

# Basische Feststoffkatalysatoren durch Nitridierung von mikro- und mesoporösen Aluminiumsilikaten und Aluminiumphosphaten: Herstellung und Eigenschaften

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Silke Sauerbeck**

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.05.2004

Kaiserslautern 2004

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.05.2004

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. H.-G. Kuball
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
2. Berichterstatter:	PD Dr. M. Hartmann

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen April 2000 und Mai 2004 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst danke ich herzlich für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Arbeit und seine wohlwollende Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

*Meinen Eltern*

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

*Sir Isaac Newton*  
(1643 - 1727)

# 1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis .....	1
2.	Einleitung und Problemstellung.....	5
3.	Literaturübersicht .....	7
3.1.	Einteilung von Molekularsieben .....	7
3.2.	Struktureller Aufbau von Zeolithen.....	8
3.2.1.	Die FAU-Struktur.....	10
3.2.2.	Die MFI-Struktur.....	11
3.3.	Mesoporöse Materialien der M41S-Familie .....	12
3.4.	Mikroporöse und mesoporöse Aluminiumphosphate .....	16
3.4.1.	Die AFI-Struktur .....	16
3.4.2.	Amorphe Aluminiumorthophosphate .....	17
3.5.	Erzeugung von basischen Zentren in Zeolithen .....	18
3.6.	Hochtemperatur-Behandlung poröser Feststoffe mit Ammoniak.....	21
3.7.	Methoden zur Charakterisierung der Basizität von Feststoffkatalysatoren .....	29
3.7.1.	Überblick.....	29
3.7.2.	Infrarot-Spektroskopie.....	31
3.7.3.	Temperaturprogrammierte Desorption .....	32
3.7.4.	Knoevenagel-Kondensation .....	33
3.7.5.	Umsetzung von $\alpha$ -Limonen .....	36
4.	Experimenteller Teil .....	41
4.1.	Herstellung der Molekularsiebe.....	41
4.1.1.	Synthese von Zeolith NaX .....	41
4.1.2.	Zeolith NaY .....	42
4.1.3.	Synthese von Zeolith FAU .....	42
4.1.4.	Zeolith DAY.....	42
4.1.5.	Synthese von Zeolith HZSM-5 .....	43
4.1.6.	Synthese von Zeolith Silicalit-1 .....	43
4.1.7.	Synthese von MCM-41 .....	43
4.1.8.	Synthese von AIMCM-41 .....	44

4.1.9.	Synthese von MCM-48 .....	44
4.1.10.	Synthese von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .....	44
4.1.11.	Synthese eines amorphen Aluminiumphosphats .....	45
4.2.	Erzeugung basischer Zentren .....	45
4.2.1.	Ionenaustausch und Imprägnierung mit Alkalimetallen .....	45
4.2.2.	Ammoniakbehandlung .....	46
4.3.	Physikalisch-chemische Charakterisierung .....	46
4.3.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) .....	46
4.3.2.	IR-Spektroskopie .....	47
4.3.3.	Thermogravimetrie .....	48
4.3.4.	Stickstoffadsorption .....	49
4.3.5.	Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) .....	49
4.3.5.1.	Strömungsapparatur .....	49
4.3.5.2.	IR-TPD .....	51
4.3.5.3.	TGA-TPD .....	52
4.4.	Durchführung der katalytischen Testreaktionen .....	52
4.4.1.	Knoevenagel-Kondensation .....	52
4.4.1.1.	Apparativer Aufbau .....	52
4.4.1.2.	Analyse der Produktgemische .....	53
4.4.1.3.	Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität im Satzreaktor ....	55
4.4.2.	Umsetzung von $\alpha$ -Limonen .....	56
4.4.2.1.	Apparativer Aufbau .....	56
4.4.2.2.	Versuchsdurchführung .....	57
4.4.2.3.	Analyse der Reaktionsprodukte .....	58
4.4.2.4.	Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität im Strömungsreaktor .....	61
5.	Ergebnisse und Diskussion .....	63
5.1.	Synthese von Zeolithen, mesoporösen Molekularsieben und Aluminiumphosphaten .....	63
5.1.1.	Synthese von Zeolithen .....	63
5.1.2.	Synthese von mesoporösen Molekularsieben .....	64
5.1.3.	Synthese des Aluminiumphosphates $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .....	65
5.2.	Modifizierung und Charakterisierung von Zeolithen, meso- porösen Molekularsieben und Aluminiumphosphaten .....	66

5.2.1.	Zeolithe .....	66
5.2.1.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	66
5.2.1.2.	Thermogravimetrie/Massenspektrometrie.....	69
5.2.1.3.	Infrarot-Spektroskopie.....	70
5.2.1.4.	Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol.....	77
5.2.1.5.	Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT- Spektroskopie .....	82
5.2.2.	Mesoporöse Molekularsiebe .....	83
5.2.2.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	83
5.2.2.2.	Thermogravimetrie/Massenpektrometrie .....	84
5.2.2.3.	Stickstoffadsorption.....	87
5.2.2.4.	DRIFT-Spektroskopie .....	89
5.2.2.5.	Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol.....	92
5.2.2.6.	Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT- Spektroskopie .....	93
5.2.3.	Aluminiumphosphate .....	94
5.2.3.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	94
5.2.3.2.	Thermogravimetrie/Massenspektrometrie.....	95
5.2.3.3.	Stickstoffadsorption.....	97
5.2.3.4.	DRIFT-Spektroskopie .....	98
5.2.3.5.	Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol.....	103
5.2.3.6.	Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT- Spektroskopie .....	105
5.3.	Katalytische Eigenschaften der hergestellten Materialien.....	106
5.3.1.	Knoevenagel-Kondensation.....	106
5.3.1.1.	Zeolithe .....	106
5.3.1.2.	Mesoporöse Materialien.....	111
5.3.1.3.	Aluminiumphosphate .....	113
5.3.2.	Umsetzung von $\alpha$ -Limonen .....	115
5.3.2.1.	Thermodynamische Betrachtungen .....	116
5.3.2.2.	Produktzusammensetzung bei der Umsetzung von $\alpha$ -Limonen.....	122
5.3.2.3.	Katalytische Aktivität von Reaktor und Füllmaterial .....	123
5.3.2.4.	Einfluss der Kationen in Zeolithen mit FAU-Struktur .....	125
5.3.2.5.	Variation des $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses in Zeolithen mit FAU-Struktur ..	128

---

5.3.2.6.	Einfluss der Nitridierungsbedingungen .....	132
5.3.2.7.	Einfluss der Lagerungsbedingungen.....	135
5.3.2.8.	Einfluss der Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität .....	137
5.3.2.9.	Katalytische Eigenschaften von mesoporösen Molekularsieben....	142
5.3.2.10.	Katalytische Eigenschaften von Aluminiumphosphaten.....	145
6.	Zusammenfassung .....	147
7.	Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes .....	150
7.1.	Formelzeichen .....	150
7.2.	Abkürzungen.....	151
7.3.	Indizes .....	152
8.	Verwendete Chemikalien .....	153
9.	Literatur.....	155

## 2. Einleitung und Problemstellung

Kristalline Materialien mit mikroporösen Hohlräumen finden auf vielen Gebieten Verwendung. Zeolithe und mikroporöse Aluminiumphosphate sind Beispiele für solche Materialien. Der Grund für ihren Erfolg in katalytischen Prozessen liegt an ihren besonderen Eigenschaften. Neben einer großen spezifischen Oberfläche besitzen sie hohe Adsorptionskapazitäten. Die Adsorptionseigenschaften von Zeolithen können durch geeignete Maßnahmen modifiziert werden, so kann man z.B. durch Ionenaustausch die Porenweite einiger Zeolithe modifizieren. Außerdem können die Oberflächeneigenschaften von hydrophil bis hydrophob variieren. Die sauren, katalytisch aktiven Zentren können im Zeolithgerüst generiert werden und sowohl ihre Stärke als auch ihre Zahl an spezielle Anwendungen angepasst werden. Die mikroporöse Struktur der Zeolithe bedingt diskrete Abmessungen sowohl von Porenöffnungen als auch von Zeolithhohlräumen mit Abmessungen, die in der gleichen Größenordnung liegen, wie diejenigen von kleinen organischen Molekülen. Deshalb können sie formselektiv bezüglich der Produkte, der Reaktanden und der Übergangszustände sein. Mit der Synthese von neuen mesoporösen Molekularsieben konnten auch selektive Reaktionen mit größeren Molekülen für die heterogene Katalyse erschlossen werden.

Die Vorteile der heterogenen Katalyse gegenüber der homogenen Katalyse liegen in der leichten Abtrennbarkeit des Katalysators aus dem Produktgemisch, wodurch aufwendige thermische Trennverfahren entfallen. Durch den Einsatz heterogener Katalysatoren können korrosive Katalysatoren ersetzt, sowie Zwischenprodukte und Abfälle reduziert bzw. vermieden werden. Deshalb ist der Einsatz der heterogenen Katalyse oftmals ökologisch und ökonomisch interessant. Zeolithe finden in der Säurekatalyse schon lange Verwendung. Sie zeichnen sich im Gegensatz zu den flüssigen Katalysatoren durch ihre gefahrlose Handhabung, ihre hohe thermische Stabilität und ihre gute Regenerierbarkeit aus. Zusätzlich besitzen sie aufgrund ihrer strukturellen Merkmale oftmals hohe Aktivitäten und Selektivitäten.

Eine weitere Substanzklasse, deren Vertreter z.T. identische oder vergleichbare Strukturen wie Zeolithe aufweisen, sind die kristallinen mikroporösen Aluminiumphosphate und deren Abkömmlinge. Sie haben sich als gute Katalysatoren (z.B. für die Gerüstisomerisierung von langkettigen *n*-Alkanen) erwiesen, deren katalytische Eigenschaften in vielfältiger Weise modifiziert werden können.

Das Interesse an basischen Feststoffkatalysatoren, die in technischen Prozessen die heute noch genutzten flüssigen Basen ersetzen könnten, nahm in den letzten Jahren stetig zu. Im Blickpunkt steht dabei die Erforschung der Möglichkeiten zu ihrer Verwendung bei der Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien.

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Zeolithe, Aluminiumphosphate und mesoporöse Molekularsiebe so zu modifizieren, dass diese basische Eigenschaften erhalten. Die eingesetzten Materialien unterschieden sich dabei in Struktur, Porosität und chemischer Zusammensetzung. Die Modifizierung erfolgte durch Ammoniakbehandlung bei Temperaturen von 700 °C bis 900 °C, die auch in situ mit DRIFT-Spektroskopie verfolgt wurde. Als weitere Charakterisierungsmethoden wurden die Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Stickstoffadsorption, thermogravimetrische Analyse und Adsorptionsuntersuchungen von sauren Sondenmolekülen (z.B. Pyrrol) eingesetzt. Die basischen Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren wurden in einer typischen basenkatalysierten Reaktion, der Knoevenagel-Kondensation von Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigsäureethylester mit Benzaldehyd, untersucht. Die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen wurde als weitere Testreaktion gewählt, da sie sowohl sauer als auch basisch katalysiert ablaufen kann und so der Einfluss der Ammoniakbehandlung auf die sauren bzw. basischen Zentren verfolgt werden kann. Zuvor wurde die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an mit Alkaliionen ausgetauschten Zeolithen untersucht, um die Produktverteilung in Abhängigkeit der Basizität der Katalysatoren zu erhalten. Ein besonderes Interesse galt in der vorliegenden Arbeit der Stabilität der hergestellten Katalysatoren bzw. der erzeugten basischen Zentren.

