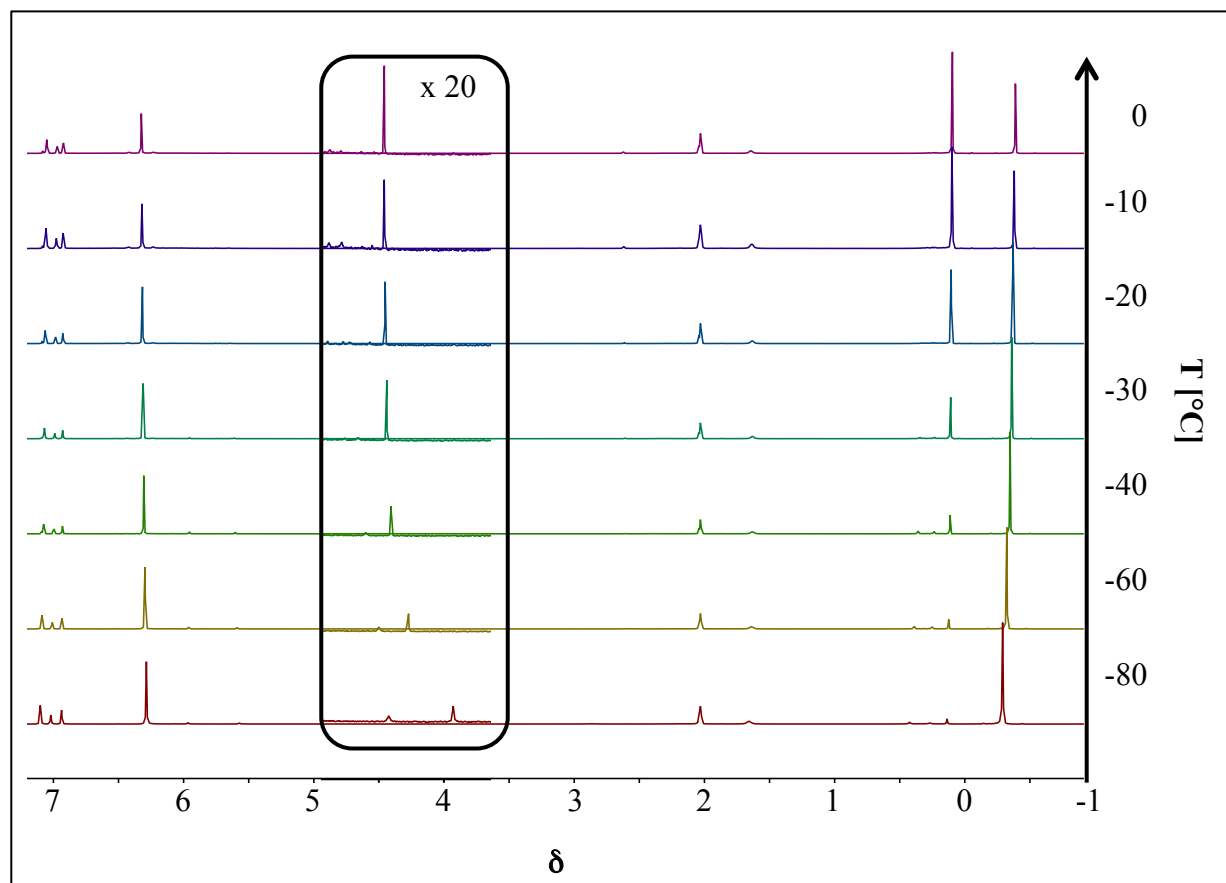


Abbildung 17: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (Toluol- d_8 , 400 MHz) der Dehydrierung von (**6**) mit Hilfe von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti1**).

Durch den Übergang zum entsprechenden Komplex des schwereren Homologen Zirkonium, soll nun der Einfluss des Metalls, aber auch der Alkinbindung innerhalb des Metallocen-Komplexes untersucht werden, da sich die chemischen Verschiebungen der Alkine und die

Wasserstoffentwicklung deutlich von den Titanocenen unterscheiden. Durch Tieftemperatur-NMR-Versuche mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Zr1**) und Verbindung **6** kann aus dem ^{11}B -NMR-Spektren entnommen werden, dass das Substrat bedeutend langsamer dehydriert wird. Nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur existiert nur monomeres $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ (**9**) neben unverbrauchtem DMAB (**6**). Während der Reaktion wird Wasserstoff frei, obwohl der Komplex nahezu unverändert im NMR-Spektrum detektiert wird. Die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Komplexfragmente (0.15 – 0.6 ppm SiMe_3 und 5.6 ppm Cp) ändern sich nicht gravierend im ^1H - (0.15 – 0.6 ppm SiMe_3 und 5.6 ppm Cp) und ^{13}C -NMR-Spektrum (0.7 ppm SiMe_3 und 117.8 ppm Cp) und lassen leider nicht mehr als die Vermutung des assoziativen Mechanismus (Abbildung 18) zu.

Durch die Tieftemperatur-NMR-Experimente und Vergleiche von Reaktionen der Metallocen-Alkin-Komplexe der 4. Gruppe mit CO_2 und H_2O können assoziative und dissoziative Mechanismen bei der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten erwartet werden (Abbildung 18).

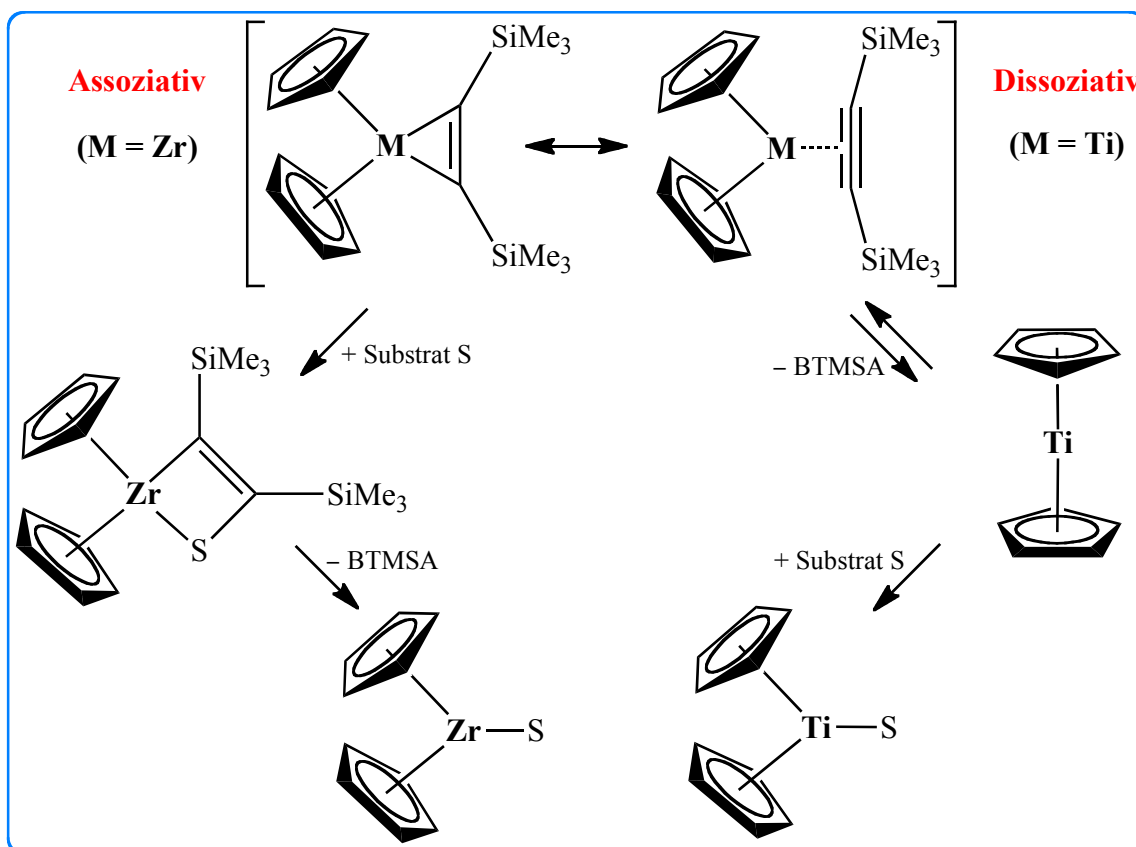


Abbildung 18: Reaktionswege von Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexen der 4. Gruppe.

Zirconocen-Alkin-Komplexe reagieren wahrscheinlich assoziativ mit dem Substrat unter Ausbildung von Ringsystemen. Nach 12 h Dehydrierung von DMAB bei Raumtemperatur ist freies Bis(trimethylsilyl)acetylen im ^{13}C -NMR-Spektrum (0.3 SiMe_3 , 111.4 $\text{C}\equiv\text{C}$) nachweisbar, was indirekt die Annahme der Bildung von „freiem“ Zirconocen $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ zulässt. Im Vergleich zum Titanocen-Alkin-Komplex bildet sich dieser nur langsam, was im Einklang mit den Ergebnissen aus den ^{11}B -NMR-Experimenten steht, bei dem nur das monomere $\text{Me}_2\text{N}=\text{BH}_2$ (**9**) beobachtet werden konnte. Dessen Dimerisierung zu Verbindung **8** ist laut den Berechnungen von Luo und Ohno²⁴ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Dehydrierung von DMAB. Das als Intermediat vermutete Titanocen(IV)-Dihydrid, Cp_2TiH_2 , konnte nicht beobachtet bzw. ausgeschlossen werden. In einer aktuellen Arbeit postulieren Manners *et al.* jedoch, dass paramagnetische Titanocen(III)-Amidoboran-Komplexe die Schlüsselrolle bei der Dehydrierung von DMAB spielen. Die Autoren zeigen anschaulich die *in-situ* gemessenen Ti(III)-Spezies bei der Aktivierung von Cp_2TiCl_2 unter Verwendung von 2 Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Gegenwart von DMAB, die ein identisches ESR-Signal wie das entsprechend synthetisierte Ti(III)-Amidoboran (g-Wert = 1.9903) aufweisen.⁵⁵ Analog zu den Ergebnissen von Manners *et al.* wollten wir untersuchen, ob unsere eingesetzten Titan(IV)-Alkin-Komplexe unter den Bedingungen der Dehydrierung zu einer paramagnetischen Ti(III)-Spezies reduziert werden. Dazu haben wir nach der katalytischen Dehydrierung von DMAB durch die monosubstituierten Titanocen-Alkin-Komplexe **Ti1**, **Ti2**, **Ti3** und **Ti4** ESR-Messungen durchgeführt.

Tabelle 3: ESR-Messungen nach der katalytischen Dehydrierung von DMAB (**6**) in C_6D_6 .

Katalysatorkomplex	g-Wert
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti1)	1.9822
$(\eta^5\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti2)	1.9820
$(\eta^5\text{-Et-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti3)	1.9824
$(\eta^5\text{-}^i\text{Pr-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti4)	1.9818

Die Ergebnisse in Tabelle 3 beweisen die Bildung von paramagnetischen Ti(III)-Spezies. Ihr g-Wert ist etwas kleiner als der von Manners *et al.*⁵⁵ Dennoch lässt sich nur vermuten, dass Ti^{3+} die katalytisch aktive Spezies während der Reaktion ist, da die NMR-Experimente in Abbildung 17 keine eindeutige paramagnetische Auslöschung des Titanocen-Alkin-Komplexes zeigen.

3.2.4 Kinetische Untersuchungen zur Dehydrierung von DMAB

Für unsere kinetischen Messungen prüften wir die Dehydrierung von $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ (**6**) durch den Katalysatorkomplex $(\eta^5\text{-}^i\text{Pr-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti4**) mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung 19). Cyclodiborazan (Me_2NBH_2)₂ (**8**) (5 ppm) wird dabei als Hauptprodukt beobachtet, während das lineare $\text{Me}_2\text{NH-BH}_2\text{-NMe}_2\text{-BH}_3$ (**7**) (2.2 ppm) nur als Nebenprodukt vorliegt. In Spuren lassen sich das Monomer $\text{Me}_2\text{N=BH}_2$ (**9**) (38.3 ppm), das vermutlich die Vorstufe von **8** darstellt, und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (**10**) (28.7 ppm) nachweisen.

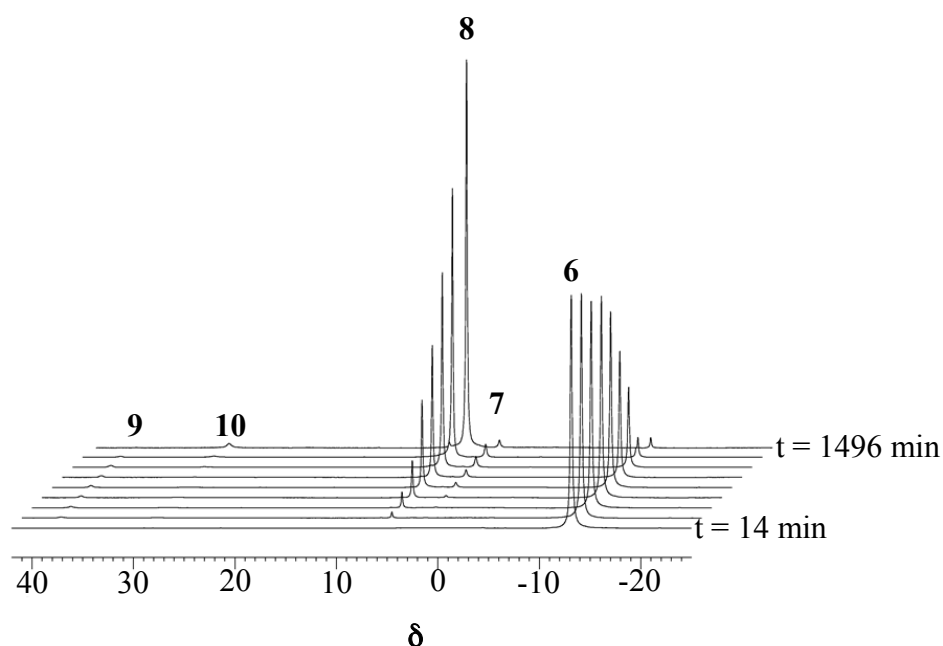


Abbildung 19: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (96 MHz, 297 K, Toluol) der Dehydrierung von DMAB (**6**) durch **Ti4**.

Mit Hilfe der grafischen Darstellung von $I(\mathbf{6})/I_0$ gegen die Zeit t (I entspricht dem ^{11}B -NMR Integral des Substrats **6** bei einer Katalysatorkonzentration von $c = 2$ mol% in Toluol) kann eine Reaktion nullter Ordnung bewiesen werden (Abbildung 20). Normalerweise wird diese Reaktionsordnung bei Michaelis-Menten-Reaktionen bestimmt, die sich im Sättigungsbereich befinden. Gemäß diesem Modell sollte sich immer ein Katalysator-Substrat-Komplex bilden, da die Konzentration des Katalysators sehr klein im Vergleich zum Substrat ist. Dies wurde spektroskopisch jedoch nicht beobachtet, stattdessen sahen wir den Titanocen-Alkylkomplex **Ti1** und das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen.

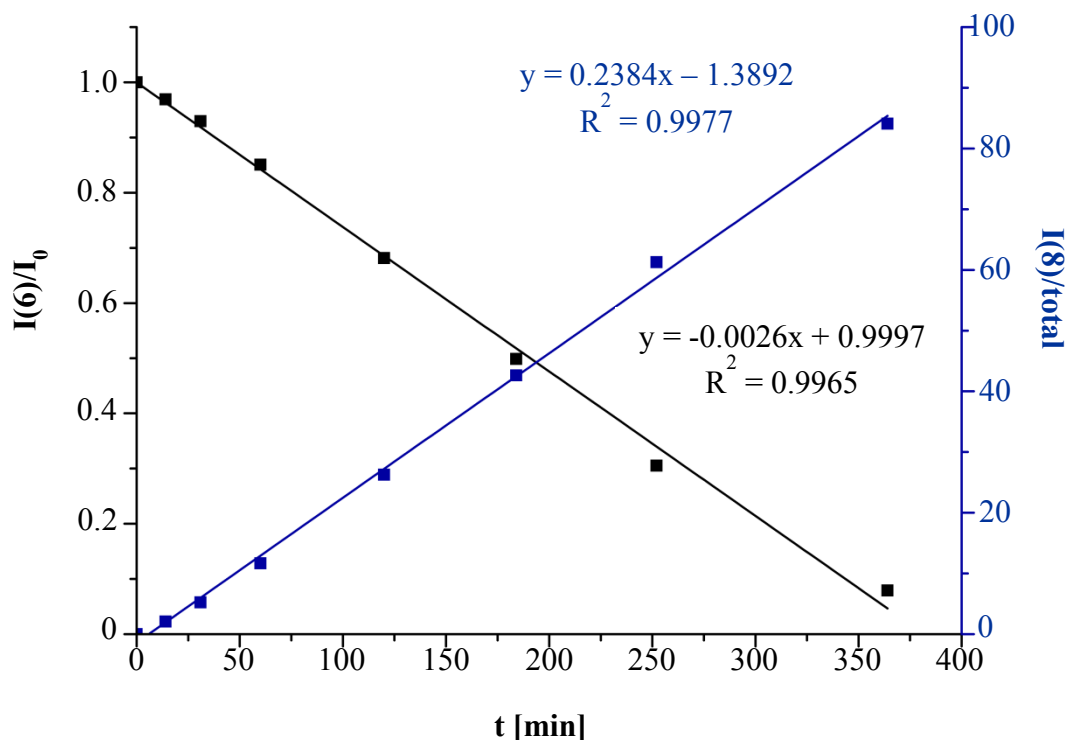


Abbildung 20: Auftragung von $I(6)/I_0$ gegen t (min) bei der Dehydrierung von **6** mit **Ti4** (2 mol%) in Toluol bei 24 °C (schwarz: Verbrauch von **6**, blau: Bildung von **8**).

Die Untersuchung der volumetrischen Daten zeigte, dass die Wasserstoffbildung bei den Katalysatorkonzentrationen von 2 und 10 mol% der nullten Reaktionsordnung entsprechen, während für sehr kleine Konzentrationen (0.2 mol%) dieser Prozess der ersten Ordnung zu folgen scheint. Dies ist sehr ungewöhnlich, denn bei kleinen Katalysatorkonzentrationen bleibt die Substratkonzentration nahezu konstant und folgt somit der Michaelis-Menten-Kinetik mit einer nullten Reaktionsordnung.

Aufschluss gab die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten (Abbildung 21). Dabei wurde der Logarithmus der Katalysatorkonzentration, $\ln(\text{cat})$, gegen den Logarithmus der jeweiligen Anfangsgeschwindigkeit, $\ln(v_0)$, aufgetragen, um die Reaktionsordnung des Katalysators zu ermitteln. Die errechnete Ordnung von 0.46 ist deutlich vom erwarteten Wert 1 entfernt, aber dicht am angenommenen Wert von 0.5. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dieser Dehydrierung um eine intramolekulare Reaktion handelt oder eine dimere Spezies involviert ist. Unterstützt werden unsere Befunde durch kinetische Studien an Nickel(0)- bzw. Nickel(I)-Komplexen bei der Dehydrierung von DMAB von Grützmaier *et al.*⁵⁶ Sie beschreiben, dass das lineare Dimethylaminboran-dimethylaminoboran, $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_2\cdot\text{BH}_3$ (**7**), das Produkt bei einer langsamen Dehydrierung ist, aber intramolekular unter Wasserstoffbildung

zum Dimeren $(\text{Me}_2\text{NBH}_2)_2$ (**8**) umgewandelt werden kann. Diese Beobachtung korreliert mit unserer berechneten Reaktionsordnung von 0.5.

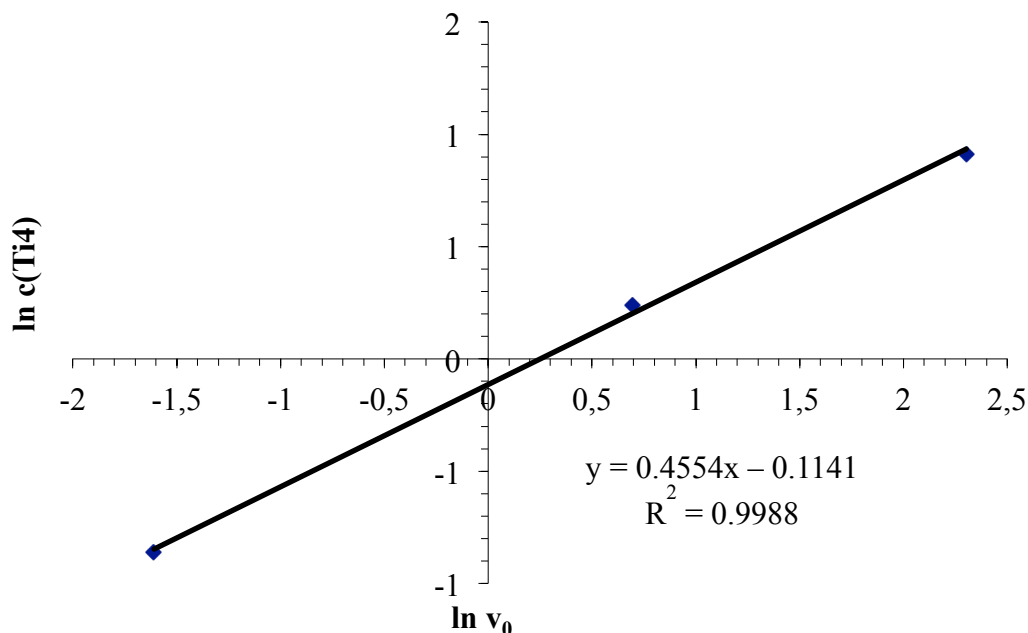


Abbildung 21: Bestimmung der Reaktionsordnung durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten.

3.2.5 $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ als mögliche Brennstoffalternative?

Ein wesentlicher Vorteil von DMAB gegenüber Speichermedien wie AB ist sein vergleichsweise niedriger Schmelzpunkt von $37\text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁷ Bei Reaktionstemperaturen von $50\text{ }^\circ\text{C}$ wäre er somit ein flüssiger Wasserstoffspeicher, der zugleich in der Lage ist, den homogenen Katalysator, wie z. B. den Titanocen-Alkin-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti1**), zu lösen. Auch wenn DMAB lediglich eine gravimetrische Wasserstoffkapazität von 3.42 Gew-% besitzt, liegt hier das reale Speichervermögen von H_2 vor. Andere Amin-Boran-Addukte, wie z. B. AB, benötigen hohe Mengen an polaren Lösungsmitteln wie THF oder Dioxan und haben im besten Fall eine effektive Wasserstoffkapazität von 3.92 Gew-% (auf 1 g AB werden 4 g THF bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt).⁵⁸

Nicht nur der Titanocen-Alkin-Komplex **Ti1**, mit seinem stabilisierten hochreaktiven 14-Elektronen-Fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, sondern auch Titanocen-Hydrid-Komplexe sind aufgrund ihres Strukturelements vielversprechende Verbindungen für die katalytische Dehydrierung.

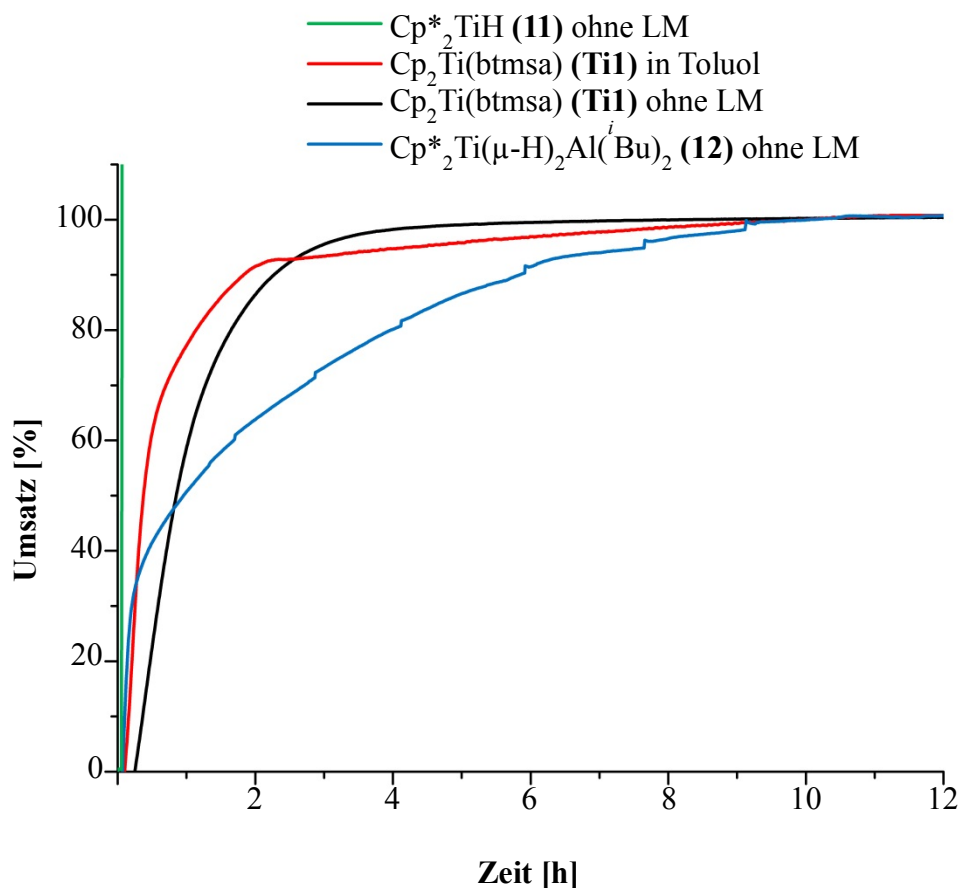


Abbildung 22: Katalytische Dehydrierung von DMAB durch 2 mol% **Ti1**, **11** und **12** bei $T = 50\text{ °C}$.

Durch die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ mit DIBAL-H konnte ein neuer Titan(III)-Hydrid-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}^i(\text{Bu})_2$ (**12**) isoliert werden und soll nun zusammen mit dem bereits bekannten Cp^*_2TiH (**11**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti1**) bei der lösungsmittelfreien katalytischen Dehydrierung von DMAB verglichen werden (Abbildung 22). Die Synthese und Charakterisierung des Komplexes **12** wird detaillierter im Kapitel 3.3.3 diskutiert.

Während das paramagnetische Cp^*_2TiH (**11**) innerhalb von Sekunden DMAB unselektiv zum Cyclodiborazan (**8**) (12 %) und dem linearen Dimethylaminboran-dimethylaminoboran (**7**) (24 %) dehydriert, kann aus reinem DMAB mit Hilfe von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **Ti1** sowie dem Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}^i(\text{Bu})_2$ (**12**) selektiv innerhalb weniger Stunden Cyclodiborazan (**8**) bei einem Umsatz von 99 % gebildet werden (Abbildung 22). Der schnelle Druckanstieg der Dehydrierung von **6** mit Hilfe des Katalysators Cp^*_2TiH (**11**) kann nicht zeitnah durch den Schrittmotor im Kolben kompensiert werden. Deshalb wird aus Gründen der Sicherheit der Kolben durch den Schrittmotor über den Umsatz von 100 % hin bewegt und verdeutlicht die Reaktivität der Titanocenhydride. Durch das räumlich

anspruchsvolle $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(i\text{Bu})_2$ (**12**) kann die Dehydrierung sicherer gesteuert werden als beim Cp^*_2TiH (**11**). Der Einfluss des Lösungsmittels zeigt den erwarteten konzentrationsabhängigen Aktivitätsverlust bei Verwendung von Toluol. Die Umsetzung von **8** mit Natriumborhydrid führte zum $\text{Me}_2\text{NH}\text{-BH}_2\text{-NMe}_2\text{-BH}_3$ (**7**) (^{11}B -NMR: 2.38 ppm und -10.28 ppm), welches die erste Stufe bei der Rehydrierung darstellt (Abbildung 23). Die vollständige Hydrierung zu Verbindung **6** konnte noch nicht erfolgen.

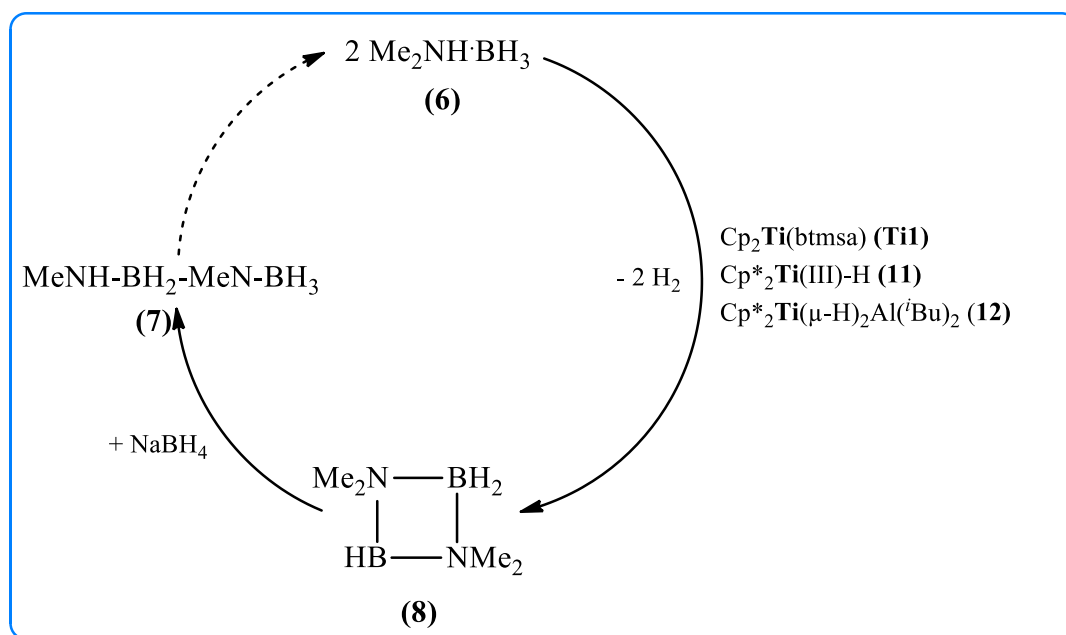


Abbildung 23: Vorgeschlagener Wasserstoffspeicherzyklus von DMAB (**6**).

Weitere Tests mit Hydriersystemen (z. B. Pd@C , hohe H_2 -Drücke) müssen unternommen werden, um zu zeigen, dass ein geschlossener Wasserstoffspeicherzyklus mit DMAB auch experimentell möglich ist. Durch Sublimieren des Abbauprodukts während der katalytischen Dehydrierung ist die Abtrennung des zu regenerierenden Substrats technisch vergleichsweise einfach durch einen kühleren, nachgeschalteten zweiten Reaktor möglich.

3.3 Katalytische Dehydrierung von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$ (HB)

3.3.1 Kenntnisstand

Hydrazinboran, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$ (HB), stellt mit einer gravimetrischen Wasserstoffdichte von 15.4 Gew.-% eine Alternative zum bereits erwähnten AB (19.6 Gew.-%) dar, das aufgrund seiner begrenzten thermischen Stabilität bis jetzt nicht detailliert auf eine mögliche katalytische Dehydrierung untersucht wurde. Das verwandte Hydrazinbisboran (HBB, 16.9 Gew.-%) wird in der Literatur als thermisch instabil beschrieben; Erhitzen auf über 160 °C führt zu einer verpuffenden Detonation.^{23,59}

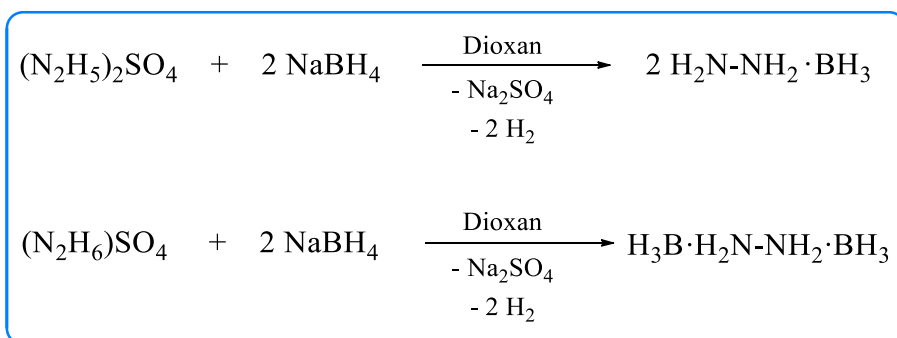


Abbildung 24: Synthese von Hydrazinboran (HB) und Hydrazinbisboran (HBB).

HB und HBB werden mittels der Salzmetathese in schwersiedendem Ether, wie Dioxan, unter Bildung von Wasserstoffgas (Abbildung 24) hergestellt. Demirci *et al.* beschrieben kürzlich eingehender die Synthese, deren Optimierung und die Charakterisierung von HB.⁶⁰ Goubeau und Ricker charakterisierten HB als Erste bereits 1961 und erwähnten die Bildung von Wasserstoff während der Pyrolyse, ohne flüchtige Borverbindungen zu beobachten.⁶¹ Lentz *et al.* berichteten über die thermische Zersetzung von HB zur Gewinnung von Wasserstoff und modifizierten die Fähigkeit der Wasserstoffspeicherung durch Zugabe von äquimolaren Mengen an Lithiumhydrid.²³ Die Hydrolysen von HB in Gegenwart von Ni-Pt⁶² bzw. auch Rh-Nanopartikeln⁶³ sind Beispiele für heterogen-katalysierte Dehydrierungen. Bis jetzt sind noch keine Ergebnisse über eine homogen-katalysierte Dehydrierung publiziert worden. Sie würde den Mechanismus der Generierung von H_2 sehr viel einfacher beschreiben lassen und die Reaktion bei milderer Bedingungen als bei der Thermolyse ermöglichen.

3.3.2 Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Gruppe 4 Metallocen-Alkin-Komplexen

In Anlehnung an die gewonnenen Erkenntnisse aus der katalytischen Dehydrierung von DMAB wurden zunächst Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe der 4. Gruppe in Katalyseversuchen eingesetzt. Bei allen Gasentwicklungskurven der Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexe tritt die Bildung eines Plateaus bei einem Umsatz von etwa 37 % auf, welches durch die Bildung eines weißen, in polaren Lösungsmitteln unlöslichen Polymers während der Reaktion beobachtet werden kann. Diese stabilen Intermediate, die nicht mehr für homogen katalysierte Reaktionen zur Verfügung stehen, führen zu einer erheblichen Aktivitätserniedrigung, die in Abbildung 25 klar ersichtlich ist.

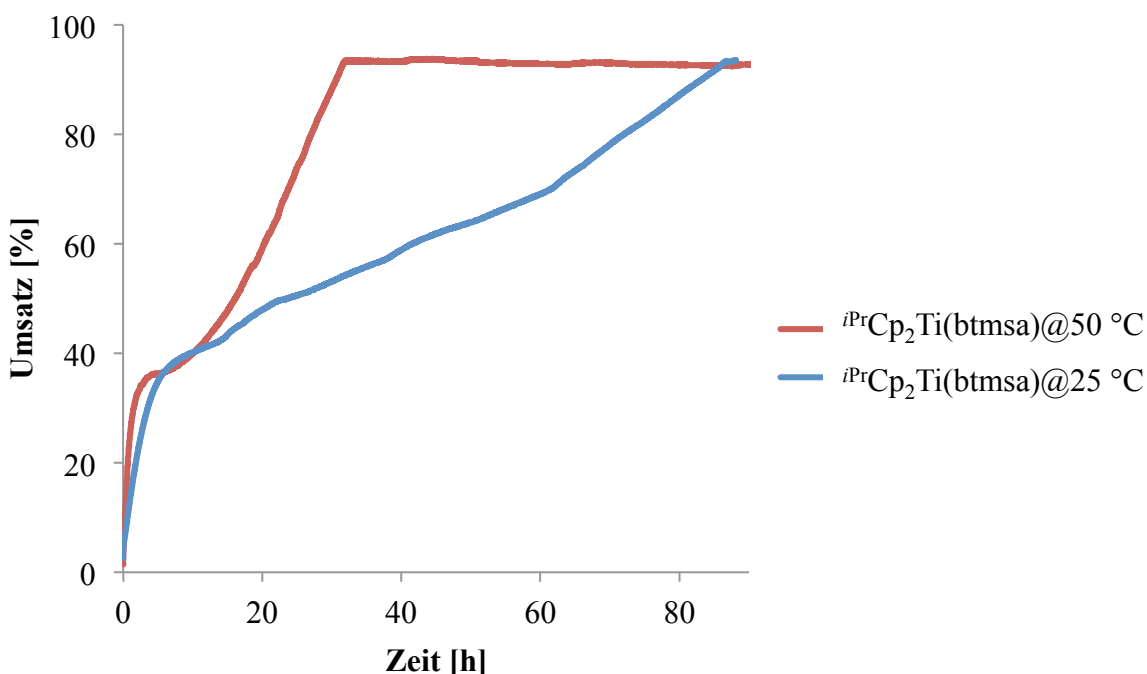


Abbildung 25: Gasentwicklungskurve bei der Dehydrierung von HB in THF durch 2 mol% **Ti4** bei 25 °C (blau) und 50 °C (rot).

Die Versuche zur Dehydrierung von HB wurden bei 25 °C und 50 °C in THF durchgeführt. Um den Einfluss der substituierten Cyclopentadienylliganden und der unterschiedlichen Metalle, wie Titan und Zirkonium, zu verstehen, wurden verschiedene Komplexe des Typs $\text{Cp}'_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$, ($\text{M} = \text{Ti}$, kein L; $\text{M} = \text{Zr}$, L = Pyridin) verwendet. Näher untersucht wurden dabei einfachsubstituierte Methyl-**Ti2**, Ethyl-**Ti3**, Isopropylcyclopentadienylliganden **Ti4**, die etwas größeren Ethylen-bis(tetrahydroindenyl)-**Ti5** sowie die vollständig substituierten Pentamethylcyclopentadienylliganden **Ti6**, die den größten Raumanspruch in diesem Vergleich aufweisen. In Kontrollreaktionen ohne

Katalysator bei 50 °C erwies sich HB als sehr stabil, was von Vorteil für weitere Untersuchungen war. In Tabelle 4 sind die katalytischen Eigenschaften der Metallocen-Alkin-Komplexe dargestellt und nach dem Raumanspruch der Liganden geordnet. Sie zeigt, wie auch Abbildung 25, dass höhere Temperaturen die Dehydrierung von HB beschleunigen und so zu kürzeren Reaktionszeiten führen. Im Detail weisen die Ergebnisse Analogien zu der Titanocen-katalysierten DMAB-Dehydrierung auf (vgl. Kapitel 3.2.3). Die Einfachsubstitution der Methylgruppe am Cp-Liganden **Ti2** führte zunächst, aufgrund des höheren Raumanspruchs der Liganden, zu einer langsameren katalytischen Dehydrierung gegenüber dem unsubstituiertem Cp-Titanocen-Alkin-Komplex **Ti1**, während beim Et-Cp-Titanocen-Alkin-Komplex **Ti3** keine Unterschiede in der Reaktionsdauer im Vergleich zu **Ti1** beobachtet werden kann. Die Ethylgruppe erhöht im gleichen Maße die Elektronendichte über den Cp-Liganden am Titan, wie sie eine höhere sterische Hinderung der Liganden bedingt.

Tabelle 4: Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplex-katalysierte Dehydrierung von HB.

Katalysatorkomplex	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti1)	25	87	97
	50	46	98
$(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti2)	25	70	99
	50	64	98
$(\eta^5\text{-EtC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti3)	25	177	97
	50	47	99
$(\eta^5\text{-}^i\text{PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti4)	25	79	97
	50	32	98
<i>rac</i> -(ebthi) $\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti5)	25	45	10
	50	57	96
$\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Ti6)	25	24	0
	50	24	0
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Zr1)	25	65	24
	50	10	30
<i>rac</i> -(ebthi) $\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Zr2)	25	50	8
	50	25	57
$\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (Zr3)	25	93	98
	50	30	47

Wie schon bei der Wasserstoffgewinnung aus DMAB (Kapitel 3.2.3) katalysiert der isopropylsubstituierte Titanocen-Alkin-Komplex **Ti4** die Dehydrierung von HB am effizientesten, vermutlich aufgrund seiner elektronenschiebenden Eigenschaften. Nimmt dagegen die Größe des Cyclopentadienylliganden wie beim EBTHI-Liganden weiter zu verringert sich die katalytische Aktivität, bis sie am vollständig substituierten Titanocen-Alkin-Komplex **Ti6** einbricht.

Die Zirconocen-Komplexe zeigen einen ganz anderen Trend bei der Wasserstoffgewinnung aus HB. Während der Komplex **Zr1** mit unsubstituierten Cp-Liganden bei der katalytischen Dehydrierung von HB nur eine geringe Reaktivität aufweist, wird mit größer werdendem Raumanspruch der Cp-Liganden, wie beim *ansa*-Komplex *rac*-(ebthi) $\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Zr2**) deutlich mehr Wasserstoff produziert und beim vollständig methylierten Decamethyl-Zirconocen-Alkin-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Zr3**) vollständiger Umsatz beobachtet. Dies liegt an der Fähigkeit des Komplexes $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Zr1**) THF sehr stark am Metallzentrum zu koordinieren, während bei **Zr2** und **Zr3** ein Teil als aktiver, unkoordinierter Alkinkomplex vorliegen kann. Zusätzlich zu dem vermuteten assoziativen Abbau, in Analogie zur Dehydrierung von DMAB (vgl. 3.2.3), spielt das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle. Zirconocen-Alkin-Komplexe reagieren zum Teil mit THF unter Ringöffnungsreaktionen bei höheren Temperaturen.⁶⁴

Aus Hydrazinbisboran (HBB, $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$) können theoretisch 16.9 Gew.-% H_2 gewonnen werden. Der Komplex $^{i\text{Pr}}\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**Ti4**) zeigte für die Dehydrierung von DMAB ($t = 8$ h, $X = 96$ %, Kapitel 3.2.2) und HB ($t = 79$ h, $X = 97$ %, Kapitel 3.3.2) bereits unter milden Bedingungen die höchste Aktivität bei hohen Umsätzen. Für die katalytische Dehydrierung von HBB durch den Komplex **Ti4** ist bei Raumtemperatur keine Reaktion zu beobachten (Abbildung 26). Erst nach einer Temperaturerhöhung auf 50°C beginnt die langsame Dehydrierung. Da die Reaktion selbst beim aktivsten Katalysatorkomplex **Ti4** sehr langsam und unvollständig ($X = 20$ %) verläuft, wird die katalytische Dehydrierung von HBB nicht näher untersucht.

