

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Phenol: Vorkommen und Verwendung	2
1.2	Stand der Technik	2
1.3	Stand der Forschung	4
1.4	Selektive Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd	9
1.5	Theorie des Sol-Gel-Prozesses	11
1.6	Membranen und Membrankatalysatoren	15
1.6.1	Transportmechanismen in Membranen	16
1.6.2	Anwendungen anorganischer Membranen	22
1.6.2.1	Flüssigkeitstrennungen	22
1.6.2.2	Gastrennungen	23
1.6.2.3	Membranreaktoren	25
1.6.3	Das Membrankonzept zur Vermeidung von Folgereaktionen	26
1.7	Problemstellung und einleitende Versuchsplanung	29
2	Diskussion der Ergebnisse	30
2.1	Katalysatorherstellung	30
2.1.1	Auswahl des aktiven Metalls	31
2.2	Katalysatorcharakterisierung	34
2.2.1	Physisorptionsmessungen	35
2.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	39
2.2.3	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM/EDX)	41
2.2.4	XANES-Untersuchungen (X-ray Absorption Near Edge Structure)	43
2.2.5	FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS)	46

2.2.6	Transientenexperimente im TAP-Reaktor	47
2.2.6.1	Untersuchungen des Matrixmaterials	49
2.2.6.2	Reaktionen in der Anwesenheit und in der Abwesenheit von Gasphasensauerstoff	50
2.2.6.3	Reaktionen unter Verwendung von $^{18}\text{O}_2$	54
2.2.7	Zusammenfassung der Katalysatorcharakterisierung	58
2.3	Selektivoxidationen in der Flüssigphase	60
2.3.1	Katalysatorvorversuche	60
2.3.1.1	Einfluß des Reaktionssystems	62
2.3.1.2	Einfluß des aktiven Metalls	62
2.3.1.3	Einfluß der Oberflächenpolarität	63
2.3.1.4	Einfluß der Metallvorstufe	63
2.3.1.5	Sonstige Beobachtungen	64
2.3.1.6	Untersuchungen mit AMM- Fe_xSi	64
2.3.2	Heterogenitätstest der aktiven Katalysatoren	66
2.3.3	Variation der Versuchsbedingungen zur Erhöhung der heterogen katalysierten Reaktionsanteile	69
2.3.3.1	Variation des Lösungsmittels	70
2.3.3.2	Variation der Katalysatormatrix	71
2.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Selektivoxidation von Benzol zu Phenol in der Flüssigphase	72
2.4	Selektivoxidationen in der Gasphase	74
2.4.1	Vorversuche	74
2.4.2	Selektivoxidation von Toluol zu Benzaldehyd	76
2.4.2.1	Test auf Stoffübergangslimitierung	77
2.4.2.2	Test auf Porendiffusionslimitierung	80
2.4.2.3	Einfluß des Metallgehaltes	85
2.4.2.4	Einfluß der Katalysatormasse	87
2.4.2.5	Einfluß der Temperatur	89
2.4.2.6	Vergleich mit Referenzmaterialien	92

2.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Selektivoxidation von Toluol in der Gasphase.....	94
2.5	Membrankatalysatoren.....	95
2.5.1	Membranbeschichtung.....	95
2.5.1.1	Auswahl des Membrankatalysators.....	96
2.5.1.2	Aufbau der Trägermembran	96
2.5.1.3	Aufgenommene Katalysatormasse	97
2.5.2	Membrancharakterisierung.....	100
2.5.2.1	Trägermembran	100
2.5.2.2	Erste Beschichtung mit AMM-Mn ₄ Si	101
2.5.2.3	Zweite Beschichtung mit AMM-Mn ₄ Si	103
2.5.3	Selektivoxidationen im Membranreaktor	107
2.5.3.1	Reaktionen im aktivierten Membranreaktor.....	108
2.5.3.2	Reaktionen im passivierten Membranreaktor.....	109
2.5.3.3	Test auf Oberflächenreaktion	111
2.5.3.4	Der Einsatz von Spülgas zur Vermeidung von Oberflächenreaktionen.....	112
2.5.3.5	Gleichstromprinzip.....	113
2.5.3.6	Membrancharakterisierung nach der Reaktion.....	114
2.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der selektiven Oxidation von Toluol im Membranreaktor	117
3	Experimenteller Teil	119
3.1	Katalysatorherstellung.....	119
3.1.1	Kalzinierung der Flüssigphasenkatalysatoren.....	120
3.1.2	Kalzinierung der Gasphasenkatalysatoren	121
3.2	Katalysatorcharakterisierung	121
3.2.1	Physisorptionsmessungen	121
3.2.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	122

3.2.3	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM/EDX)	122
3.2.4	XANES-Messungen	123
3.2.5	FTIR-Spektroskopie	123
3.2.6	Lichtmikroskopie	123
3.2.7	Transientenexperimente	124
3.3	Selektivoxidationen in der Flüssigphase	126
3.3.1	Phenolquantifizierung	126
3.3.2	Aktivitätstests	127
3.3.3	Regenerierungsversuche	128
3.3.4	Heterogenitätstest	128
3.4	Selektivoxidationen in der Gasphase	129
3.5	Membrankatalysatoren	130
3.5.1	Membranbeschichtung	130
3.5.2	Aufbau des Membranreaktors	133
3.5.3	Betriebsweisen des Membranreaktors	135
3.5.4	Membrancharakterisierung	137
3.5.5	Selektivoxidationen im Membranreaktor	138
4	Zusammenfassung und Ausblick	139
5	Anhang	143
5.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	143
5.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	145
5.3	Verzeichnis der verwendeten Geräte	146
6	Literaturverzeichnis	147