### 3. Literaturübersicht

#### 3.1. Einteilung von Molekularsieben

Poröse Feststoffe werden u.a. nach ihrem Porendurchmesser klassifiziert. Nach der IUPAC-Klassifikation [1] wird dabei zwischen drei verschiedenen Gruppen unterschieden. Die Einteilung der verschiedenen porösen Feststoffe und einige Beispiele sind in Abbildung 1 gezeigt.

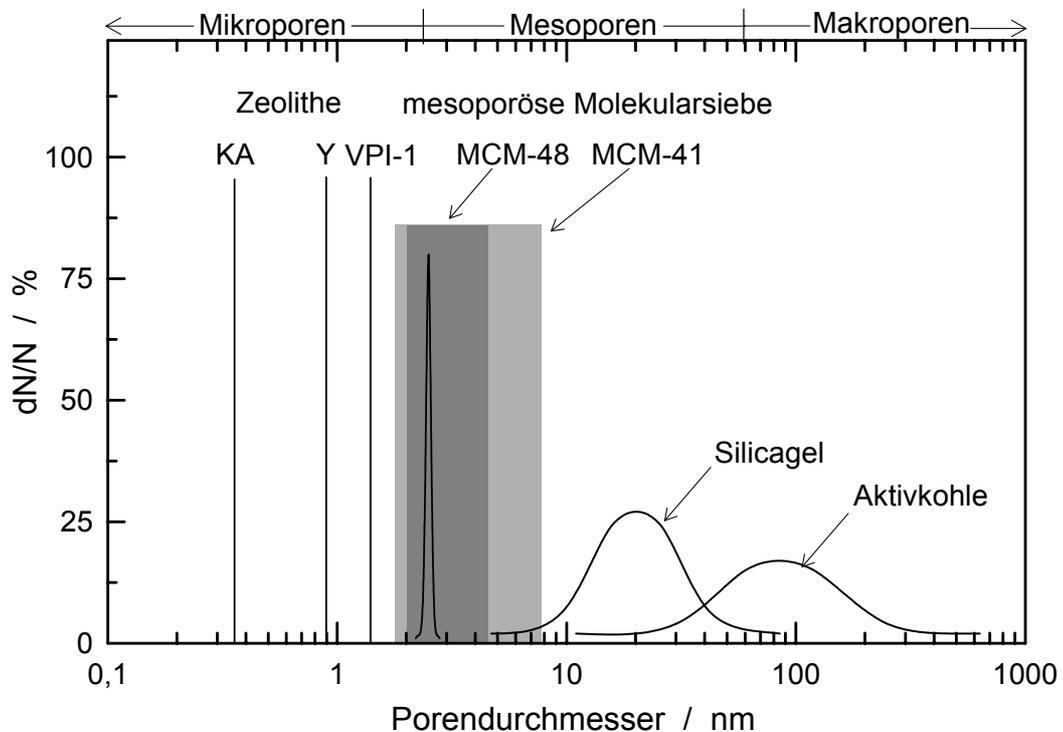


Abbildung 1: Beispiele für die Porendurchmesserverteilungen von ausgewählten mikro-, meso- und makroporösen Feststoffen.

Zu den mikroporösen Materialien, die durch Porendurchmesser kleiner 2 nm charakterisiert sind, werden insbesondere Zeolithe und deren Analoga gezählt. Sie weisen durch ihre Kristallstruktur vorgegebene diskrete Porendurchmesser zwischen 0,4 nm und 1,2 nm auf. Mesoporöse Materialien besitzen (nach IUPAC) Porendurchmesser von 2 nm bis 50 nm. Typische Vertreter dieser Gruppe sind MCM-41 [2] und MCM-48 [3]. In den letzten Jahren wurden aber auch neue mesoporöse Molekularsiebe wie SBA-1 [4], SBA-2 [5], SBA-3 [4], SBA-5 [6] und

verschiedene HMS-Materialien [7] synthetisiert und charakterisiert. Materialien, deren Porendurchmesser größer als 50 nm sind, werden als makroporöse Feststoffe bezeichnet. Beispielsweise werden Silicagel und Aktivkohle zu den makroporösen Materialien gerechnet. Sie besitzen eine relativ breite Porenradialverteilung [8].

## 3.2. Struktureller Aufbau von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline Aluminiumsilikate, deren Kristallgitter regelmäßig geformte Kanäle oder Hohlräume bilden. In diesen Hohlräumen befinden sich Kationen, welche die negativen Ladungen (s. unten) des Gitters kompensieren und die sehr beweglich sind, sowie Wasser, das beim Erhitzen unter Erhalt der Zeolithstruktur desorbiert wird. Cronstedt beobachtete erstmals 1756, dass die durch den entweichenden Wasserdampf aufgewirbelten kleinen Zeolithkristallite wie „siedenden Steine“ aussehen. Er bezeichnete diese Materialien deshalb als Zeolithe (griechisch: zeo = kochen, lithos = Stein) [9].

Die Grundbaueinheit der Zeolithe ist das Tetraeder, wobei das Zentralatom ein  $\text{Si}^{4+}$ - oder ein  $\text{Al}^{3+}$ -Kation sein kann, welches von vier Sauerstoffatomen umgeben ist (siehe Abbildung 2). Die einzelnen Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft und bilden sog. sekundäre Baueinheiten (siehe Abbildung 3). Aus diesen werden wiederum Polyeder, die sog. tertiären Baueinheiten, zusammengesetzt. Die unterschiedliche Verknüpfung dieser Polyeder führt zu den verschiedenen Zeolithtypen.

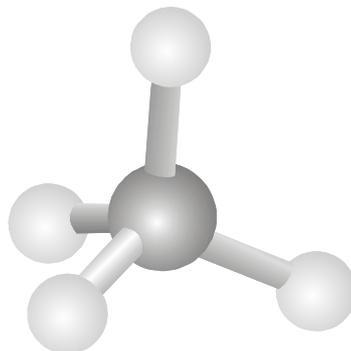


Abbildung 2: Das Tetraeder als primäre Baueinheit von Zeolithen (s. Text).

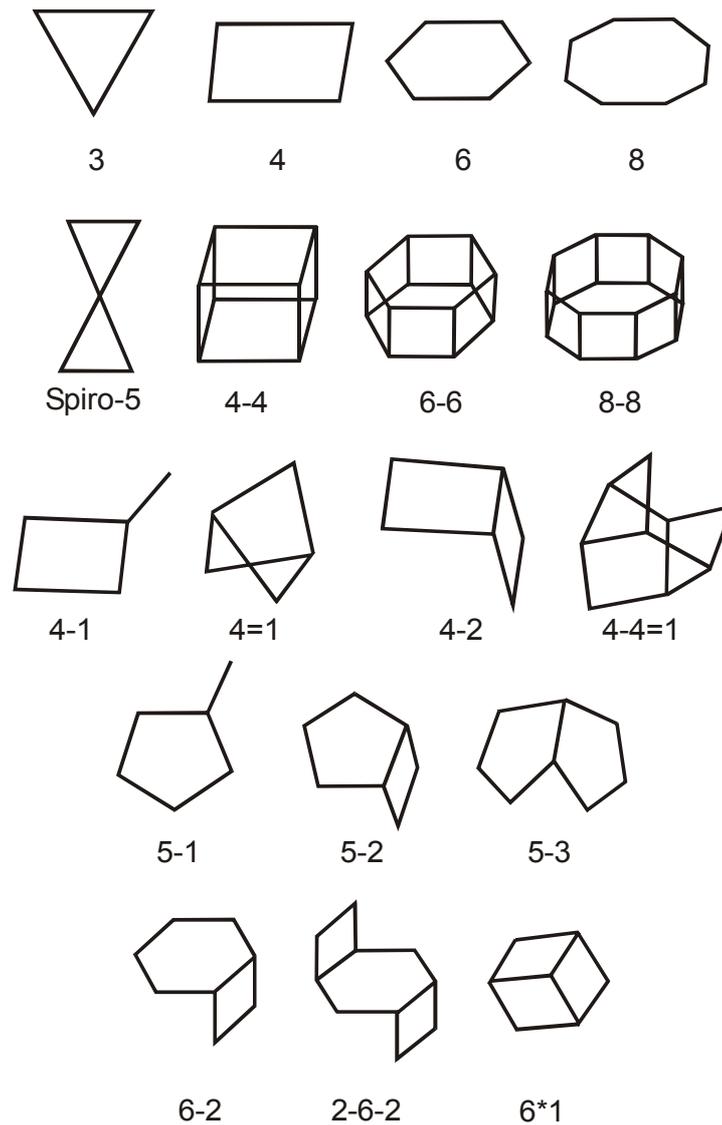


Abbildung 3: Sekundäre Baueinheiten (nach IZA).

Folgende Formel gibt die chemische Zusammensetzung von Zeolithen wieder:



M steht dabei für ein Metallkation mit der Ladung  $n^+$ . Außerdem muss  $x$  kleiner oder gleich  $y$  sein, da sonst die empirisch gefundene Löwensteinregel [10] verletzt würde, die besagt, dass zwei  $(AlO_{4/2})^-$ -Tetraeder in einem Kristallgerüst aufgrund der Abstoßung zwischen den beiden negativen Ladungen nicht benachbart sein dürfen.

### 3.2.1. Die FAU-Struktur

Zeolith Faujasit (FAU, Strukturcode der International Zeolite Association (IZA)) ist aus abgestumpften Kuboktaedern (= Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig, bestehend aus 24 Zentral- oder Tetraederatomen, die acht hexagonale und sechs quadratische Flächen bilden), die über hexagonale Prismen verbunden sind, aufgebaut. Die kubische Anordnung der Sodalithkäfige ist die gleiche wie die der Kohlenstoffatome im Diamant. Dadurch entsteht ein Superkäfig mit einem Durchmesser von 1,3 nm, der über vier tetraedrisch angeordnete zwölfgliedrige Ringöffnungen (Durchmesser 0,74 nm) mit benachbarten Superkäfigen verbunden ist [11]. Pro Elementarzelle gibt es acht Superkäfige. In Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt bezeichnet man synthetische Zeolithe mit Faujasit-Struktur als Zeolith X ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}\text{-Verhältnis} \leq 1,5$ ) oder Zeolith Y ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}\text{-Verhältnis} > 1,5$ ). Die durch die  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder in das Zeolithgerüst eingebrachten negativen Ladungen werden zumeist durch  $\text{Na}^+$ -Kationen kompensiert. Diese sind in hydratisierten Zeolithen frei beweglich und können leicht durch Ionenaustausch ersetzt werden.

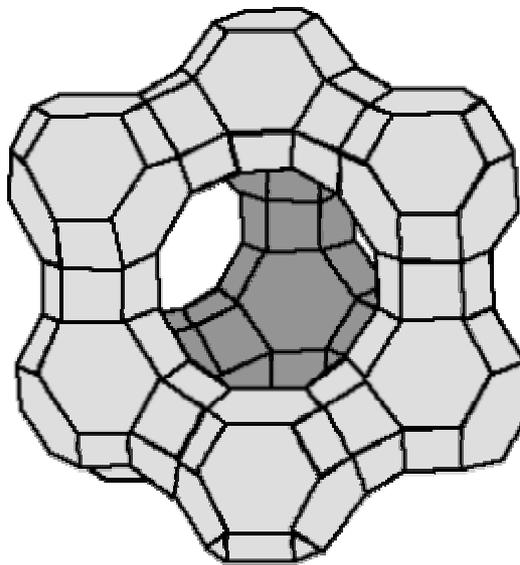


Abbildung 4: Struktur von Zeolith FAU.