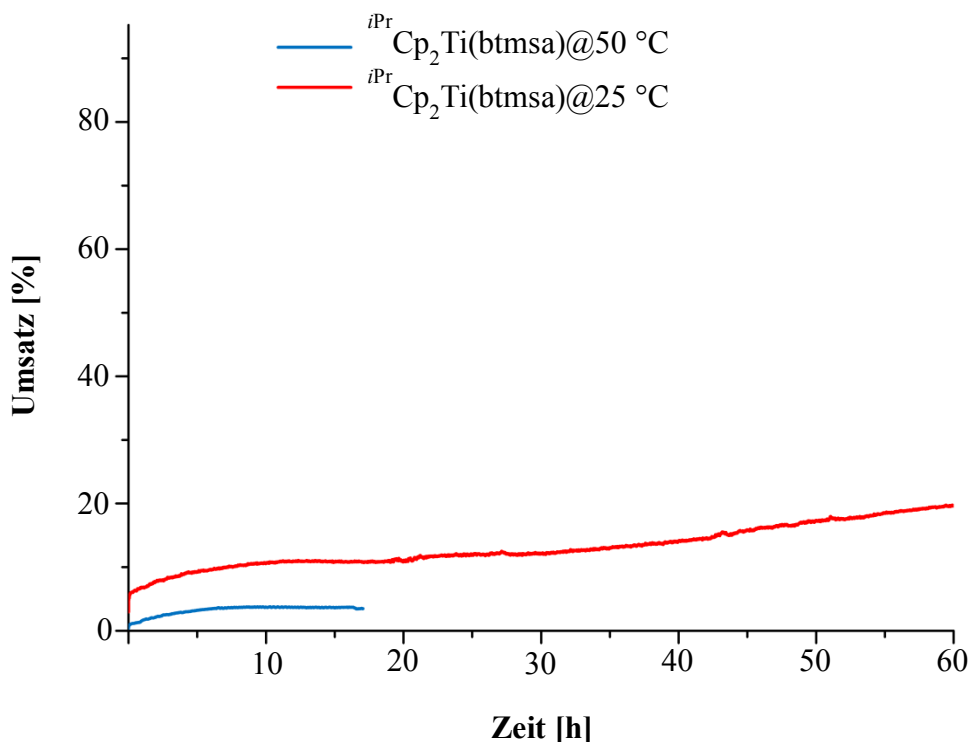


Abbildung 26: Katalytische Dehydrierung von HBB durch 2 mol% **Ti4** in THF bei 25 °C (blau, Abbruch nach 17 h) und 50 °C (rot).

3.3.3 Synthese neuer Titan(III)-Hydrid-Komplexe

Bei der Dehydrierung von DMAB stellten sich die Titanocen-Alkin-Komplexe als geeignete Katalysatoren heraus (Kapitel 3.2.2), die vermutlich als aktive Spezies das freie Titanocen $[\text{Cp}'_2\text{Ti}]$ bilden. Luo und Ohno berechneten dabei ein Titanocen(IV)-Dihydrid Cp_2TiH_2 als das wasserstoffabgebende Intermediat.²⁴ Um dies experimentell zu belegen, setzten wir uns die Aufgabe, Titanocenydride zu synthetisieren und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen. 1974 beobachtete Bercaw zufällig das Gleichgewicht von Decamethyl-Titanocen und dem Titanocen-Hydrid-Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5][\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2]\text{TiH}$,⁶⁵ welches später von Teuben *et al.* genauer charakterisiert wurde.⁶⁶ Bei der Hydrierung von Cp^*TiMe erfolgt die Bildung von Methan und Cp^*TiH **11**, welches lange Zeit den einzigen isolierten monomeren Vertreter eines Titanocenydrid-Komplexes darstellte (Abbildung 27), während bei der klassischen Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit LiAlH_4 zahlreiche Titanocen(III)-Dimere, wie z. B. Fulvene $[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4)]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ entstehen und von Karel Mach⁶⁷ Anfang der 1990er Jahre beschrieben wurde. Auch der erste verbrückte Titanocen(III)-Hydrid-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-H})_2]_2\text{Mg}$ ⁶⁸ wurde von Mach *et al.* durch die Reduktion von Cp^*TiCl_2 mit Bu_2Mg eher zufällig entdeckt, als sie wie schon Brintzinger zuvor die Rolle von

Magnesiumorganylen als Co-Katalysatoren bei der Polymerisation nach dem Ziegler-Natta-Verfahren untersuchten und weitere Allyltitanocene⁶⁹ erwarteten.

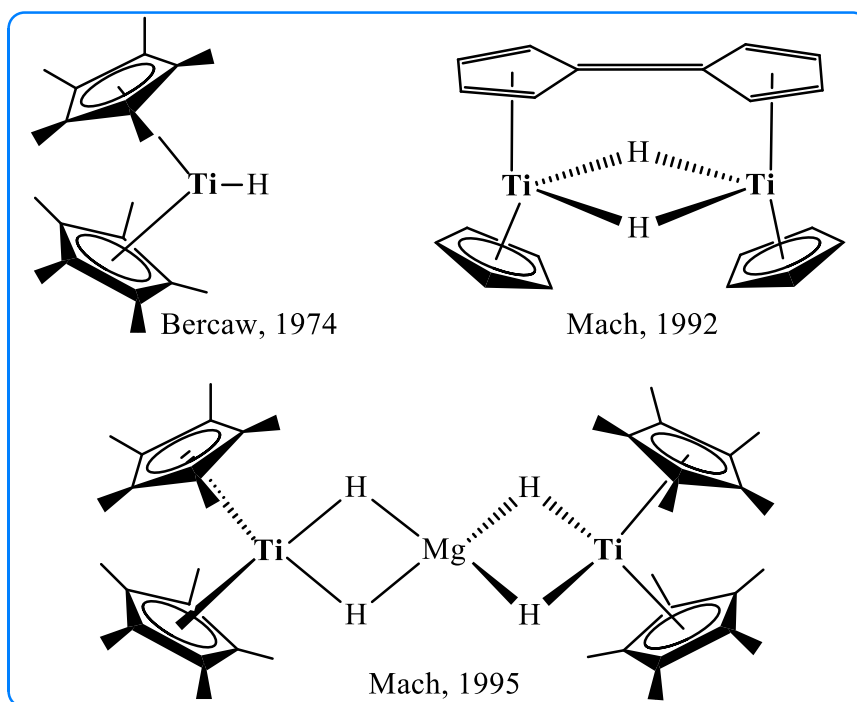


Abbildung 27: Ausgewählte Titan(III)-Hydrid-Komplexe.

Titanhydrid-Komplexe haben allgemein eine hohe Reaktivität, wobei einfache Cyclopentadienylliganden unter reduktiven Bedingungen nicht stabil sind und das erwähnte Fulven $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_4)]_2[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ bildet. Werden stattdessen Pentamethylcyclopentadienylliganden verwendet, treten interessante sogenannte „tuck-in“-Komplexe auf.^{65,70} Eine Methylgruppe am π -konjugierten Cp-Ring des Cp^*TiH ist in der Lage, im Gleichgewicht einen Fulven-Dihydrid-Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5][\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2]\text{TiH}_2$ zu bilden.⁷⁵ Auf der Suche nach einem Titanocendihydrid stellt sich dessen hohe Aktivität somit auch hinderlich für die Stabilität der Cp^* -Liganden heraus. Die gewünschte Stabilisierung des Liganden erfolgte durch Reaktion des Diisobutylaluminiumhydrids (DIBAL-H) mit Titanocendifluorid ($\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$), wobei ursprünglich das $\text{Cp}^*_2\text{Ti(IV)H}_2$ durch einfachen Ligandenaustausch synthetisiert werden sollte. Dazu eignen sich der Empirie nach vor allem Titanocendifluoride.⁷¹ Obwohl die Bildungsenergie für Ti-F-Bindungen (569 kJ/mol) gegenüber Ti-Cl-Bindungen (494 kJ/mol) deutlich höher ist, reagieren nur die Titanocendifluoride, bedingt durch die Bildungsenergie des entstehenden Aluminiumtrifluorids (663 kJ/mol) gegenüber dem entsprechenden Aluminiumtrichlorid (511 kJ/mol).⁷²

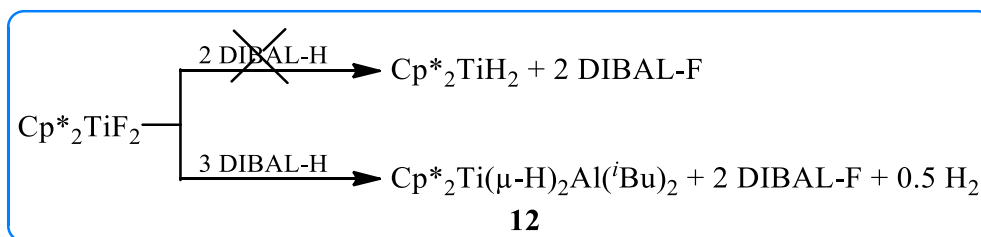


Abbildung 28: Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ mit DIBAL-H.

Eine Zugabe von 2 Äquivalenten DIBAL-H zu $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ führte unerwartet zum Titanocen-($\mu\text{-H}$)₂-verbrücktem Aluminiumalkyl **12** (Abbildung 28), welches als at-Komplex des Cp^*_2TiH mit DIBAL-H aufzufassen ist. Die Synthese des Titanocen(IV)-Dihydrids gelingt dagegen nicht. Bei der Reaktion wird austretender Wasserstoff beobachtet, was durch eine GC-Messung bestätigt wurde. Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnte nur Diisobutylaluminiumfluorid (-148 ppm) nachgewiesen werden. Dadurch waren wir in der Lage, die richtige Stöchiometrie der Reaktion zu bestimmen. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Toluol durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden, wobei die Molekülstruktur des verbrückten Komplexes **12** in Abbildung 29 dargestellt ist. Zwei Pentamethylcyclopentadienylliganden und zwei Hydridliganden umgeben das Titanatom in einer stark verzerrt tetraedrischen Anordnung. Der errechnete Ct2-Ti1-Ct1-Winkel (Ct = Centroid der Cyclopentadienyl-Ringe) beträgt $141.8(1)^\circ$, während der Winkel H1-Ti1-H2 $70.7(9)^\circ$ groß ist. Das Titanocen und die Aluminiumalkylgruppe bilden dabei mit den, aus der Elektronendichte gefundenen Hydriden 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen (3c2e) aus ($1.66(1) \text{ \AA}$ für Al1-H1- und $1.88(1) \text{ \AA}$ für Ti1-H1-Bindung). Für eine detailliertere Diskussion der Wasserstoffbindungen müsste ein Neutronenbeugungsexperiment erfolgen.

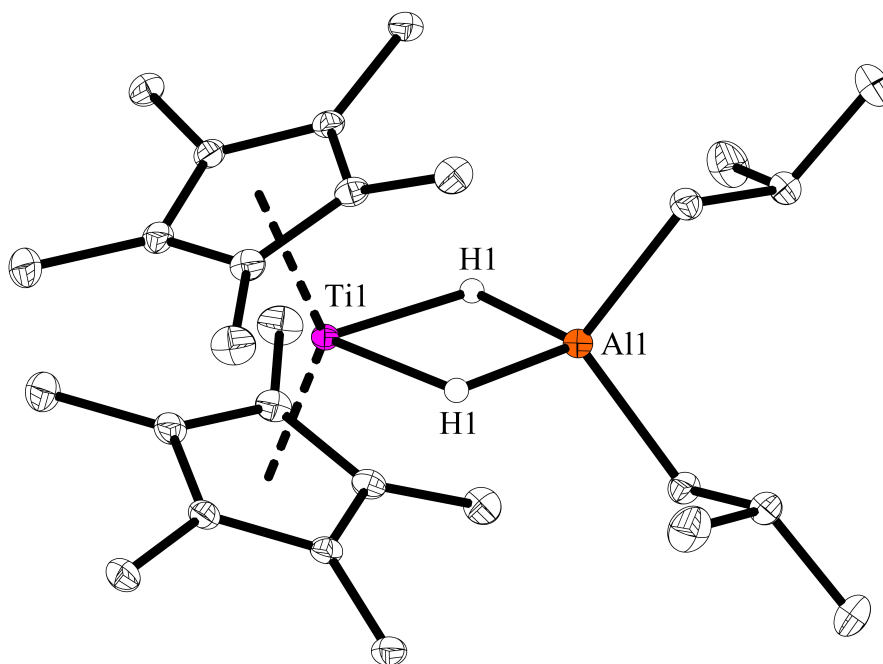


Abbildung 29: Molekülstruktur von **12** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet (außer H1 und H2).

In bereits früher publizierten Verbindungen, wie $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(\text{OEt}_2)\text{Cl}_2$ ⁷³ und dem dimeren $[\text{rac}(\text{-ebthi})\text{Ti}(\mu\text{-H})]_2$ ⁷⁴, wurde ein ähnliches Strukturmotiv gefunden. Durch ESR-Spektroskopie konnte der Paramagnetismus im Molekül **12** mit einem g-Wert von 1.967 nachgewiesen werden. Zum Vergleich weist das ebenfalls paramagnetische Monohydrid $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{III})\text{H} **11** einen g-Wert von 1.919 auf.⁷⁵ Durch einfache Addition von DIBAL-H an Bercaw's $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{III})\text{-H}$ konnten wir $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(^i\text{Bu})_2$ **12** nicht synthetisieren.$

3.3.4 Katalytische Dehydrierung mit Hilfe von Titan(III)-Hydrid-Komplexen

Durch die gezeigte Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{TiF}_2$ mit DIBAL-H konnte **12** erhalten werden (Abbildung 28). In analoger Weise wurden *in-situ* mit Hilfe von DIBAL-H aus Cp_2TiF_2 und *rac*-(ebthi) TiF_2 die Katalysatorkomplexe **13** und **14** hergestellt. Die neuen paramagnetischen Titanocen-Hydrid-Komplexe **12**, **13** und **14** sowie Bercaw's Cp^*_2TiH (**11**) wurden nun bei der katalytischen Dehydrierung von HB untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Titanocen-Fluoride wurden unmittelbar vor der Reaktion mit DIBAL-H umgesetzt, da die Hydridkomplexe nicht langzeitstabil sind. Analog zu den Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexen (Kapitel 3.3.2) unterliegen auch die Titanocen-Hydrid-Komplexe, bei der Dehydrierung von HB, der Bildung eines weißen unlöslichen Polymers bei Umsätzen von 40 – 50 %.

Tabelle 5: Titanocen-Hydrid-Komplex katalysierte Dehydrierung von HB.

Katalysatorkomplex	g-Wert	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]
Cp^*TiH (11)	1.919 ⁷⁵	25	132	28
		50	120	39
$\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(^i\text{Bu})_2$ (12)	1.967	25	110	30
		50	108	99
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(^i\text{Bu})_2$ (13)	1.973	25	110	28
		50	110	65
<i>rac</i> -(ebthi) $\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(^i\text{Bu})_2$ (14)	1.977	25	110	40
		50	110	55

Die Dehydrierung verläuft bis zur Bildung eines unlöslichen BN-Polymers sehr schnell (Abbildung 30). Doch danach ist nur der Komplex **12** in der Lage, HB komplett umzusetzen. Durch den hohen Raumanspruch der Cp^* -Liganden wird zum einen die Ti-H-Bindung (Kapitel 3.3.3) verlängert, was zum Reaktivitätsgewinn führt und zur vollständigen Dehydrierung von HB führt. Die geringeren sterischen Einflüsse der Cp- **13** und *rac*-ebthi-Titanocen-Hydride **14** werden am Anfang der katalytischen Dehydrierung deutlich. Bei einem Umsatz von ca. 50 % an HB ist Komplex **12** durch seine höhere Stabilität im Vorteil. Cp^*TiH **11** zeigt die höchste Aktivität am Beginn der katalytischen Dehydrierung bis zu einem Umsatz von 39 %, aber auch dieser Katalysator bildet das für HB beobachtete Plateau während der volumetrischen Messung. Die durch ESR bestimmten g-Werte der paramagnetischen Titan-Hydrid-Komplexe zeigen ähnliche Werte.

Abschließend werden in Abbildung 30 die Limitierungen der katalytischen Dehydrierung von HB sichtbar. Auch wenn eine hohe Speicherkapazität an H_2 in HB vorhanden ist, ist die Dehydrierung für Anwendungszwecke aufgrund der stark langsamer werdenden Reaktion nicht geeignet.

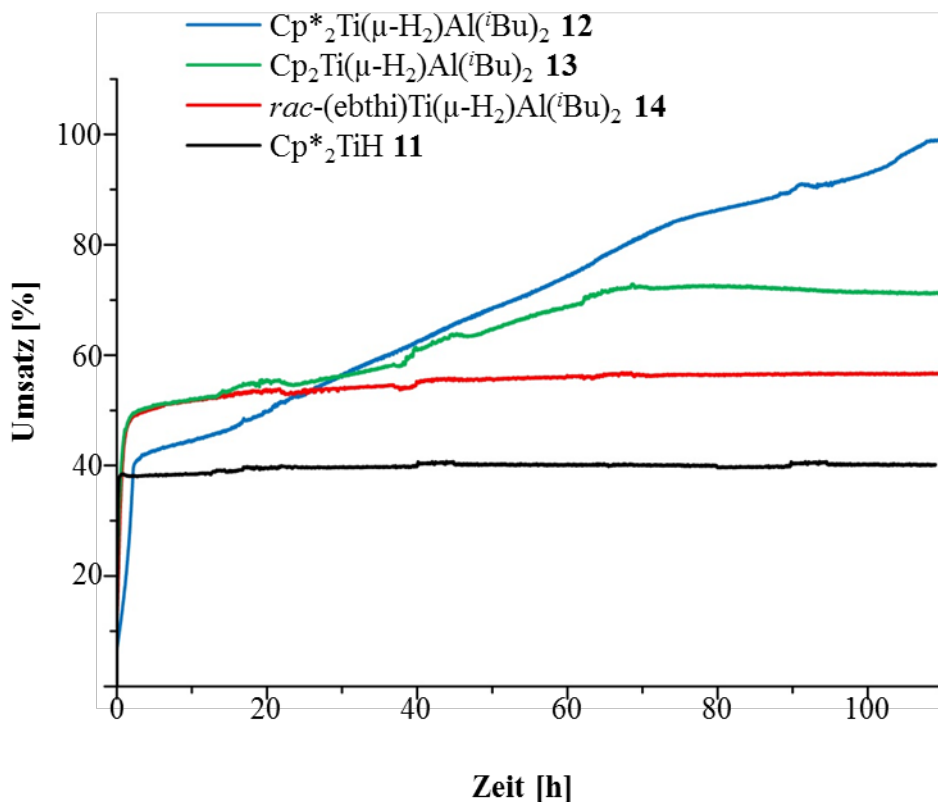


Abbildung 30: Katalytische Dehydrierung von HB durch 2 mol% Titan(III)-Hydrid-Komplexe in THF bei $T = 50^\circ\text{C}$.

3.3.5 Mechanismus der katalytischen Dehydrierung von HB

Die mechanistische Untersuchung der Dehydrierung von HB stellt eine große experimentelle Herausforderung dar. Bei *in-situ* ^{11}B -NMR-Experimenten ist nur der Abbau des Substratsignals bei der Dehydrierung von HB zu erkennen. Alle möglichen Intermediate oder Produkte, wie Polyaminoborane, sind auf Grund ihrer Unlöslichkeit in polaren Lösungsmitteln schwer zu bestimmen.²³ Darum nutzten wir die Pulverdiffraktometrie und die Infrarotspektroskopie. Dazu wurden die Proben durch Filtration aus der Reaktionslösung während der Dehydrierung von HB durch **Ti4** abgetrennt, mit kaltem THF gewaschen und anschließend getrocknet. Die Pulverdiffraktogramme zeigten keine exakten Kristallphasen der Abbauprodukte. Breite Reflexe bei 2θ -Winkeln von 26° und 43° deuten die Bildung von Polyborazylenen und anderen Bornitridspezies an. Ein ausgesprochen starker Reflex wurde bei $2\theta = 16^\circ$ beobachtet und wird höheren Boranen, wie $\text{B}_{13}\text{H}_{19}$ (ICDD 00-085-0336), zugewiesen (Abbildung 31).

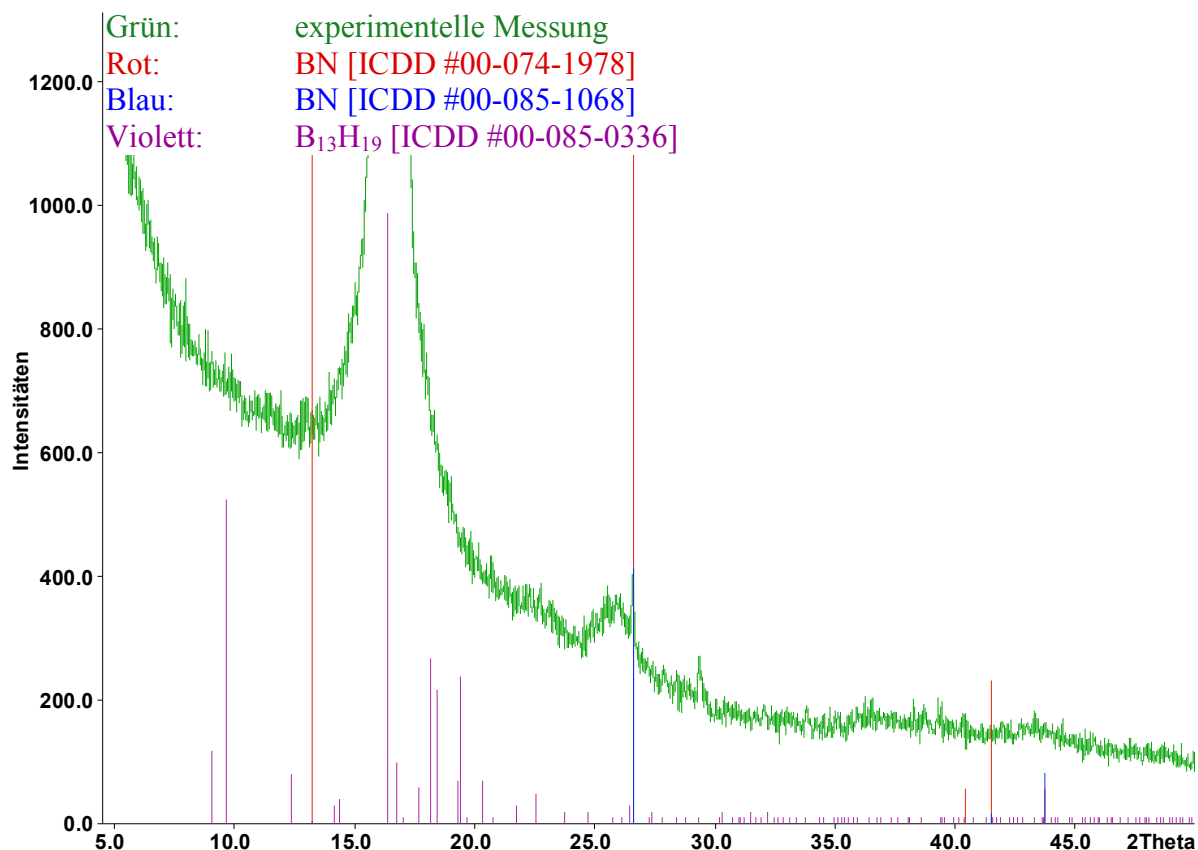


Abbildung 31: PXRD der Abbauprodukte (grün) während der katalytischen Dehydrierung von HB durch **Ti4**.

Abbildung 32 zeigt einen Vergleich der Infrarotspektren des reinen HB mit dem durch **Ti4** dehydrierten Abbauprodukt. Zwischen 3400 bis 2600 cm^{-1} sind deutliche NH-Streckschwingungen für HB zu beobachten, während sich bei 2600 bis 2400 cm^{-1} eine breite BH-Bande ausbildet, die auf eine starke Wechselwirkung mit anderen Gruppen hinweist. Deutlich sind auch die scharfen asymmetrischen und symmetrischen NH_2 -Deformationsschwingungen (2000 bis 1300 cm^{-1}). Im Fingerprintbereich werden die charakteristischen NN- (905 cm^{-1}) und BNN-Streckschwingungen (750 cm^{-1}) beobachtet.⁶⁰ Das dehydrierte Produkt weist eine NH-Schwingung (3215 cm^{-1}) und eine breite Bande von BH-Gruppen bei 2449 cm^{-1} auf, die schon von Goubeau und Ricker für hochzyklische BN-Ringe vermutet wurden.⁶¹ Während die NH_2 -Schwingungen gänzlich verschwunden sind, bildet sich eine typische BN-Bande bei 815 cm^{-1} aus.^{76,77} Da alle Schwingungen im dehydrierten Abbauprodukt breit bzw. unscharf sind, werden unsymmetrische Polymere vermutet, da sonst aufgrund ähnlicher Bindungen scharfe Signale erwartet werden.

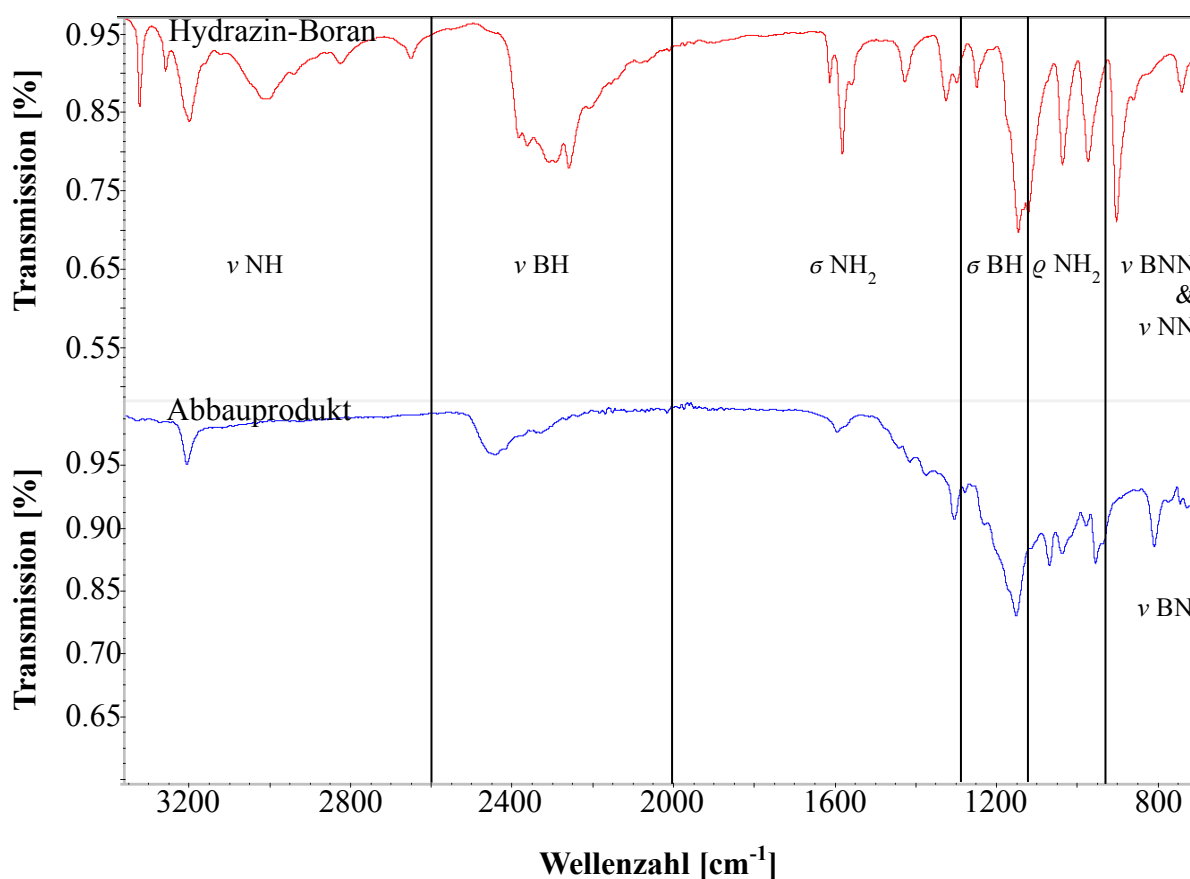


Abbildung 32: Vergleich der IR-Spektren von HB (rot) und dem durch **Ti4** dehydrierten Abbauprodukt (blau).

Mit Hilfe der Massenspektrometrie unter Verwendung der Elektronenstoßionisation konnten Polymerfragmente der durch **Ti4** dehydrierten HB mit Molmassen von 169 (100 %) und 501 g/mol (64.9 %) erhalten werden. Die Elementaranalyse ergab ein Bor-Stickstoff-Verhältnis von 1:1.03. Durch die Gaschromatographie wurde die Bildung von Stickstoff neben der Wasserstoffentwicklung beobachtet und mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, der Pulverdiffraktometrie, der Massenspektrometrie und der Elementaranalyse lässt sich folgendes Abbauschema für die Dehydrierung von HB annehmen (Abbildung 33).

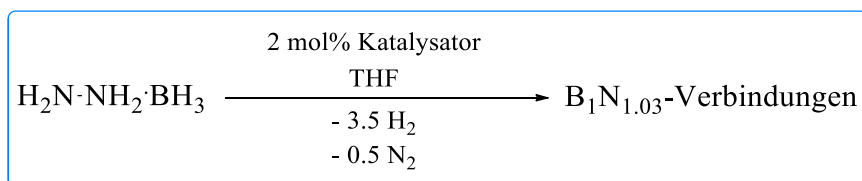


Abbildung 33: Schema der katalytischen Dehydrierung von HB

4 Teil B: Einleitung

Große Mengen an verfügbaren leichten Alkanen führen zu großem Interesse an der Partialoxidation bei der Erzeugung von Olefinen, Oxygenaten und Nitrilen, um die gegenwärtige Nutzung der Olefine bzw. Aromaten als Rohstoffe zu ersetzen und dadurch die negativen Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern. Dennoch sind die meisten Partialoxidationen noch in der Phase der Erforschung, weil effiziente Katalysatoren noch nicht gefunden worden sind.⁷⁸ Die katalytischen Oxidationen von Propan zu Propen und Oxygenaten weisen erst seit dem Ende der 90er Jahre eine große Bedeutung auf.⁷⁹⁻⁹⁴ Grund hierfür ist der vergleichsweise geringe Preis im Gegensatz zu den entsprechenden Olefinen.

Die geringe Polarität der C-H-Bindung bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen macht dessen Aktivierung zu einer Herausforderung und führt häufig über die Totaloxidation zu unerwünschten Nebenprodukten wie Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.⁹⁵ Deshalb ist die Erforschung neuer, katalytischer Systeme für die Oxidation von Propan von besonderem Interesse. Bismutmolybdovanadate gelten als vielversprechende Katalysatoren, da sie in der Lage sind, Propen zu Acrylnitril zu ammoxidieren. Des Weiteren sind Bismutmolybdate als „Katalysator A“ durch Sohio seit den 1950er Jahren bekannt und kommerziell verfügbar.⁹⁶ Sie stellen noch heute die einzigen, industriell genutzten Katalysatoren für die Selektivoxidation von Propen zu Acrolein bzw. Acrylnitril dar. In den vergangenen zehn Jahren wurden bedeutende Fortschritte bei der Oxidation direkt ausgehend von Propan erzielt. Dies ist größtenteils der Mitsubishi-Gesellschaft zu verdanken, welche die gemischten Metalloxide MoVTenbO und ihre typischen M1/M2-Phasen entdeckte (Abbildung 34).

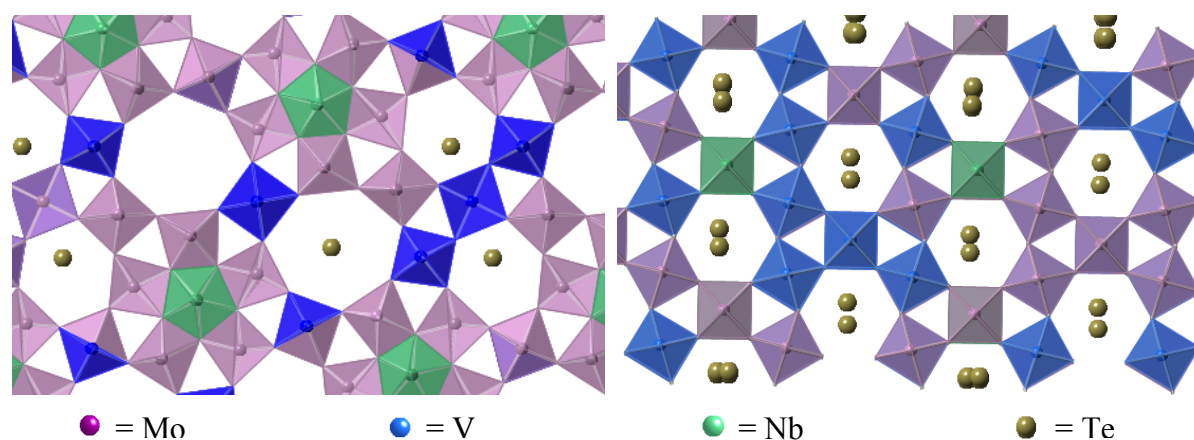


Abbildung 34: Darstellung der M1-(links) und der M2-Phase (rechts) entlang der a-b-Fläche.

Studien zu den verschiedensten Kompositionen dieser Systeme zeigten, dass das Vanadium das Propan-aktivierende Element ist. Hingegen offenbarte Tellur seine Fähigkeit, Propan zu aktivieren und Molybdän Sauerstoff zu insertieren. Niob gewährleistet die Trennung der aktiven Zentren voneinander (*site isolation*).⁹⁷ Ueda *et al.* beschrieben in ihren Studien, dass Propan stets als erste Stufe über die oxidative Dehydrogenierung gebildet wird. Anschließend wird Propan wieder adsorbiert und zu Acrolein umgewandelt, welches ohne zu desorbieren unverzüglich zu Acrylsäure weiter oxidiert wird. Wird Acrolein weder desorbiert noch weiteroxidiert, findet folglich C-C-Spaltung und Totaloxidation zu CO und CO₂ statt.⁹⁷

Weitere attraktive Materialien sind die Heteropolysäuren bzw. Polyoxometallate, welche bei der Oxidations- und Säure-Base-Katalyse angewendet werden.⁹⁸ Generell neigen Heteropolysäuren dazu, eine geringe Oberfläche und Porösität auszubilden. Diese Tatsache lässt sich zum Teil auf die Synthese, das Auskondensieren von mindestens zwei verschiedenen Metalloxoanionen zu einem Netzwerk zurückführen. Die zahlreichen Struktur motive werden dabei nach ihren Entdeckern, wie z. B. Keggin- [PMo₁₂O₄₀]⁶⁻ oder Anderson-Anionen [TeMo₆O₂₄]⁶⁻ unterschieden (Abbildung 35). Demgegenüber weist ihre ausgeprägte Fähigkeit, ihre sauren und oxidierenden Eigenschaften zu variieren, einen enormen Vorteil auf. Die Heteropolysäuren reagieren dabei nicht nur sauer als klassische Protonendonatoren nach Brønsted, sondern mit Hilfe ihrer zahlreichen Metallkationen als Elektronenpaarakzeptoren auch nach Lewis. Diese sind über die verschiedenen Metallate systematisch kontrollierbar. Die Polyanionen stellen in der heterogenen Katalyse ein Beispiel für Katalysatoren auf molekularer Basis dar. Für Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ ist bekannt, dass sie Propan aktivieren können und eine Acrolein-Selektivität aufweisen.⁹⁹ Dieses Beispiel zeigt die Bedeutung der Erforschung von Heteropolysäuren.

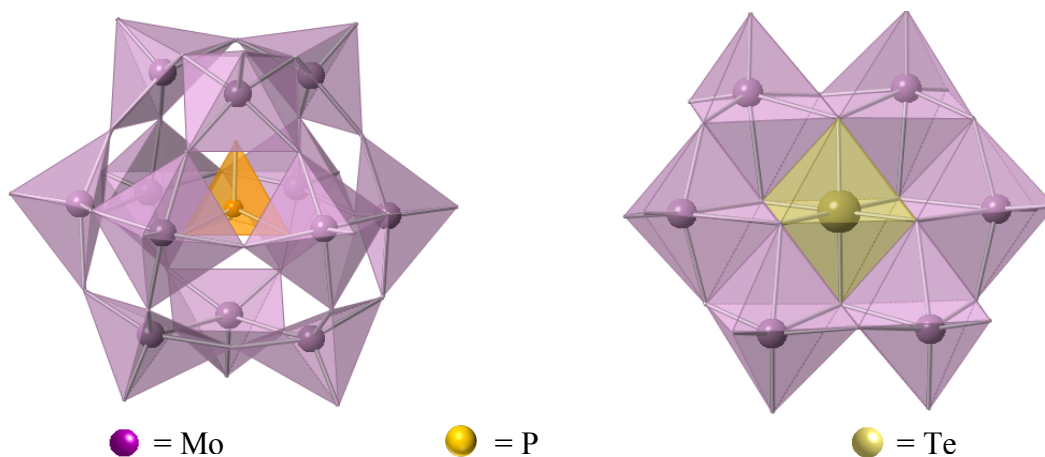


Abbildung 35: Darstellung der Keggin- und Anderson-Strukturtypen im Polyedermodell.

Als letzte Katalysatorgruppe werden die Trägerkatalysatoren untersucht. Die Aktivität von Festkörperkatalysatoren ist proportional zu deren Oberfläche, vorausgesetzt die Transportlimitierungen sind irrelevant. Eine andere Möglichkeit die Aktivität zu erhöhen, ist die Temperatursteigerung, welche möglicherweise zur Sinterung des Trägers oder Sublimation von Metallen, z. B. Tellur, führen kann. Um einen Festkörperkatalysator mit erwünschter Form, Festigkeit, Porenstruktur, Aktivität und thermischer Stabilität zu erhalten, müssen die verschiedenen Materialien auf unterschiedliche Weise kombiniert werden. Mit Hilfe des Trägers können Form, Festigkeit und Porösität eingestellt werden, während die Aktivität und Selektivität klassisch mit Hilfe der katalytisch aktiven Spezies beeinflusst wird. Zu beachten sind jedoch Synergien, wie z. B. der Einfluss der Porösität auf die Selektivität durch die Verweilzeit des Substrates, zwischen diesen beiden Materialien.

Acrolein ist ein wichtiger, industrieller Rohstoff bei der Produktion von Acrylsäure. Beide fungieren als Edukt für die entsprechenden Polymere und bei der Erzeugung der essentiellen Aminosäure Methionin. Acrolein ist immer noch ein interessantes Forschungsgebiet,¹⁰⁰⁻¹⁰⁵ da die direkte Synthese ausgehend von Propan bisher nicht in hohen Ausbeuten realisierbar ist und nach J. M. Thomas and W. J. Thomas eine der großen industriellen Herausforderung des 21. Jahrhunderts darstellt.¹⁰⁶

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Polyoxometallate (Anderson-Typ)

5.1.1 Synthese

Polyoxometallate (POM) sind Übergangsmetalloxyanionen, welche in einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbunden sind. Sie besitzen eine große Vielfalt an Strukturen und enthaltenen Metallen. Typische Vertreter dafür sind Vanadium, Niob, Molybdän und Wolfram bzw. generell Metalle in hohen Oxidationsstufen. Die Strukturen weisen ein oder mehrere Heteroatome, wie z. B. Phosphor, auf. Säuren dieser Netzwerke werden Heteropolysäuren genannt und besitzen einzigartige Eigenschaften. So sind z. B. ihre sauren und oxidierenden Eigenschaften veränderbar.

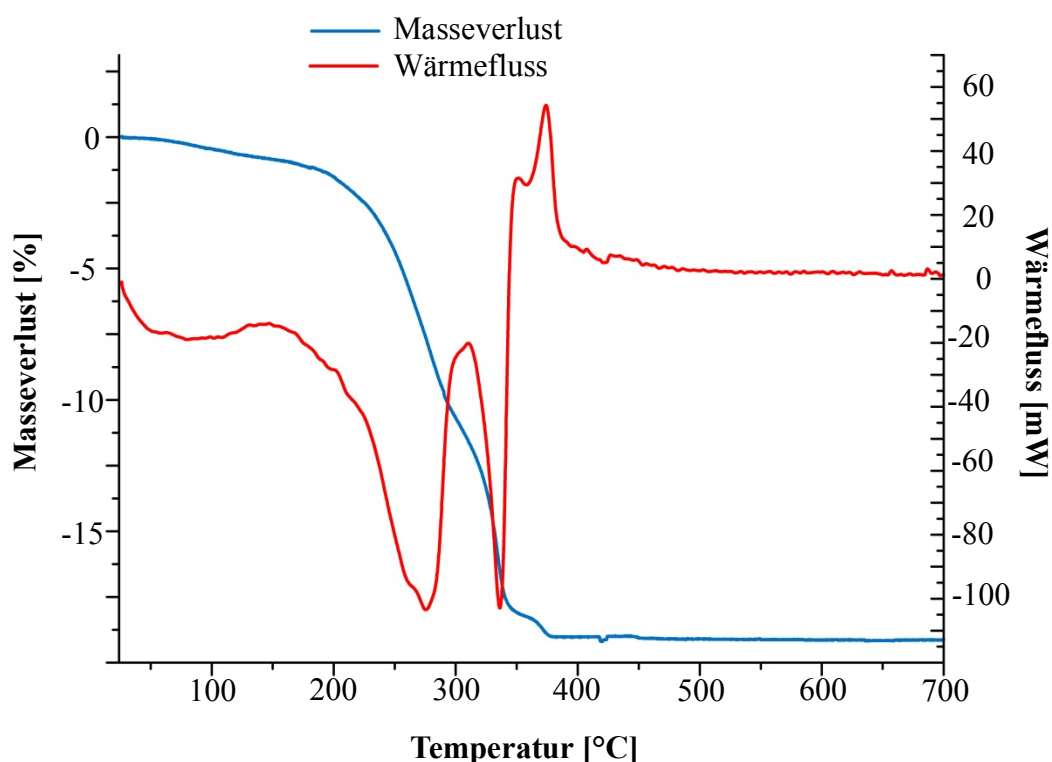


Abbildung 36: DTA- und TGA-Ergebnisse von $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

POMs werden in der heterogenen Katalyse oftmals hohen Temperaturen ausgesetzt. Um das thermische Verhalten während des Kalzinierens bzw. der Reaktion beschreiben zu können, müssen Differenz-Thermoanalysen (DTA) und Thermogravimetrische-Analysen (TGA) vorgenommen werden. Die DTA/TGA-Ergebnisse von $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind exemplarisch in Abbildung 36 dargestellt.

Sie zeigen ein endothermes Signal bei 275 °C, welches durch einen 9 %igen Gewichtsverlust an Wasser begleitet wird. Das endotherme Signal bei 320 °C entspricht der Ammoniakzersetzung. Die exothermen Signale bei 400 und 405 °C belegen keinen Masseverlust und repräsentieren Phasenübergänge. Die entstandenen Produkte wurden im Pulverdiffraktometer (Abbildung 37) vermessen.

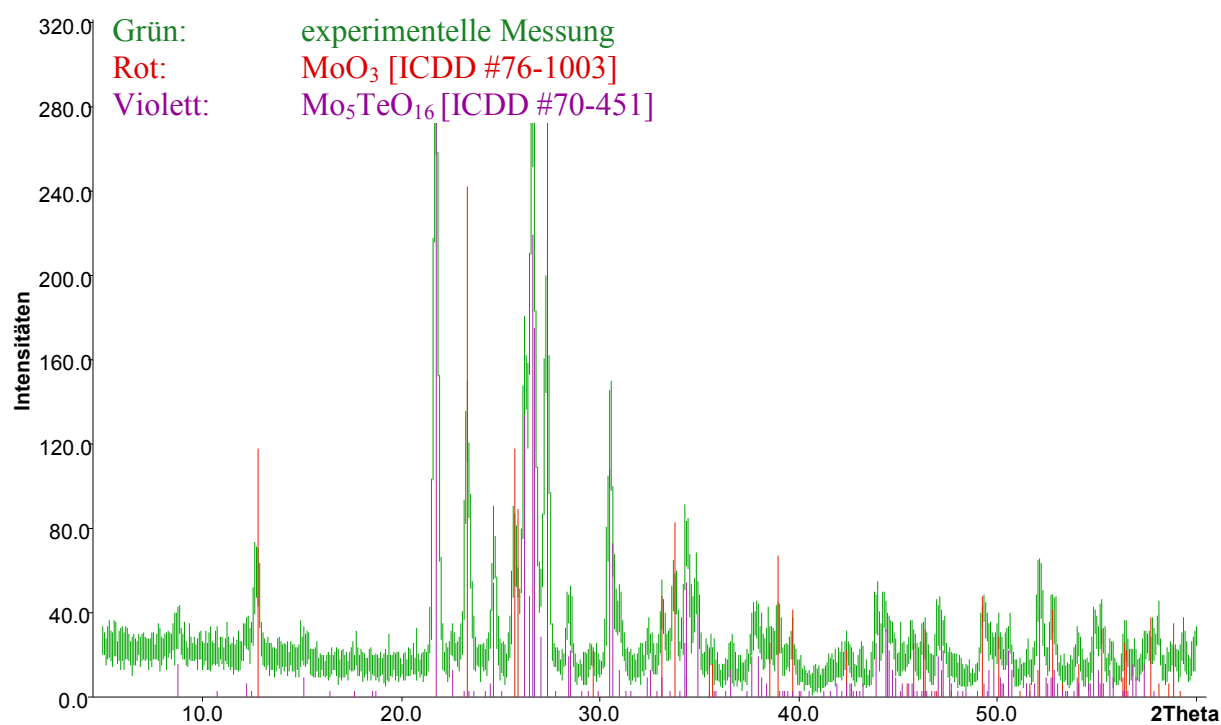


Abbildung 37: PXRD-Phasen-Analyse von kalziniertem $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Das Pulverdiffraktogramm des in Argon kalzinierten $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zeigt die Bildung der Phasenfragmente $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [ICDD: 70-451] und MoO_3 [ICDD: 76-1003].

Die Ergebnisse der katalytischen Selektivoxidation dieser Polyoxometallate werden in den Kapiteln 5.9 und 5.10 diskutiert.

5.2 Heteropolysäuren (Keggin-Typ)

5.2.1 Synthese

Die Heteropolysäuren wie $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ oder $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$ können durch die Kondensation von MoO_3 , V_2O_5 oder H_2WO_4 mit Phosphorsäure hergestellt werden.

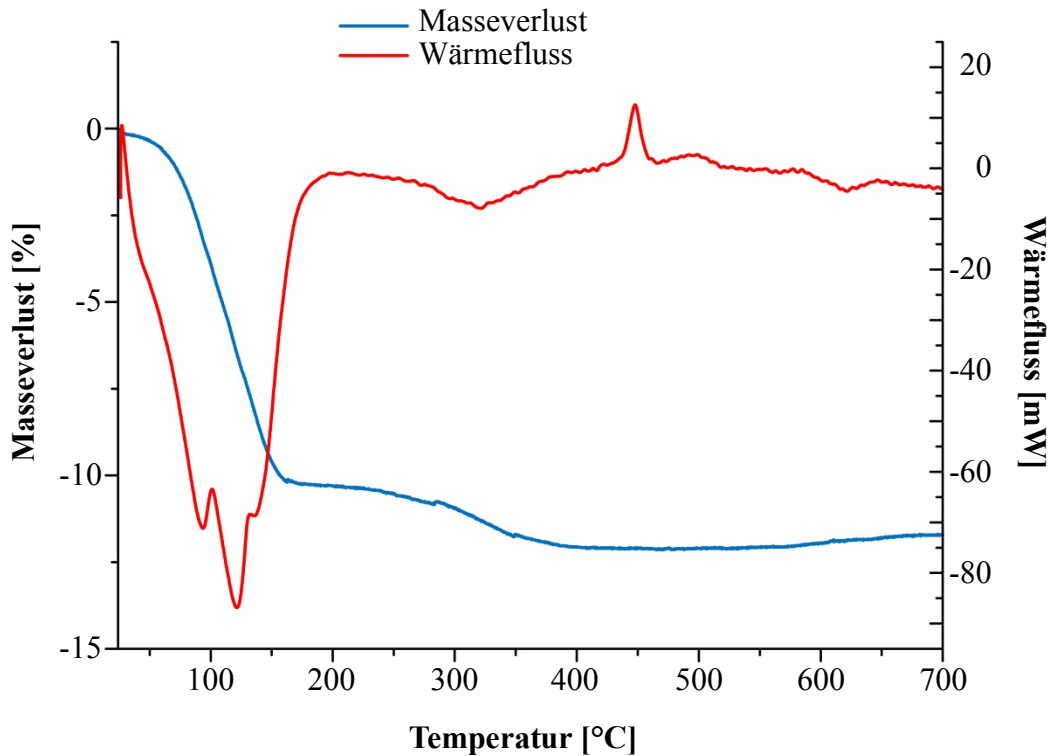


Abbildung 38: TGA/DSC-Ergebnisse von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$.

In der DTA (Abbildung 38) entspricht das endotherme Signal bei 125 $^{\circ}\text{C}$ dem Verlust an Wasser. Bei 450 $^{\circ}\text{C}$ wird ein exothermes Signal beobachtet, welches der Zersetzung der Heteropolysäure bei gleichzeitiger Bildung von MoO_3 zuzuordnen ist. Dies steht im Einklang mit Pulverröntgenbeugungsdaten (Abbildung 39).

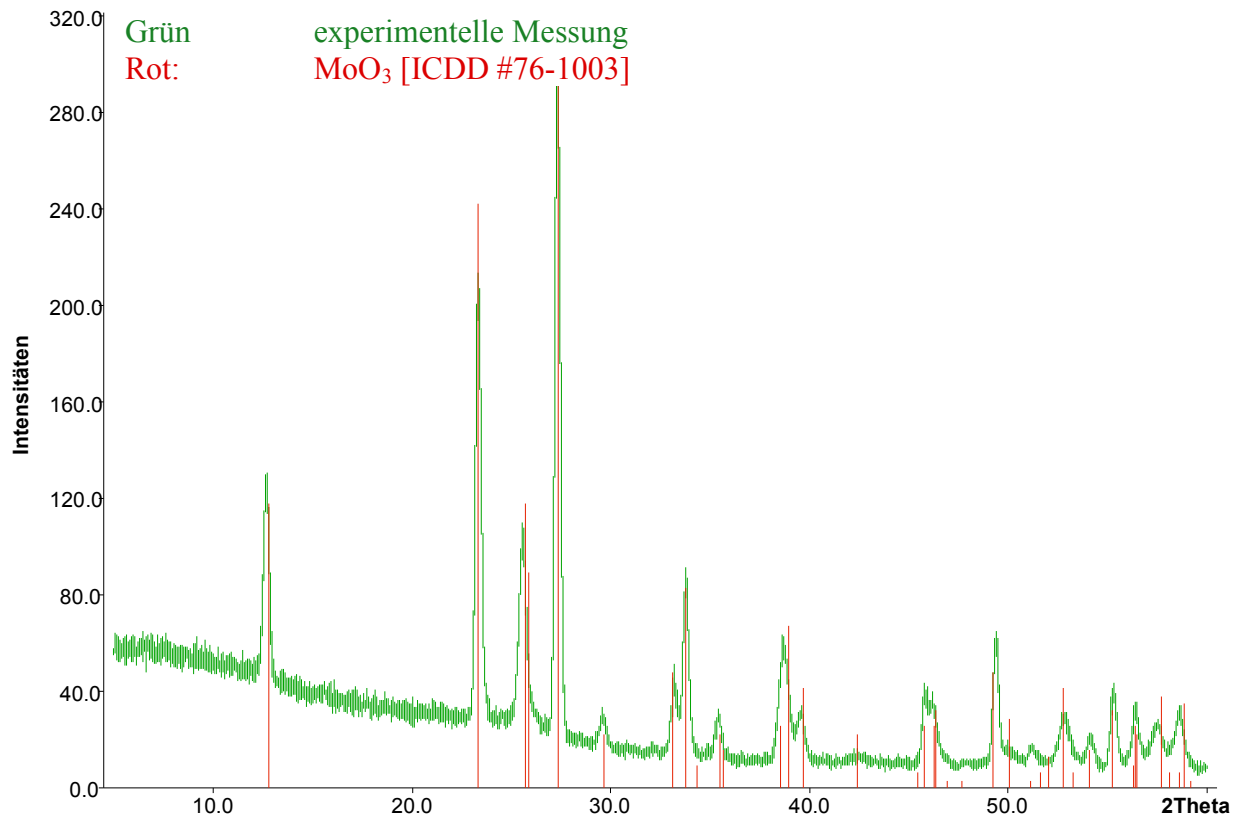


Abbildung 39: PXR-D-Phasen-Analyse von kalziniertem $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$.

5.2.2 Einfluss der Ag- und Cs-Dotierung auf die Heteropolysäuren

Dotierungen der gemischten Metalloxide mit Silber und die dadurch erzielte Erhöhung der katalytischen Aktivität wurden oft diskutiert.¹⁰⁷ Als Konsequenz wird der Einfluss der Dotierung von Heteropolysäuren mit Silber und anderen Elemente wie Wolfram oder Caesium untersucht. Diese Polyoxometallate reagieren stark sauer aufgrund einer großen Anzahl von Brønsted-Säure-Zentren. Solche Variationen könnten die gesamten katalytischen Eigenschaften des Katalysators verändern. Abbildung 40 vergleicht die Ergebnisse in der katalytischen Propanoxidation von purem $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ mit Silber-dotierten und Wolfram-substituierten Heteropolysäuren.

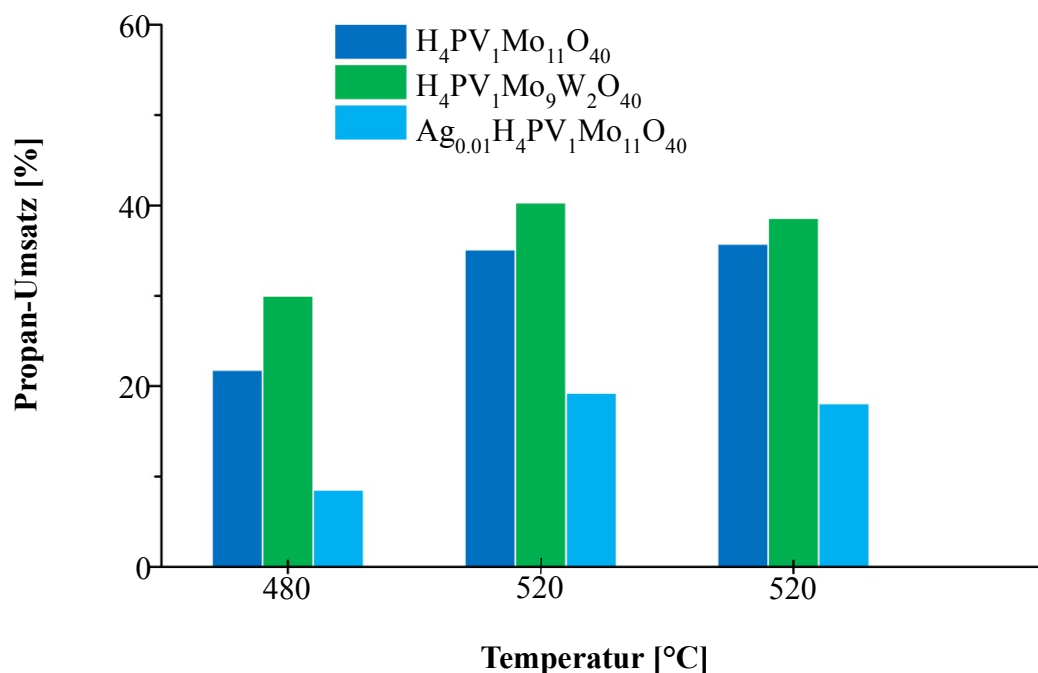


Abbildung 40: Propan-Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur von $H_4PV_1Mo_{11}O_{40}$, $H_4PV_1Mo_9W_2O_{40}$, $AgH_4PV_1Mo_{11}O_{40}$ (GHSV = $600 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Die Zugabe von Wolfram erhöht den Umsatz von Propan, während Silber ihn im Vergleich zu nicht dotiertem Material verringert. $H_4PV_1Mo_9W_2O_{40}$ zeigt eine höhere katalytische Aktivität als $H_4PV_1Mo_{11}O_{40}$. Die Zugabe von Silber sowie Cäsium hat eine offenbar negative Auswirkung auf die Aktivität, aber ihre Selektivität gegenüber Propen und Acrolein ist erhöht (Abbildung 40, Tabelle 6). Es ist jedoch schwierig, zwischen dem Einfluss des Umsatzes auf die Selektivität und der echten Katalysatorleistung zu unterscheiden. Im Allgemeinen fördern die Heteropolysäurekatalysatoren hauptsächlich die Totaloxidation von Propan. Dies liegt an der geringen thermischen Stabilität dieser Materialien, da die Reaktionstemperatur die Stabilitätsgrenze der Heteropolysäuren überschreitet, wobei nach Zersetzung MoO_3 gebildet wird, was die PXRD-Daten (Abbildung 39) bestätigen.

Tabelle 6: Einfluss der Ag-Dotierung und Cs-Substitution auf die Katalyseeigenschaften von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$.^[a]

Katalysator	$\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$	$\text{Ag}_{0.01}\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$
Propan-Umsatz [%]	34.2	31.6	25.7
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.3	86.5	62.0
Selektivität [%]			
Ethen	1.7	0.8	2.9
Propen	10.8	9.9	20.1
Acrolein	0.3	0.4	0.6
CO_x (x = 1, 2)	87	89	76.1

[a] GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C.

In ähnlicher Weise wird der Einfluss der Dotierung mit Silber auch für die Bismutmolybdate geprüft. Die Silberdotierung hat die gleiche desaktivierende Wirkung wie bei den Heteropolysäuren. Der Propan-Umsatz halbiert sich, während der Sauerstoff-Umsatz nahezu komplett durch die Ag-Dotierung einbricht. Der geringe Sauerstoffverbrauch führt zu höheren Selektivitäten an Propen und Acrolein (Tabelle 7).

Tabelle 7: Einfluss der Ag-Dotierung auf die Katalyseeigenschaften von $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$.^[a]

Katalysator	$\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$	$\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$
Propan-Umsatz [%]	9.2	4.5
Sauerstoff-Umsatz [%]	57.4	4.8
Selektivität [%]		
Ethen	8.5	11.7
Propen	25.2	49.2
Acrolein	1.4	1.8
CO_x (x = 1, 2)	64.6	37.1

[a] GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C.

5.3 MoVTaNbO

5.3.1 Synthese

Über die gemischten Metalloxide, die auf Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob basieren, werden beeindruckende Leistungen für die Selektivoxidation von Propan zu Acrylsäure berichtet.⁹⁷ Die strukturelle Komplexität dieser Materialien spiegelt das Problem der Reproduzierbarkeit der Synthese wider. Sie sollten hauptsächlich aus zwei orthorhombischen Phasen bestehen, die als M1 und M2 bekannt wurden und katalytisch aktiv sind. Es gibt aber auch eine Reihe von Kristallphasen die als Nebenprodukte, wie $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$, MoO_3 , und $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ beim Kalzinieren anfallen. Die verschiedensten Einflüsse bei der Synthese der M1 Phase, wie die Reihenfolge der Zugabe der Metalloxide, Art der Präkursoren, der pH-Wert während der Präparation, Trocknung, Alterung, Atmosphäre beim Kalzinieren und Heizprogramm spielen eine große Rolle.

5.3.1.1 Effekte der Präparierungs- und Kalzinierungsmethoden

In einem geschlossenen Autoklaven führen hohe Temperaturen zu autogenem Druck, der ein wichtiger Parameter für das Kristallwachstum ist. In diesem Projekt wurden 130-mL-Edelstahlautoklaven mit einem Tefloninlet in der Regel bei 175 °C betrieben. Bei dieser Temperatur erreicht der Druck ca. 10 bar. Bei solchen hydrothermalen Bedingungen werden neue Strukturen mit hoch geordneten, kristallinen Phasen gebildet. Die Ausbeute an festen Präkursoren ist normalerweise niedrig, was dem hohen Metallgehalt im nicht verwendbaren Filtrat geschuldet ist, die den deutlichsten Nachteil der Synthese darstellt. Nach dem Filtrieren, Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen der Präkursoren folgt die Kalzinierung.

Eine weitere Technik ist die Aufschlammmethode (Slurry). Die gemischten Metalloxide konglomerieren zu einem Gel, das wegen der unterschiedlichen Löslichkeiten der Metallsalze sprühgetrocknet werden muss. Die Sprühtrocknung ist notwendig, um hoch geordnete und homogene Präkursorfällungen zu erhalten. Nach dem Trocknen sind sie für die thermische Aktivierung bereit.

Für die Kalzinierung ist es üblich, eine inerte Atmosphäre, wie Argon oder Stickstoff zu verwenden, da nur dadurch Sauerstoffverbrückte, gemischte Metalloxide MoVTaNbO gebildet werden. Abbildung 41 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Atmosphären während der Kalzinierung auf die Produkteigenschaften.

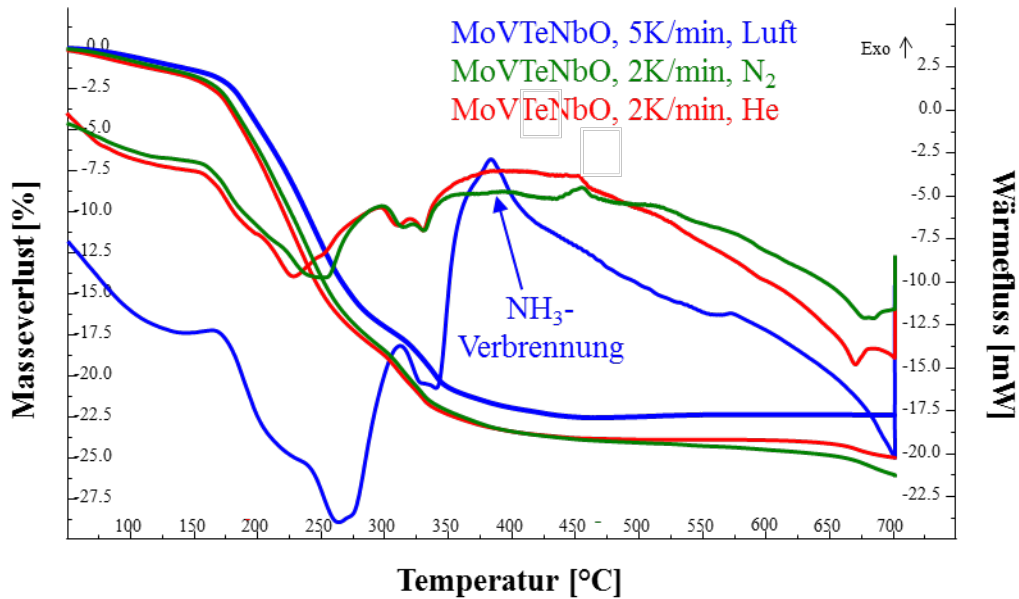


Abbildung 41: DTA/DSC Ergebnisse von MoVTaNbO in verschiedenen Atmosphären.

In einer Stickstoff- oder Heliumatmosphäre wird die Wasserfreisetzung bis zu 250 °C beobachtet, gefolgt von Ammoniakdesorption ab etwa 325 °C, da Ammoniummetallsalze als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Bei den gleichen Bedingungen an Luft beginnt die Verbrennung des Ammoniaks bei 400 °C zu Oxidationsprodukten wie NO_x, die vermieden werden sollten. Deshalb trocknen wir bis 300 °C an Luft und wechseln anschließend auf einen Heliumstrom, damit die Ammoniakverbrennung unterbunden wird (Abbildung 42).

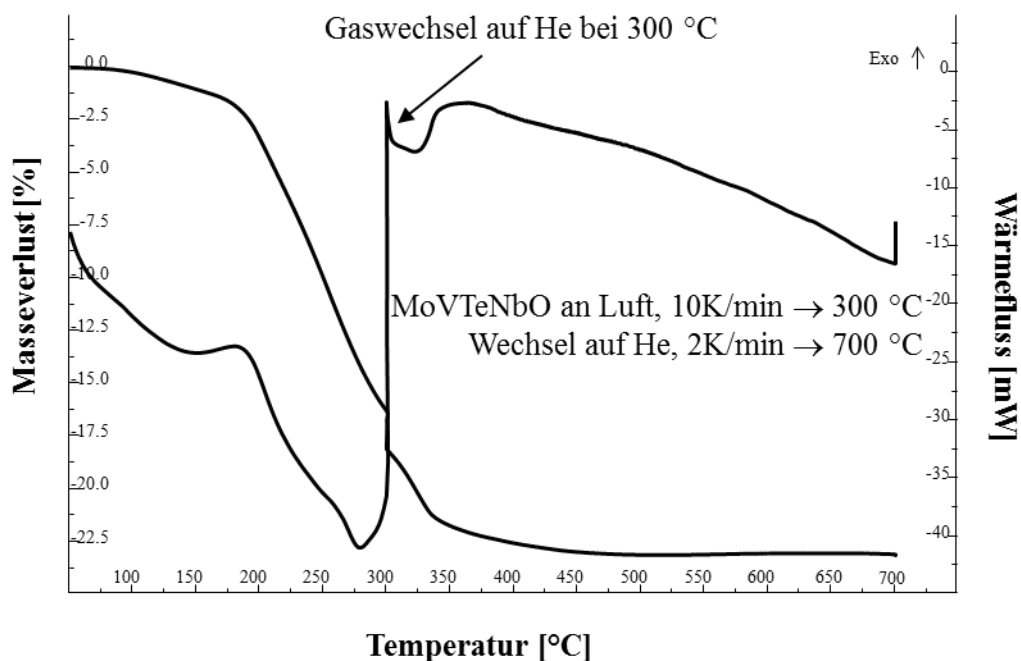


Abbildung 42: DTA/DSC Ergebnisse von MoVTaNbO in verschiedenen Atmosphären.

Das Pulverdiffraktogramm aus den kalzinierten TGA/DSC-Proben zeigt, dass es nicht wichtig ist, die genannten Luft/Helium Kalzinierungsverfahren zu verwenden, da die Reflexe in Helium und Luft/Helium kalzinierten Proben ähnlich sind (Abbildung 43). Wichtig ist eine hohe Durchflussmenge an Inertgas zur Kalzinierung. Die in Stickstoff kalzinierten Proben hatten einige verschiedene Reflexe bei 9° und 27° . Sie sind weder ein Teil der $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ - noch der $(\text{VO})\text{MoO}_4$ -Phase, es handelt sich dabei um die MoO_3 -Phase.

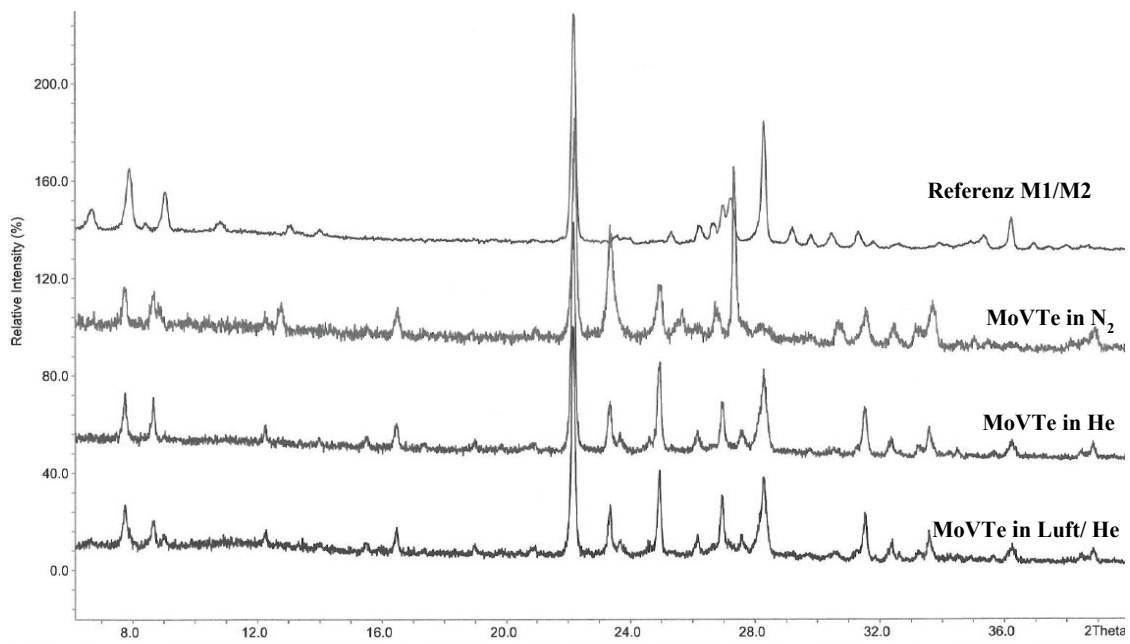


Abbildung 43: PXRD von TGA/DSC-Proben (Abbildung 41) in verschiedenen Atmosphären.

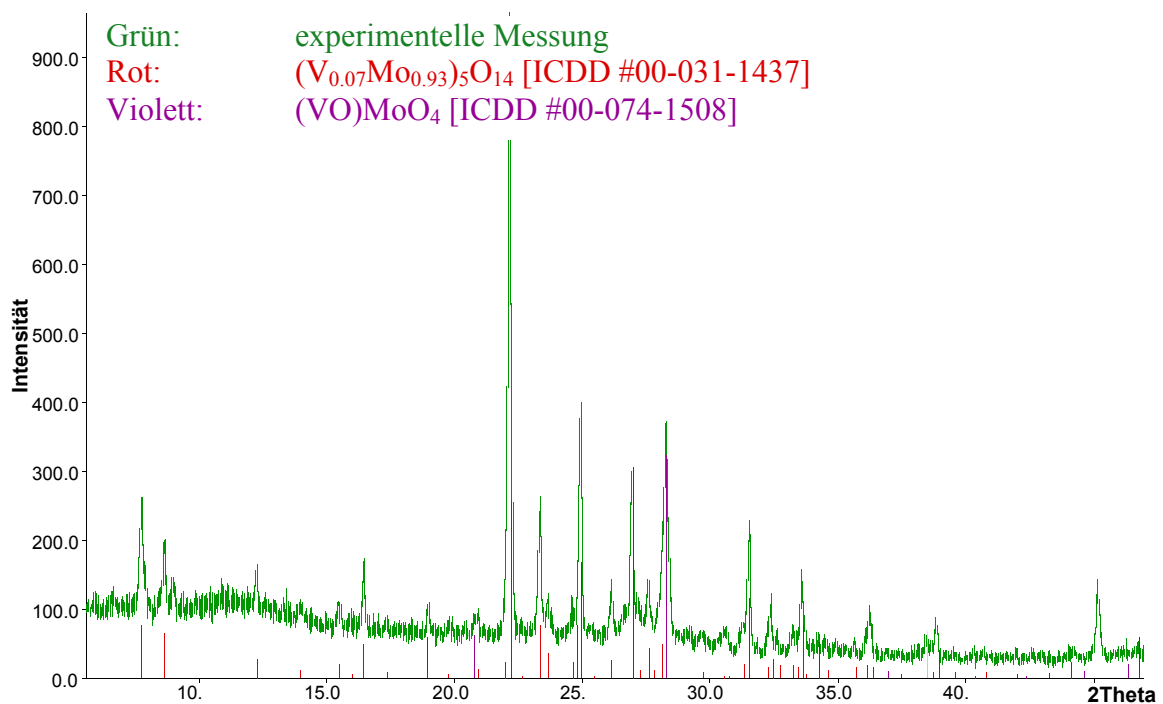


Abbildung 44: PXRD einer TGA/DSC-Probe (Abbildung 42).

Im Falle, dass sich keine M1/M2-Phasen bilden, werden häufig die beiden Phasen $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ und $(\text{VO})\text{MoO}_4$ beobachtet (Abbildung 44).

Das Aufschlammverfahren bzw. Slurry-Verfahren ist eine schnelle Synthese mit einer Minimierung des Gewichtsverlustes, bei der aber nur die M2-Phase beobachtet wird. Nach verschiedenen Versuchen konnte die M1-Phase durch das Hydrothermalverfahren erfolgreich hergestellt werden.

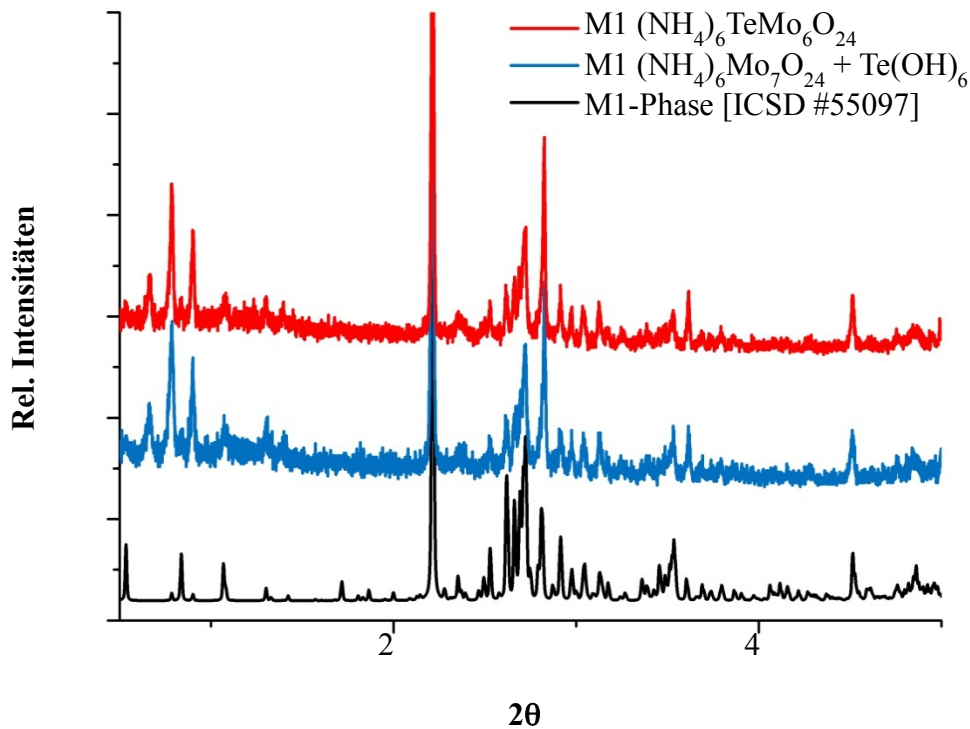


Abbildung 45: PXRD der M1-Phase mit verschiedenen Tellurquellen.

Es erscheint wichtig, die richtige Menge an Wasser zu nehmen und eine geeignete Autoklavenanordnung zu wählen. Als Ausgangsmaterialien für Tellur eignen sich Hexaammoniumhexamolybdotellurat, sowie dessen Ausgangsmaterialien $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ zusammen mit $\text{Te}(\text{OH})_6$ (Abbildung 45). Der wohl wichtigste Parameter für die erfolgreiche Herstellung der M1-Phase ist, während des gesamten Verfahrens zu rühren. Nur diese Ergebnisse waren reproduzierbar.

5.3.1.2 Einflüsse von Präkursoren

Der Einfluss der verschiedenen Oxidationsstufen von Tellur bei der Bildung der M1 und M2 Phasen wurde untersucht. $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_4[\text{TeMo}_6\text{O}_{22}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden als Tellur-Quellen mit einem Oxidationszustand von +VI und +IV verwendet.

Alle anderen Parameter wie Vanadium- und Niobgehalt, hydrothermale Synthesebedingungen und Kalzinierungsprogramm unter Argon wurden konstant gehalten. Das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 46 weist auf die Existenz von M1/M2-Phasen im Vergleich zu einer M1/M2-Gemischphasenreferenz hin.

Die drei Reflexe kleiner $2\theta = 10^\circ$ sind charakteristisch für die M1-Phase, während die starken Reflexe zwischen 22° und 50° von der M2-Struktur verursacht werden. Es ist in Abbildung 46 interessant zu sehen, dass Tellur mit der Oxidationsstufe +VI favorisiert wird, um die M1-Phase zu bilden und Tellur mit der Oxidationsstufe +IV einen höheren Anteil an der M2-Phase produziert. Der Valenzzustand hat damit einen enormen Einfluss auf die Bildung von MoVTaNb-Oxidphasen.

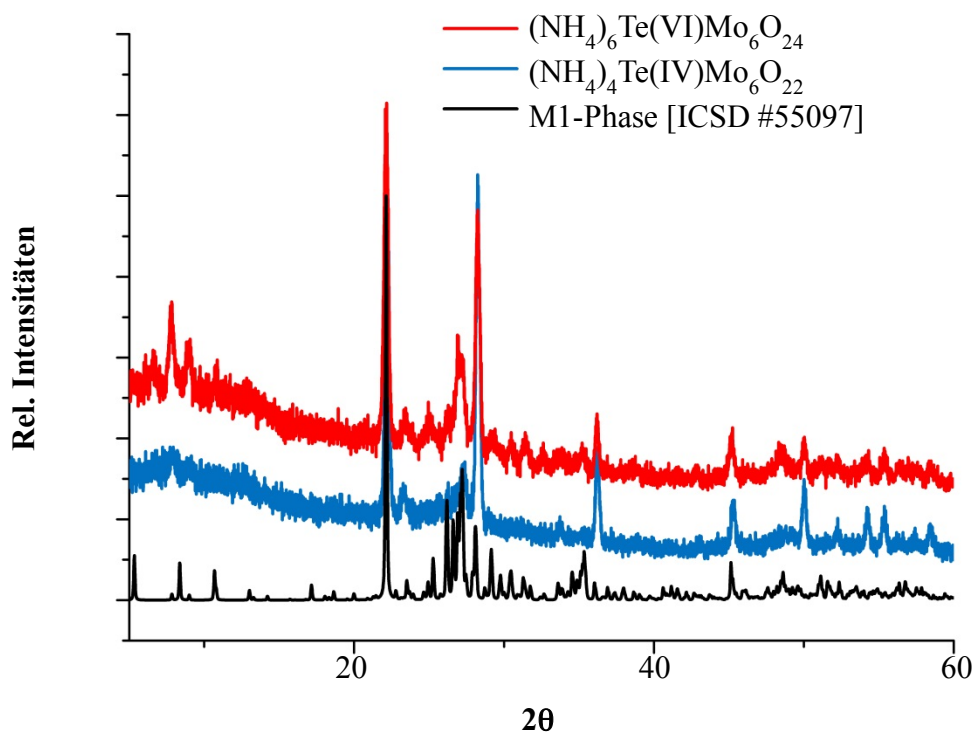


Abbildung 46: PXRD von MoVTaNbO aus verschiedenen Tellurquellen.

5.3.1.3 Einfluss der Oxidationsstufen von Tellur auf die Katalysatorleistung

Der Einfluss der Oxidationsstufen von Tellur auf die katalytische Aktivität und Selektivität bzgl. Acrolein wurde für zwei Systeme, die Molybdotellurate sowie MoVTaNbO, kontrolliert (Abbildung 47).

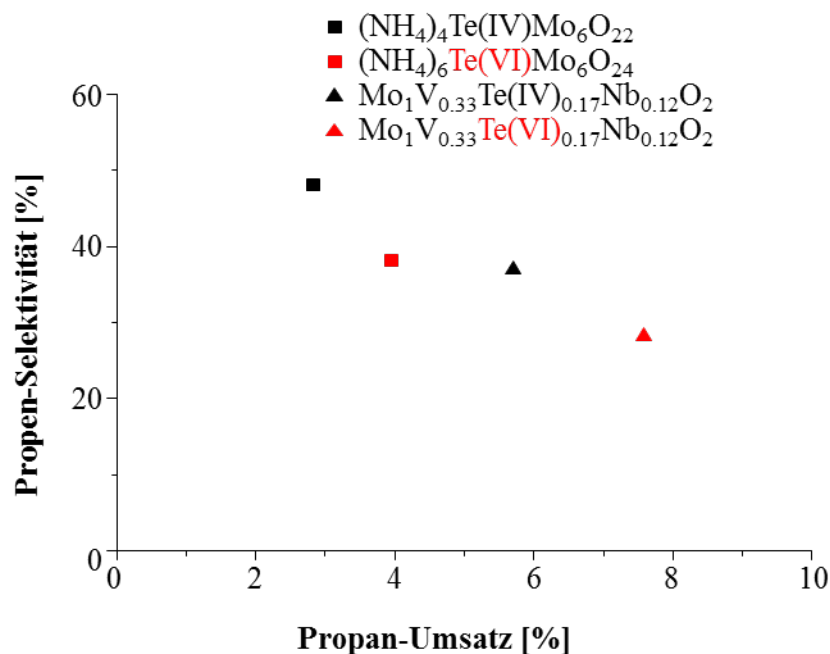


Abbildung 47: Propenselektivitäten versus Propanumsätze der Molybdotellurate und MoVTeNbO (520 °C, GHSV = 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, C₃H₈ : O₂ : N₂ = 8 : 12 : 80).

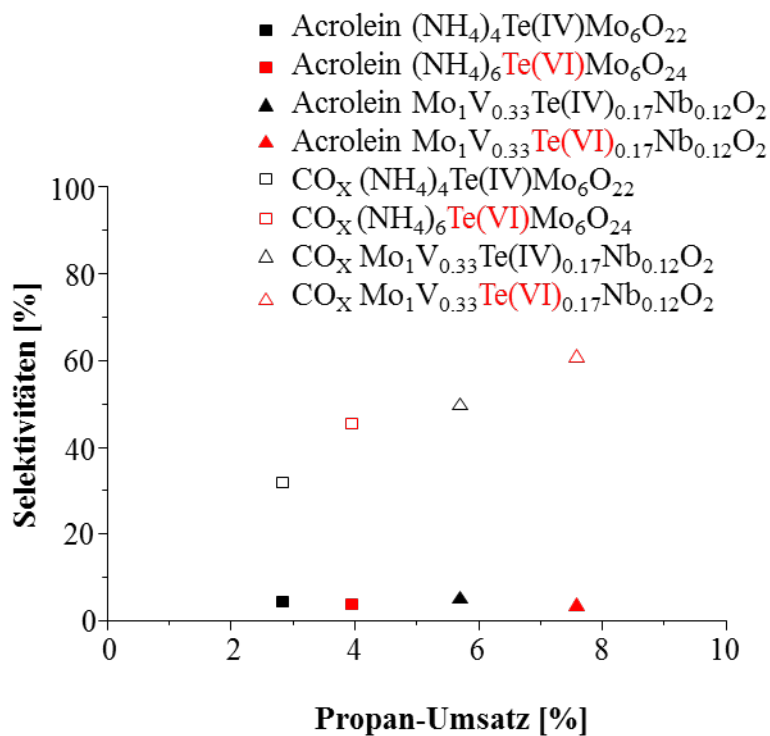


Abbildung 48: Selektivitäten von Acrolein und CO_x in Abhängigkeit vom Propenumsatz von Molybdotelluraten und MoVTeNbO (520 °C, GHSV = 1200 mL g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, C₃H₈ : O₂ : N₂ = 8% : 12% : 80%).