Der in dieser Arbeit verwendete Zeolith DAY besitzt ebenfalls Faujasit-Struktur. Die Abkürzung DAY steht für dealuminierten Zeolith Y. Das Entfernen der Aluminiumatome aus dem Gitter des Zeolith Y kann durch hydrothermale Behandlung oder durch Behandlung des Zeoliths mit Chemikalien wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

oder  $\text{SiCl}_4$ -Dampf oder durch eine Kombination beider Methoden erfolgen. Die dadurch entstehenden Gitterlücken können mit Siliziummonomeren aus den eingesetzten Chemikalien geschlossen werden oder bleiben als Defektstellen zurück. Durch die Bildung von neuen Si-O-Si-Brücken aus benachbarten Hydroxylgruppen sowie durch den lokalen Umbau des Zeolithgerüsts und die Behandlung mit Wasserdampf ist es zusätzlich möglich die kristalline Struktur der Zeolithe zu stabilisieren [11,12].

### 3.2.2. Die MFI-Struktur

Zeolithe mit MFI-Struktur sind aus sog. Pentasileinheiten (Abbildung 5) aufgebaut. Mehrere dieser Baueinheiten werden zu Ketten (Abbildung 5) verknüpft, die wiederum zu Schichten verbunden sind. Werden diese Schichten nach Inversion miteinander verbunden, so entsteht die Struktur von Zeolith ZSM-5 (MFI-Topologie) (Abbildung 6) [13-16].

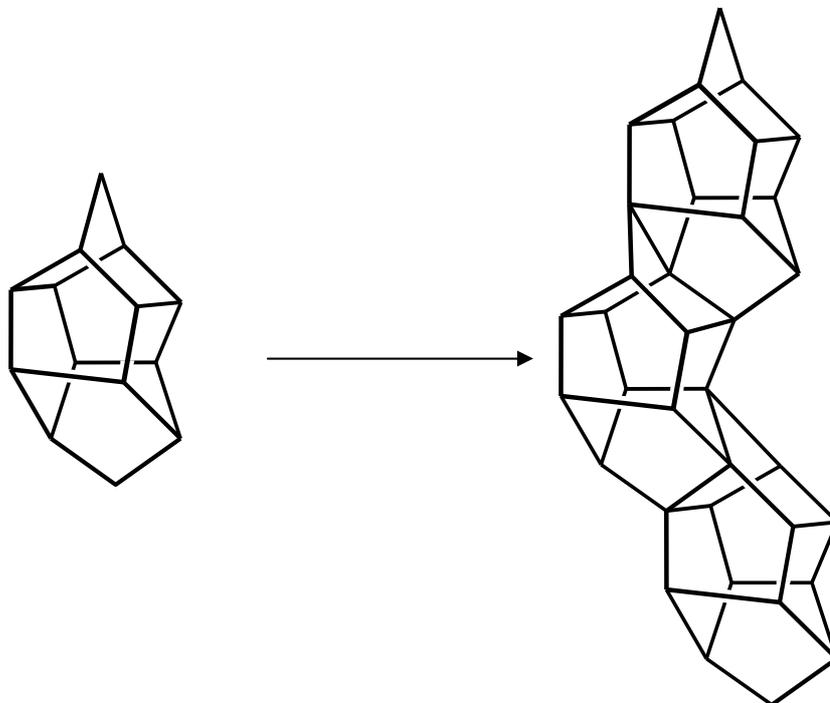


Abbildung 5: Verknüpfung von Fünfring-Polyedern (= Pentasileinheiten) zu Ketten der MFI-Struktur.

Das resultierende Porensystem besteht aus zwei sich schneidenden, senkrecht zueinander stehenden Kanalsystemen mit zehngliedrigen Öffnungen. Während das zick-zack-förmige Porensystem Porenöffnungen von  $0,51 \text{ nm} * 0,56 \text{ nm}$  aufweist, verläuft das andere Porensystem linear und besitzt Porenöffnungen von  $0,54 \text{ nm} * 0,56 \text{ nm}$ . Wird das Kristallgitter nur von  $(\text{SiO}_{4/2})$ -Tetraedern aufgebaut, nennt man diesen Zeolith Silicalit-1. Kommen aber auch  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder in der Struktur vor, spricht man von Zeolith ZSM-5.

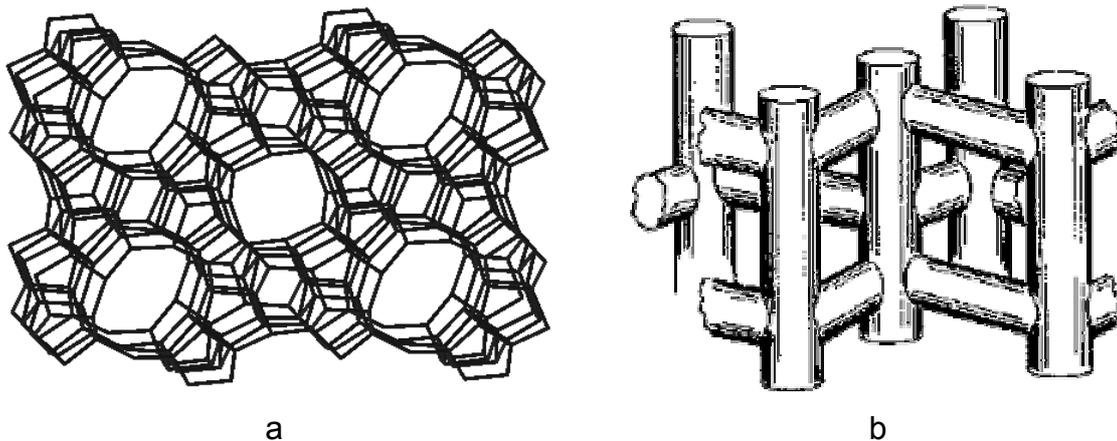


Abbildung 6: Die MFI-Topologie: Aufsicht auf die linearen Poren (a) und das entstehende Porensystem (b).

### 3.3. Mesoporöse Materialien der M41S-Familie

Schon 1969 wurde von *Chiola et al.* ein Patent angemeldet, das die Herstellung eines Silikats mit geringer Dichte unter Verwendung des kationischen Tensids Hexadecyltrimethylammoniumbromid aus Tetraethylorthosilikat beschreibt [17]. *Di Renzo* erbrachte 1997 den Nachweis, dass es sich schon damals um ein mesoporöses Molekularsieb vom Typ MCM-41 handelte [18]. Ebenfalls mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid als Templat und mit Kanemit ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) als Siliziumquelle stellten *Kuroda et al.* ein strukturiertes silikatisches Material her, das nach dem vorgeschlagenen Bildungsmechanismus FSM („folded sheet mechanism“) benannt wurde [19,20]. Durch Variation des Templats konnten verschiedene Porengrößen realisiert werden. Die Forscher der Mobil Research and Development Corporation synthetisierten 1991 durch Fällung verschiedener

mesoporöser Phasen aus wässrigen, tensidhaltigen Synthesegelen Molekularsiebe der M41S-Familie [2,3,21,22]. Nach anschließender hydrothormaler Behandlung und Calcination wurden mesoporöse Silikate mit hoher spezifischer Oberfläche, großen spezifischen Porenvolumina und enger Porendurchmesser-Verteilung im Mesoporenbereich erhalten. Während die hexagonale Struktur MCM-41 (Abbildung 7a) und die kubische Struktur MCM-48 (Abbildung 7b) von gewisser Bedeutung für potentielle Anwendungen als Katalysatoren und Katalysatorträger sind, ist die lamellare MCM-50-Struktur aufgrund ihrer Instabilität beim Calcinieren für katalytische Anwendungen nicht geeignet.

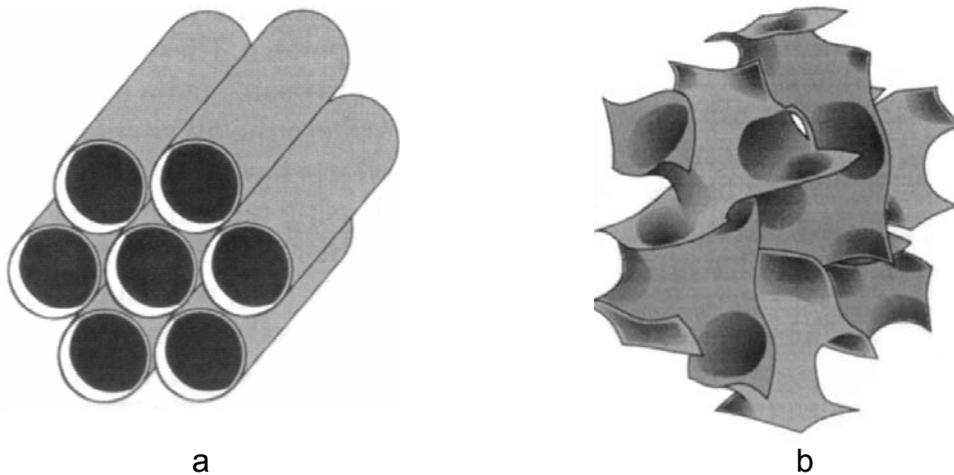


Abbildung 7: Strukturen der mesoporösen Molekularsiebe MCM-41 (a) und MCM-48 (b).

MCM-41 besitzt ein eindimensionales Porensystem mit parallel verlaufenden röhrenförmigen Mesoporen. XRD-Messungen ergaben, dass im Silikatgerüst keine kristalline Nahordnung existiert. Die Größe der hexagonalen Einheitszelle lässt sich aus der  $2\theta$ -Lage des Maximums des (100)-Beugungsreflexes und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung berechnen (Gleichung 1).

$$a_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Die kubische Phase MCM-48 besitzt ein dreidimensionales Porensystem. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieses Materials weisen ebenfalls keine Reflexe

bei höheren Beugungswinkeln, wie sie etwa für mikroporöse Zeolithe typisch sind, auf. Daraus kann geschlossen werden, dass eine kristalline Nahordnung in den Porenwänden nicht vorhanden ist. Aus den  $2\theta$ -Lagen der Maxima der Beugungsreflexe und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung lässt sich die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle berechnen (Gleichung 2), wobei  $h$ ,  $k$  und  $l$  die Millerschen-Indizes sind.

$$a_0 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Gleichung 2}$$

Das dreidimensionale MCM-48-Porensystem weist Poren entlang der (100)- und der (111)-Richtung auf und setzt sich aus zwei voneinander unabhängigen Porensystemen zusammen. Diese bilden ein Enantiomerenpaar und sind nicht über Porenöffnungen oder Kanäle miteinander verbunden [23].

*Chen et al.* verglichen IR-Messungen von Gitterschwingungen an ZSM-5, Magadiit und amorphem Siliziumdioxid mit denen von MCM-41. Die besten Übereinstimmungen der IR-Spektren wurden zwischen MCM-41 und amorphem Siliziumdioxid gefunden [24]. Stellt man die IR-Schwingungen dieser beiden Materialien gegenüber, kann man in beiden Fällen Banden erkennen, die Oberflächensilanolgruppen zugeordnet werden können. MCM-41 weist aber noch zwei weitere Signale auf, die zu Silanolgruppen gehören, welche vermutlich in den Mesoporen lokalisiert sind [25]. Als weitere gut geeignete Untersuchungsmethode wurde die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gewählt, um Aussagen über die Nahordnung in den Porenwänden von mesoporösen Molekularsieben treffen zu können. Nach der Calcination wurden hauptsächlich die Signale detektiert, die  $\text{Q}_3$ -Spezies ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ) und  $\text{Q}_4$ -Spezies ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) entsprechen [24,26]. Da die Signale eine große Halbwertsbreite besitzen, liegt das Auftreten einer großen Streuung der Bindungswinkel nahe. Die große Intensität des Signals, das  $\text{Q}_3$ -Spezies zugeordnet wird, ist ein Hinweis auf eine hohe Konzentration an Silanolgruppen [27]. Die IR- und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Messungen liefern also übereinstimmende Ergebnisse bezüglich der strukturellen Nahordnung von amorphem Siliziumdioxid und mesoporösen Molekularsieben.

Sowohl MCM-41 als auch MCM-48 werden nach einem den Zeolithen in vieler Hinsicht sehr ähnlichen Syntheseprozess hergestellt. Die mesoporösen Molekularsiebe kristallisieren aus wässrigen Synthesegelen, die aus einer Siliziumquelle (z.B. pyrogene Kieselsäure, Tetraalkylorthosilikat, Wasserglas) sowie Templatmolekülen, die strukturdirigierende flüssigkristalline Phasen ausbilden, bestehen. Nach dem Auskondensieren erfolgt die hydrothermale Synthese bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 150 °C. Danach schließt sich eine Calcination an, um die Templatmoleküle aus den Poren zu entfernen. Die Porendurchmesser und die Dicke der Porenwände können über die Variation des pH-Wertes, des Templats, der Temperatur der Gelalterung sowie der Kristallisationstemperatur und -dauer für spezielle Anwendungen gezielt eingestellt werden.

Bislang konnte der genaue Bildungsmechanismus von mesoporösen Molekularsieben noch nicht zweifelsfrei geklärt werden. Die Wissenschaftler der Mobil Research and Development Corporation entwarfen basierend auf der strukturellen Analogie zwischen der flüssigkristallinen Tensidphase und den synthetisierten mesoporösen Molekularsieben den sog. LCT-Mechanismus („liquid crystal templating“) [2,3]. Die Tenside bauen sich aus einer positiv geladenen hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben organischen Kohlenwasserstoffrest auf. In wässriger Lösung bilden diese Tenside Micellen aus. Der sehr allgemein gehaltene Mechanismus schlägt nun zwei verschiedene Synthesewege vor (Abbildung 8). In einem möglichen Weg lagern sich die einzelnen Tensidmicellen zu stäbchenförmigen Micell-Agglomeraten zusammen, die sich wiederum zu einer flüssigkristallinen hexagonalen Phase stapeln. Anschließend lagern sich negativ geladene Silikatspezies in die positiv geladene Oberfläche der Tensidmicellen ein. Die treibende Kraft dieses Diffusionsprozesses ist dabei der Ladungsausgleich zwischen den negativ geladenen Siliziumanionen und der positiv geladenen Oberfläche der Micellen. Durch Kondensation der Silanolgruppen unter Wasserabspaltung bildet sich das hexagonale silikatische MCM-41-Gerüst.

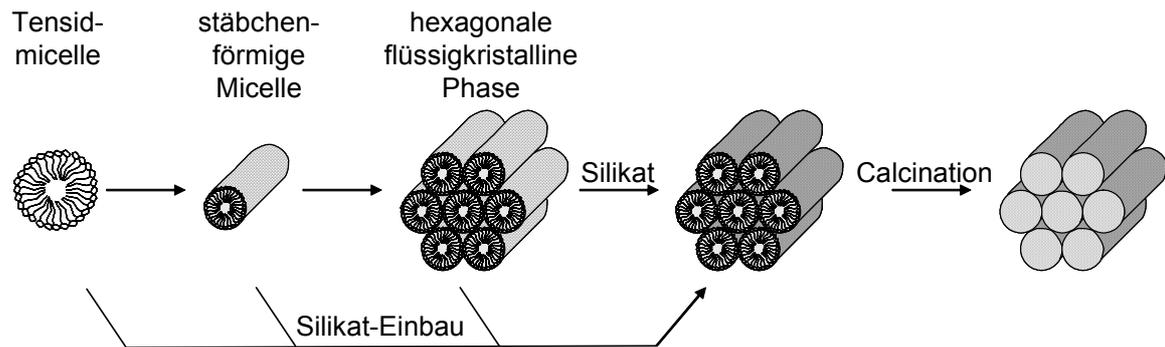


Abbildung 8: Aufbau vom mesoporösen Material MCM-41.

Die zweite mögliche Syntheseroute beruht auf den Wechselwirkungen positiv geladener Tensidmicellen mit negativ geladenen Silikationen. Das Zusammenspiel beider Spezies führt über eine Selbstorganisation der Micellen zur Ausbildung hexagonaler oder kubischer flüssigkristalliner Phasen, die letztlich die MCM-41- und MCM-48-Strukturen ausbilden.

Unterschiedliche Untersuchungsmethoden lieferten in Abhängigkeit von verschiedenen Synthesebedingungen Anhaltspunkte für die vorgestellten Syntheserouten. Der tatsächliche Mechanismus hängt wohl vom pH-Wert, dem Templat, der Temperatur der Gelalterung sowie der Kristallisationstemperatur und -dauer ab.

### 3.4. Mikroporöse und mesoporöse Aluminiumphosphate

#### 3.4.1. Die AFI-Struktur

Mikroporöse Aluminiumphosphate wurden erstmals Anfang der 80er Jahre in der Literatur beschrieben [28,29]. Ihre Synthese ist derjenigen von Zeolithen ganz ähnlich. Im Gegensatz zu den Zeolithen, die ausschließlich aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_{4/2}^-$  und  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern aufgebaut sind, werden in den Aluminiumphosphaten nur  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ - und  $(\text{PO}_{4/2})^+$ -Tetraeder beobachtet. Durch eine alternierende Anordnung dieser Baueinheiten entsteht ein insgesamt neutrales

AlPO<sub>4</sub>-Netzwerk. Die entstehenden Aluminiumphosphate besitzen entweder Zeolithstruktur oder neuartige mikroporöse Gerüststrukturen.

Aluminiumphosphate mit AFI-Struktur (AlPO<sub>4</sub>-5) sind aus eindimensionalen 12-Ring Kanälen aufgebaut, die einen Durchmesser von 0,73 nm haben [30]. Die Kanäle sind hexagonal angeordnet und über 4- und 6-Ringe miteinander verbunden (Abbildung 9).

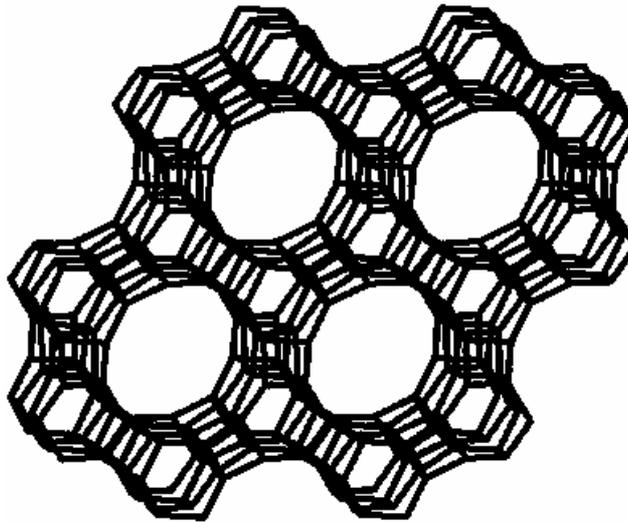


Abbildung 9: AFI-Topologie.

### 3.4.2. Amorphe Aluminiummorthosphate

Amorphe Aluminiummorthosphate sind hauptsächlich aus  $(\text{AlO}_{4/2})^-$ - und  $(\text{PO}_{4/2})^+$ -Tetraedern aufgebaut. Sie besitzen jedoch keine regelmäßige Anordnung der Tetraeder. Daneben tritt Aluminium in ihnen aber auch in höherer Koordination auf. Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche im Bereich von  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bis  $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sind sie als Katalysatoren bzw. Katalysatorträger von großem Interesse.

### 3.5. Erzeugung von basischen Zentren in Zeolithen

Basische Zeolithe können bislang noch nicht auf dem Weg der direkten hydrothermalen Synthese hergestellt werden, daher wurden verschiedene Strategien zur Erzeugung von Zeolithen mit basischen Eigenschaften durch post-synthetische Modifizierung entwickelt.

Zeolithe besitzen eine intrinsische Lewis-Basizität, die auf die freien Elektronenpaare der Gerüstsauerstoffatome zurückgeführt werden kann. Daneben sind auch saure Zentren vorhanden, die durch die negativen Ladungen des Aluminiums hervorgerufen werden. Gegenkationen wie z.B. Protonen fungieren als Ladungskompensatoren. In der Katalyse können nun sowohl die basischen als auch die sauren Zentren mit den Reaktanden wechselwirken. Eng verbunden mit diesen Eigenschaften ist der Begriff des "konjugierten Säure-Base-Paares in Zeolithen". Während die strukturelle Basizität mit abnehmendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des Gerüsts wächst, steigt die Acidität mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Für Zeolithe mit Faujasit-Struktur ist folgender Verlauf der Acidität zu beobachten: Der ultrastabile Y-Zeolith besitzt den größten Säurecharakter, gefolgt von dem dealuminierten Zeolith Y. Mit Zunahme des Aluminiumgehalts nimmt die Acidität von Zeolith Y nach Zeolith X ab. Durch partiellen bzw. vollständigen Ionenaustausch mit Alkalikationen können die sauren Zentren teilweise neutralisiert werden.

Durch Variation von Art und Zahl der eingetauschten Kationen kann die Basizität des Zeoliths beeinflusst werden [31,32]. Eine einfache Methode hierzu ist der Ionenaustausch mit großen Alkalimetallkationen. Schon Anfang der siebziger Jahre wurde berichtet, dass mit Rubidium und Cäsium ausgetauschte Faujasit-Katalysatoren basische Eigenschaften besitzen sollen [33,34]. *Barthomeuf* [35,36] untersuchte den Einfluss der Alkalimetallkationen auf die Basizität der Gittersauerstoffatome und fand, dass mit zunehmendem Radius des Kations, d.h. mit abnehmender Elektronegativität und abnehmender Lewis-Acidität, die Ladung am Gittersauerstoffatom zunimmt und somit die Lewis-Basizität erhöht wird. Daneben wurde gefunden [35], dass die Basizität mit zunehmendem Aluminiumgehalt ansteigt. Durch Titration mit Pyridin konnte die Acidität bzw. durch Infrarot-Untersuchungen mit Pyrrol als Sondenmolekül die Basizität von Zeolith X und Y charak-

terisiert werden. So nimmt die Acidität in der Rangfolge der Zeolithe KY, NaX, NaY und LiY zu, während die Basizität in der Reihenfolge KY < RbY < NaX < KX < RbX < CsX zunimmt. Besonders hervorzuheben ist der amphotere Charakter der Zeolithe NaX und KY, die beide sowohl als Base als auch als Säure agieren können [32]. Dies verdeutlicht, dass sowohl der Katalysator als auch die Eigenschaften der Moleküle und Reaktanden in den Hohlräumen der Zeolithe letztlich im Zusammenspiel die Säure-Base-Eigenschaften und somit die Aktivität des Katalysators mitbestimmen.