Wie aus Abbildung 47 erkenntlich wird, verringert sich die Selektivität von Propen mit steigendem Umsatz der Katalysatoren, was auf die Abhängigkeit von Selektivität und Umsatz

zurückgeführt werden kann. In Abbildung 48 zeigt die Kurve für CO_x -Selektivität einen Anstieg, während die von Acrolein nahezu konstant bleibt. Dieser Befund deutet auf die mangelnde Acrolein-Selektivität der aktiven Zentren hin. Als Folge ist die erfasste Menge an Acrolein kleiner über den erfassten Bereich der Umwandlung. Anscheinend wird gebildetes Propen schnell zu CO_x oxidiert. Zusammen mit den Messwerten aus Abbildung 48 ist die höhere Aktivität des $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_2$ im Vergleich zu den Molybdotelluraten bei 520 °C und hohen Raumgeschwindigkeiten ersichtlich. Wahrscheinlich liegt es an der durch die Anwesenheit von Niob oder Vanadium zusätzlich bedingten Oberflächenazidität. Katalysatoren mit Tellur in der Oxidationsstufe +VI führen zu deutlich höheren Umsätzen von Propan und verringern die Selektivität zu Propen und Acrolein. Das PXRD von $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.17}(\text{VI})\text{Nb}_{0.12}\text{O}_2$ (Abbildung 46) erklärt dies durch die Bildung einer kleinen Menge der M1-Phase, die nicht in $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.17}(\text{IV})\text{Nb}_{0.12}\text{O}_2$ beobachtet wird. Tellur(IV) könnte bei dessen Bildung hinderlich sein.

5.3.1.4 Der Einfluss des pH-Werts

Um die Wirkung der Säure während der Synthese zu überprüfen, wurden die Präkursoren mit unterschiedlichen Mengen an Salpetersäure mit pH-Werten zwischen 4.5 bis 1.0 behandelt. Abbildung 49 beschreibt die resultierenden Phasen mittels PXRD, die sich nach dem Kalzinieren gebildet haben. Die M1-Phase wurde nur in der Probe bei $\text{pH} = 2.7$ als Nebenprodukt erhalten. Die typischen drei Reflexe kleiner $2\theta = 10^\circ$ sind ausschließlich in dieser Probe vorhanden. In der bei $\text{pH} = 3$ hergestellten Probe wurden zwei dieser drei Reflexe im Bereich kleiner $2\theta = 10^\circ$ beobachtet, neben dem größten Reflex bei $2\theta = 27^\circ$.

Kam es zu keiner Ausbildung der M1-Phase, wurden $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [ICDD: 31-874], $(\text{V}_{0.07}\text{Mo}_{0.93})_5\text{O}_{14}$ [ICDD: 31-1437] und $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ [ICDD: 71-566] bei der Synthese von MoVTaNb-Oxiden gefunden. Eine 1%ige Dotierung mit AgNO_3 hat keinen zusätzlichen Effekt auf die Struktur, und die M1-Phase wird nicht gebildet.

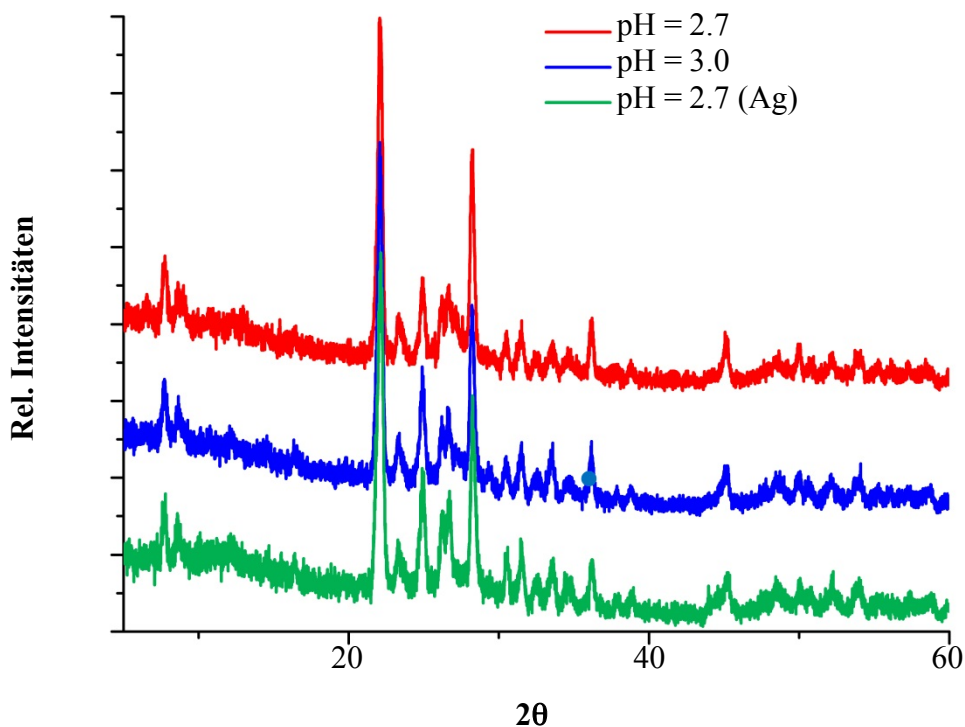


Abbildung 49: PXRD der pH-Wert-Abhängigkeit der MoVTaNbO.

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, wird für die bei pH = 2 synthetisierten Katalysatoren die höchste Selektivität für Propen und Acrolein innerhalb dieser Messreihe erreicht. Der Katalysator, der bei einem pH-Wert von 4.5 hergestellt wurde, zeigt die geringste katalytische Aktivität während der oxidativen Dehydrierung von Propan. Botella *et al.* beschrieben ein analoges Verhalten, bei dem ein erhöhter Umsatz bei Abnahme des pH-Wertes beobachtet wird.¹⁰⁸ Die höchste Ausbeute für Acrolein wurde bei pH = 2-2.5 erhalten. Es konnten nur Spuren von Acrylsäure nachgewiesen werden. Für M1-Phasen haltige MoVTaNbO ist die Produktion von Acrylsäure bekannt, was in unserem Fall nicht nachweisbar war, da der M1-Phasen-Anteil an gering ist.

Tabelle 8: pH-Einfluss während der Synthese auf die Katalysatoreigenschaften von $\text{Mo}_1\text{V}_{0.22}\text{Te(VI)}_{0.17}\text{Nb}_{0.16}\text{O}_2$.^[a]

pH	2	3	4.5
Propan-Umsatz [%]	4.7	12.8	3.9
Sauerstoff-Umsatz [%]	5.2	25.3	12.5
Selektivität [%]			
Propen	62.9	20.4	46.6
Acrolein	9.2	4.7	5.6
CO _x (x = 1, 2)	25.3	74.1	35.9

[a] GHSV = 1200 mL · g_{Kat}⁻¹ · h⁻¹, 520 °C.

5.4 Bismutvanadat (BiVO_4)

Vanadium ist ein wesentliches Element in der Zusammensetzung der Katalysatoren für die Aktivierung von Propan.¹⁰⁹ Ein herkömmliches bismuthaltiges Material ist Bismutvanadat, das durch das Aufschlammverfahren unter Verwendung von Bismutnitrat und Vanadiumpentoxid synthetisiert wird. Die Synthese ist erfolgreich, wenn das Kalzinieren des Präkursors an Luft bei 550 °C erfolgt, was durch Übereinstimmungen mit dem Diffraktogramm aus der Inorganic Crystal Structure Database (Abbildung 50) bewiesen ist.

In Tabelle 28 (Kapitel 7.1.7) sind bemerkenswerte Selektivitäten von bis zu 80.9 % für Propan bei 480 °C aufgezeigt, die eine Notwendigkeit der Verwendung von Vanadium als Propan-aktivierendes Element bestätigen.

Nach dem Test der katalytischen Eigenschaften von Bismutvanadat bestand der nächste Schritt darin, das Vanadium in Bismutmolybdat zu integrieren. Der vielversprechendste Typ zur selektiven Oxidation von Propan zu Acrolein ist das tetragonale Bismutmolybdovanadat ($\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$).

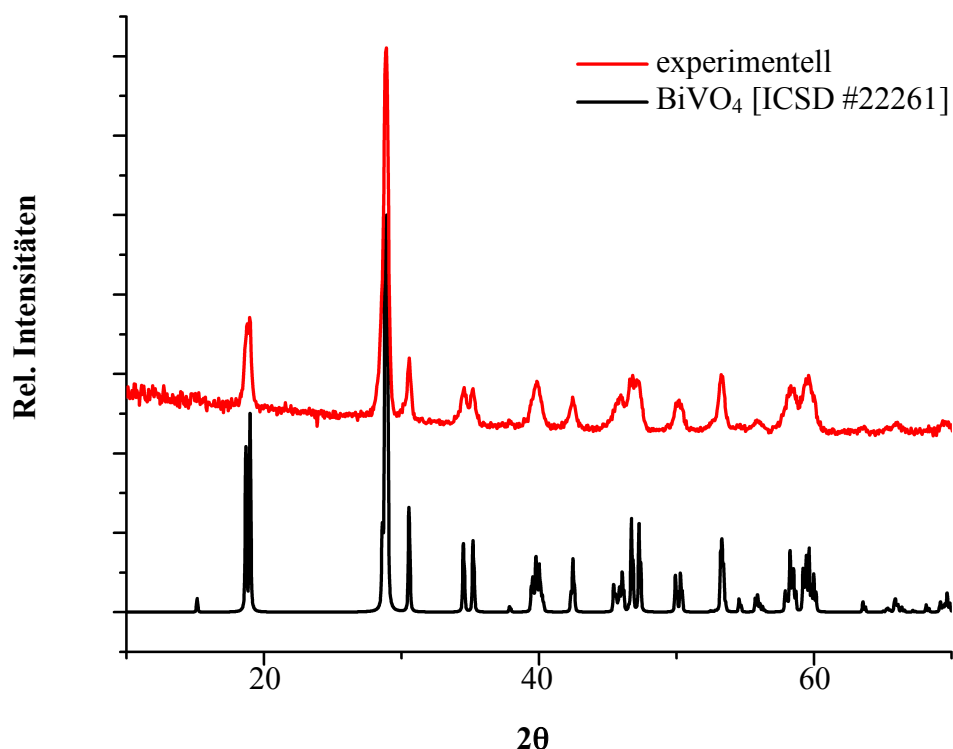


Abbildung 50: PXRD von BiVO_4 und Referenz.

5.5 Bismutmolybdovanadat (BiMoVO)

5.5.1 Synthese

Lin *et al.* beschrieben ein Verfahren zur Herstellung von Bismutmolybdovanadaten, bei dem die Metalloxide vor der Kalzinierung suspendiert werden.⁸⁶ Abbildung 51 verdeutlicht durch Vergleiche der Pulverdiffraktogramme mit der Referenz aus der Datenbank (ICSD #24939) die erfolgreichen Synthesen. Bismutmolybdovanadat wird durch das Aufschlammverfahren aus Ammoniummolybdat, Bismutnitrat und Vanadiumpentoxid hergestellt.

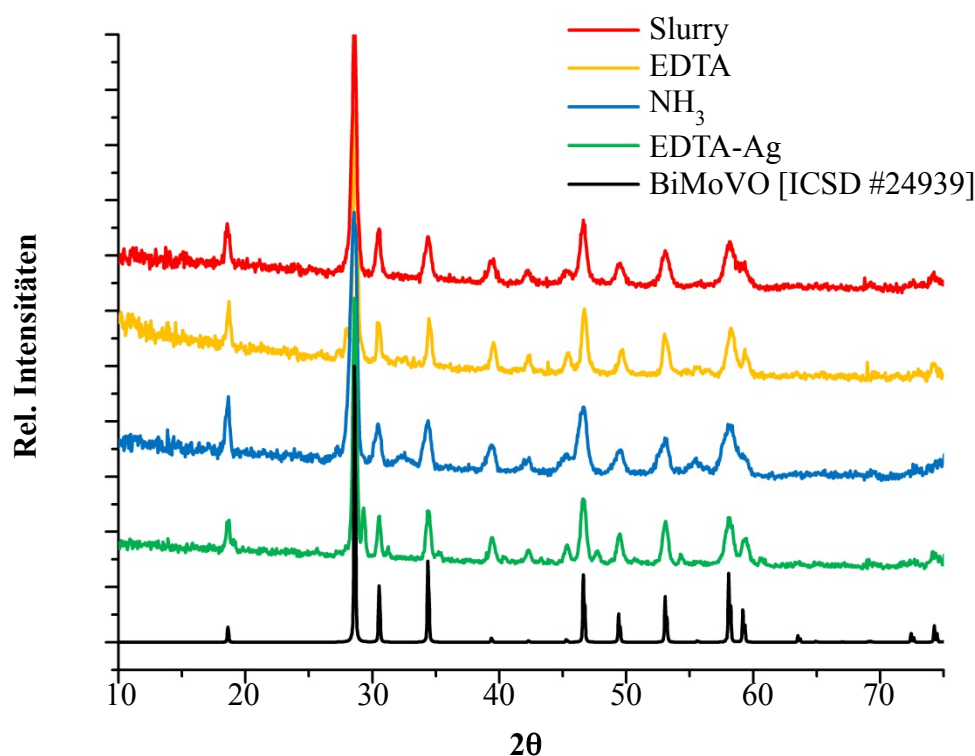


Abbildung 51: PXRD der $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ -Phasen (Referenz ICSD #24939).

Eine weitere elegante Methode ist die Komplexierung mit anschließender Kalzinierung. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) chelatisiert die Metalloxide. Der sich daraus ergebende Vorteil ist die Löslichkeit aller Komponenten in Wasser. Durch die Trocknung und Kalzinierung kommt es zur Co-Fällung der Metalloxide (Abbildung 51, gelbes Diffraktogramm).

Ein drittes Verfahren ist die Fällung, wobei alle Ausgangsmaterialien durch Zugabe von Ammoniak vorher gelöst werden. Nach dem Mischen der Lösungen beginnt die Ausfällung durch Evaporation, nach dem Trocknen und Kalzinieren die Bildung des Bismutmolybdovanadats $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ (Abbildung 51, blaues Diffraktogramm).

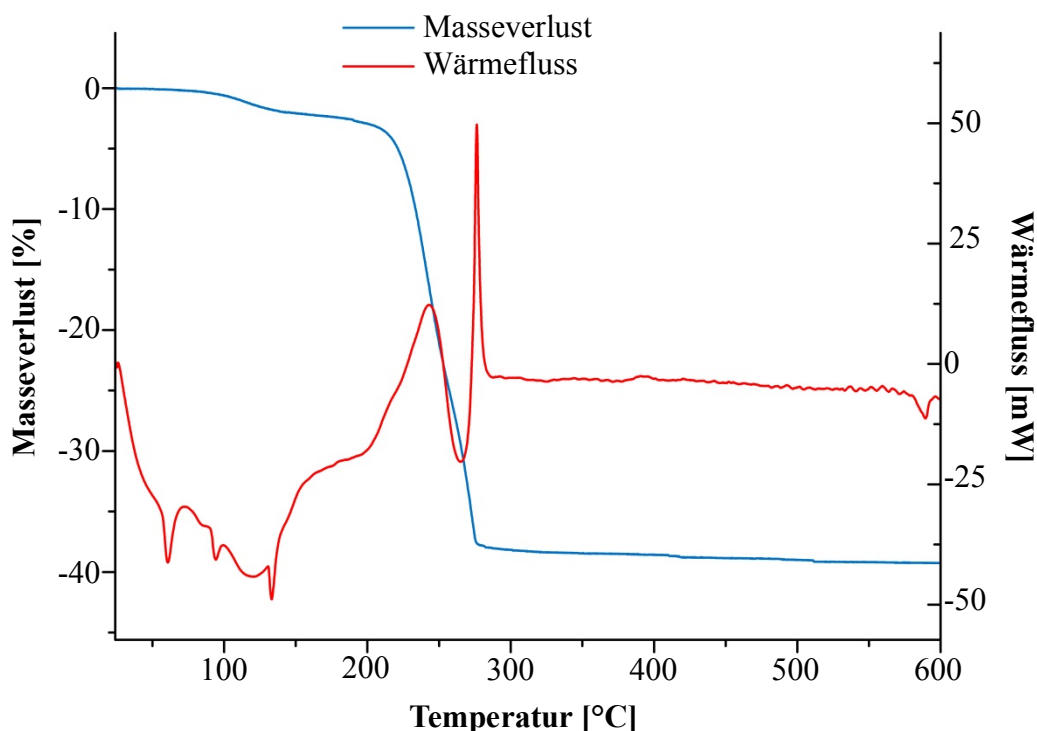


Abbildung 52: Ergebnisse der TGA/DSC-Messungen von BiVMoO in Argon.

Die Modifizierung von $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ mit 1 mol-% AgNO_3 führt zu keiner strukturellen Veränderungen im Vergleich zum Silber-freien Bismutmolybdovanadat. Das Silber-dotierte $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ bildet 5 μm lange gelbe Kristalle. Bei 245 °C wird ein endothermer Gewichtsverlust von 12.5 % Ammoniak in der TGA/DTA beobachtet und ein exothermes Signal mit 18 % Masseverlust von Stickoxiden folgt bei 260 °C (Abbildung 52). Das exotherme Signal ohne Gewichtsverlust bei 280 °C zeigt die Phasenbildung von $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ an.

Die katalytischen Eigenschaften sind im Vergleich zu den gefundenen Werten in der Literatur völlig verschieden, obwohl es keinen Zweifel an der richtigen Struktur gibt. Ein Problem ist die sehr niedrige spezifische BET-Oberfläche von AgBiVMoO (0.2 m^2/g) und BiVMoO (1 m^2/g), bestimmt durch die Kryptonadsorption. Literaturwerte für diese Materialien liegen typischerweise bei 1.5 m^2/g .⁸⁶

5.5.2 Einfluss der Synthese auf die Katalyseleistung von Bismutmolybdovanadat

Der erste kommerziell erfolgreiche Katalysator für die Propenoxidation war der Sohio-Katalysator als Bismutmolybdat, der zu sehr guten Ausbeuten an Acrolein bezogen auf Propen führte. Folglich sollte dieses Katalysatorsystem für die Propanoxidation durch

Vanadium zum Bismutmolybdovanadat ergänzt werden, da das Bismutvanadat erfolgreich und sehr selektiv Propan zu Propen dehydriert. Im Folgenden sind die verschiedenen Methoden der Zubereitung wie Aufschlänmen, Co-Fällung mit EDTA oder mit Ammoniak untersucht bzw. beobachtet worden. Dadurch war die Frage zu beantworten, ob die Synthese die katalytische Leistung der Bismutmolybdovanadate beeinflussen könnte. Die Co-Fällung entweder mit EDTA oder NH_3 erhöhte die Aktivität gegenüber dem Aufschlammverfahren (Tabelle 9). Dies könnte auf Grundlage der geringeren Kristallinität der $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ -Phase beim Aufschlänmen erfolgen, denn in Abbildung 51 werden Reflexe geringerer Schärfe beobachtet.

Tabelle 9: Einfluss der Synthese auf die Katalysatoreigenschaften von $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$.^[a]

Katalysator	Co-Fällung mit EDTA	Co-Fällung mit NH_3	Aufschlammung (Slurry)
Propan-Umsatz [%]	9.2	12.5	4.1
Sauerstoff-Umsatz [%]	57.4	20.7	4.0
Selektivität [%]			
Ethen	8.5	18.2	13.2
Propen	25.2	16.5	50.0
Acrolein	1.4	1.5	3.2
CO_x (x = 1, 2)	64.6	63.2	33.3

[a] GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C.

5.6 Trägerkatalysatoren

5.6.1 Synthese

Die Metallionen von Molybdän, Vanadium, Tellur, Lithium, Kalium und Natrium wurden durch die Kapillarkondensation geträgert. Dazu müssen die verwendeten Metallsalze in einer Imprägnierlösung, mit dem entsprechenden spezifischen Wasseraufnahmenvolumen des Trägers SBA-15, gelöst werden. Für jedes Gramm Trägermaterial SBA-15 waren 4.5 mL Wasser erforderlich. Nach dem Trocknen bei 80 °C für 12 h folgte die Kalzinierung bei 550 °C (Heizrate: 1 K/min für 6 h) an Luft. Die entsprechenden BET-Oberflächen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: B.E.T.-Oberflächen und Poreneigenschaften der Trägermaterialien.

Katalysator	Oberfläche (B.E.T) [m²/g]	Porendurchmesser (B.J.H.) [nm]	Porenvolumen (Gurvich) [mL/g]
Mo@SBA-15	393	6.2871	0.7075
Na@SBA-15	405	6.4119	0.6952
V@SBA-15	490	6.1421	0.7392
MoVTe@SBA-15	546	6.5668	0.8749
Te@SBA-15	453	6.5076	0.8288
MoVTeNb@SBA-15	478	6.0525	0.6810
MoV@SBA-15	407	6.6962	0.6997
SBA-15	641	8.4515	1.0235
MoVTeNb@SiO ₂	487	4.8867	0.6061

Die Metalloxide verringern deutlich die Oberfläche und die Porenstruktur des Trägers SBA-15. Die Probe MoVTeNb@SiO₂ nutzte kein Templat wie SBA-15 und wies trotzdem ähnliche Oberflächeneigenschaften wie die entsprechenden SBA-15-Trägerkatalysatoren auf. Der bloße SBA-15-Träger wurde unter den selben Reaktionsbedingungen vermessen (Tabelle 28, Kapitel 7.1.7) und zeigte dabei bereits einen Propan-Umsatz von 16 % und eine Selektivität von 1.2 % Acrolein.

5.6.2 Geträgerte Polyoxometallate

Katalysatorsysteme wie die Polyoxometallate, Bismutmolybdatovanadat und MoVTenbO , sowie Alkalimetalle werden auf SBA-15 geträgert, um deren katalytische Eigenschaften zu untersuchen. Das Polyoxymetallat $(\text{NH}_4)_6\text{Te(VI)Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ verbessert die Acroleinausbeute durch die Trägerung auf SBA-15 deutlich, da der Umsatz stark erhöht werden kann. Dies ist der drastischen Erhöhung der spezifischen Oberfläche und der Verfügbarkeit einer größeren Anzahl von aktiven Zentren ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) zu verdanken. Auch aus wirtschaftlicher Sicht ist es vorteilhaft, da eine große Menge der aktiven Metalloxide durch die Trägerung eingespart werden kann.

Tabelle 11: Einfluss der Trägerung von $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}@ \text{SBA-15}$ auf die katalytische Propanoxidation.^[a]

Katalysator	$\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$	$\text{TeMo}_5\text{O}_{16}@ \text{SBA-15}$
Propan-Umsatz [%]	4.0	31.4
Sauerstoff-Umsatz [%]	13.9	82.5
Selektivität [%]		
Ethen	12.0	12.6
Propen	38.2	13.7
Acrolein	3.8	5.0
CO_x (x = 1, 2)	45.4	67.8

[a] GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $520 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.6.3 Geträgerte Bismutmolybdovanadate

Das silberdotierte Bismutmolybdovanadat ($\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$) wird durch Co-Fällung mit EDTA auch auf SBA-15 geträgert. Dieser Katalysator weist dank seiner hohen Oberfläche einen vier- bzw. achtfach höheren Umsatz an Propan im Vergleich zum ungeträgerten Katalysator auf (Tabelle 12). Hohe Oberflächen führen zu einer längeren Verweilzeit (Labyrinthfaktor) im Trägerkatalysator. Zusätzlich kann so der Porengrößeneinfluss des SBA-15 (1.5 und 3.5 nm) durch Wirkung der Porengröße im Vergleich zur spezifischen Oberfläche untersucht werden.

Tabelle 12: Einfluss der Trägerung von $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ @SBA-15.^[a]

Katalysator	$\text{AgBiVMoO}^{\text{[b]}}$	$\text{AgBiVMoO@SBA-15}^{\text{[c]}}$	$\text{AgBiVMoO@SBA-15}^{\text{[d]}}$
Propan-Umsatz [%]	10.0	43.0	83.9
Sauerstoff-Umsatz [%]	15.8	98.7	98.7
Selektivität [%]			
Methan	0.0	1.6	9.8
Ethen	10.6	10.0	39.7
Propen	27.7	18.6	18.5
Acrolein	0.6	0.0	0
CO_x (x = 1, 2)	61.1	68	28.9

[a] GHSV = $600 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C, [b] ungeträgert, [c] und [d] auf SBA-15 geträgert mit einer Porengröße von 1.5 und 3.5 nm.

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse für ungeträgertes- und SBA-15-geträgertes $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$. Generell erhöht die Trägerung den Umsatz für die Propanoxidation. Andererseits nimmt die Selektivität von Propen ab bzw. Acrolein ist nicht mehr nachweisbar. Es ist bemerkenswert, dass die Selektivität von CO_x durch die größeren Poren, trotz der etwas höheren Oberfläche, signifikant verringert wird (Kapitel 7.1.6.16, 7.1.6.17), was auch zum Anstieg des Propan-Umsatzes führt. $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ -Trägerkatalysatoren mit unterschiedlichen Porengrößen neigen dazu, andere Nebenprodukte wie Methan und Ethen durch Cracken von Propan zu bilden. Die Erhöhung der Porengröße war somit nicht förderlich, da es zur C-C-Bindungsspaltung von Propan gekommen war.

5.6.4 TPD und TPR

Tabelle 13 fasst die adsorbierte Menge Ammoniak und den dazugehörigen Temperatur-Peak für die Trägerkatalysatoren zusammen, die bei der Temperatur-Programmierten-Desorption (TPD) beobachtet werden. Bei der Betrachtung der Katalysatorazidität müssen diese Werte vorsichtig wegen der Konkurrenz von Physisorption und Chemisorption diskutiert werden. Chemisorption ist hier eine Eigenschaft von Materialien, die den Säuregrad von Katalysatoren veranschaulicht, aber chemisorbierter Ammoniak desorbiert erst bei nahezu 200 °C. Unterhalb dieser Temperatur wird der unwichtige Beitrag der Physisorption beobachtet. Am Ende zeigen nur zwei gemessene Proben, die Trägerkatalysatoren mit Kalium und Vanadium, Ammoniak-Desorptionspeaks über 200 °C. Dies ist sehr interessant in Verbindung mit dem katalytischen Prozess, da diese beiden Katalysatoren eine hohe Fähigkeit haben, Propen zu produzieren. Azidität scheint eine Wirkung auf die oxidative Dehydrierung von Propan zu haben. Die Desorptionstemperatur im Bereich von 200-400 °C offenbart Lewis-sauren Charakter, wobei die Quantifizierung dieser Lewis-sauren Zentren nicht durchgeführt wurde.

Tabelle 13: Ergebnisse der NH₃-TPD für die Trägerkatalysatoren

Katalysator	Adsorbierte NH ₃ -Menge [mmol/g]	Temperatur [°C]
K@SBA-15	21	273
Li@SBA-15	3	114
Mo@SBA-15	16	155
V@SBA-15	10	115, 234
Te@SBA-15	7	120
MoV@SBA-15	14	129
MoVTe@SBA-15	9	139

Eine temperatur-programmierte Reduktion (TPR, Abbildung 53) beschreibt das Zusammenspiel der verschiedenen Metalle auf dem SBA-15-Trägerkatalysator. Die Ergebnisse der modifizierten Trägerkatalysatoren mit Alkalimetallen werden wegen ihres sehr geringen Verbrauchs an Wasserstoff bei 800 °C nicht aufgetragen, was durch das niedrige Standard-Elektrodenpotential aller Alkalimetalle erklärt werden konnte. Molybdän wird erst bei hohen Temperaturen im Gegensatz zu den Vanadium- und Tellur-Trägerkatalysatoren reduziert. Für die bimetallischen Katalysatoren (Mo+V) ist im Vergleich zu Vanadium-haltigen Materialien eine Temperaturverschiebung des Desorptionssignals um 50 °C sichtbar.

Im ternären Mo+V+Te-Katalysator mit gleichem SBA-15-Träger ist dagegen ein breiter Temperaturbereich während der Reduktion durch die Zugabe von Tellur zu beobachten. Diese Interaktion von Metallen erzeugt während der Hydrierung eine Verschiebung zu hohen Temperaturen, die sich dramatisch negativ auf die Propandehydrierung auswirkt.

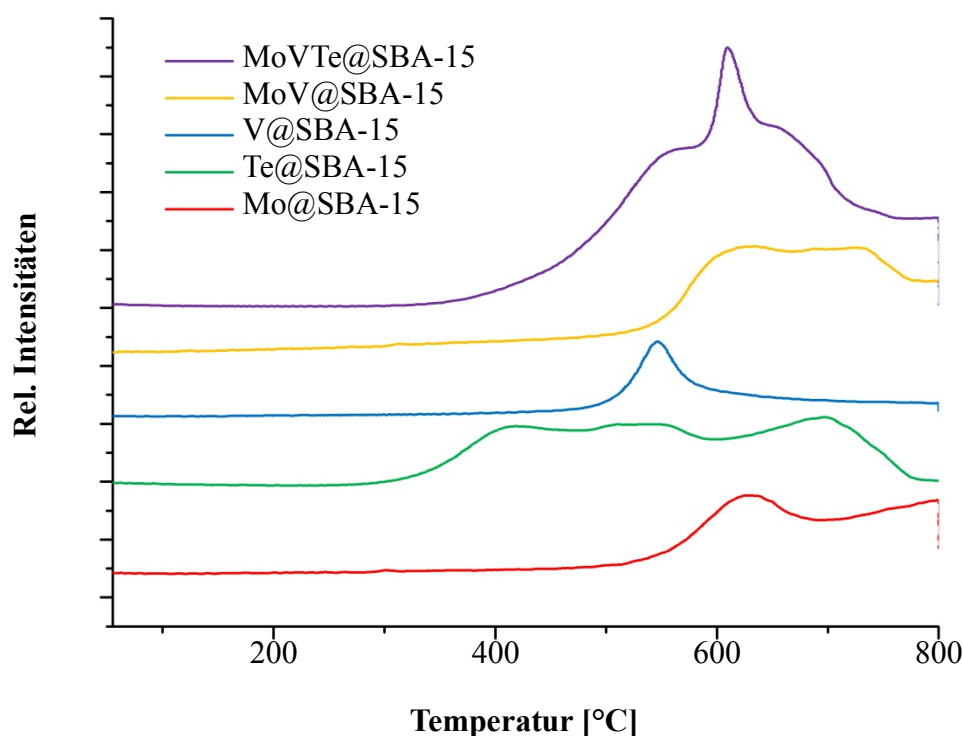


Abbildung 53: TPR Ergebnisse für Mo, V, Te, MoV, MoVTe@SBA-15.

So scheint es, dass Molybdän und Tellur von Vorteil für die Bildung von Acrolein sind. Die oxidative Dehydrierung von Propan kann aufgrund der Verschiebung der Reaktionstemperatur bei Vanadium erst bei höheren Temperaturen beginnen. Um Totaloxidation zu CO_x zu vermeiden, sollte folglich Propan bei niedrigen Temperaturen aktivieren werden.

5.6.5 Geträgerte Alkalimetalle

Über SBA-15 geträgerte Alkalimetalle wird in der Literatur berichtet, dass die Trägereung von Kalium auf SBA-15 die Selektivität von sauerstoffhaltigen Produkten einschließlich Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein und Aceton stark erhöht.¹¹⁰ Deshalb untersuchten wir den reinen SBA-15 und die geträgerten Alkalimetalle. Wie in Tabelle 14 dargestellt, ist das reine mesoporöse SBA-15 bereits in der Lage einen hohen Propan-Umsatz zu realisieren, da es offenbar einige saure Zentren besitzt, was durch fehlerhafte Kondensation des Siliciums hervorgerufen werden kann.¹¹¹ Das Trägern von Lithium, Natrium oder Kalium zeigte kaum

einen Einfluss. Zhe *et al.* berichten von einer starken Abhängigkeit der katalytischen Leistung vom Kalium-Gehalt des Katalysators.¹¹¹

Tabelle 14: Einfluss von auf SBA-15 geträgerten Alkalimetallen.^[a]

Katalysator	SBA-15	Li@SBA-15	Na@SBA-15	K@SBA-15
Propan-Umsatz [%]	16.9	13.5	18.5	14.1
Sauerstoff-Umsatz [%]	32.6	28.7	33.0	26.0
Selektivität [%]				
Methan	0.3	0.4	0.6	0.5
Ethen	16.8	16.1	27.2	22.8
Propen	23.8	20.8	29.2	29.3
Acrolein	1.2	1.1	1.3	1.6
Essigsäure	1.2	0.7	0.0	1.1
CO _x (x = 1, 2)	56.4	61.0	41.6	44.4

[a] GHSV = 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, 520 °C.

Der Katalysator K_{3.0}@SBA-15 (mit 3 mol-% Beladung an Kalium) erreichte bei 500 °C eine Ausbeute von 4.64 % an Oxygenaten. Das ist der höchste Wert der SBA-15-geträgerten Kalium-Katalysatoren. Wie in Abbildung 54 zu sehen ist, nimmt die katalytische Aktivität mit steigender Kalium-Beladung zu. Im Allgemeinen sind Säurezentren zur Aktivierung von Alkanen vorteilhaft, führen aber wieder zur Totaloxidation von Propan. Eine höhere Basizität ist demgegenüber zur Verbesserung der Selektivität von Oxygenaten von Nöten.^{112,113}

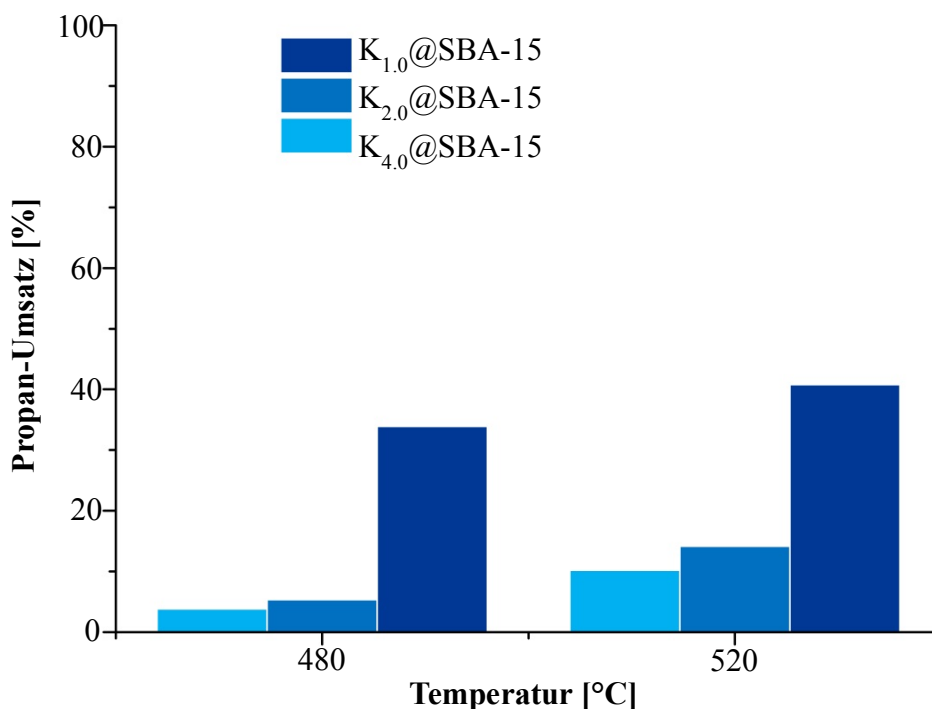


Abbildung 54: Propan-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für Kalium-geträgte SBA-15 (GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C).

5.6.6 Geträgte MoVTeNbO

Gemischte Metalloxide wie MoVTeNbO sind viel versprechende Katalysatorsysteme, da sie eine hohe Selektivität an Propen (63 %) und Acrolein (9 %) während der Propanoxidation zeigen. Der Einfluss der Trägerung jedes dieser Metalle als einzelnes Oxid sowie in Kombination mit anderen Metalloxiden (Zusammensetzungen wie Mo, V, Te, MoTe und MoVTe@SBA-15) wurde auf ihre katalytische Leistung hin untersucht. Die Daten in Abbildung 54 veranschaulichen eine generell zunehmende Umsetzung von Propan bei höheren Temperaturen. Geträgte Vanadiumoxid-Katalysatoren zeigen dabei eindrucksvoll Aktivität bei 480 °C bzw. 520 °C. Das Zusammenspiel aller Metalloxide in MoVTe@SBA-15 wird bei 520 °C dargestellt. Der hohe Umsatz kann auf den Vanadiumanteil zurückgeführt werden.

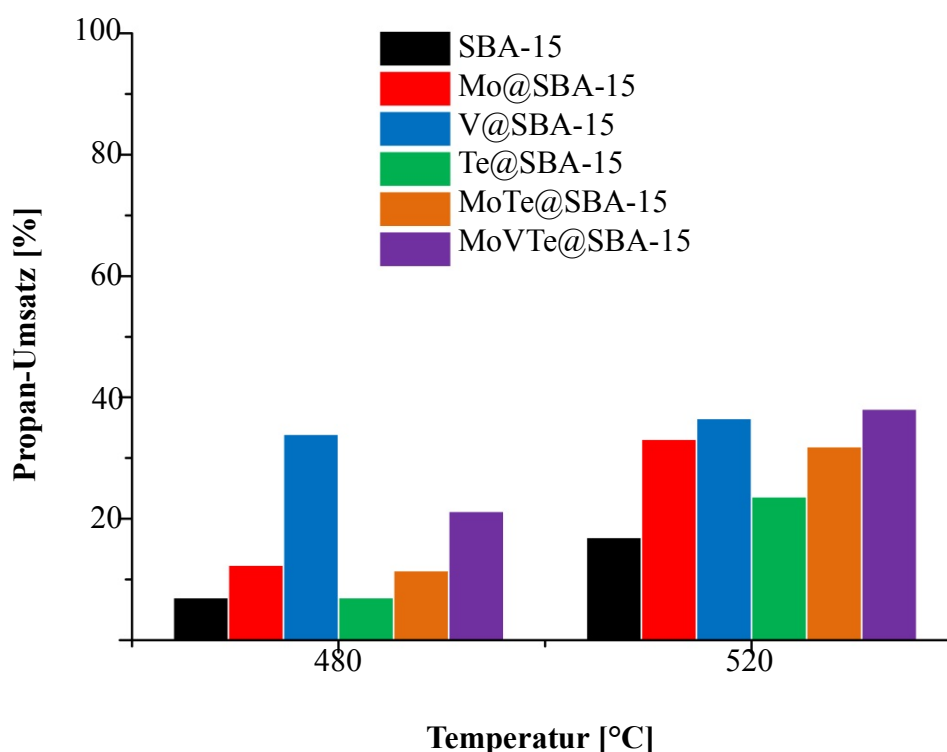


Abbildung 55: Propan-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur von Mo, V, Te, MoTe und MoVTe geträgerten SBA-15 (GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 520 °C).

Geträgertes Molybdänoxid (Mo@SBA-15) besitzt die höchste Acrolein-Selektivität von 7 % bei einem Propan-Umsatz von 33 %, obwohl die Ausbeute bei Mo@SBA-15 nur 2.3 % erreicht und die Totaloxidation dominiert (Abbildung 56). Geträgerte Vanadiumoxide zeigen die höchste Propenselektivität von 44 % bei hohen Raumgeschwindigkeiten und 520 °C, aber keine Selektivität zu Acrolein. Die Kombination von Molybdän und Tellur in den geträgerten MoTe@SBA-15 ergibt eine Acroleinausbeute von 1.5 % bei hoher Flussrate und 520 °C. He und Wu *et al.* berichten bei der Propanoxidation mit MoTe@SiO₂ (GHSV = $7200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 570 °C) über eine Ausbeute für Acrolein von 5 %.¹¹⁴ Bei der Charakterisierung von MoTe@SiO₂ fanden die Autoren, dass sich ein Teil des Tellurs im Katalysator verflüchtigte, was zur Zersetzung der aktiven Oberflächenstruktur (Telluromolybdat) und Bildung der MoO₃-Phase führte. MoO₃ könnte beim Katalysator die Fähigkeit zur Adsorption fördern, begünstigt aber in gleichem Maße die Totaloxidation. Die Zugabe von Vanadium erhöht den Umsatz an Propan nur bedingt.

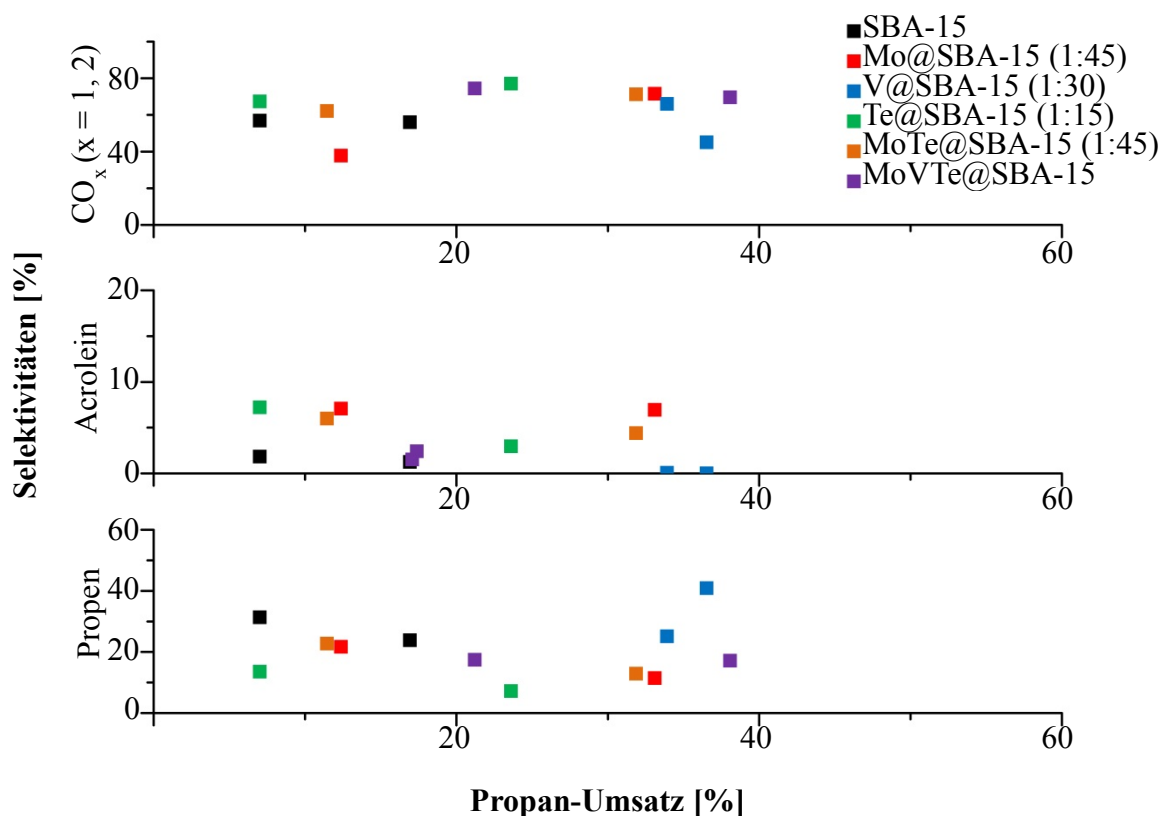


Abbildung 56: Selektivität von Propen, Acrolein und CO_x in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz von Mo, V, Te, geträgerte SBA-15 (GHSV = 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, 520 °C).