In der neueren Literatur wird von *Hathaway* und *Davis* eine weitere Methode zur Herstellung von basischen Zentren in Zeolithen beschrieben [37]. Hierbei wird Cäsiumacetat in die Zeolithporen eingebracht. Anschließend wird das Cäsiumacetat durch thermische Zersetzung in die aktive Spezies überführt. Auch für Natrium, Kalium und Rubidium ist es möglich, Metalloxidcluster aus den entsprechenden Metallacetaten herzustellen [38]. In mit Cäsiumformiat imprägniertem Zeolith Beta identifizierten *Volcho et al.* geringe Mengen von elementarem Cäsium als aktive basische Spezies, dessen Herkunft sie mit folgenden Teilschritten erklärten (vgl. Abbildung 10) [39]. In einem ersten Schritt zersetzt sich Cäsiumformiat bei Temperaturen um 500 °C zu Cäsiumcarbonat, Cäsiumoxalat, Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. In weiteren Zersetzungsreaktionen zerfallen Cäsiumcarbonat und Cäsiumoxalat zu Cäsiumoxid und Kohlendioxid. Das entstandene Cäsiumoxid kann in einem letzten Schritt zu Cäsiumdioxid und elementarem Cäsium weiter reagieren.



Abbildung 10: Modell zur Entstehung von elementarem Cäsium aus Cäsiumformiat in Zeolith Beta (nach [39]).

Eine alternative Methode, um basische Zentren in Zeolithen zu erzeugen, ist das Einbringen von Alkalimetallclustern in die zeolithischen Hohlräume. Beispielsweise entstehen durch das Bedampfen von wasserfreien NaY-Zeolithen mit metallischem Natrium ionische  $\text{Na}_4^{3+}$ -Cluster mit basischem Charakter [40,41]. Eine weitere Methode ist das Imprägnieren mit  $\text{NaN}_3$  [42-44], das sich bei höheren Temperaturen zu den katalytisch aktiven Metallclustern zersetzt. Wird der trockene Zeolith NaY bei Raumtemperatur unter Schutzgas mit einer Lösung bestehend aus *n*-Butyllithium und *n*-Hexan [45] behandelt, bilden sich neutrale Natriumcluster, die ebenfalls als basische Zentren wirken können.

Alle beschriebenen Arten der Modifizierung sind jedoch mit großem experimentellem Aufwand verbunden. Zusätzlich wird durch die eingebrachten Gäste das intrakristalline Porenvolumen der Zeolithe signifikant reduziert. Es war daher von großem Interesse, eine Methode zu entwickeln, um Zeolithe durch einen möglichst einfachen Modifizierungsschritt in basische Katalysatoren zu überführen, ohne dass hierfür zusätzlich Gäste in den Hohlräumen erforderlich sind.

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass durch Ammoniakbehandlung von amorphen Aluminiumphosphaten und Siliziumoxiden basische Feststoffkatalysatoren entstehen können [46,47]. *Ernst et al.* untersuchten die Nitridierung von Zeolithen und die katalytischen Eigenschaften der entstehenden Materialien [48-51]. Diese erwiesen sich als katalytisch aktiv in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril. Als basische Zentren in diesen Materialien konnten NH-Brücken bzw.  $\text{NH}_2$ -Gruppen identifiziert werden, die durch Substitution von Sauerstoffbrücken bzw. Silanolgruppen bei einer Hochtemperaturbehandlung mit Ammoniak entstehen. Die Charakterisierung der Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und mittels Stickstoffadsorption ergab, dass das Zeolithgerüst seine Struktur beibehält und die spezifische Oberfläche im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert bleibt.

### 3.6. Hochtemperatur-Behandlung poröser Feststoffe mit Ammoniak

Bereits 1968 berichteten *Kerr* und *Shipman* über die Behandlung von Zeolith HY bei Normaldruck und 500 °C mit Ammoniak [52]. Sie entdeckten, dass in den ersten Minuten der Ammoniakbehandlung das Kristallwasser des Zeoliths durch Ammoniak ersetzt wird, wodurch die Masse ansteigt. Wird dann weiter Ammoniak über den Zeolith geleitet, verliert dieser schließlich so lange an Masse, bis er sein Ausgangsgewicht erreicht hatte. Das im Ammoniakstrom behandelte Material verlor beim Spülen mit Stickstoff erst wieder Ammoniak bei Temperaturen, bei denen üblicherweise die Kondensation von Silanolgruppen auftritt. Die Autoren postulierten anhand von Infrarot-Untersuchungen, dass Ammoniak hierbei die Hydroxylgruppen im Zeolithgerüst substituiert.

*Ding et al.* nitrierten Zeolith Beta bei Temperaturen bis zu 800 °C und testeten das erhaltene Material auf seine basischen Eigenschaften. Der Katalysator erwies sich als inaktiv in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation. Wurde jedoch Zeolith Beta vor der Ammoniakbehandlung mit Ruthenium dotiert, so konnte ein in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäure-dinitril aktiver Katalysator erhalten werden [53]. Demgegenüber führt die Ammoniakbehandlung bei hohen Temperaturen bei den Zeolithen NaX, NaY, Silicalit-1, ZSM-5 und MCM-58 auch ohne Dotierung mit Ruthenium zu basischen Katalysatoren, die aktiv in der Knoevenagel-Kondensation sind [48-51].

Amorphe Aluminiumorthophosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) haben sich als saure und sehr aktive Katalysatoren mit großer spezifischer Oberfläche bewährt [46]. Sie katalysieren Dehydrier-, Isomerisierungs- und Crackreaktionen. Wird in solchen Materialien durch Ammoniakbehandlung Stickstoff eingebaut, steigt deren Oberflächenbasizität ohne nennenswerte Verringerung der spezifischen Oberfläche an [54]. Die so erhaltenen Aluminiumphosphatoxynitride (AlPONs) sind Katalysatoren, die über eine einstellbare Oberflächenbasizität und gleichzeitig über eine große spezifische Oberfläche verfügen. Sie wurden erfolgreich in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation sowie als Katalysatorträger in der Einschrittsynthese von Methylisobutylketon erprobt [55,56]. In den amorphen Aluminiumphosphaten

sind die Aluminium- bzw. die Phosphoratome über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Eine Nitridierung führt neben der Erzeugung von P-NH<sub>2</sub>-Gruppen dazu, dass verbrückende Sauerstoffatome z.T. durch die zu diesen isoelektronischen NH-Gruppen ersetzt werden. NMR- [57] und XPS-Messungen [58] haben ergeben, dass die N/O-Substitution nicht in der ersten Koordinationssphäre des Aluminiums stattfindet, wohl aber in dessen näherer Umgebung. Dabei werden zuerst Oberflächen-P-OH-Gruppen durch P-NH<sub>2</sub>-Gruppen ersetzt. Nachdem die Oberfläche abgesättigt ist, erfolgt die Nitridierung der tieferen Schichten des Materials [59]. Ab initio-Rechnungen unterstützen ebenfalls den Angriff des Ammoniaks auf die Koordinationssphäre des Phosphors, da Stickstoffbrücken aufgrund ihrer Stabilität bevorzugt in folgender Reihenfolge gebildet werden: P-N-P > P-N-Al > Al-N-Al. Es entstehen P-X-P-Ringe (mit X = N, O), die untereinander mit Aluminiumatomen verbunden sind. Nach Absättigung des Materials mit P-N-P-Brücken, erfolgt kein weiterer Stickstoffeinbau [60]. Die Bildung von terminalen -NH<sub>2</sub>-Gruppen aus Silanolgruppen läuft schon bei niedrigen Temperaturen ab, da die Reaktion exotherm (26-30 kJ·mol<sup>-1</sup>) verläuft. Die Substitution von Sauerstoffbrücken durch NH-Brücken ist endotherm (114-118 kJ·mol<sup>-1</sup>). Daher findet sie erst bei höheren Temperaturen statt [61]. Der Stickstoffgehalt von AIPONs kann mit steigender Behandlungsdauer auf bis zu 20 Gew.-% zunehmen [62]. Der Einbau der Stickstoffatome in die Al-O-P-Bindungen wurde auch IR-spektroskopisch nachgewiesen. So konnte eine Bande bei 3370 cm<sup>-1</sup> hauptsächlich den P-NH-Al-Gruppen zugeordnet werden. Neben ihren hervorragenden basenkatalytischen Eigenschaften zeichnen sich AIPONs durch eine hohe thermische Stabilität aus [63]. Die Basizität konnte in Experimenten Oberflächen-P-NH<sub>2</sub>-Gruppen zugewiesen werden [64]. Amorphe AIPONs und AlGaPONs wurden vor den katalytischen Tests einer Temperaturbehandlung unterzogen [65-67]. Dabei wurde bei 150 °C eine Desorption von Ammoniak, das durch Oberflächenhydrolyse - ausgelöst durch Kontakt mit Wasser in der Umgebungsluft - entstanden war, beobachtet. Bei 300 °C konnte eine Substitution der terminalen P-NH<sub>2</sub>-Gruppen durch P-OH-Gruppen nach Kontakt mit Wasser in der Gasphase und eine Freisetzung von Ammoniak festgestellt werden. Anschließend war die Aktivität der Katalysatoren reduziert. Durch Adsorption von Ammoniak und IR-spektroskopischen Adsorptionsuntersuchungen von Pyridin konnte gezeigt werden, dass die Acidität mit steigendem Stickstoffgehalt in

AlGaPONs abnimmt [68]. *Márquez et al.* berichten aufgrund von IR- und XPS-Daten von zwei Spezies,  $\text{-NH}_2$  und  $\text{N}^{3-}$ , die miteinander im Gleichgewicht stehen und sich durch thermische Entfernung bzw. durch den Zusatz von Wasser ineinander überführen lassen [58]. Dies soll nach folgenden Schritten ablaufen (Abbildung 11): Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs greift am Aluminiumatom unter heterolytischer Spaltung der Sauerstoff-Aluminium-Bindung an und es bildet sich eine gespannte  $\text{NH}_2^+$ -Brücke sowie ein negativ geladenes Sauerstoffatom. In einem zweiten Schritt wandert von der positiv geladenen  $\text{NH}_2^+$ -Gruppe ein Proton zum negativ geladenen Sauerstoffatom. Anschließend reagiert die entstandene NH-Brücke mit der neu gebildeten OH-Gruppe unter Freisetzung von Wasser zu einer  $\text{P=N-Al}$ -Gruppe.