5.6.7 Einfluss der Al-Dotierung auf das SBA-15-Trägermaterial

Abgeleitet von MCM-41 als Grundstruktur wurde eine andere Gruppe von Trägern durch Modifikation mit unterschiedlichen Mengen an Aluminium hergestellt, um dessen Azidität einzustellen. Vergleicht man die katalytische Leistung von geträgertem Al@SBA-15 und MCM-41 wird deutlich (Abbildung 57), dass Al@SBA-15 mit einem (1:15)-Verhältnis der aktivste Katalysator innerhalb der Messreihe in der Propanoxidation ist, aber wenig Selektivität bzgl. Acrolein aufweist. Beim Auftragen der Selektivität gegen den Umsatz für MCM-41 und die verschieden beladenen Al@SBA-15-Materialien nimmt die Acrolein-Selektivität mit dem Umsatz ab. MCM-41 führt zu der höchsten Ausbeute an Acrolein bei diesen Trägern. Es kann kein signifikanter Einfluss der sauren Zentren auf die katalytische Aktivität von Propan oder die Acrolein-Selektivität beobachtet werden. Auf die Auftragung des unbeladenen SBA-15 wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. MCM-41 ($Y_{\text{Acrolein}} = 1.2 \%$) ist deutlich selektiver gegenüber Acrolein und bildet dadurch mehr Acrolein als SBA-15 ($Y_{\text{Acrolein}} = 0.2 \%$, Tabelle 28, Kapitel 7.1.7).

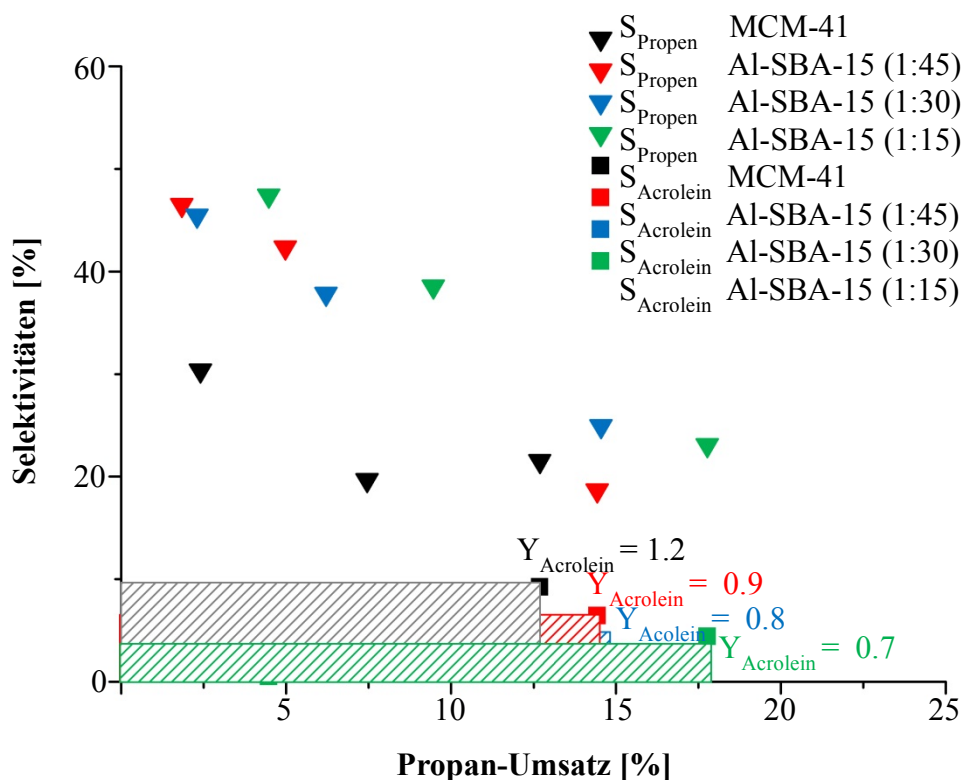


Abbildung 57: Acrolein-Selektivität und Ausbeuten (Rechteck) in Abhängigkeit des Propan-Umsatzes (GHSV= 3000 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹).

5.7 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Unter den Katalysatoren, die bislang bei der Propanoxidation getestet wurden, zeigten MoVTenbO und Mo@SBA-15 die vielversprechendsten Ergebnisse ($X = 4.7\%$ und 33% , $S = 9.2\%$ und 6.9%). MoVTenbO sind als selektive Katalysatoren für die Oxidation von Propan zu Acrylsäure bei einer mittleren Temperatur von $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ bekannt. Das Katalysatorsystem enthält zwei wesentliche Phasen, die M1 und M2 genannt werden. Jedoch haben MoVTenb-Mischoxide eine geringe Oberfläche, was Möglichkeiten der industriellen Anwendung begrenzt.

Tabelle 15: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Propanoxidation mit MoVTeNb- und Trägermaterialien.^[a]

Katalysator	C ₃ H ₈ :O ₂ :N ₂ :H ₂ O [%]	GHSV [mL g _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹]	Kal.	T [°C]	X _{C₃H₈} [%]	X _{O₂} [%]	Sel. _{Acrolein} [%]
MoVTeNb	16.7:16.7:66.6:0	3000	N ₂	560	13.1	49.1	5.3
MoVTeNb	16.7:16.7:66.6:0	3000	N ₂	380	1.0	1.3	0.7
MoVTeNb	3.3:6.7:60:30	2400	-	380	1.3	0.4	0.6
				450	4.6	3.8	1.5
MoVTeNb	3.3:6.7:60:30	2400	N ₂	380	1.2	0.4	0.8
				450	2.9	1.7	2.0
				520	6.9	6.7	7.0
MCM-41	16.7:16.7:66.7:0	3000	N ₂	450	2.4	7.5	3.0
				500	7.5	25.6	4.2
				560	12.7	54.7	9.2
Al-SBA-15 (1:45)	16.7:16.7:66.7:0	3000	N ₂	450	1.8	4.2	1.7
				500	5.0	11.8	3.0
				560	14.4	42.4	6.5
Al-SBA-15 (1:30)	16.7:16.7:66.7:0	3000	N ₂	450	2.3	5.5	0.8
				500	6.2	16.8	1.4
				560	14.6	42.5	3.9
Al-SBA-15 (1:15)	16.7:16.7:66.7:0	3000	N ₂	450	4.5	10.6	0.5
				500	9.5	24.9	1.0
				560	17.8	50.0	4.4

[a] X = Umsatz, Sel. = Selektivität, Kal. = Atmosphäre während der Kalzinierung.

Eine Immobilisierung auf geeigneten Trägern kann diese Einschränkung bewältigen. Geträgerte MoVTeNbO@SiO₂, die durch das Sol-Gel-Verfahren präpariert wurden, sind in der Literatur mit Ausbeuten von 18.3 % an Acrolein bei 560 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 3000 h⁻¹ beschrieben.¹¹⁵ Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Experimente durchgeführt, um diese Resultate mit den gleichen Herstellungsmethoden und Reaktionsbedingungen zu reproduzieren. Faktoren wie Temperatur, Gaszusammensetzung,

ex-situ- und *in-situ*-Kalzinierung, Atmosphären und Wasser wurden zusätzlich variiert, um deren Wirkung auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu beobachten.

Eine Übersicht über die Umsätze von Propan sowie Acrolein-Selektivitäten mit verschiedenen Katalysatoren ist in Tabelle 15 zusammen mit den zu optimierenden Reaktionsbedingungen aufgeführt.

5.7.1 Temperatureffekt auf geträgertes MoVTeNbO@SiO₂

Laut Tabelle 16 nimmt der Propan-Umsatz mit steigender Temperatur von 19.5 % auf 30.6 % zu. Bei höheren Temperaturen ist der Umsatz jedoch durch den Sauerstoffverbrauch sowie die daraus resultierende CO_x-Bildung limitiert, was zur vollständigen Bildung von CO_x führt. Bei einem höheren Sauerstoff/Propan-Verhältnis könnte der Propan-Umsatz noch höher ausfallen. Wie in den vorangegangenen Tests beobachtet, nimmt die Selektivität bezüglich Acrolein mit zunehmendem Propan-Umsatz ab. Interessant ist, dass die Propen-Selektivität nahezu konstant bleibt, während die CO_x-Selektivität bei höherer Temperatur geringer ausfällt, was höchstwahrscheinlich in der begrenzten Verfügbarkeit an Sauerstoff begründet ist. Offensichtlich können die geträgerten MoVTeNbO Propan zu Propen umwandeln und dadurch den ersten Schritt der gewünschten Reaktion zu Acrolein repräsentieren. Bei 520 °C erreicht das Acrolein eine Selektivität von 8.4 % ($Y_{\text{Acrolein}} = 1.6 \%$), d. h. die Literatur-Ausbeute von 18 % für Acrolein konnte nicht reproduziert werden.⁴⁴

Tabelle 16: Temperatureffekt bei der Propanoxidation mit MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O₂@SiO₂.^[a]

Temperatur	520 °C	560 °C
Propan-Umsatz [%]	19.5	30.6
Sauerstoff-Umsatz [%]	68.3	99.5
Selektivität [%]		
Methan	0.5	2.2
Ethen	4.8	19.3
Propen	35.1	33.9
Acrolein	8.4	0.6
Essigsäure	0.3	0.7
CO _x (x = 1, 2)	50.4	40.7

[a] GHSV = 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, C₃H₈:O₂:N₂ = 1:1:4.

5.7.2 Einfluss der Gaszusammensetzung auf geträgertes MoVTeNbO@SiO₂

Während der Tests auf Reproduzierbarkeit mit MoVTeNbO@SiO₂ wurde auch die zugeführte Gasmischung geändert. Die Daten in Tabelle 17 zeigen bei Verdoppelung der Propankonzentration einen geringeren Propan-Umsatz, aber eine erhöhte Selektivität für Propen und Acrolein, was zu einer Verdreifachung der Acroleinausbeute führt (1.6 % im Vergleich zu 0.46 %).

Tabelle 17: Einfluss der Gaszusammensetzung auf den Propan-Umsatz mit MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O₂@SiO₂.^[a]

Gaszusammensetzung	C ₃ H ₈ :O ₂ :N ₂ (16.7 %:16.7 %:66.7 %)	C ₃ H ₈ :O ₂ :N ₂ (8 %:12 %:80 %)
Propan-Umsatz [%]	19.5	35.1
Sauerstoff-Umsatz [%]	68.3	99.4
Selektivität [%]		
Methan	0.5	0.7
Ethen	4.8	8.3
Propen	35.1	21.0
Acrolein	8.4	1.3
CO _x (x = 1, 2)	50.4	66.8

[a] GHSV = 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, 520 °C.

5.7.3 Ex-situ-kalzinierter MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O₂

Für diese Experimente musste ein MoV_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O₂-Katalysator hergestellt werden, der zuerst wie gewöhnlich außerhalb des Reaktors unter Luft und Inertgas kalziniert und mit Quarz im Verhältnis 1:10 verdünnt wurde. Die thermische Aktivierung im Reaktor besteht aus dem Kalzinieren in Sauerstoff- bzw. einer Stickstoffatmosphäre, bis die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht ist und erst dann wird das Reaktionsgemisch zudosiert und die Messung gestartet. Die Einstellungen waren wie im Standard-Katalysator-Test, wobei auch Experimente bei verschiedenen Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Verweilzeiten durchgeführt wurden, um den Reaktionsbedingungen der Literatur zu entsprechen.¹¹⁵ Die Gaszufuhrzusammensetzung ist dabei auf 16.7 Vol-% C₃H₈, 16.7 Vol-% O₂ und 66.7 Vol-% N₂ geändert worden, während sich die Verweilzeit auf 1.2 s reduzierte.

Aus Tabelle 18 kann geschlussfolgert werden, dass bei der typischen Reaktionstemperatur (380 °C) eine wirksame thermische Aktivierung des Katalysators noch nicht vollzogen wurde, denn weder viel Propan noch Sauerstoff wurden umgesetzt. Propen ist über die GC in großen

Mengen nachgewiesen worden und die deutlich niedrigere Ausbeute an Acrolein beträgt nur 0.7 % im Vergleich zu den Ergebnissen der Literatur von 53 – 88 %.^{94,97,108}

Tabelle 18: Temperatureinflüsse auf die Propanoxidation *ex-situ*-kalzinierter $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$.^[a]

Temperatur	380 °C	560 °C	560 °C (Blindtest)
Propan-Umsatz [%]	1.0	13.1	7.1
Sauerstoff-Umsatz [%]	1.3	49.1	19.1
Selektivität [%]			
Methan	0.2	1.9	1.0
Ethen	0.0	2.5	1.8
Propen	77.9	22.8	37.9
Methanol	0.3	0.1	0.3
Acrolein	0.7	5.3	7.1
CO_x (x = 1, 2)	20.8	67.4	52.0

[a] GHSV= 3000 $\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Bei 560 °C steigt der Propan-Umsatz auf 13.1 % an und der Sauerstoff-Umsatz erreicht 49.1 %. CO_x wird mit einer 67.4 %igen Selektivität gebildet. Allerdings erhöht sich die Acrolein-Selektivität auf 5.3 %.

Der Blindwert wurde durch ein Experiment mit einem inerten Material (Quarz) unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie zuvor ermittelt. Die Gasphasenoxidation von Propan verläuft bei einem Umsatz von 7.1 % und resultiert in einer Propen- und Acrolein-Selektivität von 37.9 % bzw. 7.1 %. Diese Beobachtung zeigt, dass die Reaktion in der Gasphase einen großen Anteil am Propan-Umsatz bei hohen Temperaturen von 560 °C trägt und $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ weniger aktiv ist. Dieses Ergebnis wurde auch in der Literatur beobachtet.¹¹⁵

5.7.4 Vergleich der *in-situ*-und *ex-situ*-kalzinierten $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysatoren

Da keine Acrylsäure mit dem präparierten $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ Katalysator nachweisbar ist, wurde ein Versuch unter den gleichen Bedingungen, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.⁹⁵ Der Katalysator wird dabei *in-situ* unter stehender Luft bis zu 275 °C getrocknet, bei 550 °C unter einem Stickstofffluss kalziniert und erst anschließend das Reaktionsgemisch zugeführt. Die Gaszufuhrzusammensetzung wurde auf $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} =$

3.3 %:6.7 %:60 %:30 % verändert und die Verweilzeit erhöhte sich auf 1.5 s, um den Literaturbedingungen⁹⁵ zu entsprechen. Die Ergebnisse in Tabelle 19 zeigen die Wirkung der Temperatur auf die katalytische Aktivität und Selektivität.

Tabelle 19: Vergleich zwischen *in-situ*- und *ex-situ*-kalzinierten $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysatoren.^[a]

Bedingungen	380 °C		450 °C	
	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
Propan-Umsatz [%]	1.3	1.2	4.6	2.9
Sauerstoff-Umsatz [%]	0.4	0.4	3.8	1.7
Selektivität [%]				
Methan	0.8	0.7	0.2	0.3
Methanol	1.0	0.8	0.3	0.7
Propen	90.3	92.5	57.9	74.8
Acrolein	0.6	0.8	1.5	2.0
CO _x (x = 1, 2)	7.3	5.1	39.8	21.9

[a] GHSV= 2400 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹.

Fortschreitender Propan-Umsatz wird bei steigender Temperatur von einer erhöhten Acrolein-Selektivität begleitet, während die Propen-Selektivität erhöht wird. Vergleicht man die *in-situ* mit *ex-situ*-Kalzinierung führt es zu dem Schluss, dass *in-situ*-kalzinierte Proben aktiver bezüglich der Umsetzung von Propan, aber zugleich unselektiver in Bezug auf Acrolein sind und vermehrt CO_x bilden.

5.7.5 Wassereinfluss auf die *in-situ*-kalzinierten $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysatoren

Da mit dem $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysator bei 380 °C keine Acrylsäure gebildet wurde, folgt ein zusätzliches Experiment mit Wasser in der Gaszufuhr. Die Kalzinierung des Katalysators in dem Reaktor wurde *in-situ* (Kapitel 5.7.4) durchgeführt. Aus den Ergebnissen in Tabelle 20 ist es offensichtlich, dass die Zugabe von Wasser keinen wirklichen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat.

Tabelle 20: Effekt der Wasserzugabe zum *in-situ*-kalziniertem $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysator.^[a]

Gaszufuhrzusammensetzung	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$ 3.3:6.7:91 [%]	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}$ 3.3:6.7:60:31[%]
Propan-Umsatz [%]	1.0	1.3
Sauerstoff-Umsatz [%]	0.4	0.4
Selektivität [%]		
Methan	1.0	0.8
Methanol	0	1.0
Propen	85.8	90.3
Acrolein	1.4	0.6
CO_x (x = 1, 2)	11.7	7.3

[a] GHSV = $2400 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 380 °C.

Wie alle bisherigen Ergebnisse mit dem von uns hergestellten $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysator zeigten, konnten Angaben aus der Fachliteratur nicht reproduziert werden.^{94,97,108}

Um eine Gegenprobe zu machen, wurde aus der Gruppe von Prof. Schlögl am FHI Berlin synthetisierter $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$ -Katalysator verwendet, welcher gut charakterisiert ist und die M1-Phase enthält. Er erwies sich laut Literatur als aktiv in der Propanoxidation zu Acrylsäure bei niedrigeren Temperaturen,¹¹⁶ wobei von 41 % Propan-Umsatz und einer Selektivität von 62 % für Acrylsäure bei 400 °C in Gegenwart von Wasser berichtet wird. Es zeigte sich, dass diese Phase über 400 °C nicht stabil ist.

5.8 Referenzexperimente mit der FHI-Probe

Die FHI-Probe wurde in der Propanoxidation bei 400 °C in einem Gasgemisch mit 3 Vol-% C_3H_8 , 6 Vol-% O_2 , 40 Vol-% H_2O und 51 Vol-% N_2 bei einer Verweilzeit von 0.72 s getestet. Im Gegensatz zu allen anderen Katalysatoren in dieser Arbeit ist dabei die Verweilzeit pro Volumen berechnet worden, um den Literaturbedingungen zu entsprechen. Die Ergebnisse in Tabelle 21 zeigen, dass durch die Umstellung, verglichen mit der Literatur fast der doppelte Propan-Umsatz erreicht wird.¹¹⁶ Durch unseren Katalyseversuch können wir eine Ausbeute an Acrylsäure von 32.2 % erreichen, obwohl Schlögl *et al.* nur 25.4 % beobachteten.

Tabelle 21: Vergleich der Katalyseergebnisse der FHI Probe mit Literaturangaben.^[a]

Gaszusammensetzung	FHI Probe	Literatur¹¹⁶
Propan-Umsatz [%]	76.4	41.0
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.4	-
Selektivität [%]		-
Propen	1.8	-
Acrolein	0.0	-
Essigsäure	15.1	-
Acrylsäure	42.2	62
CO _x (x = 1, 2)	40.4	-

[a] 400 °C, C₃H₈:O₂:H₂O:N₂ = 3:6:40:51, GHSV= 5000 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹.

Eine Reihe weiterer Experimente wurde mit dem FHI-Katalysator durchgeführt, um die besten Reaktionsbedingungen für Acrolein zu erhalten. Der erste Messpunkt innerhalb dieser Reihe ist nur die Wiederholung des Experiments aus Tabelle 21, aber ohne Zugabe von Wasser. Die Ergebnisse in Tabelle 22 zeigen, dass durch Wasser nicht nur die Selektivität von Acrylsäure deutlich erhöht werden kann, sondern auch die Aktivität des Katalysators. Zu beobachten ist des Weiteren auch ein deutlicher Anstieg des Propan-Umsatzes. Eine wahrscheinliche Erklärung für die bemerkenswerte Menge an Acrylsäure ist, dass Wasser wie ein gleichzeitiges Absorbat wirkt und der Acrylsäure hilft, von der Oberfläche zu desorbieren, ohne dass es sich zersetzen kann.

Tabelle 22: Einfluss des Wassers auf die FHI-Probe.^[a]

Gaszusammensetzung	C₃H₈:O₂:H₂O:N₂ 3:6:40:51 [%]	C₃H₈:O₂:N₂ 3:6:91 [%]
Propan-Umsatz [%]	76.4	58.8
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.4	99.4
Selektivität [%]		
Propen	1.8	3.6
Acrolein	0.0	0.0
Essigsäure	15.1	4.6
Acrylsäure	42.2	8.0
CO _x (x = 1, 2)	40.4	83.3

[a] 400 °C, GHSV= 5000 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹.

Ein erhöhter Anteil von Propan in der Gaszusammensetzung von 12 Vol-% C_3H_8 , 6 Vol-% O_2 , 40 Vol-% H_2O und 42 Vol-% N_2 bei ansonsten analogen Bedingungen zeigt die sinkende Propanumwandlung mit zunehmender Propankonzentration, bei einer gleichzeitig höheren erwarteten Acrylsäure-Selektivität (Tabelle 23).

Tabelle 23: Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Katalysatoreigenschaften des FHI-Katalysators.^[a]

Gaszusammensetzung	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ 3:6:40:51 [%]	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ 12:6:40:42 [%]
Propan-Umsatz [%]	76.4	30.3
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.4	99.4
Selektivität [%]		
Propen	1.8	13.4
Methanol	0.3	0.9
Aceton	0.2	1.6
Acrolein	0.0	0.03
Essigsäure	15.1	10.5
Acrylsäure	42.2	54.5
CO_x (x = 1, 2)	40.4	16.7

[a] 400 °C, GHSV= 5000 $\text{mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Am Ende des Experiments wird die Verweilzeit von 0.72 auf 0.36 s (durch Verdopplung der Raumgeschwindigkeit auf 10000 h^{-1}) reduziert, da vielleicht entstehendes Acrolein dadurch vor der Totaloxidation desorbiert werden kann. In diesen Versuchen konnte jedoch kein Acrolein beobachtet werden (Tabelle 24).

Tabelle 24: Einfluss der Verweilzeiten bzw. Raumgeschwindigkeiten auf den FHI-Katalysator.^[a]

Raumgeschwindigkeiten	5000 h⁻¹	10000 h⁻¹
Propan-Umsatz [%]	76.4	45.5
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.4	58.4
Selektivität [%]		
Propen	1.8	6.1
Methanol	0.3	0.1
Aceton	0.2	0.3
Acrolein	0.0	0.0
Essigsäure	15.1	12.3
Acrylsäure	42.2	27.8
CO _x (x = 1, 2)	40.4	53.3

[a] 400 °C, C₃H₈:O₂:H₂O:N₂ = 3:6:40:51.

Anschließend wurde ein weiteres Experiment (Tabelle 25) unter Verwendung einer sogenannten „fetten“ Gaszusammensetzung (16.7 Vol-% C₃H₈, 16.7 Vol-% O₂, 66.7 Vol-% N₂), bei der die Propankonzentration genauso hoch ist wie die des Sauerstoffs, jedoch ohne Zugabe von Wasser durchgeführt und die Raumgeschwindigkeit konstant gehalten (GHSV = 5000 h⁻¹). Verglichen mit den Ergebnissen aus Tabelle 22 wirkt sich das niedrigere Propan-Sauerstoff-Verhältnis positiv auf die Selektivität von Acrylsäure aus. Sie wurde von 8 % auf 22 % gesteigert, während der Propan-Umsatz auf die Hälfte abfällt.

Tabelle 25: Effekt der Gaszusammensetzung unter Ausschluss von Wasser auf den FHI-Katalysator.^[a]

Gaszusammensetzung	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$
	16.7:16.7:66.7 [%]	3:6:91 [%]
Propan-Umsatz [%]	34.6	58.8
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.8	99.4
Selektivität [%]		
Propen	9.8	3.6
Methanol	0.1	n.n.
Aceton	0.02	0.0
Acrolein	0.5	0,0
Essigsäure	7.8	4.6
Acrylsäure	22.7	8.0
CO_x (x = 1, 2)	58.0	83.3

[a] 400 °C, GHSV= 5000 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹.

Bei allen Experimenten konnte kein bzw. nur in Spuren Acrolein in Gegenwart des FHI-Katalysators beobachtet werden. Die Reaktion mit Propen ist schneller und selektiver für die Bildung von Acrylsäure und der Aktivitätsverlust aufgrund der Abwesenheit von Wasser geringer als bei der Propanoxidation. Selbst mit Propen als Edukt wurde kein Acrolein mit der M1-Phase des FHI-Katalysators gebildet.

Tabelle 26: Einfluss des Wassers bei der Propan- und Propenoxidation beim FHI-Katalysator.^[a]

Katalyse mit	Propan		Propen	
	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ 3:6:40:51 [%]	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$ 3:6:90 [%]	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ 3:6:40:5 [%]	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2$ 3:6:90 [%]
Propan-Umsatz [%]	76.4	58.8	95.7	82.2
Sauerstoff-Umsatz [%]	99.4	99.4	98.5	99.5
Selektivität [%]				
Propen	1.8	3.6	0.0	0.0
Acrolein	0.0	0.0	0.0	0.0
Essigsäure	15.1	4.6	12.8	7.5
Acrylsäure	42.2	8.0	63.6	58.7
CO_x (x = 1, 2)	40.4	83.3	18.9	31.2

[a] 400 °C, GHSV= 5000 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹.

Schließlich wurde der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Aktivität für die Propanoxidation in einem Temperaturbereich von 400 bis 520 °C untersucht ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 16.7:16.7:66.6$ Vol-%). Am Ende der Messreihe wird dabei der erste Messwert bei 400 °C wiederholt, um eine mögliche Desaktivierung des Katalysators zu überprüfen. Der Propan-Umsatz stieg nicht mit der erhöhten Temperatur (Abbildung 58) an, senkte aber die Acrylsäureselektivität drastisch und erhöhte die Totaloxidation von Propan zu CO_x . Es scheint, dass durch Erhöhung der Temperatur die M1-Phase zusammengebrochen ist und Metalloxide wie Molybdänoxid gebildet werden, die die Totaloxidation bevorzugen. Dadurch ist zum Teil die ausbleibende Acrylsäure-Selektivität bei vorherigen Versuchen zu erklären. Auch innerhalb dieser Messreihe wurde kein Acrolein gefunden.

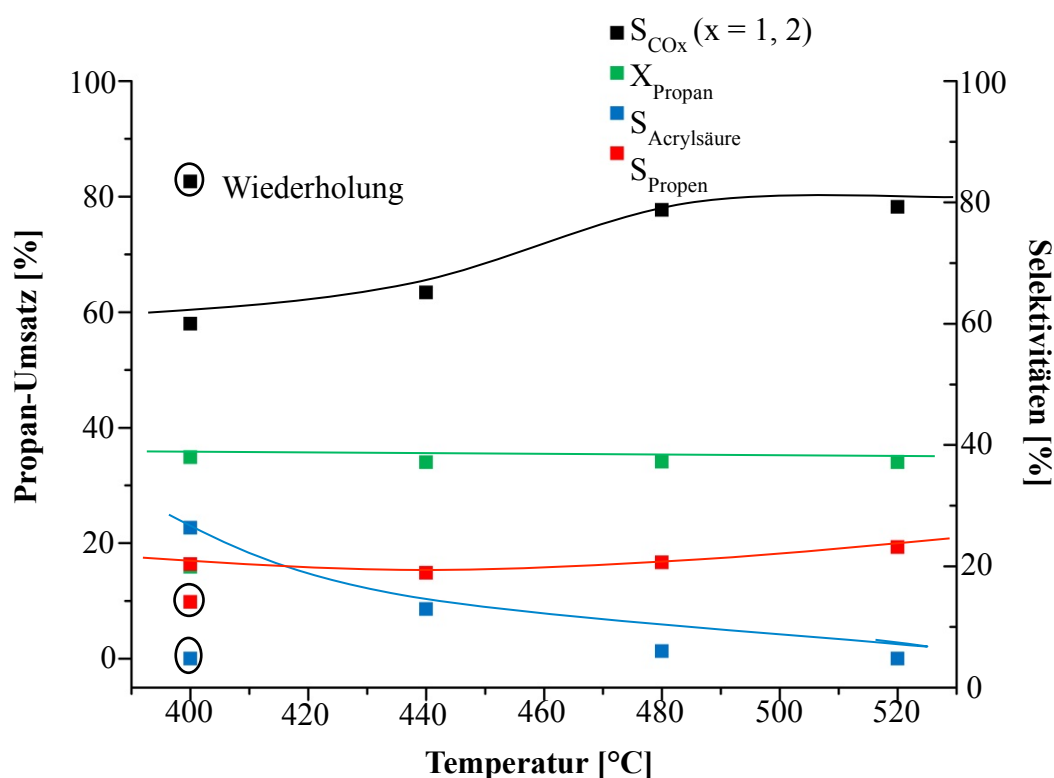


Abbildung 58: Temperatureinfluss des FHI Katalysators (GHSV = 5000 h⁻¹).

Aus den Experimenten mit dem FHI-Katalysator ist es offensichtlich, dass die M1-Phase in der Tat eine wesentliche Rolle für die Bildung von Acrylsäure spielt, aber sich für Acrolein als ungeeignet erweist. Solch eine Phase wird nicht zwangsläufig für einen Katalysator für die Bildung von Acrolein benötigt.

5.9 Mehrbettkatalysatoren

Die vorherigen Kapitel beschreiben wie die Polyoxometallate $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (Ausbeute = 0.2 %), geträgerte Molybdänoxid Mo@SBA-15 (Ausbeute = 2.5 %) und MoVTenbO (Ausbeute = 0.4 %), auch ohne die M1-Phase, in der Lage waren, selektiv Propen und Acrolein zu bilden. Weitere Möglichkeiten bestehen darin, eine Kombination von zwei Katalysatorbettsystemen zu testen, die einen Katalysator für die Dehydrierung von Propan zu Propen und einen Katalysator für die selektive Umsetzung von Propen zu Acrolein besitzen. Ein anderer Weg verfolgt eine ähnliche Idee, aber mit Hilfe eines industriellen Katalysators¹¹⁷ an Stelle des Propen-aktivierenden Katalysators. Für die Reaktionsbedingungen wurden folgende Parameter ausgewählt: Gaszusammensetzung 8 Vol-% C_3H_8 , 12 Vol-% O_2 , 80 Vol-% N_2 und eine Verweilzeit von 3 Sekunden. Im Reaktor wird das Propan-aktivierende Katalysatorbett bei der Gaszufuhr im oberen Bereich und das Propen-aktivierende Bett im unteren Bereich platziert.

5.9.1 Temperatureinfluss auf Mehrbettkatalysatoren

Zwei Paare von Katalysatoren wurden ausgewählt, um die Möglichkeit zu prüfen, zwei Katalysatoren mit verschiedenen Funktionalitäten in einem Reaktor zu kombinieren:

- Bei [$\text{V@SBA-15} + \text{TeMo}_5\text{O}_{16}$] besteht eine Schicht aus Vanadium-geträgertem V@SBA-15 und die zweite Schicht aus $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (POM). Das Gewichtsverhältnis der beiden Katalysatoren beträgt 2:1. Beide Schichten wurden mit Quarz im gleichen Verhältnis von 2:1 verdünnt.
- Bei [$\text{V@SBA-15} + \text{Industriekatalysator}$] besteht die erste Schicht aus Vanadium-geträgertem V@SBA-15 und die zweite aus einem Industriekatalysator.¹¹⁷ Das Gewichtsverhältnis der beiden Katalysatoren beträgt 2:1 und beide Schichten wurden mit Quarz im gleichen Verhältnis von 2:1 verdünnt.

Im untersuchten Temperaturbereich von 380 bis 520 °C gibt es keinen signifikanten Unterschied in der Aktivität zwischen den beiden Katalysatorkombinationen (Abbildung 59).

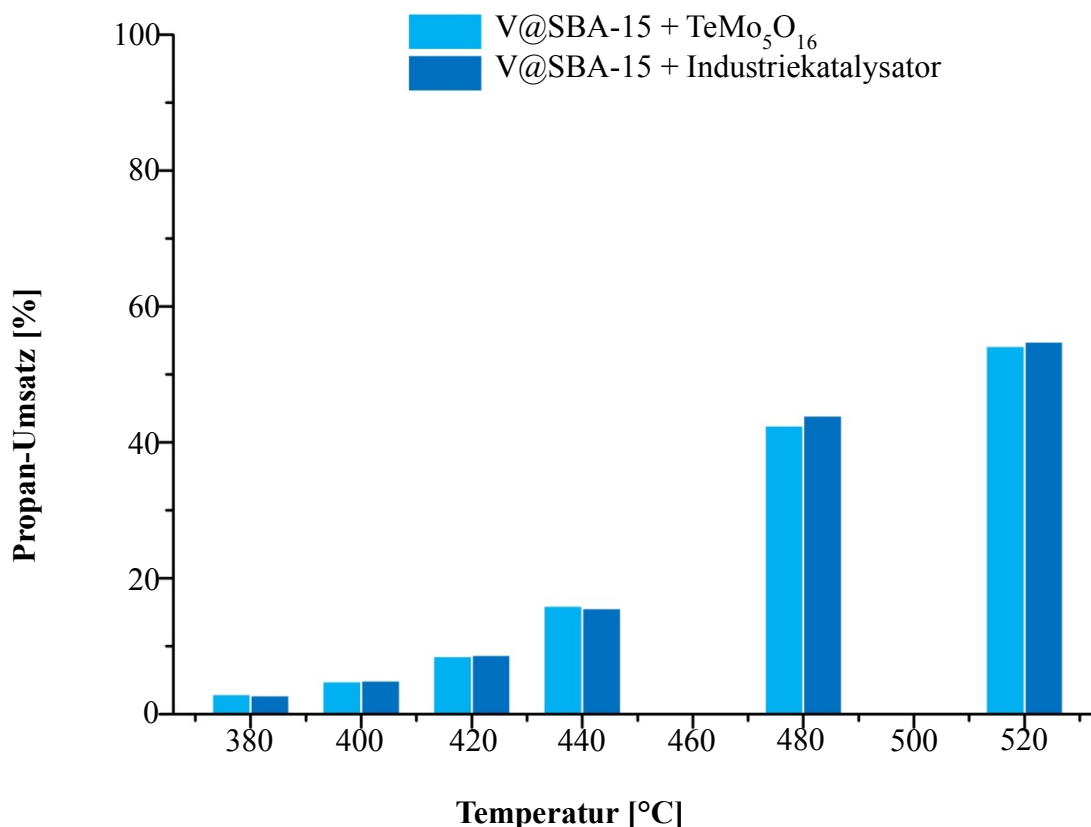


Abbildung 59: Temperatureinfluss auf die Propanoxidation mit [V@SBA-15 + TeMo₅O₁₆] und [V@SBA-15 + Industriekatalysator] ($C_3H_8:O_2:N_2 = 8 : 12 : 80$, GHSV= 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹).

Allerdings zeigen die Gemische einige Unterschiede in der Acrolein-Selektivität. Beide Katalysatorkombinationen [V@SBA-15 + TeMo₅O₁₆] und [V@SBA-15 + Industriekatalysator] katalysieren selektiver zu Acrolein mit steigendem Umsatz bis 17 % bei 440 °C (Abbildung 60). Bei höheren Temperaturen und Umsätzen geht die Selektivität von Acrolein gegen null. Auf der anderen Seite ist die Propen-Selektivität mit beiden Kombinationen am höchsten bei niedrigen Propanumsätzen bzw. Temperaturen. Die zweite Katalysatorkombination einschließlich des Industriekatalysator zeigt eine höhere Selektivität zum Acrolein, aber auch eine geringere Propen-Selektivität.

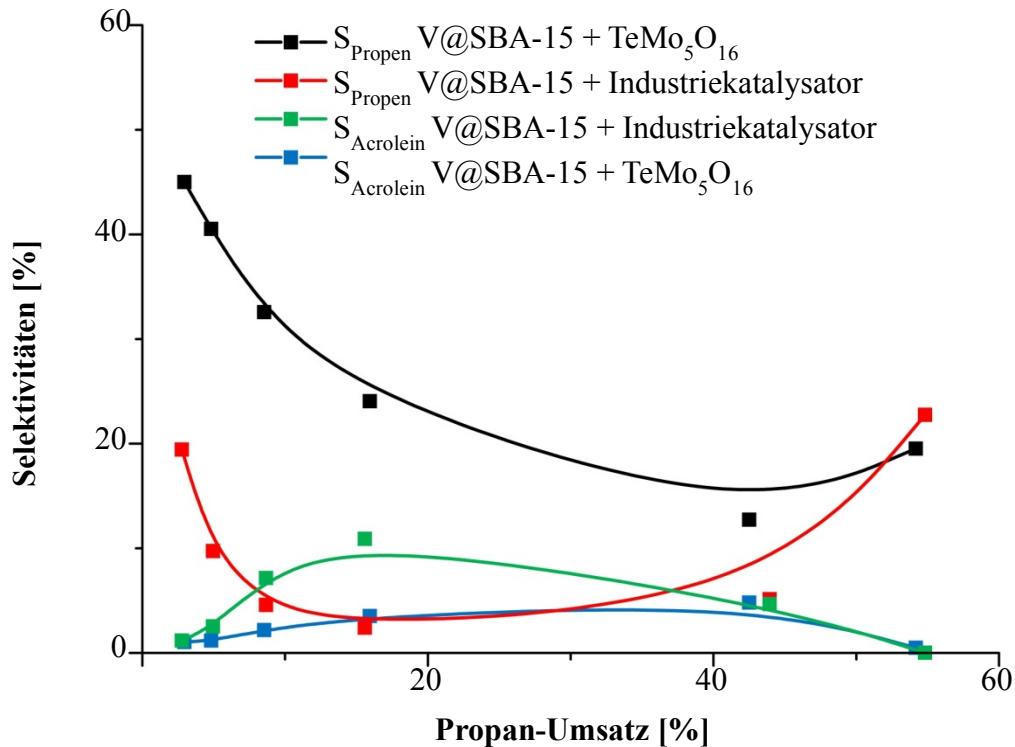


Abbildung 60: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz mit $[\text{V@SBA-15} + \text{TeMo}_5\text{O}_{16}]$ und $[\text{V@SBA-15} + \text{Industriekatalysator}]$ ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 8:12:80$, $\text{GHSV} = 1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

5.9.2 Einfluss der Gewichtsverhältnisse

Anschließend sollte der mögliche Einfluss des jeweiligen Katalysatoranteils ermittelt werden. Dazu wurden alle Experimente ausschließlich am kombinierten Katalysator $\text{V@SBA-15} + \text{Industriekatalysator}$ durchgeführt. Es werden Gewichtsverhältnisse der Katalysatoren von 1:1 in den Reaktor gegeben. Bei diesem Verhältnis ist der Propan-Umsatz geringer als in dem vorangegangenen Experiment mit einem Verhältnis von 2:1, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen (Abbildung 61). Bei 480 °C und 520 °C sind die Ergebnisse beider Experimente sehr ähnlich, was durch einen wachsenden Einfluss der Gasphasenreaktion beim Wechsel zu höheren Temperaturen (Kapitel 5.7.3) erklärt werden könnte.

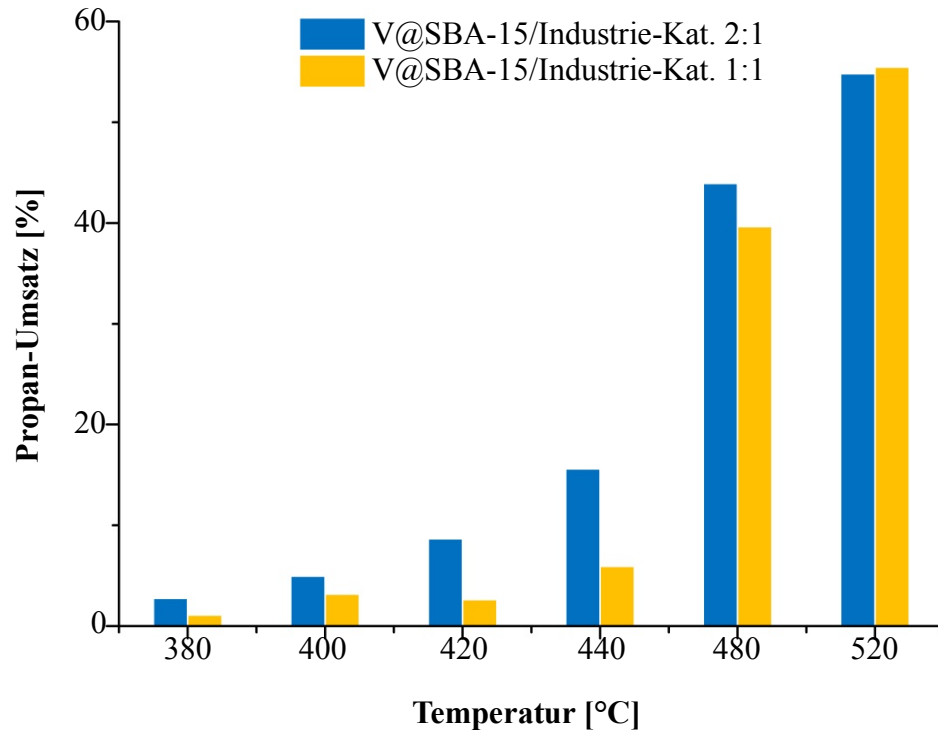


Abbildung 61: Temperatureinfluss auf die Selektivoxidation von Propan mit [V@SBA-15 + Industriekatalysator] ($C_3H_8:O_2:N_2 = 8:12:80$, GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Der Wechsel des Gewichtsverhältnisses von V@SBA-15 und dem Industriekatalysator auf 1:1 führt besonders bei niedrigen Umsätzen zu höheren Acrolein-Selektivitäten (Abbildung 62). Die konträre Wechselbeziehung von Umsatz und Selektivität zeigt, dass bei höheren Propanumsätzen, die durch hohe Temperaturen entstehen, wieder geringere Acrolein-Selektivitäten auftreten.