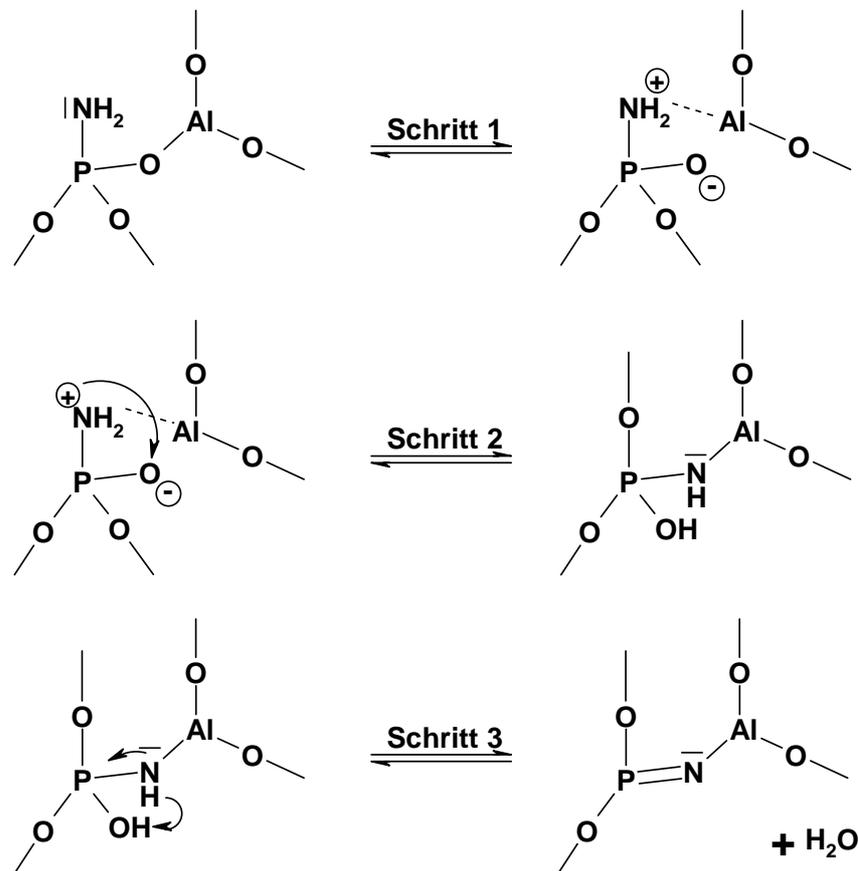


Abbildung 11: Reaktionsschritte zwischen den miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies  $\text{P-NH}_2$  und  $\text{P=N-Al}$  [58].

Über die Hochtemperatur-Ammoniakbehandlung des mikroporösen Aluminiumphosphats  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  berichteten *Stein et al.* [69]. Diese Autoren nitridierten das

Ausgangsmaterial bei Temperaturen oberhalb von 800 °C, fanden aber im Unterschied zu den amorphen Materialien keine Hinweise auf die Entstehung von verbrückenden -P-NH-Al-Gruppen. Diese mit Ammoniak behandelten mikroporösen Aluminiumphosphate erwiesen sich ebenfalls als aktiv in der Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Benzaldehyd [48].

*Lednor et al.* behandelten verschiedene Siliziumoxid-Modifikationen, u.a. Quarzwolle, Quarzstaub, Silicalit-1, Silicagel und Aerosil bei 1100 °C mit Ammoniak [70,71]. Es gelang ihnen, etwa 25 Gew.-% Stickstoff in Silicagel und Aerosil einzubauen. Die neu hergestellten Verbindungen identifizierten sie als Siliciumoxynitride, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Die Zahl der gebildeten Amido-Gruppen (Si-NH<sub>2</sub>) ist unabhängig von der Behandlungstemperatur, während die Anzahl der Imido-Gruppen (Si-NH-Si) proportional zur Nitridierungstemperatur ansteigt [72]. Solche Materialien eignen sich als basische Katalysatoren für die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester [47].

*Fink et al.* berichteten über die von ihnen so bezeichnete Aminierung von Siliziumdioxid-Oberflächen bei Temperaturen oberhalb von 500 °C mit Ammoniak [73-76]. Aufgrund der In-situ-IR-spektroskopischen Charakterisierung der Ammoniakbehandlung von dispersem Siliziumdioxid (Aerosil) postulierten die Autoren folgenden Substitutionsmechanismus: In einem ersten Schritt erfolgt der Ersatz einer Silanolgruppe durch eine Si-NH<sub>2</sub>-Gruppe (Abbildung 12).

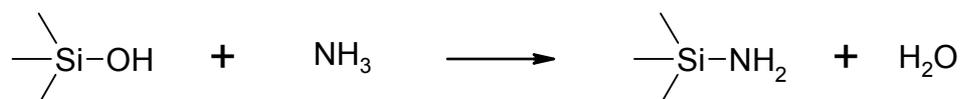


Abbildung 12: Substitution einer Si-OH-Gruppe durch eine Si-NH<sub>2</sub>-Gruppe bei der Hochtemperatur-Ammoniakbehandlung von Siliziumdioxid (nach [73-76]).

Im Anschluss daran spaltet die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppe ein Proton ab, welches eine Siloxanbrücke angreift und eine Silanolgruppe bildet. Das positiv geladene Siliziumatom kondensiert mit der verbliebenen Si-NH<sup>-</sup>-Gruppe zu einer Silazanbrücke (Si-NH-Si) (Abbildung 13).

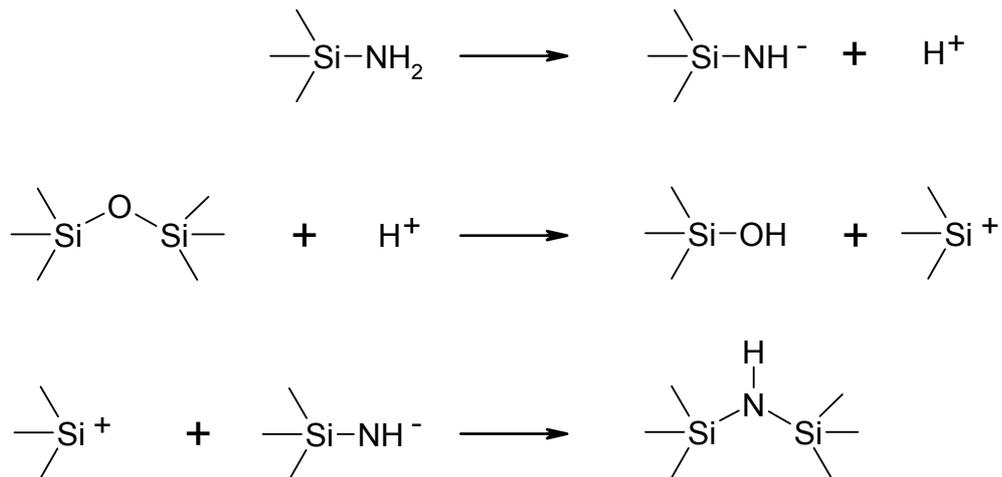


Abbildung 13: Angriff eines Protons auf eine Siloxanbrücke mit anschließender Bildung einer Silazanbrücke.

Die Aufsummierung der in Abbildung 13 dargestellten Einzelschritte führt zu folgender Bruttogleichung (Abbildung 14):

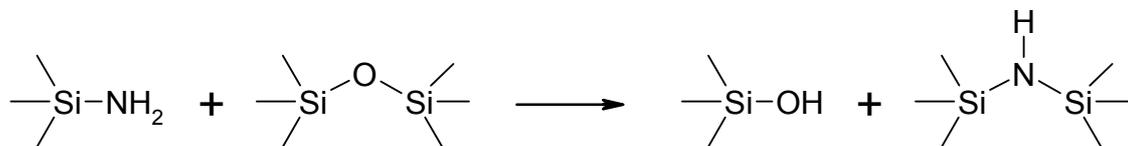


Abbildung 14: Bruttogleichung des Substitutionsprozesses.

Diese Reaktion läuft nur ab, weil die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen eine geringere thermische Stabilität aufweisen als die Si-NH-Si-Gruppen. Berücksichtigt man die Reaktionsgleichung in Abbildung 12 ergibt sich die Gesamtreaktion (Abbildung 15):

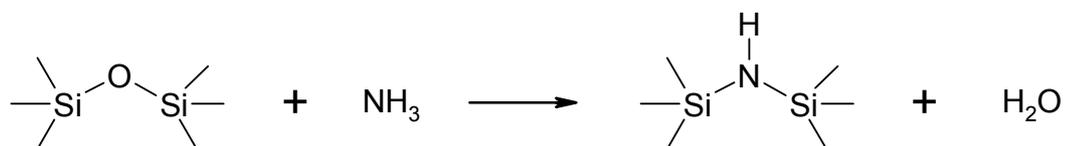


Abbildung 15: Gesamtbilanz der Umsetzung von Siloxangruppen mit Ammoniak.

Insgesamt läuft die Gesamtreaktion nur ab, weil das entstehende Wasser mit dem Ammoniakstrom aus dem Reaktionsraum und somit aus dem Reaktions-

gleichgewicht entfernt wird. Die nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 14 entstehenden Silanolgruppen reagieren sofort wieder mit Ammoniak zu Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen. Des Weiteren fanden *Fink et al.*, dass bei der Silazanbrückenbildung auch Ammoniak abgespalten wird (Abbildung 16). Dies erklärten sie mit der Deaminierung von Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen. Analog zu dem vorhergehendem Mechanismus ist hierbei der Protonenübergang zwischen zwei NH<sub>2</sub>-Gruppen der Primärschritt. Dieser führt zur Lockerung der Si-N-Bindung und durch die Neuorientierung der Bindungselektronen zur Bildung einer Silazanbrücke unter Abspaltung von NH<sub>3</sub>. Geminale NH<sub>2</sub>-Gruppen spalten aufgrund ihrer räumlichen Orientierung besonders leicht Ammoniak ab. Nach dem beschriebenen Mechanismus wandern bei hohen Behandlungstemperaturen durch fortwährenden Bruch und Neuknüpfung von Bindungen die gebildeten NH-Brücken im Austausch gegen Siloxanbrücken ins Innere des Materials.

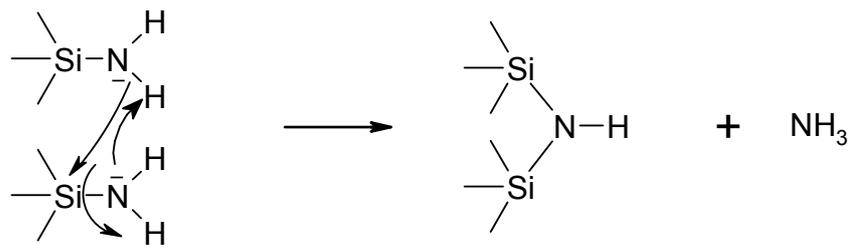


Abbildung 16: Deaminierungsschritt bei der Bildung von Si-NH-Si-Gruppen.

1989 veröffentlichten *Fink* und *Datka* ihre Arbeit zur Aminierung von ZSM-5 und NaZSM-5 [77]. In Abbildung 17 sind ihre mechanistischen Vorschläge für die Aminierung von verbrückenden Si-OH...Al-Gruppen dargestellt, die reaktiver sind und daher schneller aminiert werden als isolierte Si-OH-Gruppen. Durch Wechselwirkung einer Si-OH-Gruppe mit einem NH<sub>3</sub>-Molekül erfolgt eine Schwächung der O-H-Bindung und die Wanderung eines Protons zu einer anderen OH-Gruppe wird begünstigt. Aufgrund der verbrückenden Funktion des Wasserstoffatoms ist die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung bereits geschwächt, so dass das Proton leicht wandern kann. Dann spaltet sich Wasser bei Temperaturen über 200 °C ab. Anschließend reagiert Ammoniak mit dem positiv geladenen Siliziumatom und spaltet ein Proton ab, das wiederum mit dem negativ geladenen Sauerstoffatom eine Silanolgruppe bildet.