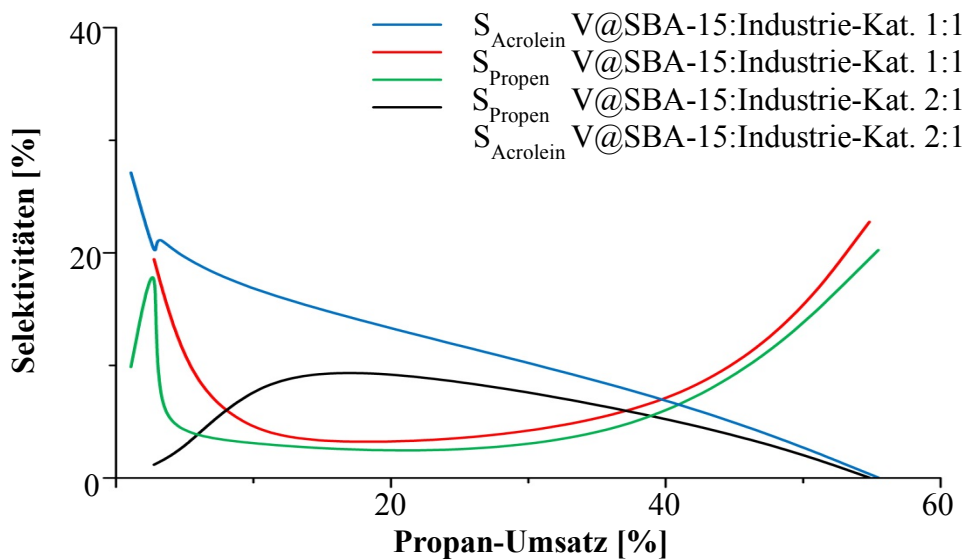


Abbildung 62: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz mit [V@SBA-15 + Industriekatalysator] ($C_3H_8:O_2:N_2 = 8:12:80$, GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

5.9.3 Vergleich zwischen einem Katalysatorgemisch und Zweibettkatalysatoren

Eine andere Möglichkeit, zwei Katalysatoren mit verschiedenen Funktionalitäten in einem Reaktor bei einem Gewichtsverhältnis von 1:1 zu kombinieren, ist sie zusammen zu mörsern, im Vergleich zu getrennt gemörserten Zweibettkatalysatoren. Dazu werden beide Katalysatoren in einem Mörser vermischt und durch eine Presse verdichtet. Anschließend ist das Katalysatorgemisch zerkleinert und gesiebt worden, um Partikelgrößen von 200-400 μm herzustellen. Danach werden die so gewonnenen Partikel mit Quarz bei einem Verhältnis von 1:1 verdünnt. Bei 400 und 440 $^{\circ}\text{C}$ zeigen diese mechanisch vermengten Katalysatoren eine höhere Aktivität als die Kombination von zwei separierten Betten des gleichen Katalysators (Abbildung 63), aber eine geringere Aktivität bei sehr hohen Temperaturen von 520 $^{\circ}\text{C}$.

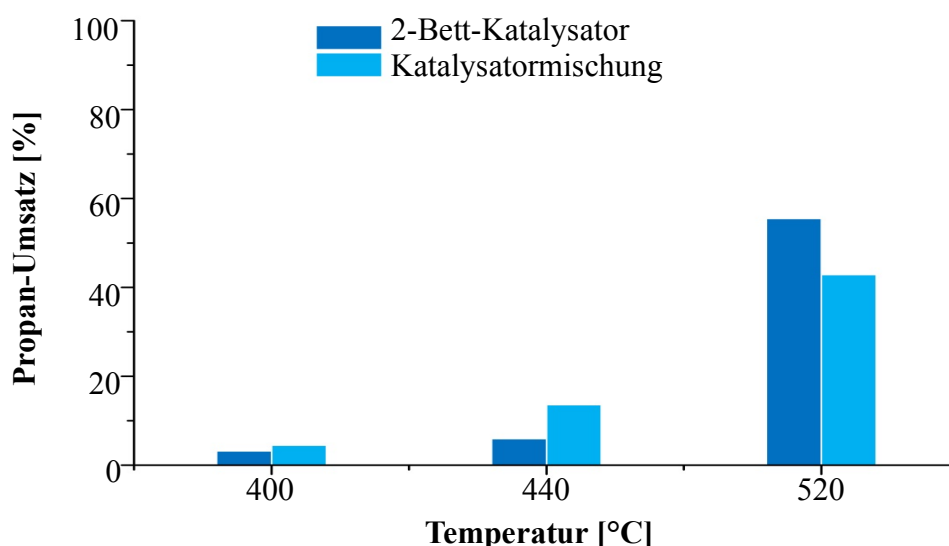


Abbildung 63: Vergleich von gemörserten- und Zweibettkatalysatoren von $[\text{V@SBA-15} + \text{Industriekatalysator}]$ ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 8:12:80$, $\text{GHSV} = 1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Die Selektivität von Acrolein durch die Mischung der beiden Katalysatoren war deutlich niedriger als in dem Experiment mit den zwei Katalysatoren in separierten Betten (Abbildung 64). Beide Katalysatormischungen folgen dem selben negativen Trend.

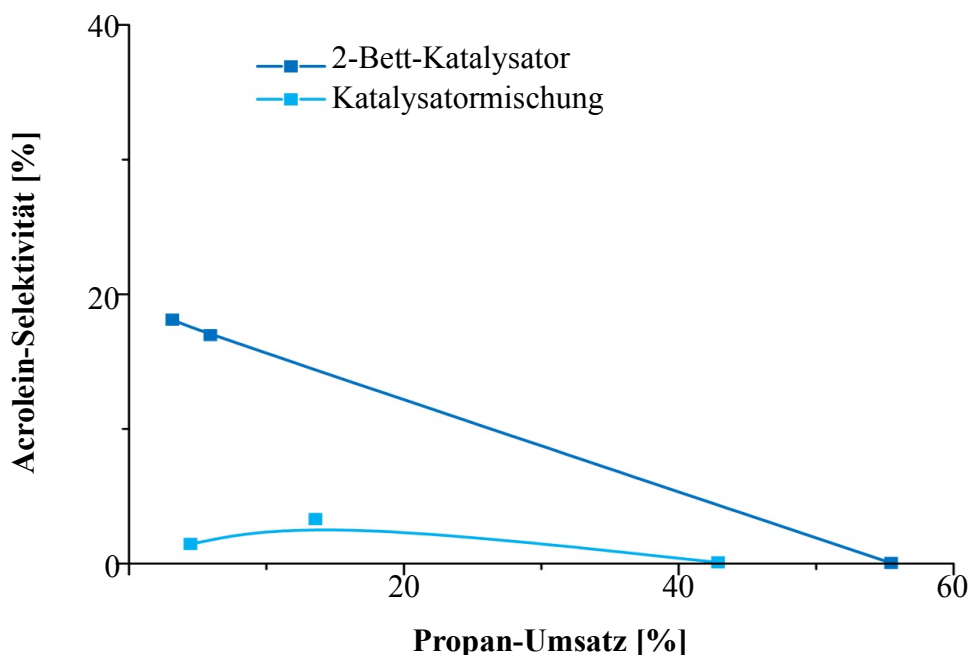


Abbildung 64: Acrolein-Selektivität in Abhängigkeit vom Propan-Umsatz von [V@SBA-15 + Industriekatalysator] ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2 = 8:12:80$, GHSV = $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Die Strategie zweier separierter Katalysatorbetten (V@SBA-15 und Industriekatalysator) scheint gegenüber dem Katalysatorgemisch überlegen zu sein, denn auf diese Weise erreicht man für Acrolein eine Ausbeute von 3 % bei 480 °C.

Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass im ersten Bett nur Propen aber in hohen Ausbeuten gebildet wird, was dann im zweiten Bett weiterreagiert. Das Gemisch ist demgegenüber wahrscheinlich nur im makroskopischen Sinne homogen, nicht aber im molekularen Bereich.

5.10 Katalytische Selektivoxidation von Propen

Auch wenn alle Katalysatorklassen bei der Oxidation von Propan hinter unseren Erwartungen lagen, sollte untersucht werden, ob sie dennoch in der Lage sind, Propen zu Acrolein zu oxidieren. Tabelle 27 zeigt exemplarisch für jedes Katalysatorsystem einen Versuch der Propenoxidation bei einer Gaszusammensetzung von 8 Vol-% C_3H_6 , 12 Vol-% O_2 , 72 Vol-% N_2 und 8 Vol-% H_2O bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von $1200 \text{ mL} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Die Reaktionstemperatur wurde bewusst zwischen 330 bis 350 °C gewählt, um vorhandene Kristallphasen nicht zu zerstören. Die Heteropolysäuren überraschen durch mittlere Acrolein-Selektivitäten. Sie erweisen sich als stabile Katalysatoren, da die Reaktionstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur von 450 °C liegt (Kapitel 5.2.1, Abbildung 38). Dennoch werden auch hohe Mengen an CO_x beobachtet. Die Caesiumdotierung wirkt sich

negativ auf die Acroleinproduktion aus, obwohl der Umsatz an Propen bis zu 54 % beträgt und nur noch Spuren von Acrolein beobachtet werden. Die Bismutmolybdate $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ und Telluromolybdate $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ ergeben die höchsten Ausbeuten an Acrolein von 10.2 und 10.5 % bei 350 °C. Zusätzlich zeigten sie bei wiederholter Katalyse keinen Aktivitäts- oder Selektivitätsverlust. Die gemischten Metalloxide $\text{Mo}_1\text{V}_{0.22}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.16}\text{O}_2$ bilden bis zu 33 % Ausbeute an Acrylsäure, trotzdem sind keine Spuren von Acrolein zu beobachten. Die Trägerung der gemischten Metalloxide auf SiO_2 wirkt diesem entgegen, unterdrückt die Bildung von Acrylsäure und überzeugt durch hohe Acrolein-Selektivitäten von 69 %. Demgegenüber büßte dieser Trägerkatalysator an Aktivität ein, Propen umzusetzen. Die hohe Oberfläche des Trägers führt vermutlich zu einer hohen Dispersivität der Metalloxide und damit zur Bildung verschiedenster Metalloxydphasen.

 Tabelle 27: Katalyseergebnisse der Propenoxidation.^[a]

Katalysator	T [°C]	$\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ [%]	Sel. _{Acrolein} [%]	Sel. _{CO_x} [%]	Sel. _{Acrylsäure} [%]	$\text{Y}_{\text{Acrolein}}$ [%]
$\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$	330	9.9	45.5	43.5	0.0	4.5
	340	12.2	53.0	37.6	0.0	6.5
	350	14.5	48.4	40.0	0.0	7.0
$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$	330	42.4	2.6	76.2	0.0	1.1
	340	44.0	3.0	69.8	0.0	1.3
	350	54.9	2.1	58.3	0.0	1.2
	330*	35.0	1.8	54.6	0.0	0.6
$\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.55}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$	330	8.4	72.4	18.6	0.0	6.1
	340	12.1	68.7	24.6	0.0	8.3
	350	14.7	69.3	25.6	0.0	10.2
	330*	9.0	69.0	22.1	0.0	6.2
$\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$	330	6.7	76.0	14.4	0.0	5.1
	340	10.0	80.5	12.0	0.0	8.0
	350	12.4	84.4	10.5	0.0	10.5
	330*	7.4	83.9	7.0	0.0	6.2
$\text{TeMo}_5\text{O}_{16}/\text{SBA-15}$ (10 Gew.-%)	330	6.9	49.5	63.2	0.0	3.5
	340	10.2	63.8	24.0	0.0	6.5

Katalysator	T [°C]	X _{C₃H₆} [%]	Sel. _{Acrolein} [%]	Sel. _{CO_x} [%]	Sel. _{Acrylsäure} [%]	Y _{Acrolein} [%]
	350	13.2	72.5	16.4	0.0	9.6
	330*	8.2	62.5	12.3	0.0	5.1
Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.17} Nb _{0.16} O ₂	330	73.2	0.0	31.0	42.9	0.0
	340	71.0	0.1	45.1	44.5	0.0
	350	72.0	0.2	34.3	46.0	0.0
	330*	69.3	0.2	34.9	41.4	0.0
Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.17} Nb _{0.16} O ₂ @ SiO ₂	330	8.5	67.2	16.0	0.0	5.8
	340	10.9	67.0	18.2	0.0	7.3
	350	13.1	69.2	18.1	0.0	9.0
	330*	6.6	69.0	13.4	0.0	4.6

[a] GHSV 1200 mL·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹, *=Wiederholung der 1. Messung.

Die Ergebnisse der katalytischen Propan- und Propenoxidation sind in Abbildung 65 zusammen gefasst und führen zu der Vermutung, dass Acrylsäure auf einem anderen Reaktionsweg als Acrolein gebildet wird. Dieses erklärt auch, warum M1/M2-Phasengemische Acrolein bilden, während reine M1-Phasen ausschließlich Acrylsäure produzieren. Weiterführende Experimente mit der reinen M2-Phase stehen noch aus.

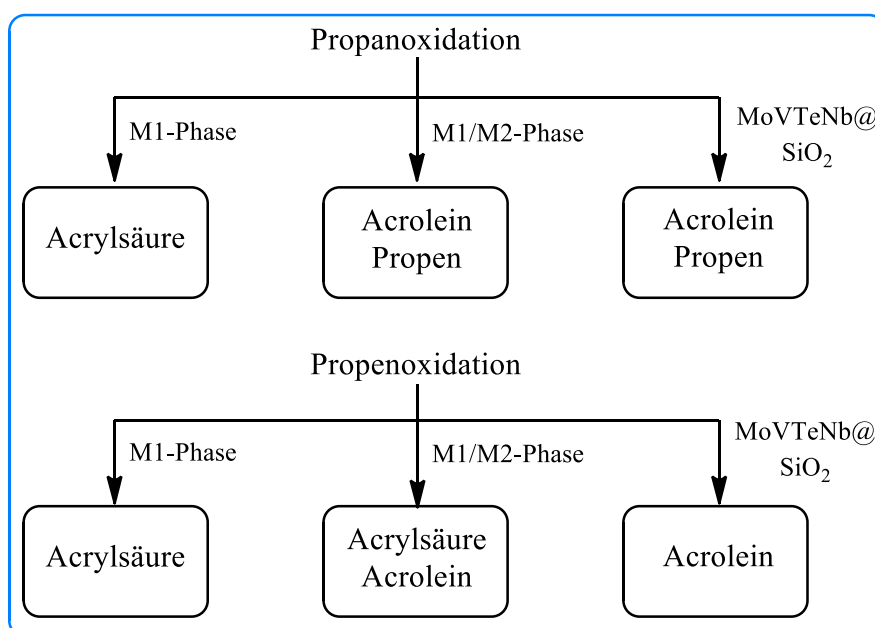


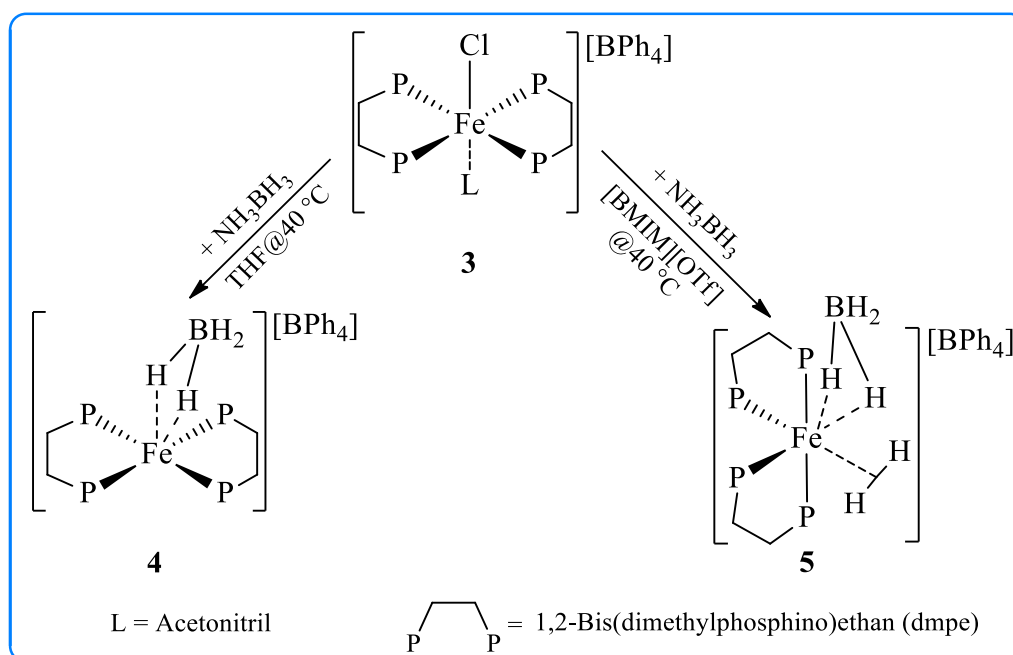
Abbildung 65: Einfluss der Strukturen auf die Bildung von Acrolein und Acrylsäure während der Propan-/Propenoxidation.

6 Zusammenfassung

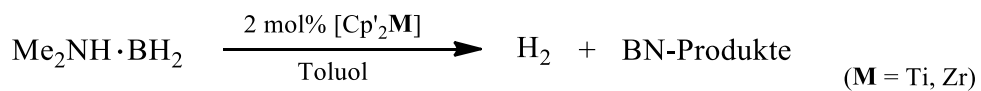
In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Gasentwicklung von Wasserstoff aus Amin-Boran-Addukten als potenzielle Speichermedien (in Teil A) sowie zur katalytischen Selektivoxidation von Propan zu Acrolein (in Teil B) vorgestellt.

In Teil A sind verschiedene Amin-Boran-Addukte, wie Ammoniak-Boran (AB), *N*-Dimethylamin-Boran (DMAB), Hydrazinboran (HB) und Hydrazinbisboran (HBB) auf eine mögliche Verwendung als Wasserstoffspeicher untersucht worden.

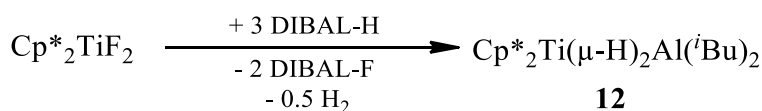
- Für Dehydrierungen von AB bestehen hohe Stabilitätsanforderungen an die Katalysatoren, was durch neue vergleichsweise billige Eisen-Hydrid-Salze erreicht werden konnte.



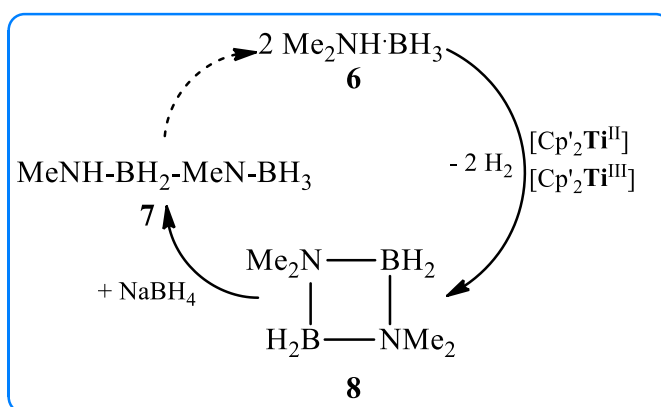
- Die Wahl des Lösungsmittels (THF bzw. ionische Flüssigkeit) führt während der katalytischen Dehydrierung von AB zur Bildung neuer Katalysatorkomplexe (4 und 5), mit dessen Hilfe die Dehydrierung von AB selektiv gesteuert werden kann.
- Verschiedene Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexe katalysieren Dehydrierungen von DMAB. Dabei hängt die Aktivität sowohl vom Metall, als auch von den Cyclopentadienylsubstituenten ab, wobei in diesem Zusammenhang (η^5 -*i*-Pr-C₅H₄)₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) **Ti4** der aktivste Katalysator war.



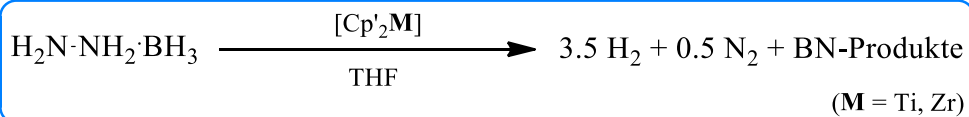
- Aus grundlegenden Untersuchungen während der Dehydrierung von DMAB sind neue mechanistische Vorstellungen für die Katalyse abgeleitet worden. Danach reagieren Titanocen-Alkin-Komplexe mit Amin-Boran-Addukten dissoziativ und die entsprechenden Zirconocen-Komplexe assoziativ.
- Ein neuer stabiler und reaktiver Titan(III)-Hydrid-Komplex **12**, der für die lösungsmittelfreie Dehydrierung von DMAB eine hohe Selektivität zeigt, konnte synthetisiert sowie charakterisiert werden.



- DMAB stellt aufgrund der Bildung von chemisch unkomplizierten Abbauprodukten und einer sehr schnell ablaufenden Dehydrierung ein einfaches sowie neues Speichersystem dar.



- HB bildet mit Titanocen- und Zirconocen-Alkin-Komplexen sowie mit neuen Titan(III)-Hydrid-Komplexen $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\mu\text{-H})_2\text{Al}(i\text{Bu})_2$ unter milden Bedingungen Wasserstoff, wobei sich das Substrat aufgrund seiner langsamen Dehydrierung nicht für eine breite Anwendung oder industrielle Zwecke eignet.



- HBB reagiert mit $(\eta^5\text{-}i\text{Pr-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **Ti4** bei höheren Temperaturen (50 °C) zu Wasserstoff mit einer im Vergleich zu HB unvollständigen und langsameren Dehydrierung.

In Teil B wurden verschiedene Klassen von Katalysatoren wie Polyoxmetallate, Heteropolysäuren, MoVTe, Bismutmolybdate und Trägerkatalysatoren hergestellt und in der Propanoxidation getestet. Dabei ergaben sich fundamentale Unterschiede in Zusammensetzung und Struktur dieser Katalysatoren sowie deren Auswirkungen auf die katalytische Leistung. Dieses bezieht sich auf Einflüsse von verschiedenen Oxidationsstufen für Tellur, Dotierungen mit Silber und Cäsium, Variationen der pH-Werte während der Katalysatorherstellung, verschiedene Synthesemethoden sowie die Trägereung von Metalloxiden.

- Der Oxidationszustand von Tellur +VI hat gegenüber +IV eine positive Wirkung in Bezug auf Aktivität und Selektivität.
- Die Heteropolysäuren sind aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität oberhalb von 420 °C ungeeignet und zersetzen sich bei Reaktionstemperaturen zu den Metalloxiden.
- Die Zugabe von Silber oder Cäsium zu Heteropolysäuren hat einen positiven Einfluss auf die Selektivität von Propen, reduziert aber den Propan-Umsatz.
- Der Effekt der Dotierung mit Silber wurde in anderen Systemen wie MoVTeNb sowie Bismutmolybdatovanadaten überprüft und hat eine ähnliche desaktivierende Eigenschaft.
- PXRD-Daten zeigen bei einem niedrigen pH-Wert in der Herstellung von MoVTeNbO die Bildung von M1- und M2-Phasen, die mit einer erhöhten katalytischen Aktivität bei der Propanoxidationsreaktion verbunden ist. MoVTeNbO, die bei pH = 2 hergestellt wurden, weisen eine hohe Selektivität an Propen (62 %) und Acrolein (9 %) auf.
- Die Wirkung verschiedener Synthesestrategien wie Aufschlammung, Hydrothermalsynthese und Co-Fällung wurde auch für die Bismutmolybdovanadate untersucht. Die Co-Fällung mit Ammoniak ergibt den aktivsten Katalysator im Vergleich zu aufgeschlämmten und mit EDTA komplexierten Metalloxiden.
- Die meisten untersuchten Materialien (Polyoxmetallate, Heteropolysäuren, MoVTeNb, Bismutmolybdate) besitzen nur eine geringe spezifische Oberfläche. Die Immobilisierung auf eine große Oberfläche von Silikaten wie SBA-15 oder MCM-41 führt zu einer drastischen Erhöhung der spezifischen Aktivität des Katalysators auch wenn die Menge der aktiven Verbindung deutlich reduziert

wird. Leider besitzen sie auch eine ausgeprägte Neigung zum Cracken und/oder zur Totaloxidation von Propan und Sauerstoff.

- Aluminium-substituiertes SBA-15 mit unterschiedlicher Azidität hat keinen Einfluss auf die katalytische Leistung. MCM-41 zeigte höhere Ausbeuten an Acrolein im Vergleich zum Al-SBA-15-System.
- Geträgerte Alkalimetalloxide (Li, Na, K) auf SBA-15 präsentieren erwartete Selektivitäten gegenüber Oxygenaten, wobei $K_2O@SBA-15$ mit einer Beladung von 3 mol-% der aktivste Katalysator ist.
- Die eigenen MoVTaNbO Systeme wurden geprüft, um optimale Bedingungen für die Ausbeuten von Acrolein zu finden. Neben den typischen Reaktionsbedingungen für solche Katalysatoren (etwa 400 °C, Zugabe von H_2O) sind auch Änderungen der Gaszusammensetzung und *in-situ* oder *ex-situ* Kalzinierung der Präkursoren untersucht worden. Die physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren ergab, dass typische M1- und M2- Phasen in MoVTaNbO bei diesen hohen Temperaturen kollabieren.
- Die typische Anwendung von MoVTaNbO in der Propanoxidation bei 360-400 °C zur Bildung von ausschließlich Acrylsäure konnte durch die M1-Phase bewiesen werden.
- Das Konzept der Verknüpfung unterschiedlicher Katalysatorfunktionen wie Propan- und Propen-Aktivierung wurde durch die Kombinationen von verschiedenen Katalysatoren mit solchen Eignungen entweder in getrennten oder homogenen Katalysator-Betten für die Propanoxidation getestet. Diese Versuche stellen ein positives Ergebnis dar. Es lässt sich eine Ausbeute an Acrolein von 3% bei 480 °C erhalten.
- $Bi_{0.85}V_{0.55}Mo_{0.45}O_4$ und $TeMo_5O_{16}$ zeigen für die Propenoxidation sehr hohe Ausbeuten an Acrolein bei 350 °C von 10.2 % und 10.5 %.
- Die M1-Phasen bilden ausschließlich Acrylsäure, während Katalysatoren mit dem M1/M2-Phasengemisch Acrolein formen, ohne dass Acrylsäure als Nebenprodukt beobachtet werden kann.

7 Anhang

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die hergestellten Titan- und Zirkoniumverbindungen reagieren teilweise sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Die Reaktionen und Analysen mussten daher unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in Schlenk-Gefäßen oder in einer Glovebox (Labmaster sp, M. Braun) unter Argon-Atmosphäre ausgeführt werden. Die luftstabilen Metallocenhalogenide wurden vor der Verwendung im Hochvakuum getrocknet. Nichthalogenierte Lösungsmittel sind über frischem Natrium/Benzophenon absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert worden.

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (Strem) und Ammoniak-Boran (Sigma-Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. *N*-Dimethylamin-Boran (Sigma-Aldrich) musste vor Gebrauch sublimiert werden.

Hydrazinboran und Hydrazinbisboran wurden durch Salzmetathese von Hydrazin-Hemisulfat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$, Sigma-Aldrich) bzw. Hydrazinsulfat ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, Sigma-Aldrich) mit NaBH_4 (Sigma-Aldrich) unter Bildung von Wasserstoff in Dioxan bei Raumtemperatur hergestellt (Kapitel 3.3.1, Abbildung 24). Bis(trimethylsilyl)acetylen (Sigma-Aldrich) wurde vor Gebrauch destilliert und die Metallocenchloride und -fluoride (MCAT: Metallocene Catalysts & Life Science Technologies) ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Metallsalze FeCl_2 (Sigma-Aldrich), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VEB Laborchemie Apolda), V_2O_5 (Sigma-Aldrich), MoO_3 (Sigma-Aldrich), AgNO_3 (Sigma-Aldrich), Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich), NH_4VO_3 (Merck), $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën), LiOH (Sigma-Aldrich), NaNO_3 (Merck), KNO_3 (Sigma-Aldrich), NaBPh_4 (Sigma-Aldrich), H_6TeO_6 (Merck) und die Lösungen 1M LiAlH_4 in Et_2O (Sigma-Aldrich), 1M DIBAL-H in THF (Sigma-Aldrich), [BMIM][OTf] (Strem), Ethylendiamintetraacetat (Sigma-Aldrich), Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Merck), Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), Aluminiumpropoxid (Sigma-Aldrich), Tetraethylorthosilikat (Merck), Ethylenglycol (AppliChem) wurden vor Gebrauch nicht weiter gereinigt. TeO_2 ist durch Kalzinierung an Luft (570 °C, 3 h) ausgehend von H_6TeO_6 synthetisiert worden.

Die Metallocen-Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ [$\text{M} = \text{Ti}$, ohne L (**Ti1**); $\text{M} = \text{Zr}$, L = Pyridin (**Zr1**)], die einfach substituierten Komplexe $[(\eta^5\text{-Me-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ **Ti2**, $[(\eta^5\text{-Et-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ **Ti3**, $[(\eta^5\text{-}^i\text{Pr-C}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)]$ **Ti4**,

$C_5H_4)_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ **Ti4**, die vollständig methylierten Komplexe $[\eta^5-C_5Me_5)_2M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ [M = Ti (**Ti6**), Zr (**Zr3**)] und die ethylenbis(tetrahydroindenyl)-Komplexe $rac-[(ebthi)M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)]$ [M = Ti (**Ti5**), Zr (**Zr2**)] sind durch Reaktion der entsprechenden Metallocendichloride $[Cp'_2MCl_2]$ (Cp' = substituierte und nicht substituierte Cp; M = Ti, Zr) mit Magnesium in THF bei Raumtemperatur in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen (btmsa) synthetisiert worden.^{43, 46-51}

Cp^*_2Ti-H **11** wurde durch Rühren von Cp^*_2TiMe ¹¹⁸ in Pentan (5 mL) in einem Edelstahlautoklav mit Glasinlet unter Wasserstoffatmosphäre (10 bar) hergestellt.⁷⁵

7.1.2 Analytische Methoden

7.1.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Messungen von Proben der zu untersuchenden Substanzen erfolgten auf Spektrometern des Typs AV 300 bzw. AV 400 (Bruker). Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf Tetramethylsilan im verwendeten Lösungsmittel als interner Standard. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel Benzol- d_6 , Toluol- d_8 und THF- d_8 sind über Natrium/Benzophenon unter Argon absolutiert und vor Gebrauch abkondensiert worden.

7.1.2.2 ESR-Spektroskopie

Gemessen wurden die X-Band-ESR-Spektren mit einem Bruker EMX CW-micro Spektrometer unter Verwendung eines hochempfindlichen optischen Resonators ER 4119HS-WI (Mikrowellenleistung 6.5 mW, Modulationsfrequenz 100 kHz, Modulationsamplitude 0.3 G). Die g-Werte wurden bezogen auf den Standard DPPH ($g = 2.0036$) berechnet.

7.1.2.3 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse sind in der Glovebox in Zinntiegel gefüllt und bis zur Analyse auf einem Leco TruSpec Micro CHNS - Analysator 932 in GC-Vials unter Argonatmosphäre gelagert worden. Einigen Proben wurde Vanadiumpentoxid beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalysen erfolgt in Prozent.

7.1.2.4 Massenspektrometrie

Verwendet wurde ein Massenspektrometer vom Typ Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Die zu analysierenden Proben sind in der Glovebox in entsprechende Tiegel gefüllt

und bis zur Analyse in Schlenk-Gefäßen unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt worden. Die Messungen erfolgten im CI-Modus (Isobutan als CI-Gas).

7.1.2.5 Gaschromatographie

Die Gasproben sind mittels gasdichter Spritze entnommen und splitlos in einen Gaschromatographen des Typs 7890A (Agilent Technologies) zur Messung injiziert worden. Die Komponenten des Gases trennen sich auf der Säule 60/80 Carboxen 1000 (Supelco) und werden von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst.

7.1.2.6 Röntgenbeugung

Pulverröntgenbeugung: Die Proben wurden mit einem STADI P automatisierten Transmissionsdiffraktometer (STOE, Darmstadt) mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) und einem germaniummonochromator vermessen. Die Pulver sind in 2 θ Winkeln von 5 bis 60° stufenweise (0.5° pro Stufe) gemessen und mit einem STOE positionssensitiven Detektor aufgenommen worden. Die Phasenanalyse erfolgte mit Hilfe des Programms Win Xpow, welches die Pulverdiffraktionsdateien enthält. Die Proben mussten auf einen 711 hkl geschnittenen Siliziumträger mit Vakuumfett (DOW Corning) fixiert werden.

Einkristallröntgenbeugung: Die Kristalle wurden auf einer Kel-Folie (Riedel de Haen) bei Raumtemperatur fixiert und bei 150 K bzw. 200 K mit Hilfe eines Bruker Kappa APEX II Duo Diffraktometer mit monochromatischer (Graphite) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) vermessen. Gelöst wurden die Strukturen mit Direkten Methoden (SHELXS-97) und mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).¹¹⁹ Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit Hilfe der Programme Diamond Version 3.2h und CrystalMaker 2.7.4.

7.1.2.7 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv-gekoppeltem-Plasma (ICP)

Mit Hilfe des induktiv gekoppelten Plasmas und eines Emmisionsspektrometers Varian 715-ES (ICP) konnten die Elementzusammensetzung aller Metalloxide bestimmt werden. Dazu wurden 10 bis 50 mg der Probe (abhängig vom Metall) mit 3 mL Königswasser und 5 mL Flusssäure vermengt. Durch Mikrowellen des MULTIWAVE-Geräts (Anton Paar/Perkin-Elmer) mussten die Proben bei 200 °C und 80 bar Druck im Edelstahlautoklav mit Tefloninlet aufgeschlossen werden. Die Auswertung erfolgte mit der Software Varian 715-ES ICP Expert.

7.1.2.8 Temperatur-programmierte Reduktion (TPR)

50 mg der Probe wurden in einen Quarzreaktor überführt und zwischen zwei Quarzwolleschichten fixiert. Es folgte die Kalzinierung in strömendem Sauerstoff (5.01 Vol.-% O₂ in Argon, 50 mL/min) bei 550 °C bei einer Heizrate von 20 K/min. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde mit Wasserstoff (4.97 Vol.-% H₂ in Argon, Flussrate: 20 mL/min, Heizrate: 10 K/min) reduziert. Der Verbrauch konnte über ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt werden.

7.1.2.9 NH₃-Temperatur-programmierte Desorption (TPD)

50 mg der Probe wurden in einen Quarzreaktor überführt und zwischen zwei Quarzwolleschichten fixiert. Es folgte die Vortrocknung in strömendem Helium bei 550 °C für 1 h bei einem Fluss von 50 mL/min und einer Heizrate von 10 K/min. Anschließend erfolgte die NH₃-Adsorption bei 50 °C für 30 min und Desorption in strömendem Helium bei 20 mL/min. Die Ammoniakmenge wurde durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt.

7.1.2.10 Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche

Die Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen wurden bei 77 K mit Hilfe eines Thermo Sorptomatic 1990 Systems aufgenommen und die Proben bei 150 °C über Nacht im Vakuum getrocknet. Die Oberfläche wird mit Hilfe der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller (BET) berechnet. Analysiert wurde die Porengröße durch die BJH-Gleichung (Barrett-Joyner-Halenda). Die Porengrößenverteilung wurde anhand des Desorptionsastes berechnet. Das Porenvolumen konnte nach der Gurvich-Regel beim Messpunkt $P/P_0 = 0.985$ bestimmt werden.¹²⁰

7.1.2.11 Dynamische-Differenz-Thermoanalyse/Thermogravimetrische-Analyse

Bei der Dynamischen-Differenz-Thermoanalyse (DSC) handelt es sich um ein Methode, welche aufnehmende bzw. abgebende Wärmemengen während des Aufheizens beobachtet und mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) Aussagen über z.B. Phasenübergänge, Zersetzung und Abgabe von Wasser ermöglicht. Für die simultane thermogravimetrische und Dynamische-Differenz-Analyse wurde ein Setaram Labsys TGA/DSC 1600 System genutzt. Alle Proben wurden in einer Argonatmosphäre aufgeheizt.

7.1.3 Darstellung der Komplexverbindungen

FeCl₂(dmpe)₂ (1):

(Synthese nach Wilkinson¹²¹)

Zu einer Suspension aus FeCl₂ (0.211 g, 1.67 mmol) in THF (5 mL) wurde dmpe (0.5 g, 3.33 mmol) mittels Pipette in ein 10-mL-Schraubglas mit Teflondeckel gegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich dunkelgrün, das Lösungsmittel ist über Nacht gerührt, über Kieselgur abfiltriert und anschließend im Hochvakuum bis zur Bildung eines grünen Feststoffs abkondensiert worden.

Ausbeute 0.71 g (99%).

NMR (C₆D₆, 300 MHz, 297 K) ³¹P{¹H}: δ 59.4 (s) entspricht der Verschiebung nach Literaturangaben.¹²¹

FeH₂(dmpe)₂ (2):

(Synthese nach Field¹²²)

FeCl₂(dmpe)₂ (0.71 g, 1.67 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst. In der Glovebox folgte unter Rühren die Zugabe einer 1 M LiAlH₄-Et₂O-Lösung (1.25 mL, 1.25 mmol) mit Hilfe einer Pipette in ein 10-mL-Schraubglas mit Teflondeckel. Die Lösung verfärbte sich allmählich von grün nach orange und wurde über Nacht mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Die Suspension ist über Kieselgur getrennt, die Lösung im Hochvakuum eingeeengt und die sich anschließend bildenden orangefarbenen Kristalle nach der Filtration im Hochvakuum getrocknet worden.

Ausbeute 0.57g (95%).

NMR(C₆D₆, 300 MHz, 297 K) ¹H: δ -13.94 (m, 2H, Fe-H₂), 1.10 (s, 12H, CH₃), 1.43 (m, 4H, CH₂), 1.50 (s, 12H, CH₃), 1.81 (m, 4H, CH₂).
³¹P{¹H}: δ 72.45 ppm (s) entspricht der Verschiebung nach Literaturangaben.¹²²

[FeCl(dmpe)₂(CH₃CN)][BPh₄] (3):

(Synthese nach Bennett¹²³)

FeCl₂(dmpe)₂ (0.71 g, 1.67 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst. In der Glovebox folgte unter Rühren die Zugabe von ebenfalls in 5 mL THF gelöstem NaBPh₄ (0.571 g, 1.67 mmol) mit Hilfe einer Pipette in ein 10-mL-Schraubglas mit Teflondeckel. Die Lösung verfärbte sich von

grün über rot nach pink und wurde über Nacht mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, flüchtige Bestandteile vollständig im Hochvakuum entfernt und der Rückstand anschließend mit 10 mL Acetonitril versetzt. Das ausgefallene NaCl wird über Kieselgur getrennt. Aus der roten Lösung bildeten sich nach der Einengung pinkfarbene Kristalle, die nach Filtration im Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute	0.64 g (89%).
NMR (CD ₃ CN, 300 MHz, 297 K)	¹ H: δ 1.58 (s 12H, CH ₃), 1.64 (s 12H, CH ₃), 2.28 (m 8H, CH ₂), 7.01 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 4xCH), 7.17 (t, <i>J</i> = 7.8, 8xCH), 7.45 (m, 8xCH). ¹¹ B: δ -6.59 (s). ³¹ P: δ 60.28 (s) entspricht der Verschiebung nach Literaturangaben. ¹²³

[FeH(dmpe)₂(BH₃)] [BPh₄] (**4**):

[FeCl(dmpe)₂(CH₃CN)] [BPh₄] **3** (0.011 g, 14.6 μmol) wurde in THF (5 mL) gelöst. In der Glovebox folgte unter Rühren die Zugabe von ebenfalls in 5 mL THF gelöstem NH₃BH₃ (0.022 g, 0,75 mmol) mit Hilfe einer Pipette in ein 10-mL-Schraubglas mit Teflondeckel. Die Lösung trübte sich über Nacht unter Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers bei 50 °C ein. Das ausgefallene Polyaminoboran ist über Kieselgur abgetrennt und pinkfarbene Kristalle aus der Lösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten und anschließend im Hochvakuum getrocknet worden.

Ausbeute	Komplex 4 konnte bisher nur für eine kristallografische Analyse verwendet werden.
NMR (CD ₃ CN, 300 MHz, 297 K)	¹ H: δ -24.83 (p, <i>J</i> _{PH} = 49.1 Hz, 1H), 1.41 (s, 16H, 4xCH ₃), 1.83 (m, 8H, 4xCH ₂), 6.89 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 4H, 4xCH), 7.05 (t, <i>J</i> = 7.3 Hz, 8H, 8xCH), 7.32 (m, 8H, 8xCH). ¹¹ B: δ -6.57 (s), -19.81 (q, <i>J</i> = 94.6) Signale, die nicht den AB-Abbauprodukten zuzuordnen sind. ³¹ P: 68.94 (d, <i>J</i> _{PH} = 49.0 Hz).

[FeH(dmpe)₂(H₂)(BH₃)] [BPh₄] (5):

[FeCl(dmpe)₂(CH₃CN)] [BPh₄] **3** (0.025 g, 33.14 μmol) wurde in [BMIM][OTf] (2.5 mL) gelöst. Unter Rühren folgte die Zugabe von ebenfalls in 2.5 mL [BMIM][OTf] gelöstem NH₃·BH₃ (0.050 g, 1.70 mmol) mit Hilfe einer Pipette in ein 10-mL-Schraubglas mit Teflondeckel. Die Lösung trübt sich über Nacht unter Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers bei 50°C ein. Die Bildung von unlöslichem Polyaminoboran konnte nicht beobachtet werden.

Ausbeute

Isolierung von Komplex **5** war bis jetzt nicht möglich.

NMR (C₆D₆, 300 MHz, 297K, 3d) ¹H: δ -17.65 (s), -24.83 (p, *J*_{PH} = 49.1 Hz), 8.71 (s, 1H, CH), 7.30 (d, *J* = 20.4 Hz, 2H, 2xCH), 3.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.60 (s, 3H, CH₃), 1.57 (m, THF macht genaue Integration nicht möglich), 1.17 – 0.97 (m, 2H, CH₂), 0.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃). [BMIM][OTf] überlagert Verschiebungen der dmpe-Liganden
¹¹B: δ -6.37 (s), -19.63(m).
³¹P: δ 68.77 (t, *J* = 35.7 Hz), 63.32 (t, *J* = 35.5 Hz).