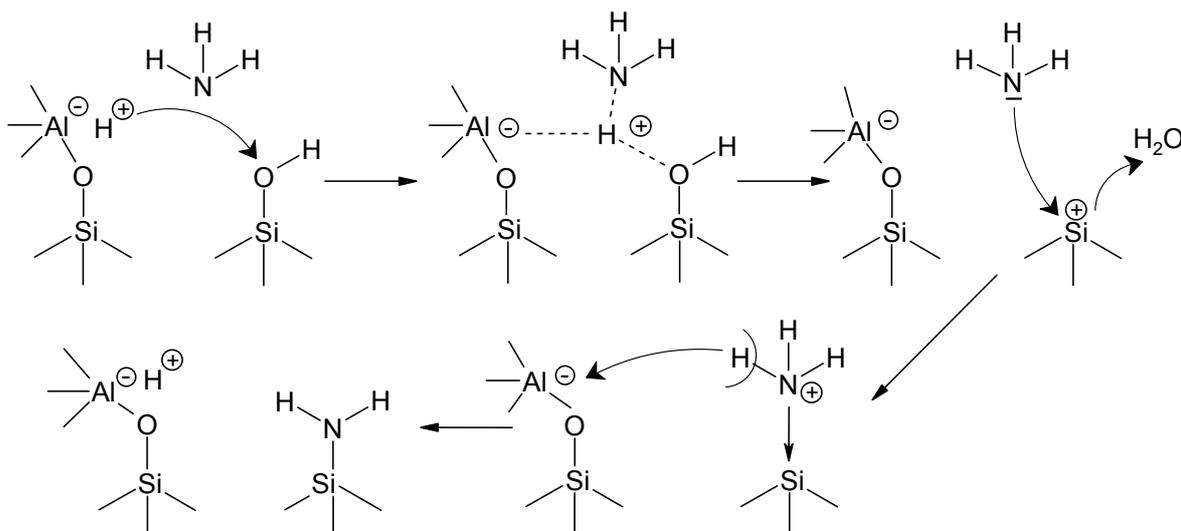


Abbildung 17: Vorschlag eines Reaktionsmechanismus für die Aminierung von verbrückenden Si-OH...Al-Gruppen in ZSM-5 [77].

Auch poröse Siliziumnitride, SiN bzw. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, können als Katalysatoren in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril eingesetzt werden [78,79]. Ihre Herstellung erfolgt durch eine Gasphasenumsetzung von Tetrachlorsilan mit Ammoniak bei 900 °C bzw. 1000 °C. Anschließend erfolgt eine thermisch induzierte Abspaltung von HCl aus dem Syntheseprodukt. Die so hergestellten Siliziumnitride besitzen eine große spezifische Oberfläche [80,81], deren Basizität auf die Anwesenheit von Si-NH<sub>2</sub>-Oberflächengruppen zurückgeführt wurde [82,83]. Im Gegensatz dazu konnten *Busca et al.* durch Adsorptionsuntersuchungen mit Chloroform IR-spektroskopisch die Basizität den Si<sub>3</sub>N-Gruppen auf der Oberfläche zuordnen [84]. Auch wurde gefunden, dass durch Imprägnierung mit K<sup>+</sup>-Ionen aus porösen Siliziumnitriden superbasische Katalysatoren entstehen, deren Aktivität aus dem Zusammenspiel von K<sup>+</sup>-Ionen mit dem Trägermaterial resultiert [85].

*El Haskouri et al.* entwickelten die sog. Atran-Route, um Stickstoff in die Wände von mesoporösen Molekularsieben (z.B. MCM-41) einzubauen. Hierbei können verschiedene Metall-Atran-Komplexe - z.B. von Silizium und Aluminium sowie von weiteren Metallen wie Vanadium, Titan, Zirkonium und Bor - als Precursoren für die Herstellung von mesoporösen Materialien verwendet werden. Als Atran-Komplexe werden Metall-Triethanolamin-Komplexe bezeichnet. Der resultierende

Feststoff wird an Luft bzw. in Ammoniak calciniert und es entstehen bei milden Behandlungstemperaturen von ca. 550 °C mesoporöse Oxide bzw. Oxynitride. Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten, dass sich der erste typische Beugungsreflex für die hexagonale (MCM-41-)Struktur nach höheren Winkeln verschiebt und die Intensität aller weiteren Reflexe abnimmt. Die spezifische Oberfläche (nach BET) und der Porendurchmesser nehmen dementsprechend ab. In  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren werden neue Banden, die auf Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Silizium zurückzuführen sind, sichtbar [86,87].

Neben der Nitridierung von Zeolithen wurde bereits auch die Ammoniakbehandlung von mesoporösen Materialien untersucht. *Inaki et al.* evakuierten das mesoporöse Molekularsieb FSM-16 bei hohen Temperaturen und setzten im Anschluss bei 200 °C und 650 °C das Material einer Ammoniakatmosphäre aus. Die Anzahl der beobachteten Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen nimmt sowohl mit steigender Evakuierungs- als auch mit steigender Behandlungstemperatur zu. Eine erhöhte katalytische Aktivität dieser Katalysatoren in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril wurde dann gefunden, wenn besonders viele Si-NH<sub>2</sub>- und Si-OH-Gruppen benachbart waren [88].

*Xia und Mokaya* vergleichen in ihrer Arbeit die Nitridierung von frisch synthetisiertem Molekularsieb MCM-48 und von bereits calciniertem MCM-48 [89]. Anhand von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wird der Nachweis erbracht, dass bei beiden Modifizierungsrouten die Struktur erhalten bleibt. Durch die Ammoniakbehandlung wird in die Wände des nicht-calcinierten Katalysators mehr Stickstoff eingebaut als in die Wände des zuvor calcinierten Molekularsiebs. Der direkt nach der Synthese nitridierte MCM-48 zeigt eine größere katalytische Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril. Die Autoren erklären dies mit dem höheren Stickstoffgehalt des Katalysators und einer daraus resultierenden größeren Zahl an basischen Zentren.

## 3.7. Methoden zur Charakterisierung der Basizität von Feststoffkatalysatoren

### 3.7.1. Überblick

Zur Charakterisierung der Basizität von Feststoff-Katalysatoren können verschiedene Methoden verwendet werden [31]. Die Bestimmung der chemischen Verschiebung von Sauerstoff in Si-O-Si-Bindungen mittels  $^{17}\text{O}$ -MAS-NMR-Spektroskopie und die Ermittlung von Bindungsenergien mittels XPS werden benutzt, um die Basenstärke zu bestimmen. Neben der Verwendung dieser direkten physikalischen Methoden ist es möglich, durch Titration mit einer Säure im Beisein geeigneter Indikatoren eine Aussage über die Stärke der basischen Zentren zu treffen.

Auch theoretische Betrachtungen können zur Abschätzung der Stärke der basischen Zentren herangezogen werden. Die Protonenaffinität von unterschiedlichen Brønstedt-Basen wurde mit Ab-initio-Methoden berechnet und es wurde folgende Reihenfolge gefunden [61]:

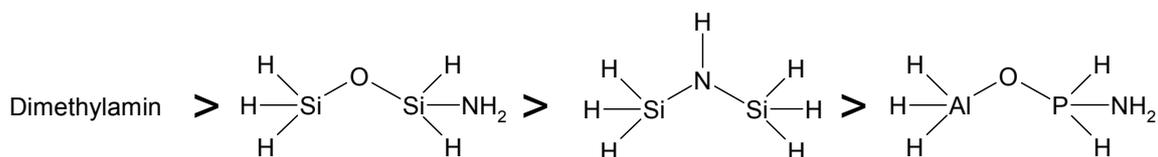


Abbildung 18: Abstufung der Protonenaffinität des basischen Stickstoffs in verschiedenen Verbindungen.

Katalytische Testreaktionen unter anwendungsnahen Bedingungen haben sich ebenfalls als geeignete Verfahren herausgestellt, um Feststoffe bezüglich ihrer basischen oder sauren Eigenschaften zu charakterisieren. Dabei ist die Wahl der geeigneten Testreaktion von entscheidender Bedeutung. Zur Evaluierung basischer Katalysatoren wurden mehrere Reaktionen verwendet, jedoch hat noch keine dieser Reaktionen den Status einer Standard-Testreaktion erreicht. Besonders beliebt sind dabei Reaktionen, die zu verschiedenartigen Produkten führen, abhängig davon, ob sie basen- oder säurekatalysiert ablaufen. Ein gutes Beispiel

dafür ist die Umsetzung von Methanol [90]. In Abbildung 19 wird sowohl der basen- als auch der säurekatalysierte Reaktionsverlauf wiedergegeben. Während die basenkatalysierte Umsetzung zu Wasserstoff und Formaldehyd, welcher weiter zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff reagiert, führt, wird bei der säurekatalysierten Umsetzung Dimethylether und Wasser gebildet. Dimethylether wird in weiteren säurekatalysierten Teilschritten zu einem Gemisch unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Anhand der Zusammensetzung des Produktgemischs können Rückschlüsse auf die basischen/sauren Eigenschaften des Katalysators gezogen werden.

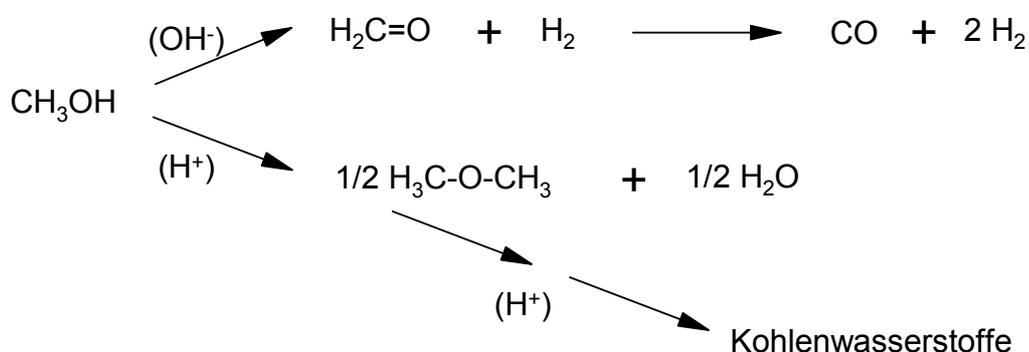


Abbildung 19: Methanol-Umsetzung als Testreaktion für basische/saure Eigenschaften eines Katalysators.

Die Alkylierung von Toluol mit Methanol ist eine weitere oft verwendete Reaktion. An sauren Katalysatoren findet die Alkylierung des Rings zu Xylolen statt, während an basischen Katalysatoren die Seitenkettenalkylierung zu Ethylbenzol (und Styrol) abläuft [32,83,91,92]. Die Umsetzung von 2-Propanol zu Propen und Diisopropylether (sauer katalysiert) bzw. Aceton (basisch katalysiert) wird ebenfalls als geeignete Testreaktion in der Literatur beschrieben [90,93-96].

Als weitere Testreaktionen wurden Doppelbindungs-Isomerisierungen von Alkenen (z.B. von 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hexadecen usw.) [83,94,97-99], Dehydroisomerisierungen (z.B. von 4-Vinylcyclohexen) [100] und Dehydrocyclo-dimerisierungen von konjugierten Dienen [101] vorgeschlagen. Die Etherbildung von Glycerol zu Polyglycerol kommt nur bei mesoporösen Materialien als Testreaktion in Frage, da die Größe der Produkte die Porendimensionen von mikroporösen Katalysatoren übersteigt [102].

Der Nachteil dieser Methoden ist jedoch, dass bei Materialien, die sowohl basische als auch saure Zentren besitzen, eine so große Produktvielfalt vorliegen kann, dass keine eindeutigen Aussagen zum Säure-Base-Charakter der Katalysatoren möglich sind. Deswegen greift man gerne auf rein basenkatalysierte Reaktionen wie z.B. die Knoevenagel-Kondensation (vgl. Kapitel 3.7.4) und die Isomerisierung von  $\alpha$ -Isophoron zu  $\beta$ -Isophoron [103] zurück, um zusätzliche Informationen zu den basischen Eigenschaften zu erhalten.