Cp*₂Ti(μ-H)₂Al(*i*Bu)₂ (12)

Cp*₂TiF₂ (0.107 g, 0.3 mmol) wurde in THF (10 mL) unter Rühren gelöst. Es folgte die tropfenweise Zugabe einer 1 M DIBAL-H-Lösung (0.9 mL, 0.9 mmol) mit Hilfe einer Pipette, Dabei entstand augenblicklich Wasserstoff und die Lösung verfärbte sich von rot nach dunkelblau. Die Lösung wird im Hochvakuum getrocknet und mit 5 mL Hexan versetzt. Durch langsame Evaporation des Lösungsmittels konnten dunkelblaue Kristalle erhalten werden.

Ausbeute

0.03g (23%).

MS

(CI, *iso*-Butan) *m/z*: 474 (100%), 439 (61%).

EA

(Gew.-%, ber./gef.): C 72.86/67.42, H 10.92/8.49.

g-Wert

1.967.

[Cp₂Ti(μ-H)₂Al(ⁱBu)₂ (13)

Cp₂TiF₂ (0.017 g, 0.08 mmol) wurde in THF (1 mL) gelöst und mit einer 1M DIBAL-H-Lösung in THF (0.24 mL, 0.24 mmol) in analoger Weise, wie für Komplex **12** beschrieben, reduziert. Die orangefarbene Lösung färbt sich unter Bildung von Wasserstoff blau. Dieser Komplex **13** wurde nicht isoliert, sondern unverzüglich *in-situ* mit den Substraten DMAB und HB umgesetzt, da er nicht langzeitstabil ist. Auch die hochverdünnten Lösungen für die ESR-Messung mussten zeitnah präpariert werden.

MS	(CI, <i>iso</i> -Butan) <i>m/z</i> : 390 [M + THF] ⁺ , 178 [Cp ₂ Ti]
g-Wert	1.973.

[*rac*-(ebthi)Ti(μ-H)₂Al(ⁱBu)₂ (14)

rac-(ebthi)TiF₂ (0.028 g, 0.08 mmol) wurde in THF (1 mL) gelöst und mit einer 1M DIBAL-H-Lösung in THF (0.24 mL, 0.24 mmol) in analoger Weise, wie für Komplex **12** beschrieben, reduziert. Die gelbe Lösung färbt sich unter Bildung von Wasserstoff dunkelblau. Dieser Komplex **14** wurde nicht isoliert, sondern unverzüglich *in-situ* mit den Substraten DMAB und HB umgesetzt, da er nicht langzeitstabil ist. Auch die hochverdünnten Lösungen für die ESR-Messung mussten zeitnah präpariert werden.

MS	(CI, <i>iso</i> -Butan) <i>m/z</i> : 455 [M].
g-Wert	1.977.

7.1.4 Experimente zur katalytischen Dehydrierung von DMAB

Versuche zur katalytischen Dehydrierung von DMAB wurden in automatischen Gasmengenmessen (MesSen Nord, Stäbelow) durchgeführt. Dazu sind das in Toluol (1 mL) gelöste DMAB (0.24g, 4.06 mmol) bei 24 °C, zusammen mit dem ebenfalls in Toluol (1 mL) gelösten Katalysatorkomplex (2 mol%) für 24 h unter isobaren Bedingungen gerührt worden. Vor Beginn der Messaufzeichnung erfolgte das Schließen des Argonventils, das Verschließen des Reaktors sowie der Druckausgleich. Der Anteil des Lösungsmittels im entstehenden Gas konnte durch die konstante Temperierung des kompletten Systems auf 25 °C minimiert und die Wasserstoffentwicklung als Funktion der Zeit bestimmt werden. Am Ende des Experiments wurden Gasproben entnommen und durch einen Gaschromatographen (Agilent Technologies 7890A, 60/80 Carboxen 100 Supelco) analysiert.

Für die Versuche, bei denen auf Lösungsmittel verzichtet wurde, musste der Katalysator in der Glovebox in einem Teflontiegel abgewogen werden. Dazu ist der Katalysatorkomplex (2 mol%) vorsichtig im Reaktorgefäß platziert worden, in dem vorher das DMAB (0.24 g, 4.06 mmol) eingewogen und ohne Rühren auf 50 °C erwärmt wurde. Nach dem Druckausgleich kann die Messung und der Magnetrührer gestartet werden. Das nun flüssige DMAB löst den Katalysator vollständig.

7.1.5 Experimente zur katalytischen Dehydrierung von HB

Dazu wurden das in THF (7.5 mL) gelöste Hydrazinboran (0.034g, 0.75 mmol) und der ebenfalls in THF (1 mL) gelöste Katalysatorkomplex (2 mol%) für 24 h unter isobaren Bedingungen gerührt. Vor dem Beginn der Messaufzeichnung erfolgte das Schließen des Argonventils, das Verschließen des Reaktors sowie der Druckausgleich. Der Anteil des Lösungsmittels im entstehenden Gas wurde durch die konstante Temperierung des kompletten Systems auf 25 °C minimiert. Die Wasserstoffentwicklung konnte als Funktion der Zeit bestimmt werden. Am Ende des Experiments wurden Gasproben entnommen und durch einen Gaschromatographen analysiert.

7.1.6 Darstellung der heterogenen Metalloxidkatalysatoren

7.1.6.1 Hexaammoniumhexamolybdotellurat-Heptahydrat

Hexaammoniumhexamolybdotellurat-Heptahydrat wurde wie beschrieben synthetisiert.¹²⁴ Für $(\text{NH}_4)_6\text{Te(VI)Mo}_6\text{O}_{24}$ ist eine Lösung aus $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5 g, 4.05 mmol in 50 mL H_2O), H_6TeO_6 (1.151 g, 5.08 mmol in 20 mL H_2O) tropfenweise mittels Pipette bei 60 °C unter Rühren zugegeben worden. Durch Trocknen an Luft im Trockenschrank bei 80 °C bildeten sich farblose Kristalle. Dieser Präkursor wurde abschließend bei 550 °C in einem Röhrenofen für 1 h unter Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min kalziniert.

Ausbeute 5.32 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 60.88/55.40, Te 11.57/12.78.

$(\text{NH}_4)_4\text{Te(IV)Mo}_6\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Zugabe einer Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35.87 g, 28.3 mmol in 50 mL H_2O) zu einer Suspension von TeO_2 (7.86 g, 43.9 mmol in 20 mL H_2O) bei 60 °C unter Rühren gebildet. Es folgte die hydrothermale Behandlung in einem 130 mL Autoklaven mit Tefloninlet bei 175 °C für 4 d. Die Suspension wurde abfiltriert und bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Der Präkursor wurde abschließend bei 550 °C in einem Röhrenofen für 1 h unter Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min kalziniert.

Ausbeute 33.02 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 62.70/46.25, Te 11.91/23.49.

7.1.6.2 Heteropolysäuren des Keggintyps

$\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ wurde wie folgt präpariert: Zu einer Suspension von V_2O_5 (0.45 g, 2.46 mmol in 20 mL H_2O) wurde eine Suspension von MoO_3 (7.92 g, 55 mmol in 40 mL H_2O) gegeben, bevor mit H_3PO_4 (0.576 g, 1.23 mmol in 20 mL H_2O) angesäuert wurde. Für die Silberdotierung folgte die Zugabe von AgNO_3 (8.5 mg, 0.05 mmol). Die gelbe Suspension musste nun für 24 h unter Rückfluss gekocht werden. Es bildete sich eine klare dunkelrote Lösung, die bei 80 °C im Trockenschrank über Nacht entwässert wurde.⁹⁹

Ausbeute 8.6 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$: P 1.74/1.82, V 2.86/2.81, Mo 59.9/57.20.

Ausbeute 8.52 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Ag}_{0.01}\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$: Ag 0.06/0.04, P 1.74/1.78, V 2.86/2.62, Mo 59.21/55.58.

7.1.6.3 $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$ und $\text{Ag}_{0.01}\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$

V_2O_5 (0.378 g, 2.1 mmol), MoO_3 (5.390 g, 37.4 mmol) und H_2WO_4 (2.078 g, 8.3 mmol) wurden jeweils in 30 mL H_2O suspendiert und anschließend miteinander vermengt. Das tropfenweise Zugabe von konzentrierter H_3PO_4 (0.478 g, 4.15 mmol) führte zu einer tief roten Lösung. Für die Silberdotierung folgte die Zugabe von AgNO_3 (8.5 mg, 0.05 mmol). Die Lösung wurde bei 80 °C für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die tief rote Lösung wurde bei 80 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet.⁹⁹

Ausbeute 8.20 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$: P 1.58/1.75, V 2.60/2.62, Mo 44.12/44.80, W 18.80/19.92.

Ausbeute 8.15 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Ag}_{0.01}\text{H}_4\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$: Ag 0.06/0.04, P 1.47/1.63, V 2.41/2.51, Mo 44.10/43.99, W 18.78/17.84.

7.1.6.4 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{PV}_1\text{Mo}_9\text{W}_2\text{O}_{40}$

V_2O_5 (0.378 g, 2.1 mmol), MoO_3 (5.390 g, 37.4 mmol) und H_2WO_4 (2.078 g, 8.31 mmol) wurden jeweils in H_2O (30 mL) suspendiert und dann vermengt. Es folgte die tropfenweise Zugabe von konzentrierter H_3PO_4 (0.48 g, 4.15 mmol) in H_2O (15 mL). Nun wurde eine Lösung aus Cs_2CO_3 (1.70 g, 5.2 mmol) in H_2O (15 mL) zur Dotierung dazu getropft. Nach der heftigen CO_2 -Entwicklung ist die Lösung unter Rühren bei 80 °C aufkonzentriert und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank entwässert worden.

Ausbeute 9.0 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): P (1.47/1.46), V (2.41/2.27), Mo (49.99/38.18).

7.1.6.5 *MoVTaNbO* durch pH Variation synthetisiert

Zu einer farblosen Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.8 g, 4.69 mmol in 20 mL H_2O) folgte bei 80 °C unter Rühren die tropfenweise Zugabe einer farblosen Lösung von NH_4VO_3 (0.845 g, 7.21 mmol in 50 mL H_2O). Es bildete sich eine gelbe Lösung, die sich durch Zugabe einer Tellursäurelösung H_6TeO_6 (0.845 g, 5.65 mmol in 10 mL H_2O) tief rot färbte. Mit Hilfe einer Ammoniumnioboxalatlösung $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.067 g, 4 mmol in 10 mL H_2O) ist eine tief orangefarbene, gelartige Suspension erzeugt worden. Diese wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH mit Hilfe von konzentrierter Salpetersäure auf 3.0, 2.7, 1.8 bzw. 1.0 eingestellt. Die Suspension hatte vorher einen pH von 4.5. Es folgte die Trocknung bei 110 °C für 12 h in einem Trockenschrank. Der Präkursor mit einem pH von 2.7 wurde mit AgNO_3 (0.0336 g, 0.2 mmol in 2.165 mL H_2O) dotiert. Der trockene Präkursor ist abschließend bei 550 °C für 1 h im Röhrenofen in einer Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min kalziniert worden.¹²⁵

Ausbeute	8.22 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 1.0): Mo 52.23/55.58, V 6.10/7.76, Nb 8.09/8.02, Te 11.81/14.59.

Ausbeute	8.22 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 1.8): Mo 52.23/62.33, V 6.10/7.76, Nb 8.09/8.02, Te 11.81/14.59.

Ausbeute	8.86 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.22}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 2.7): Mo 52.23/51.39, V 6.10/5.72, Nb 8.09/6.12, Te 11.81/11.55.

Ausbeute	8.96 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 3.0): Mo 52.23/59.64, V 6.10/6.57, Nb 8.09/7.24, Te 11.81/13.90.

Ausbeute	8.74 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 4.5): Mo 52.23/46.87, V 6.10/5.71, Nb 8.09/6.59, Te 11.81/10.96.

Ausbeute	9.2 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.16}\text{Te}_{0.17}$ (pH = 2.7, Ag-dotiert): Mo 52.23/50.78, V 6.10/5.83, Nb 8.09/6.58, Te 11.81/11.56, Ag 0.31/0.49.

7.1.6.6 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.12}\text{Te(IV)}_{0.17}\text{O}_2$

Zu einer Suspension von $(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5.35 g, 4.6 mmol in 32 mL H_2O) wurden die Lösungen von $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.33 g, 9.2 mmol) und $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.06 g, 2.7 mmol in 10 mL H_2O) tropfenweise bei 100 °C unter Rühren mit Hilfe einer Pipette gegeben. Die entstandene graue Suspension musste in einen 130-mL-Edelstahlautoklaven überführt und bei 175 °C und 48 h hydrothermal behandelt werden. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank für 24 h folgte das Kalzinieren bei 550 °C für 1 h im Röhrenofen in einer Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min.¹²⁵

Ausbeute	7.3 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Mo 54.02/37.84, V 9.47/9.16, Nb 6.28/3.67, Te 12.21/17.05.

7.1.6.7 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.12}\text{Te(VI)}_{0.17}\text{O}_2$

Zu einer Suspension von $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.49 g, 4.2 mmol in 20 mL H_2O) wurden die Lösungen von $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2.33 g, 9.2 mmol) und $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.06 g, 2.7 mmol in 10 mL H_2O) tropfenweise bei 100 °C unter Rühren mit Hilfe einer Pipette gegeben. Die entstandene graue Suspension musste in einen 130-mL-Edelstahlautoklaven überführt und bei 175 °C 48 h hydrothermal behandelt werden. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank für 24 h, folgte das Kalzinieren bei 550 °C für 1 h im Röhrenofen in einer Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min.¹²⁵

Ausbeute	7.6 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Mo 54.02/45.10, V 9.47/10.06, Nb 6.28/3.84, Te 12.21/10.66.

7.1.6.8 $Mo_1V_{0.36}Nb_{0.12}Te_{0.17}$ (pure M1-Phase)

Die Feststoffe Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ (1.770 g, 1.43 mmol), Vanadylsulfatpentahydrat $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.911 g, 3.59 mmol), Tellursäure H_6TeO_6 (0.382 g, 1.66 mmol) und Ammoniumnioboxalat $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (0.471 g, 1.16 mmol) wurden sehr fein gemörsert, anschließend in 10 mL H_2O suspendiert und in einen 45-mL-Edelstahlautoklaven mit Tefloninlet überführt. Die Atmosphäre im Autoklaven wurde 5-mal durch Argon ausgetauscht. Der Autoklav wurde bei 175 °C und 40 h unter Rühren bei 700 rpm hydrothermal behandelt. Der Präkursor konnte nun abfiltriert und mit destilliertem Wasser (3×10 mL) gewaschen werden. Die tiefblauen Kristalle wurden bei 100 °C für 2 h getrocknet, bevor die thermische Aktivierung bei 600 °C für 1 h im Röhrenofen in einer Argonatmosphäre (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 3 K/min vollzogen wurde.

Ausbeute	1.72 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Mo 45.44/46.50, V 8.69/7.43, Nb 5.28/4.39, Te 10.27/9.04.

7.1.6.9 $Mo_1V_{0.30}Te_{0.23}Nb_{0.125}$ (pure M2 Phase)

Zu einer farblosen Lösung von Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ (22.53 g, 18.22 mmol in 100 mL H_2O) wurde Ammoniumvanadat NH_4VO_3 (4.49 g, 38.33 mmol) unter Rühren bei 80 °C gegeben. Nach der Zugabe von Ammoniumvanadat bildete sich eine gelbe Lösung und färbte sich tief rot nach der Zugabe von Tellursäure H_6TeO_6 (6.74 g, 29.29 mmol). Nun ließ man die tief rote Lösung auf 40 °C abkühlen, bevor die Zugabe einer Nioboxalatlösung $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (0.969 g, 15.52 mmol in 10 mL H_2O) folgte. Dies führte zur Ausbildung der gelartigen orangefarbenen Suspension.

Die Trocknung musste nun mit Hilfe eines Büchi Spray-Trockner 290 (mini) erfolgen, um die Co-Fällung aller Ionen zu gewährleisten. Als beste Eingangstemperatur erwies sich 185 °C. Das Sauggebläse war auf 100 % und die Förderpumpe auf 25 % eingestellt um eine Auslasstemperatur von 116 °C zu erreichen. Die Düse reinigte sich alle 20 s, um eine Verstopfung dieser zu verhindern. Der nun so getrocknete homogene orangefarbene Präkursor

wurde bei 275 °C für 1 h (Heizrate 10 K/min) an Luft (Flussrate: 100 mL/min) und dann im Argonstrom bei 600 °C (Heizrate 2 K/min) für weitere 2 h im Röhrenofen kalziniert.

Ausbeute 31.0 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 45.44/47.63, V 8.69/6.88, Nb 5.28/4.45, Te 10.27/10.63.

7.1.6.10 Bismutvanadat

Bismutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9.01 g, 18.2 mmol) ist zu einer 80 °C heißen Ammoniumvanadatösung NH_4VO_3 (2.17 g, 16.3 mmol in 100 mL H_2O) gegeben worden. Nun wurde weitere 30 min gerührt, damit sich eine gelbe Suspension bildete. Diese wurde bei 110 °C für 24 h getrocknet, bevor die Kalzinierung bei 550 °C für 6 h im Muffelofen an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 1 K/min folgte.

Ausbeute 6.0 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Bi 64.52/68.25, V 15.73/16.56.

7.1.6.11 Bismutmolybdovanadat und silberdotiertes Bismutmolybdovanadat

Zu einer farblosen Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.47 g, 1.18 mmol in 50 mL H_2O), die durch Zugabe von Ammoniaklösung auf einen pH von 10 eingestellt wurde, ist NH_4VO_3 (1.19 g, 8.94 mmol in 50 mL H_2O , pH = 7) tropfenweise gegeben worden. Eine gelbe Lösung bildete sich und es folgte die langsame Zugabe von festem $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.64 g, 15.43 mmol, pH = 9). Für die Silberdotierung folgte die Beimischung von AgNO_3 (31 mg, 0.2 mmol). Die braune Suspension wurde bei 80 °C für 2 h weitergerührt und bei 110 °C im Trockenschrank für 12 h getrocknet. Zum Schluss musste der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 1 K/min im Muffelofen kalziniert werden.¹²⁶

Ausbeute 5.7 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$:
Bi 56.78/60.30, Mo 13.80/15.46, V 8.96/9.68.

Ausbeute 2.4 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$: Ag 0.34/0.27, Bi 56.78/60.48, Mo 13.80/15.74, V 8.96/8.86.

7.1.6.12 $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$ und $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$

Für eine Lösung **A** sind $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4.123 g, 8.5 mmol in 10 mL H_2O) und AgNO_3 (17 mg, 0.1 mmol) in Ethylendiamintetraacetat (2.8 g, 9.6 mmol) und halbkonzentriertem Ammoniak (6 mL) gelöst worden. V_2O_5 (0.49 g, 2.69 mmol in 10 mL H_2O) gelöst in Ethylendiamintetraacetat (1.5 g, 5.1 mmol) und halbkonzentriertem Ammoniak (6 mL) bei 80 °C ergeben die gelbe Lösung **B**. In Lösung **C** sind $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.794 g, 0.64 mmol in 5 mL H_2O) in Ethylendiamintetraacetat (1.3 g, 4.4 mmol) und halbkonzentriertem Ammoniak (6 mL) solvatisiert. Nun wurden die Lösungen **A** und **B** zur Lösung **C** durch eine Spritze hinzu getropft und mit 16 mL H_2O aufgefüllt um eine 0.25 mol/l Lösung zu erhalten. Die gelbe Lösung wurde unter Rühren bei 80 °C entwässert und bildete eine voluminöse blaue Suspension, welche bei 120 °C für 12 h bei einer Heizrate von 5 K/min an Luft (Flussrate: 300 mL/min) und dann bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert wurde.¹²⁷

Ausbeute 2.2 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$: Bi 56.78/59.37, Mo 13.80/15.74, V 8.96/8.45.

Ausbeute 2.4 g

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$: Ag 0.34/0.34, Bi 56.78/57.79, Mo 13.80/11.75, V 8.96/8.64.

7.1.6.13 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$

In einer Lösung **A** sind $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6.58 g, 13.56 mmol in 10 mL H_2O) und AgNO_3 (0.027 g, 0.16 mmol) konzentriertem Ammoniak (10 mL) gelöst worden. In Lösung **B** wurde $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.27 g, 1.025 mmol) in 10 mL H_2O gelöst. NH_4VO_3 (1 g, 8.61 mmol) in 20 mL H_2O bildet bei 80 °C die gelbe Lösung **C**. Alle Lösungen wurden miteinander vermengt und ergaben eine weiß-gelbe Suspension. Diese wurde bei 110 °C im Trockenschrank für 12 h entwässert. Der trockene Präkursor wurde bei 120 °C für 12 h bei

einer Heizrate von 5 K/min an Luft (Flussrate: 300 mL/min) und dann bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute 2.7 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.) für $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.54}\text{Mo}_{0.45}\text{O}_4$: Ag 0.34/0.26, Bi 56.78/60.20, Mo 13.80/15.92, V 8.96/8.45.

7.1.6.14 MCM-41

Hexadecyltrimethylammoniumbromid (0.9 g, 2.47 mmol) wurde bei 35 °C unter Rühren in einem 250-mL-Einhalskolben in 90 mL H_2O gelöst. Es folgte die Zugabe von konzentriertem Ammoniak. Dann wurden 5.64 g Tetraethylorthosilicat (TEOS) zur Lösung gegeben und 2 h bei 35 °C weiter gerührt. Die weiße Suspension wurde 72 h bei 95 °C im 130-mL-Edelstahlautoklav mit Tefloninlet erhitzt. Danach musste der Feststoff abfiltriert, gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet werden. Die thermische Aktivierung erfolgte bei einer Temperaturrate von 1 K/min bei 550 °C für 6 h an Luft im Muffelofen.

Ausbeute 0.98 g.

7.1.6.15 SBA-15 und Al-SBA-15

Mesoporöse Siliciumdioxid-Träger vom Typ SBA-15 wurden nach der folgenden allgemeinen Methode hergestellt: Bei 35 °C wurden in einem 250-mL-Einhalskolben 2.4 g Pluronic P123 in 18 mL H_2O und 72 mL einer 2 mol/l HCl unter Rühren gelöst. Anschließend erfolgte über eine Pipette die Zugabe von 5.64 g Tetraethylorthosilicat (TEOS) und 0.184 g, 0.276 g bzw. 0.368 g Aluminiumpropoxid für die Aluminiumsubstitution. Die weiße Suspension musste 20 h bei 35 °C zum vollständigen Ausfällen der Silikate weiter gerührt werden. Die Suspension wurde in einen 130-mL-Edelstahlautoklav mit Tefloninlet überführt und bei 100 °C 48 h hydrothermal behandelt. Danach musste der Feststoff filtriert, gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet werden. Die thermische Aktivierung erfolgte bei einer Temperaturrate von 1 K/min bei 550 °C für 6 h an Luft im Muffelofen.

Ausbeute 3.08 g für SBA-15 und 1.1 g für Al-SBA-15(1:45), 1.2 g für Al-SBA-15 (1:30), 1.6 g für Al-SBA-15(1:15).

7.1.6.16 $Ag_{0.01}Bi_{0.85}V_{0.54}Mo_{0.45}O_4@SBA-15$ (5 Gew.-%, $\varnothing = 3.7$ nm)

Die AgBiVMoO Lösung (4.46 mL, 0.25 mol/l) aus der Synthese von Zhu¹²⁷ (Synthese, Kapitel 7.1.6.12) musste wegen der hohen Absorptionskapazität von SBA-15 mit 12 mL H₂O verdünnt werden. Diese verdünnte Lösung wurde langsam mittels Kapillarimprägnierung über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 6.65 g SBA-15 (3.7 nm Porendurchmesser, $S_{BET} = 567$ m²/g) gegeben. Nach dem Altern für 12 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 1 K/min im Muffelofen thermisch aktiviert worden.

Ausbeute	6.6 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Ag 0.017/0.014, Bi 3/2.5, Mo 0.4/0.7, V 0.7/0.4.

7.1.6.17 $Ag_{0.01}Bi_{0.85}V_{0.54}Mo_{0.45}O_4@SBA-15$ (5 Gew.-%, $\varnothing = 7.1$ nm)

Die AgBiVMoO Lösung (4.46 mL, 0.25 mol/l) aus der Synthese von Zhu¹²⁷ (Synthese, Kapitel 7.1.6.12) musste, wegen der hohen Absorptionskapazität von SBA-15 mit 12 mL H₂O verdünnt werden. Diese verdünnte Lösung wurde langsam mittels Kapillarimprägnierung über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 6.65 g SBA-15 (7.1 nm Porendurchmesser, $S_{BET} = 567$ m²/g) gegeben. Nach dem Altern für 12 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 1 K/min im Muffelofen thermisch aktiviert worden.

Ausbeute	6.5 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Ag 0.017/0.015, Bi 3.0/2.7, Mo 0.4/0.7, V 0.7/0.4.

7.1.6.18 $Mo@SBA-15$ (6.7 Gew.-%)

Die allgemeine Synthese besteht darin, die Metallsalze für die Kapillarimprägnierung in H₂O zu lösen. Eine Lösung von (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.265 g, 0.21 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise auf 1.4 g SBA-15 ($\varnothing_{Pore} = 7.1$ nm, $S_{BET} = 680$ m²/g) über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur, folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute	1.62 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Mo 6.7/6.7.

7.1.6.19 V@SBA-15 (4.4 Gew.-%)

NH₄VO₃ (0.175 g, 1.5 mmol) wurde in 13.5 mL H₂O bei 80 °C gelöst und nach dem Abkühlen langsam tropfenweise auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute	3.12 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): V 4.4/2.6.

7.1.6.20 Te@SBA-15 (7.4 Gew.-%)

Eine Lösung von H₆TeO₆ (0.345 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen thermisch aktiviert worden.

Ausbeute	3.24 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Te 7.4/6.4.

7.1.6.21 MoTe@SBA-15 (14.2 Gew.-%)

Eine Lösung von (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.265 g, 0.21 mmol) und H₆TeO₆ (0.345 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur, folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute	3.24 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Mo 6.7/6.0, Te 1.7/1.7.

7.1.6.22 MoV@SBA-15 (14.2 Gew.-%)

Eine Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.265 g, 0.21 mmol) und NH_4VO_3 (0.175 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H_2O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\text{Ø}_{\text{Pore}} = 7.1\text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680\text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur, folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen thermisch aktiviert worden.

Ausbeute 3.39 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 6.7/6.1, V 2.5/2.1.

7.1.6.23 MoVTe@SBA-15 (17.5 Gew.-%)

Eine Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.265 g, 0.21 mmol), NH_4VO_3 (0.175 g, 1.5 mmol) und H_6TeO_6 (0.345 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H_2O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\text{Ø}_{\text{Pore}} = 7.1\text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680\text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute 3.70 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 6.7/4.8, V 4.4/1.4, Te 7.4/0.5.

7.1.6.24 Li@SBA-15 (0.5 Gew.-%)

Eine Lösung von LiOH (0.0359 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H_2O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\text{Ø}_{\text{Pore}} = 7.1\text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680\text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute 3.05 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Li 1.5/0.04.

7.1.6.25 Na@SBA-15 (1.6 Gew.-%)

Eine Lösung von NaNO₃ (0.1275 g, 1.5 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert worden.

Ausbeute	3.09 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): Na 3.0/1.1.

7.1.6.26 K@SBA-15 (1.54 Gew.-%)

Eine Lösung von KNO₃ (0.05055 g, 0.5 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute	3.00 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): K 1.5/0.5.

7.1.6.27 K@SBA-15 (4.62 Gew.-%)

Eine Lösung von KNO₃ (0.151 g, 0.5 mmol) in 13.5 mL H₂O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1 \text{ nm}$, $S_{\text{BET}} = 680 \text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute	2.95 g.
EA	(Gew.-%, ber./gef.): K 4.6/2.0.

7.1.6.28 $K@SBA-15$ (5.9 Gew.-%)

Eine Lösung von KNO_3 (0.2022 g, 0.5 mmol) in 13.5 mL H_2O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1$ nm, $S_{\text{BET}} = 680$ m²/g) gegeben. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert worden.

Ausbeute 3.02 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): K 5.9/2.5.

7.1.6.29 $(NH_4)_6TeMo_6O_{24}@SBA-15$ (10 Gew.-%)

Eine Lösung von H_6TeO_6 (0.125 g, 0.54 mmol) und $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (0.58 g, 0.46 mmol) in 13.5 mL H_2O wurde langsam tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle auf 5.4 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1$ nm, $S_{\text{BET}} = 680$ m²/g) gegeben. Der direkte Weg durch den Gebrauch von $(NH_4)_6TeMo_6O_{24}$ ist aufgrund der Wasserunlöslichkeit unmöglich. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert worden.

Ausbeute 5.2 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 6.0/5.8, Te 1.2/1.2.

7.1.6.30 $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O_2@SBA-15$ (7 Gew.-%)

Lösungen von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (0.314 g, 0.25 mmol) in 5 mL H_2O , NH_4VO_3 (0.0625 g, 0.54 mmol) in 10 mL H_2O , H_6TeO_6 (0.345 g, 0.41 mmol) in 5 mL H_2O und von $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (1.06 g, 0.177 mmol) in 5 mL H_2O wurden vermengt und tropfenweise über eine 20-mL-Spritze mit Kanüle zu 3 g SBA-15 ($\varnothing_{\text{Pore}} = 7.1$ nm, $S_{\text{BET}} = 680$ m²/g) gegeben. Um eine Lösung von NH_4VO_3 zu bekommen, muss diese auf 80 °C erhitzt werden. Nach dem Altern für 6 h bei Raumtemperatur folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss wurde der Präkursor bei 550 °C für 6 h an Luft (Flussrate: 100 mL/min) bei einer Heizrate von 5 K/min im Muffelofen kalziniert.

Ausbeute 5.5 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 3.0/3.1, V 0.3/0.5, Nb 0.3/0.3, Te 0.5/0.9.

7.1.6.31 $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.1}O_2@SiO_2$ (7 Gew.-%)

Wasser (80 mL), Ethylenglycol (80 mL) und Tetraethylorthosilicat (40 mL) wurden in einen 500-mL-Becherglas vermengt. Es sind wässrige Lösung von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (0.628 g, 0.5 mmol) in 5 mL H_2O , NH_4VO_3 (0.125 g, 1.07 mmol) in 10 mL H_2O , H_6TeO_6 (0.188 g, 0.82 mmol) in 5 mL H_2O und $(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (0.139 g, 0.36 mmol) in 5 mL H_2O in der oben erwähnten Reihenfolge unter Rühren hinzugegeben worden. Nach dem Rühren bei Raumtemperatur für 1.5 h folgte eine Temperaturerhöhung auf 70 °C. Es bildete sich ein gelbes Gel, welches 24 h stehen gelassen wurde. Nach dem Altern folgte das Trocknen bei 80 °C im Trockenschrank. Zum Schluss ist der Präkursor bei 600 °C für 2 h an Luft (Flussrate: 300 mL/min) bei einer Heizrate von 1 K/min im Muffelofen kalziniert worden.¹¹⁵

Ausbeute 10.1 g.

EA (Gew.-%, ber./gef.): Mo 3.0/2.9, V 0.3/0.4, Nb 0.3/0.2, Te 0.5/0.9.

7.1.7 Kontinuierlich betriebene Katalysetestes

Die katalytischen Tests wurden in einem kontinuierlich betriebenen Messaufbau (Abbildung 66 und Abbildung 67) mit integriertem Edelstahlrohrreaktor (Länge = 300 mm, Durchmesser = 10 mm, Abbildung 68) durchgeführt. Im Reaktor befand sich ein internes Führungsrohr für das Thermoelement, mit dem die Temperatur im Katalysatorbett im Reaktor während der Selektivoxidation beobachtet werden konnte. Ein anderes Thermoelement war am Heizmantel des Reaktors befestigt. Der Reaktor selbst wurde in einer Heizbox (Abbildung 66) bei 150 °C platziert. Im allgemeinen Verfahren erfolgte die Verdünnung von 0.5 g des zu testenden Katalysators mit dem 10-fachen Volumen an inertem Quarz. Der Katalysator wurde zu 200-400 µm großen Partikeln gepresst und gesiebt. Das Gaszufuhrmisch hatte eine Zusammensetzung von $C_3H_8 : O_2 : N_2 = 8 : 12 : 80$ Vol.-% und wurde durch einen Massedurchflussregler (Bronkhorst) eingestellt, welcher durch einen 0.5 µm großen Filter geschützt ist. Das Gasgemisch wurde über das Katalysatorbett im Reaktor geleitet und anschließend durch einen Gaschromatographen (Shimadzu) online analysiert. Die Produktleitungen wurden auf 200 °C erhitzt um die Kondensation bzw. Polymerisation zu

vermeiden. Bei jedem Test wurde zuerst das Gasgemisch bei zwei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten (600 and $1200 \text{ mL} \cdot \text{N} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) bei Raumtemperatur erfasst, bevor die erforderlichen Vorwärmer- und Reaktortemperaturen eingestellt wurden. Wenn der Reaktor im stationären Betrieb bei 520°C lief, wurden die ersten Proben vom Produktstrom bei der selben Verweilzeit (3 und 6 s) genommen. Diese Prozedur wurde dann bei 480°C wiederholt. Zum Schluss wurde der erste Sollwert von 520°C wiederholt, um die Reproduzierbarkeit und Langlebigkeit des Katalysators bewerten zu können. Zum Beenden der Testung wurden alle Heizaggregate abgeschaltet und nur noch mit Stickstoff gespült.

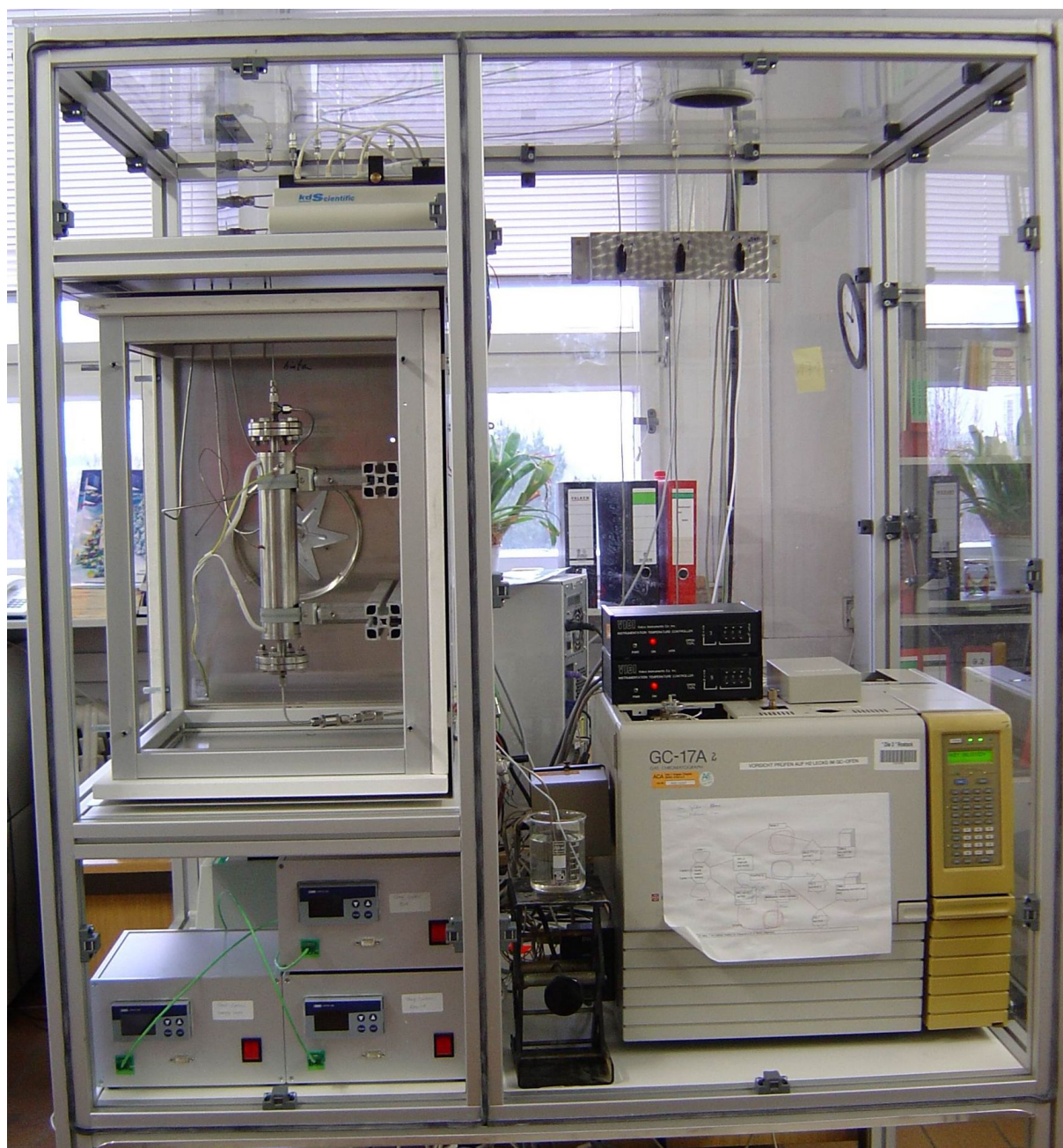


Abbildung 66: Kontinuierlich betriebener Reaktorstand für die katalytische Testung.

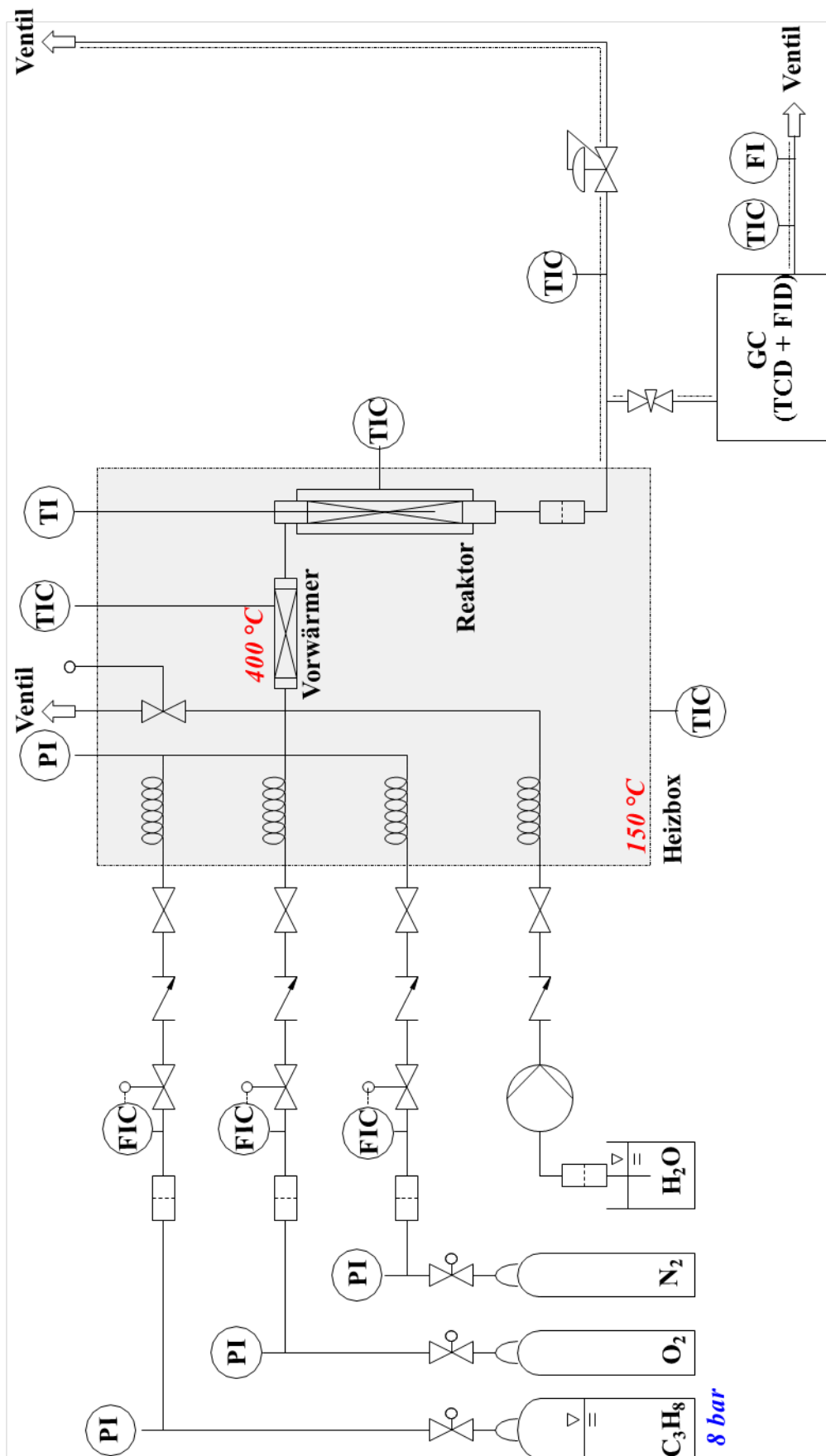


Abbildung 67: Fließschema des kontinuierlich betriebenen Reaktorstands.

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O2}	S _{Acrolein}	S _{C3H6}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
(NH ₄) ₄ Te(IV)Mo ₆ O ₂₂ ·2H ₂ O	480	6	1.9	6.8	2.8	47.7
	520	6	6.1	23.4	1.9	33.0
	520 [*]	6	4.5	15.3	3.6	39.0
	480	3	1.2	3.4	3.4	55.4
	520	3	2.8	8.0	4.3	48.1
(NH ₄) ₄ Te(VI)Mo ₆ O ₂₄ ·2H ₂ O	480	6	2.5	10.5	2.8	40.6
	520	6	7.8	30.9	1.8	28.3
	520 [*]	6	6.0	24.1	3.7	30.4
	480	3	1.6	5.4	3.1	48.4
	520	3	4.0	13.9	3.8	38.2
H ₄ PV ₁ Mo ₁₁ O ₄₀	480	6	21.8	87.8	0.6	10.6
	520	6	35.1	100	0.2	7.5
	520 [*]	6	35.7	100	0.5	7.5
	480	3	12.7	69.1	1.2	18.2
	520	3	26.4	91.7	0.6	10.1
H ₄ PV ₁ Mo ₉ W ₂ O ₄₀	480	6	30.0	83.0	0.4	8.9
	520	6	40.3	99.2	0.1	12.6
	520 [*]	6	38.6	99.1	0.1	11.1
	480	3	19.1	38.9	0.7	14.0
	520	3	34.2	99.3	0.2	10.8
Ag _{0.01} H ₄ PV ₁ Mo ₁₁ O ₄₀	480	6	8.5	17.5	11.0	22.6
	520	6	19.2	55.5	0.0	11.3
	520 [*]	6	18.1	50.6	0.0	11.3
	480	3	4.6	6.4	8.7	38.7
	520	3	12.1	23.7	14.9	16.9
Cs _{2.5} H _{1.5} PV ₁ Mo ₉ W ₂ O ₄₀	480	6	19.9	42.0	0.6	24.1
	520	6	36.5	99.5	0.0	9.6
	520 [*]	6	34.2	99.3	0.4	9.0
	480	3	11.8	17.1	1.1	36.1
	520	3	25.7	62.0	0.6	20.1

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O₂}	S _{Acrolein}	S _{C₃H₆}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
Ag _{0.1} H ₄ PV ₁ Mo ₉ W ₂ O ₄₀	480	6	23.9	60.4	0.7	11.1
	520	6	40.2	99.3	0.1	11.5
	520 [*]	6	36.6	99.2	0.1	9.0
	480	3	14.7	27.8	1.3	17.7
	520	3	31.6	86.5	0.4	9.9
Mo ₁ V _{0.33} Te(IV) _{0.17} Nb _{0.12} O	480	6	3.7	14.8	4.0	41.8
	520	6	11.4	50.5	2.7	20.3
	520 [*]	6	8.7	33.9	4.3	32.1
	480	3	2.2	7.3	4.2	51.2
	520	3	5.7	21.4	5.0	37.0
Mo ₁ V _{0.3} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.12} O	480	6	4.1	16.9	3.3	35.1
	520	6	14.3	67.0	1.3	11.8
	520 [*]	6	8.9	39.4	2.7	25.4
	480	3	3.0	10.0	4.7	44.5
	520	3	7.6	29.8	3.4	28.2
Mo ₁ V _{0.22} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.16} O pH = 2.7	480	6	7.1	13.7	3.1	29.7
	520	6	5.6	18.8	4.4	47.0
	520 [*]	6	18.8	50.5	1.9	14.2
	480	3	2.7	2.5	7.0	66.0
	520	3	4.7	5.2	9.2	62.9
Mo ₁ V _{0.22} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.16} O pH = 3	480	6	8.1	15.4	4.3	25.3
	520	6	24.1	76.7	1.6	8.0
	520 [*]	6	17.2	48.3	3.3	15.4
	480	3	4.7	6.5	6.2	38.0
	520	3	12.8	25.3	4.7	20.4
Mo ₁ V _{0.22} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.16} O pH = 4.5	480	6	2.5	8.6	4.5	50.8
	520	6	8.1	34.7	2.4	26.4
	520 [*]	6	6.3	23.3	4.4	37.5
	480	3	1.5	3.9	5.3	61.9
	520	3	3.9	12.5	5.6	46.6
Ag _{0.01} Mo ₁ V _{0.22} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.16} O	480	6	4.7	6.7	7.1	36.6

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O₂}	S _{Acrolein}	S _{C₃H₆}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
pH = 2.7	520	6	17.8	49.0	2.1	10.6
	520 [*]	6	12.8	27.9	5.0	18.5
	480	3	3.0	3.1	8.6	48.9
	520	3	11.5	22.6	4.1	18.6
Mo ₁ V _{0.22} Te(VI) _{0.17} Nb _{0.16} Ag _{0.01} O	480	6	2.3	5.6	5.5	57.8
pH = 3.0	520	6	6.9	26.2	3.4	31.6
	520 [*]	6	5.4	17.5	4.9	40.7
	480	3	1.4	2.7	0.2	64.6
	520	3	3.5	9.5	6.2	48.5
Bi ₁ V ₁ O	480	6	3.4	2.7	2.1	80.9
	520	6	9.1	21.0	0.8	52.1
	520 [*]	6	7.3	11.8	1.8	64.1
	480	3	2.5	1.4	2.6	84.5
	520	3	6.6	6.0	1.9	63.0
Bi _{0.85} V _{0.55} Mo _{0.45}	480	6	2.3	2.4	3.2	54.5
	520	6	8.5	15.9	1.1	29.8
	520 [*]	6	6.5	9.4	2.2	37.5
	480	3	1.6	1.3	3.7	59.8
	520	3	4.0	4.0	3.2	50.0
Bi _{0.85} V _{0.54} Mo _{0.45} O ₄	480	6	6.2	48.3	0.9	23.6
Co-Fällung mit EDTA	520	6	18.4	82.2	0.4	14.0
	520 [*]	6	13.5	71.3	0.9	18.6
	480	3	3.7	31.5	1.6	32.2
	520	3	9.2	57.4	1.4	25.2
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.54} Mo _{0.45} O ₄	480	6	3.1	4.2	1.4	45.2
Co-Fällung mit EDTA	520	6	10.0	15.8	0.6	27.7
	520 [*]	6	7.2	10.6	1.2	38.0
	480	3	2.0	2.2	2.1	51.4
	520	3	4.5	4.8	1.8	49.2
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.54} Mo _{0.45} O ₄	480	6	9.4	17.1	1.3	13.4
Co-Fällung mit NH ₃	520	6	25.7	68.5	0.2	8.0

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O₂}	S _{Acrolein}	S _{C₃H₆}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
	520 [*]	6	26.1	62.9	0.5	8.1
	480	3	5.8	8.5	3.7	22.5
	520	3	12.5	20.7	1.5	16.5
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.55} Mo _{0.45} O ₄ @SBA-15	480	6	31.5	75.8	1.0	20.0
(Porenradius 1.5 nm)	520	6	43.0	98.7	0.0	18.6
	520 [*]	6	44.8	99.0	0.0	23.5
	480	3	19.3	31.0	1.6	29.1
	520	3	44.7	99.4	0.4	19.2
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.55} Mo _{0.45} O ₄ @SBA-15	480	6	45.4	97.9	0.1	25.0
(Porenradius 3.0 nm)	520	6	83.9	98.7	0.0	18.6
	520 [*]	6	62.4	97.9	0.0	21.1
	480	3	53.9	98.9	0.4	22.6
	520	3	64.4	98.7	0.0	21.5
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.55} Mo _{0.45} O ₄ @SBA-15	480	6	11.5	30.2	1.2	15.0
(20 Gew.-%)	520	6	28.8	99.3	0.2	6.4
	520 [*]	6	27.3	95.1	1.2	8.7
	480	3	6.3	13.3	3.1	24.0
	520	3	19.9	55.0	1.3	14.1
Mo@SBA-15	480	6	23.6	70.4	5.9	12.6
	520	6	33.8	99.2	1.1	11.9
	520 [*]	6	33.6	99.1	1.0	12.5
	480	3	12.4	25.4	7.1	21.7
	520	3	33.1	96.0	6.9	11.4
Te@SBA-15	480	6	17.5	48.4	3.5	6.3
	520	6	28.1	99.1	2.1	4.5
	520 [*]	6	30.3	93.6	3.6	5.8
	480	3	7.0	15.2	7.2	13.5
	520	3	23.6	62.3	2.9	7.1
V@SBA-15	480	6	36.0	99.0	0.0	27.8
	520	6	48.3	99.0	0.0	41.5
	520 [*]	6	42.3	98.8	0.0	38.6

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O₂}	S _{Acrolein}	S _{C₃H₆}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
	480	3	33.9	99.3	0.1	25.1
	520	3	36.5	99.3	0.0	40.9
MoTe@SBA-15	480	6	23.8	66.0	4.3	12.1
	520	6	32.6	99.1	1.6	9.3
	520 [*]	6	33.7	99.0	2.9	11.5
	480	3	11.5	23.2	6.0	22.7
	520	3	31.9	89.6	4.4	12.9
MoVTe@SBA-15	480	6	29.0	98.8	3.3	15.4
	520	6	38.0	99.3	0.1	18.1
	520 [*]	6	21.0	95.5	0.2	46.0
	480	3	21.2	53.6	2.4	17.4
	520	3	38.1	99.5	1.5	17.1
Li@SBA-15	480	6	9.4	24.6	1.1	21.0
	520	6	23.9	88.4	0.4	11.9
	520 [*]	6	20.0	67.4	0.9	13.8
	480	3	5.3	10.0	1.7	28.8
	520	3	13.5	28.7	1.1	20.8
Na@SBA-15 (3 Gew.-%)	480	6	10.9	21.8	1.3	34.5
	520	6	31.4	89.3	0.6	16.9
	520 [*]	6	45.3	76.8	0.4	11.5
	480	3	5.4	8.2	2.5	43.5
	520	3	18.5	33.0	1.3	29.2
K@SBA-15 (3 mol %)	480	6	9.9	24.3	1.7	28.3
	520	6	25.1	96.2	0.5	15.6
	520 [*]	6	23.4	70.3	1.0	18.1
	480	3	5.3	9.1	2.5	38.1
	520	3	14.1	26.9	1.6	29.3
K@SBA-15 (1 mol %)	480	6	6.3	3.7	2.6	64.7
	520	6	25.2	83.7	0.5	20.7
	520 [*]	6	15.9	24.3	1.4	43.0
	480	3	3.8	1.6	4.0	70.6

Katalysator	T	t	X _{Propan}	X _{O₂}	S _{Acrolein}	S _{C₃H₆}
	[°C]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]
	520	3	10.2	6.3	2.2	53.3
K@SBA-15 (4 mol %)	480	6	31.0	82.5	0.0	16.7
	520	6	34.6	99.1	0.0	15.6
	520*	6	25.5	94.1	0.0	33.7
	480	3	33.9	52.0	0.0	9.1
	520	3	40.8	91.9	0.0	15.0
TeMo ₅ O ₁₆ @SBA-15 (10 Gew.-%)	480	6	20.6	54.6	6.4	14.0
	520	6	32.6	99.1	1.2	9.7
	520*	6	32.4	99.0	3.3	12.4
	480	3	10.0	19.1	8.1	23.0
	520	3	31.4	82.5	5.0	13.7
MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂ @SBA-15	480	6	30.8	93.9	5.6	19.0
	520	6	36.4	99.2	0.1	22.9
	520*	6	38.0	99.2	0.1	24.9
	480	3	15.0	30.6	4.9	29.8
	520	3	38.4	99.5	2.4	21.9
MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂ @SiO ₂	480	6	28.7	97.1	4.8	17.2
	520	6	34.6	99.1	0.0	22.5
	520*	6	35.7	99.0	0.1	26.1
	480	3	26.6	55.7	5.3	19.0
	520	3	35.1	99.4	1.3	21.0
SBA-15	480	6	12.2	25.1	1.2	23.9
	520	6	28.1	72.5	0.4	14.8
	520*	6	26.3	62.7	0.8	16.5
	480	3	7.0	12.4	1.8	31.3
	520	3	16.9	32.6	1.2	23.8
MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.1} O ₂ @SiO ₂	520	1.5	19.5	68.3	8.4	35.1
	560	1.5	30.6	99.5	0.6	33.9

Tabelle 28: Katalysatorergebnisse der Selektivoxidation von Propan (T = Temperatur, t = Verweilzeit, X = Umsatz, S = Selektivität, * = Wiederholung der 1. Messung).

7.1.8 Reaktoraufbau

Der Reaktor hat eine Länge von 300 mm, einen Aussendurchmesser von 12.7 mm und einen Innendurchmesser von 10 mm und ist durch Flanschdichtungen abgedichtet. Das interne Führungsrohr für das Thermoelement hat einen Durchmesser von 1/8" und wurde von oben im Reaktor befestigt. Im Reaktor bildet sich ein Leervolumen von 16 mL in der Heizzone. Dadurch konnten 1.5 mL des Katalysators im festen Zustand durch den Faktor 10 verdünnt werden. Der Reaktor ist in einen Kupfermantel eingelassen, der einen Durchmesser von 24 mm hat. Das Kupferrohr ist durch einen elektrischen Widerstandsheizmantel umhüllt, in Glaswolle gepackt und in einen anderen Rohr eingekapselt. Der ganze Reaktor ist in der Heizbox platziert (Abbildung 68).

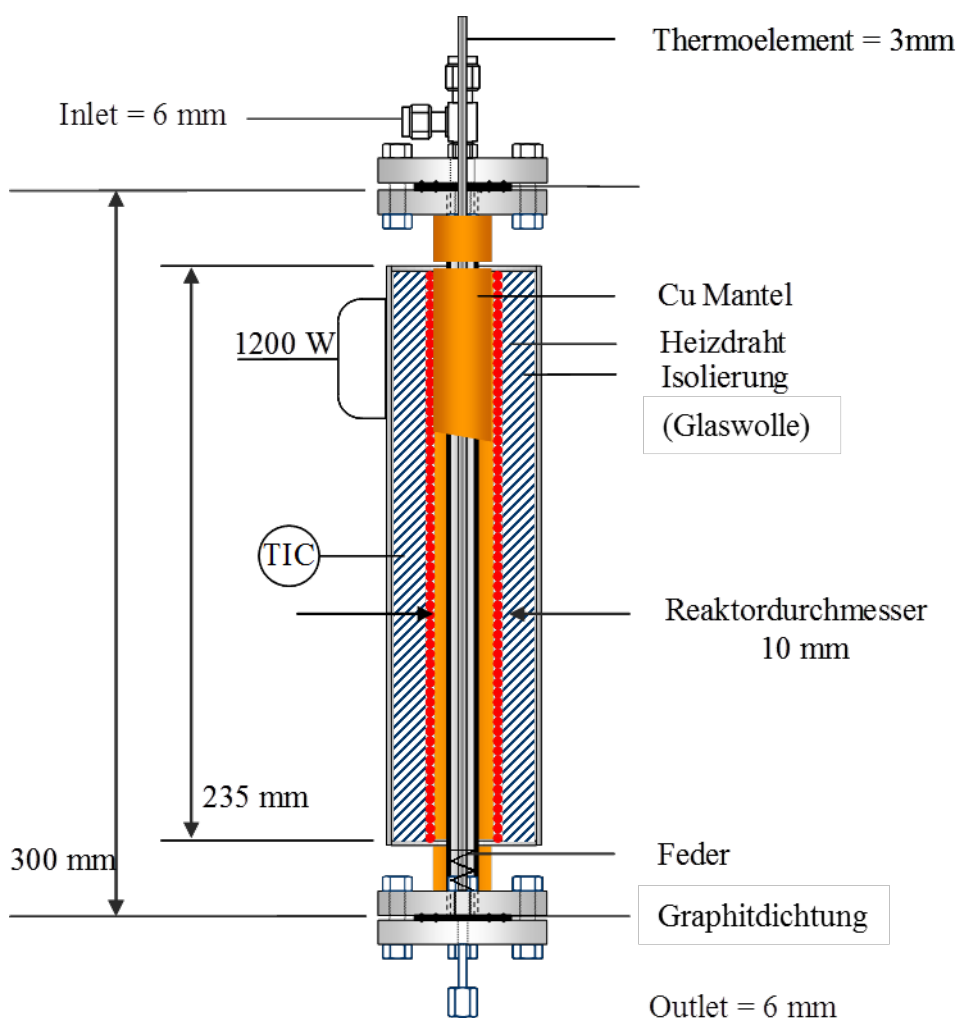


Abbildung 68: Reaktoraufbau für die Katalysatortests.

7.1.9 Gaschromatographisches Analyseverfahren

Die gasförmigen Produkte werden durch einen online-Gaschromatographen (GC-17A, Shimadzu) analysiert, welcher drei Analyseleitungen und Helium als Trägergas benutzt. Die GC ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdektor (WLD) und zwei Flammenionisationsdetektoren ausgestattet (FID). Der Aufbau ist in Abbildung 69 beschrieben.

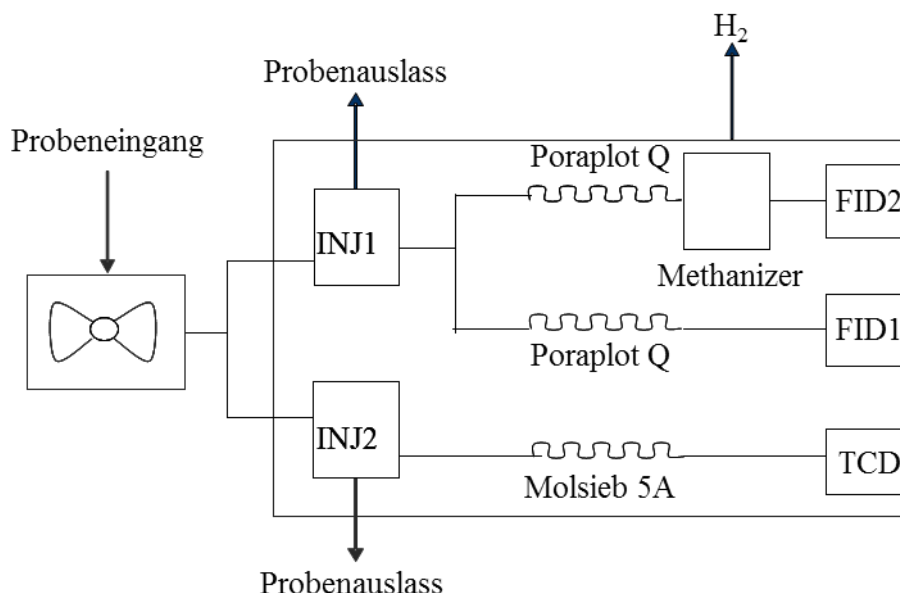


Abbildung 69: Schematisches Diagramm für das gaschromatographische Analyseverfahren.

Parameter	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3
Zu analysierenden Verbindungen	Oxygenate und Kohlenwasserstoffe	CO+CO ₂	Trägergase
Schleifengröße	250 µL	250 µL	250 µL
Einspritzventiltemp.	300 °C	300 °C	300 °C
Säule	HP-PLOT Q (30 m × 0.53 mm × 40 µm)	HP-PLOT Q (30 m × 0.53 mm × 40 µm)	HP-Molsiebe (30 m × 0.53 mm × 50 µm)
Detektor	FID 1	FID 2 + Methanizer	WLD
Temperaturprogramm	50 °C (5 min) - 20 K/min - 80 °C (4 min) - 10 K/min - 150 °C (0 min) - 20 K/min - 290 °C (5 min)		
Druckprogramm	50 kPa (5 min) – 2 kPa/min- 60 kPa (19 min) 100 kPa		
Splitverhältnis	10	10	Splitlos

Tabelle 29: Bedingungen der GC-Analyse an Gaszufuhr- und Gasabfuhrmisch.

Eine Gaszufuhrprobe bzw. Gasabfuhrprobe wird in die GC über ein 10-Kanal-Ventil (VALCO) gespritzt, welche die simultane Injektion von zwei Proben auf die zwei verschiedenen Probenschleifen unter den selben Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die Probenschleifen sind alle 250 µL groß und werden permanent auf 200 °C erhitzt. Als Säulen werden Molsiebe 5Å (30 m × 0.53 mm × 50 µm) für die Analyse von permanent strömenden Gasen (O₂, N₂) und zwei Poraplot Q Säulen (30 m × 0.53 mm × 40 µm) für Oxygenate und CO_x verwendet. Eine Poraplot Q Säule ist mit einem sogenannten „Methanizer“ verbunden der mit Hilfe von H₂, CO_x zu Methan hydriert und somit im FID detektiert wird (Abbildung 69).

Verbindungen	Ansprechfaktor [µmol/Fläche Zählung)		
	Kanal 1	Kanal 2	Kanal 3
Sauerstoff	-	-	1.97E-06
Stickstoff	-	-	1.89E-06
Methan	1.54E-07	3.24E-07	2.28E-06
Ethen	1.70E-07	-	-
Ethan	1.28E-07	-	-
Propen	4.79E-08	1.09E-07	5.54E-07
Propan	4.99E-08	9.43E-08	5.48E-07
CO	-	4.04E-07	1.18E-06
CO ₂	-	4.0E-07	-
Acetaldehyd	1.29E-07	-	-
Methanol	1.75E-07	-	-
Ethanol	1.07E-07	-	-
Acrolein	8.51E-08	-	-
Propionaldehyd	1.25E-07	-	-
Aceton	7.85E-08	-	-
2-Propanol	7.03E-08	-	-
Allylalkohol	5.27E-08	-	-
1-Propanol	5.73E-08	-	-
Essigsäure	1.81E-07	-	-

Tabelle 30: Liste der kalibrierten Verbindungen mit jeweiligem Ansprechfaktor.

Die GC-spezifischen Ansprechfaktoren der einzelnen Verbindungen (Tabelle 30) wurden experimentell unter denselben Verfahren wie für die Probennahme in den Katalysatortests bestimmt. Die Kalibriergase wurden mit Hilfe der kommerziell erhältlichen Gasgemische (CO, CO₂, O₂ and N₂) oder durch einen Sättiger, der die Flüssigkeiten verdampft und dem Trägergas beimischt, vermessen. Bei den Kalibrierverbindungen wurden wiederum nur während des stationären Betriebs Proben genommen und für die Auswertung herangezogen.

Für den Propan- und Sauerstoff-Umsatz wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$X_{\text{Propan}} = \frac{\dot{n}_{\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{in}}} \cdot 100\%, \quad X_{\text{Sauerstoff}} = \frac{\dot{n}_{\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{in}}} \cdot 100\%$$

Alle Berechnungen beruhen auf den molaren Gasströmen (μmol/min). Die Selektivität wurde mit Hilfe der Kohlenstoffbilanz berechnet:

$$S = \frac{\dot{n}_{\text{Produkt, out}}}{\dot{n}_{\text{Propan, in}} - \dot{n}_{\text{Propan, out}}} \cdot \frac{\text{Kohlenstoffanteil Produkt}}{\text{Kohlenstoffanteil Edukt}} \cdot 100\%$$

Die Kohlenstoffbilanz ist durch die berechneten Produktselektivitäten und nicht umgesetzten Gasgemische bestimmt worden und lag immer zwischen 95 und 100%. Für die Berechnungen von Umsatz, Selektivität und Ausbeute musste ein Volumenumrechnungsfaktor verwendet werden. Dieser wurde auf zweifachem Weg berechnet: Zuerst wird der Stickstoff, der durch den GC analysiert wird, als interner Standard genutzt. Zweitens werden die berechneten Stoffmengen der Edukte und Produkte, die auch durch GC bestimmt werden, verwendet. Auch die Menge an gebildetem Wasser kann als Differenz der Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz berechnet werden.

8 Literaturverzeichnis

- 1 Y. Glasure, A.-R. Lee, *Int. Adv. Econ. Res.* **2002**, 8, 148-154.
- 2 http://www.ag-energiebilanzen.de/componenten/download.php?filedata=1326461230.pdf&filename=BRD_Stromerzeugung1990-2011%2020Dez2011&mimetype=application/pdf.
- 3 F. Krause, H. Bossel, K.-F. Müller-Reißmann: „*Energiewende – Wachstum und Wohlstand ohne Erdöl und Uran*“. Fischer Verlag **1989**, ISBN: 3100077059.
- 4 A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2002**, 6, 295-304.
- 5 J. O. M. Bockris, *Science* **1972**, 176, 1323.
- 6 <http://www.zukunftsenergien.de/hp2/downloads/vortraege/brunner-speicher-zusammenfassung.pdf>.
- 7 M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2011**, 112, 782-835.
- 8 L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294-1314.
- 9 G. Rabenstein, V. Hacker, *J. Power. Sources* **2008**, 185, 1293-1304.
- 10 Y. H. P. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 272-282.
- 11 N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 247, 247-259.
- 12 Bundesministerium für Forschung und Bildung <http://www.bmbf.de/de/17786.php>
- 13 H. Michel, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2566-2566 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6272-2518.
- 14 F. S. Zeman, K. S. Lackner, *World Resour. Rev.* **2004**, 16, 157-172.
- 15 A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6535-6538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6411-6414.
- 16 G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124-1126.
- 17 M. Diwan, V. Diakov, E. Shafirovich, A. Varma, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2008**, 33, 1135-1141.
- 18 H. C. Kelly, F. R. Marchelli, M. B. Giutso, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 431-437.
- 19 F. Cheng, H. Ma, Y. Li, J. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 788-794.
- 20 C. R. Miranda, G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 184703-184711.
- 21 Y. D. Blum, R. M. Laine, *US Pat.* **1989**, 4801439.

-
- 22 L. R. Grant, J. E. Flanagan, *US Pat.* **1983**, 4381206.
- 23 T. Hügler, M. F. Kühnel, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7444-7446.
- 24 Y. Luo, K. Ohno, *Organometallics* **2007**, *26*, 3597-3600.
- 25 Arnold F. Holleman, Nils Wiberg: „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*.“ de Gruyter Verlag 102. Auflage. **2007**, ISBN 978-3-11-017770-1, S. 1112.
- 26 M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049.
- 27 C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962-963.
- 28 R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844-1845.
- 29 C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962-963.
- 30 B. L. Conley, D. Guess, T. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14212-14215.
- 31 V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597-6599.
- 32 A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426-1429.
- 33 <http://www.froufrou.de/edelmetallkurse/titanpreis.html>
- 34 M. V. Baker, L. D. Field, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 351-356.
- 35 M. Hirano, M. Akita, T. Morikita, H. Kubo, A. Fukuoka, S. Komiya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3453-3458.
- 36 S. Komiya, M. Akita, A. Yoza, N. Kasuga, A. Fukuoka, Y. Kai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 787-788.
- 37 M. P. Mehn, S. D. Brown, T. K. Paine, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. C. Peters, J. L. Que, *Dalton Trans.* **2006**, 1347-1351.
- 38 A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3041-3049.
- 39 Y. J. Choi, Y. Xu, W. J. Shaw, E. C. E. Rönnebro, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8349-8358.
- 40 S. R. Daly, B. J. Bellott, D. Y. Kim, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7254-7255.
- 41 D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297-3299.
- 42 T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582-9583.
- 43 V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206.

-
- 44 P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708-1719.
- 45 S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886-2890.
- 46 V. Varga, K. Mach, M. Polasek, P. Sedmera, J. Hiller, U. Thewalt, S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 241-251.
- 47 A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409-2420.
- 48 V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, A. V. Letov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, V. B. Shur, *Organometallics* **2001**, *20*, 4072-4079.
- 49 U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83.
- 50 C. Lefebvre, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486-3490.
- 51 J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752-3759.
- 52 U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Organometallics* **1993**, *12*, 5016-5019.
- 53 C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179-188.
- 54 M. A. Freitag, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7921-7926.
- 55 H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones, I. Manners, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 455-458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 437-440.
- 56 M. Vogt, B. de Bruin, H. Berke, M. Trincado, H. Grutzmacher, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 723-727.
- 57 H. Nöth, H. Beyer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 928-938.
- 58 P. A. Storozhenko, R. A. Svitsyn, V. A. Ketsko, A. K. Buryak, A. V. Ul'yanov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2005**, *50*, 980-985.
- 59 T. J. Groshens, R. A. Hollins, *Chem. Commun.* **2009**, 3089-3091.
- 60 R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1768-1777.

-
- 61 J. Goubeau, E. Ricker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 124-142.
- 62 J. Hannauer, O. Akdim, U. B. Demirci, C. Geantet, J.-M. Herrmann, P. Miele and Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3355-3358.
- 63 S. Karahan, M. Zahmakıran, S. Özkar, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2011**, 36, 4958-4966.
- 64 T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 3000-3004.
- 65 J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5087-5095.
- 66 J. M. de Wolf, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1995**, 14, 5466-5468.
- 67 S. I. Troyanov, H. Antropiusová, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 49-55.
- 68 R. Gyepes, K. Mach, I. Císařová, J. Loub, J. Hiller, P. Šindelář, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 33-41.
- 69 H. A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 149-161.
- 70 F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, C. P. Morley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 945-946.
- 71 C. Schwecke, W. Kaminsky, *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, 22, 508-512.
- 72 J.A. Kerr in *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data* (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide, (ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition, **2000**.
- 73 E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, B. M. Bulychiev, R. G. Gerr, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, 45-51.
- 74 S. Xin, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11562-11563.
- 75 W. W. Lukens, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *Organometallics* **1998**, 17, 5240-5247.
- 76 P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1942-1956.
- 77 S. Mebs, S. Grabowsky, D. Förster, R. Kickbusch, M. Hartl, L. L. Daemen, W. Morgenroth, P. Luger, B. Paulus, D. Lentz, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10185-10196.
- 78 C. G. Vayenas, S. Bebelis, *Catal. Today* **1999**, 51, 581-594.
- 79 M. M. Lin, *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 207, 1-16.
- 80 M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A-Gen.* **1996**, 145, 1-48.
- 81 M. Ai, *J. Catal.* **1986**, 101, 389-395.
- 82 M. Ai, *Catal. Today* **1992**, 13, 679-684.

-
- 83 M. Ai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 3-13.
- 84 M. Ai, *Catal. Today* **1998**, *42*, 297-301.
- 85 G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *Chem. Commun.* **2003**, 492-493.
- 86 B. Kerler, A. Martin, M. M. Pohl, M. Baerns, *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 259-265.
- 87 H.-L. X. Zhang, W.-Z. Wan, X.-D. Weng, Yi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 291-300.
- 88 J. N. Al-Saeedi, V. V. Guliants, O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares, *J. Catal.* **2003**, *215*, 108-115.
- 89 J. M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J. M. Oliver, *Catal. Today* **2003**, *81*, 87-94.
- 90 S. H. Taylor, A. J. J. Pollard, *Catal. Today* **2003**, *81*, 179-188.
- 91 P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *J. Catal.* **2002**, *209*, 445-455.
- 92 P. Viparelli, P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, J. C. Volta, *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, *184*, 291-301.
- 93 A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, *Catal. Today* **2000**, *61*, 333-341.
- 94 W. Ueda, K. Oshihara, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *200*, 135-143.
- 95 P. Beato, A. Blume, F. Girgsdies, R. E. Jentoft, R. Schlögl, O. Timpe, A. Trunschke, G. Weinberg, Q. Basher, F. A. Hamid, S. B. A. Hamid, E. Omar, L. Mohd Salim, *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *307*, 137-147.
- 96 J. L. Callahan, R. W. Foreman, F. Veatch., *US Pat.* **1960**, 2941007
- 97 W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today* **2005**, *99*, 43-49.
- 98 I. V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates*, in *Catalysts for Fine Chemical Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, *2*, 80.
- 99 M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925-11933.
- 100 Y.-C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1989**, 652-653.
- 101 Y.-C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-oka, *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 175-187.
- 102 D. L. Stern, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1997**, *167*, 550-559.
- 103 V. Sokolovskii, F. Arena, N. Giordano, A. Parmaliana, *J. Catal.* **1997**, *167*, 296-299.
- 104 M. M. Lin, *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *250*, 287-303.
- 105 P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, *Catal. Lett.* **2002**, *78*, 383-387.
- 106 J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis* **2008**, *1*, 55.

-
- 107 L. Savary, G. Costentin, F. Maugé, J. C. Lavalley, J. E. Fallah, F. Studer, A. Guesdon, H. Ponceblanc, *J. Catal.* **1997**, *169*, 287-300.
- 108 J. M. Oliver, J. M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *257*, 67-76.
- 109 R. Grasselli, J. Burrington, D. Buttrey, P. DeSanto, Jr., C. Lugmair, A. Volpe, Jr., T. Weingand, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 5-22.
- 110 H. Wang, Z. Zhao, Z. Zhang, A. Duan, C. Xu, *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 221-229.
- 111 Z. Zhe, *Highly Dispersed Silicon-Based Catalysts for the Selective Oxidation of Ethane to Aldehydes*, Ph D Thesis China University of Petroleum, Beijing, **2005**.
- 112 Z. Zhao, Y. Yamada, A. Ueda, H. Sakurai, T. Kobayashi, *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, *196*, 37-42.
- 113 Z. Zhao, T. Kobayashi, *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *207*, 139-149.
- 114 Y. He, Y. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4317-4321.
- 115 X. Yi, X. Sun, X. Zhang, C. Huang, W. Weng, H. Wan, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1591-1594.
- 116 A. C. Sanfiz, T. W. Hansen, D. Teschner, P. Schnörch, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912-1921.
- 117 Industriekatalysator wird aus Gründen der Geheimhaltung nicht näher benannt.
- 118 J. W. Pattiasina, H. J. Heeres, F. Van Bolhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1004-1010.
- 119 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- 120 J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- 121 G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1339-1348.
- 122 M. V. Baker, L. D. Field, D. J. Young, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 551-556.
- 123 M. A. Bennett, E. J. Ditzel, A. D. Hunter, K. Khan, M. R. Kopp, H. Neumann, G. B. Robertson, H. Zeh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1733-1741.
- 124 I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171-198.
- 125 P. Botella, J. M. Lopez Nieto, A. Mifsud, J. M. Olivier, *J. Mol. Catal. A: Gen.* **2004**, *257*, 67-76.
- 126 W. J. Ming, Y. H. Pei, F. Yi-ning, X. Bolian, C. Yi, *J. Fuel Chem. Technol.* **2007**, *35*, 684-690.

127 B. Zhu, H. Li, W. Yang, *Catal. Today* **2003**, 82, 91-98.

9 Appendix

Auszüge dieser Arbeit sind in folgender Zeitschrift veröffentlicht

T. Beweries, J. Thomas, M. Klahn, D. Heller, A. Schulz, U. Rosenthal, *ChemCatChem*. **2011**, 3, 1865 – 1868: Catalytic and Kinetic Studies of the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane with an iPr Substituted Titanocene Catalyst.

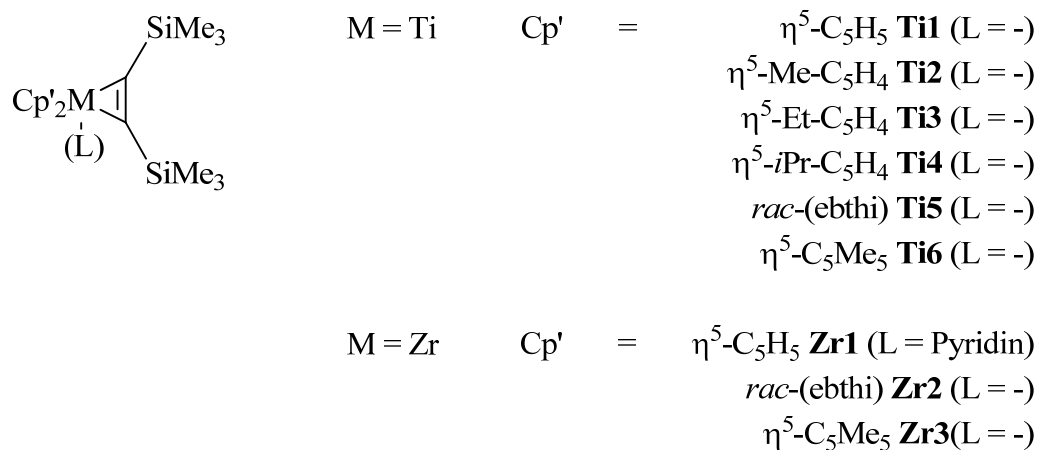
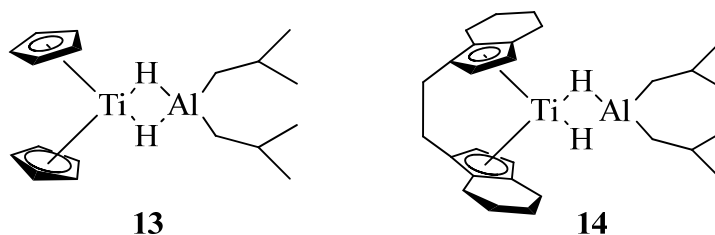
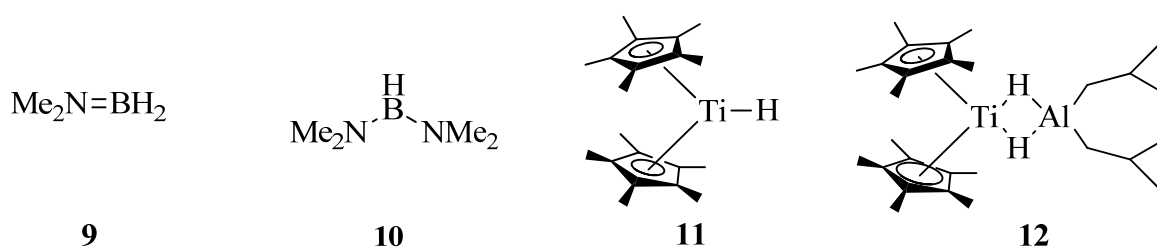
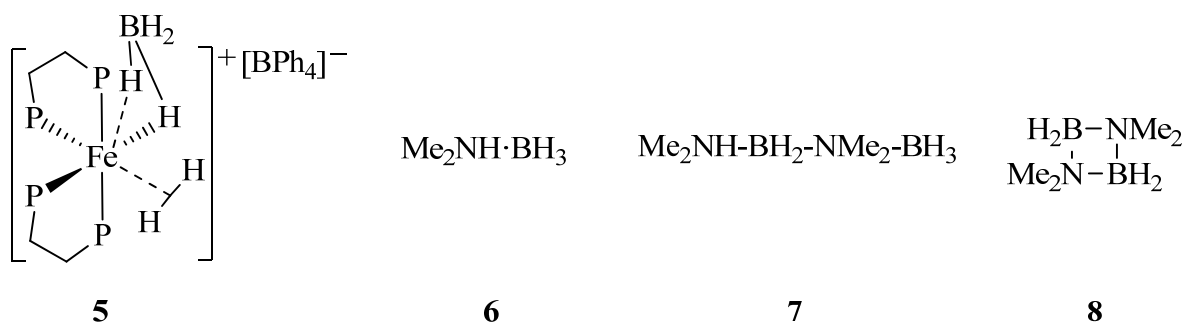
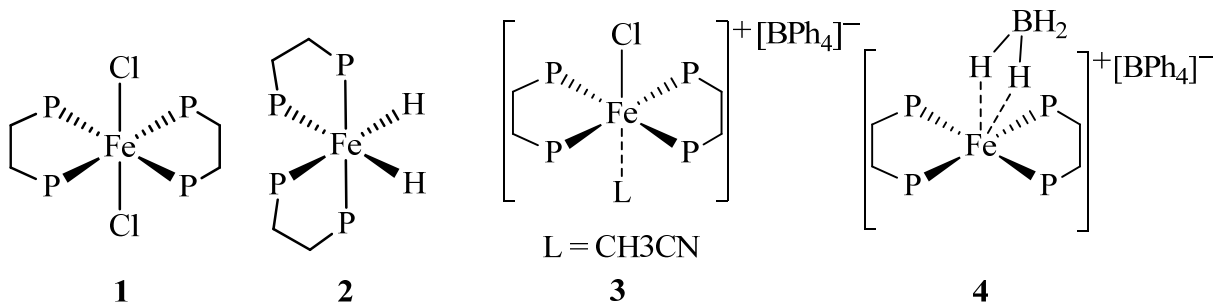
Posterpresentationen

1. J. Thomas, T. Beweries, A. Schulz, U. Rosenthal, Group 4 metallocene alkyne complex catalysed dehydrogenation of amine borane adducts, Anglo-German Inorganic Chemistry Conference, Heidelberg, **2011**.
2. J. Thomas, M. Rankin, R. T. Baker, U. Rosenthal, Axel Schulz, Robust Iron Bis(phosphine)hydride Complexes as Selective Catalysts for Ammonia-Borane Dehydrogenation, World Hydrogen Energy Conference, Toronto, **2012**.

Kristallografische Daten

	4	12
Summenformel	C ₃₆ H ₅₆ B ₂ FeP ₄	C ₂₈ H ₅₀ AlTi
Molmasse [g/mol]	690.16	461.56
Farbe	pink	dunkelblau
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2(1)	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	30.006(1)	15.0433(4)
	12.1289(4)	12.0424(3)
	10.2273(4)	16.5253(4)
α , β , γ [°]	90.00	90.00
	90.00	110.917(1)
	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	3722.1(2)	2796.4(1)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
Dichte [g/cm ³]	1.232	1.096
Temperatur [K]	200(2)	150(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.601	0.349
Gemessene Reflexe	34266	32645
Symmetrieunabh. Reflexe	6070	3463
Beobachtete Reflexe	4337	3122
Anzahl der Parameter	356	148
GOF [<i>F</i> ₂]	1.070	1.034
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0737	0.0320
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1202	0.0741

Verbindungen dieser Arbeit



Selbständigkeitserklärung

(Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock)

Ich versichere an Eides statt die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst zu haben. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 27. März 2012

Lebenslauf

Persönliches

Johannes Peter Thomas

Geboren am 17. November 1984 in Stralsund

ledig

Schulausbildung

1995–2004

Gymnasium Grimmen

1991-1995

Gerhart-Hauptmann-Grundschule Stralsund

Hochschulausbildung

Seit 01/2011-

Aufnahme der Arbeiten zur Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT) an der Universität Rostock unter der Leitung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal zum Thema: „Untersuchungen zur Speicherung von Wasserstoff in Amin-Boran-Addukten.“

11/2009–12/2010

Promotion an der Universität Rostock unter der Leitung von Prof. Dr. Axel Schulz zum Thema: “Untersuchungen zur katalytischen Selektivoxidation von Propan zu Acrolein.”

10/2004–09/2009

Diplomstudium mit Vertiefungsfach Anorganische Chemie an der Universität Rostock unter der Leitung von Prof. Dr. Axel Schulz zum Thema: „Mo-V-Katalysatoren für die Selektivoxidation.“

Auslandsaufenthalt

03/2012-06/2012

Forschungsaufenthalt am Centre for Catalysis Research and Innovation (Ottawa), Kanada im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Tom Baker zum Thema: „Eisenkatalysierte Dehydrierung von Ammoniakboran“