### 3.7.2. Infrarot-Spektroskopie

Auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen ist es möglich, katalytische Zentren zu charakterisieren. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass durch Adsorption von Probenmolekülen basische Zentren unterschiedlicher Stärke detektiert werden können, in dem sich für Moleküle, die unterschiedlich adsorbiert sind, spezifische Banden herausbilden. Nachteilig ist, dass eine quantitative Bestimmung sehr schwierig ist, da die Extinktionskoeffizienten der Sondenmoleküle von vielen Faktoren abhängen. Ferner adsorbiert z.B. Benzol sowohl an Lewis-Säure- als auch an Lewis-Base-Zentren, die unterschiedliche C-H-Schwingungen verursachen. Bei einer großen Zahl an potentiellen Adsorptionsplätzen überlagern sich verschiedene Einflüsse, so dass eine eindeutige Zuordnung schwierig ist.

Beim Einsatz von Pyrrol als Sondenmolekül wird eine Verschiebung der N-H-Schwingung von  $3420\text{ cm}^{-1}$  für die reine Flüssigkeit zu  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  im adsorbierten Zustand aufgrund von NH-Gerüstsauerstoffatom-Wechselwirkungen beobachtet. Je größer diese Verschiebung ist, umso basischer ist der Gerüst-sauerstoff. Es können auch zwei verschiedene Signale für die NH-Streck-schwingung auftreten, wenn zwei unterschiedliche Kationen mit dem Gerüst wechselwirken. Pyrrol ist ein amphoterer Molekül, das in Abhängigkeit von seiner Umgebung sowohl an basischen als auch an sauren Zentren adsorbieren kann. Jedoch überwiegt der Säurecharakter des Moleküls, so dass bevorzugt mit basischen Zentren Wechselwirkungen auftreten. An stark sauren Zentren kann Pyrrol unter Umständen polymerisieren, weswegen die Adsorptionsbedingungen genau kontrolliert werden müssen [35,104,105].

### 3.7.3. Temperaturprogrammierte Desorption

Eine häufig genutzte Methode zur halbquantitativen Ermittlung der Stärkeverteilung von basischen Zentren ist die temperaturprogrammierte Desorption von Sondenmolekülen. Diese Messungen beruhen auf dem Prinzip, dass stärker basische Zentren die sauren Sondenmoleküle stärker binden als schwächer basische Zentren. Die Desorption von Sondenmolekülen in der TPD findet daher bei umso höheren Temperaturen statt, je stärker die basischen Zentren sind. Als Sondenmoleküle finden unter anderem Kohlendioxid, Pyrrol und Acetonitril Verwendung.

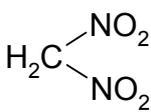
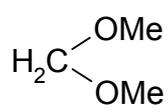
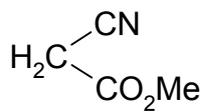
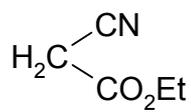
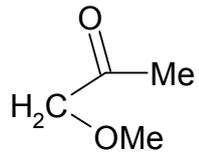
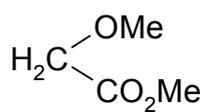
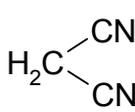
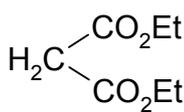
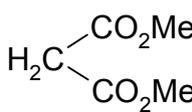
Kohlendioxid wird aufgrund seiner sauren Eigenschaften als Sondenmolekül für die Untersuchung von basischen Zentren in Zeolithen eingesetzt. Jedoch ist Kohlendioxid ein kleines Molekül, das auch an den basischen Zentren in den Hohlräumen der Materialien adsorbieren kann, die für größere Edukte und Produkte unzugänglich sind. Deshalb können die mit der TPD von CO<sub>2</sub> gemessene Basizität und die in einer Testreaktion beobachtete Aktivität basischer Katalysatoren Unterschiede aufweisen [106]. Außerdem reagiert Kohlendioxid mit Kationen unter Umwandlung basischer Brønstedt-Zentren zu thermisch sehr stabilen Carbonat-Spezies. Dadurch wird Kohlendioxid von diesen basischen Zentren erst bei höheren Temperaturen bzw. gar nicht desorbiert, was zu einer verfälschten Aussage bezüglich der Basenstärke führt. Aus diesen Gründen wurde Kohlendioxid in dieser Arbeit nicht als Sondenmolekül verwendet.

Pyrrol ist ein amphoterer Molekül, das sowohl als Base als auch als Säure reagieren kann. Sein saurer Charakter ist jedoch stärker ausgeprägt, so dass es leichter an basischen als an sauren Zentren adsorbiert. Die Gegenionen, die die Basenstärke der Materialien beeinflussen, können mit Pyrrol ebenfalls charakterisiert werden, da Pyrrol über sein  $\pi$ -System mit Kationen wechselwirken kann [107]. Bei der Durchführung und Auswertung der Experimente muss jedoch auch in Betracht gezogen werden, dass Pyrrol unter Umständen an Lewis-Base-Zentren zu Pyrrolat reagieren und an sauren Zentren polymerisieren kann.

### 3.7.4. Knoevenagel-Kondensation

Unter einer Knoevenagel-Kondensation versteht man die Umsetzung einer C-H-aciden Verbindung mit einer Carbonylkomponente. Diese häufig verwendete Testreaktion hat den Vorteil, dass der erste von zwei Teilschritten nur basenkatalysiert abläuft und somit keine Reaktion an den aciden Zentren des Katalysators auftritt. Somit kann die katalytische Aktivität eindeutig mit der Basizität des Katalysators korreliert werden. Durch Variation der C-H-aciden Komponenten ist es möglich, eine weitergehende Charakterisierung vorzunehmen. Die Fähigkeit, Protonen abzugeben, nimmt mit steigendem elektrophilen Charakter der Substituenten zu (Tabelle 1). Jedoch muss auch der unterschiedliche Platzbedarf dieser Komponenten bei Reaktionen an mikroporösen Katalysatoren berücksichtigt werden.

*Tabelle 1: pK<sub>a</sub>-Werte von C-H-aciden Komponenten in Abhängigkeit von den Substituenten am C-Atom [108,109].*

				
pK <sub>a</sub> 3,6	9	9	10,5	
				
pK <sub>a</sub> 10,8	11	11,2	12,9	13

Für die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an der Oberfläche von Silicagel, das Silanolgruppen und durch zusätzliche Modifizierung erzeugte, immobilisierte Aminofunktionen besitzt, schlugen *Angeletti et al.* die folgenden katalytischen Schritte vor (Abbildung 20) [110]:

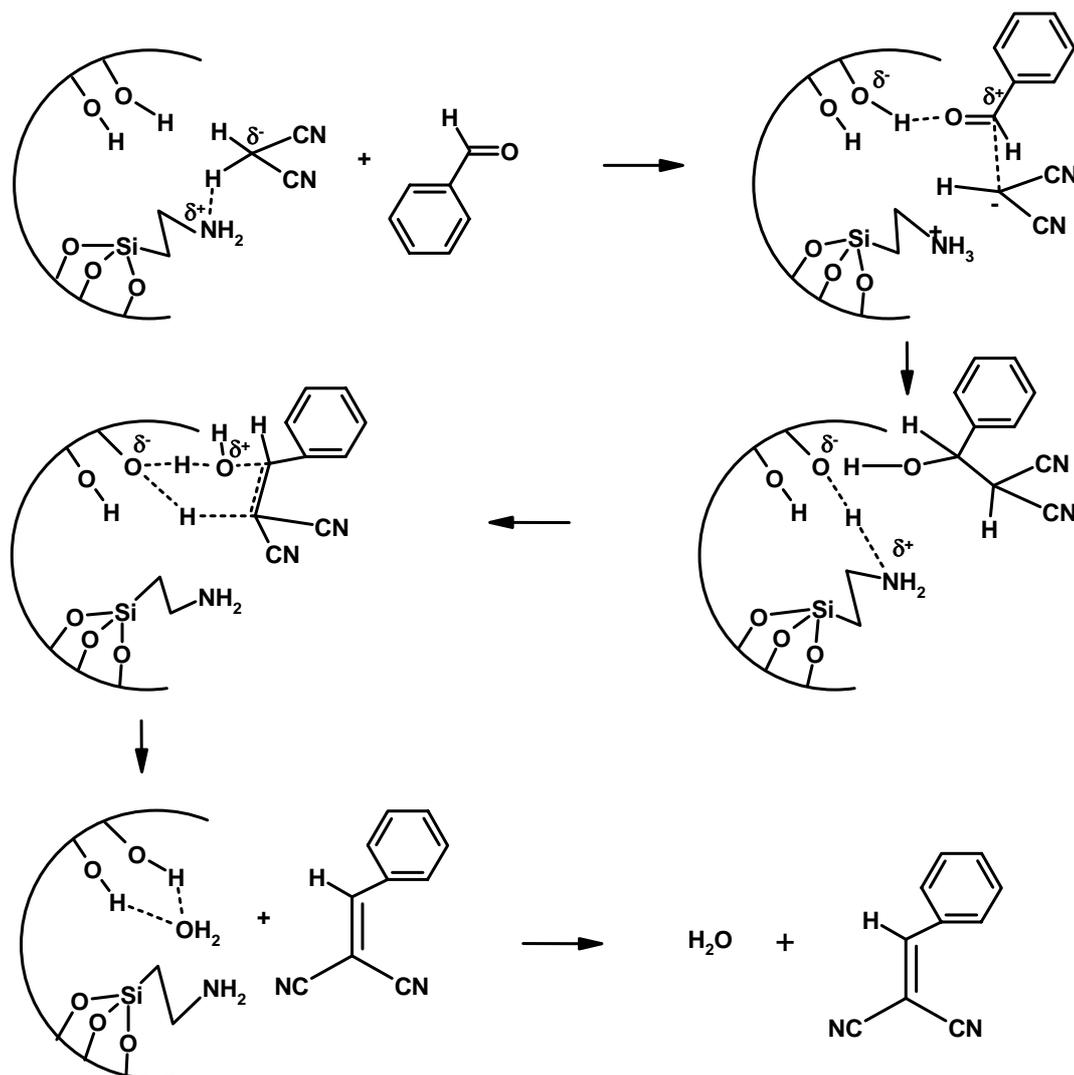


Abbildung 20: Vorschlag eines Mechanismus für die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an Silicagel, dessen Oberfläche mit Aminofunktionen modifiziert wurde [110].

Im ersten Schritt wird ein Proton von der Methylenkomponente (Malonsäuredinitril) auf die  $\text{NH}_2$ -Gruppe übertragen. Im zweiten Schritt unterstützt die Silanolgruppe über eine Wasserstoffbrückenbindung die nukleophile Addition der Carbonylkomponente (Benzaldehyd) an die Methylenkomponente. Im Anschluss daran wird durch einen Protonentransfer auf das Silanolzentrum die  $\text{NH}_2$ -Gruppe regeneriert. Danach spaltet das Aldolintermediat, das von der Silanolgruppe protoniert wurde, Wasser ab und transferiert das verbleibende Proton auf die Katalysatoroberfläche. Das in der Kondensationsreaktion entstehende Wasser wird vermutlich auf der stark hydrophilen Oberfläche des Katalysators adsorbiert. Auch bei mit Ammoniak

behandeltem FSM-16 spielen Silanolgruppen eine große Rolle in der Knoevenagel-Kondensation, denn die Materialien, bei denen besonders viele  $\text{NH}_2$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen benachbart sind, zeigen die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten pro aktivem Zentrum [88].

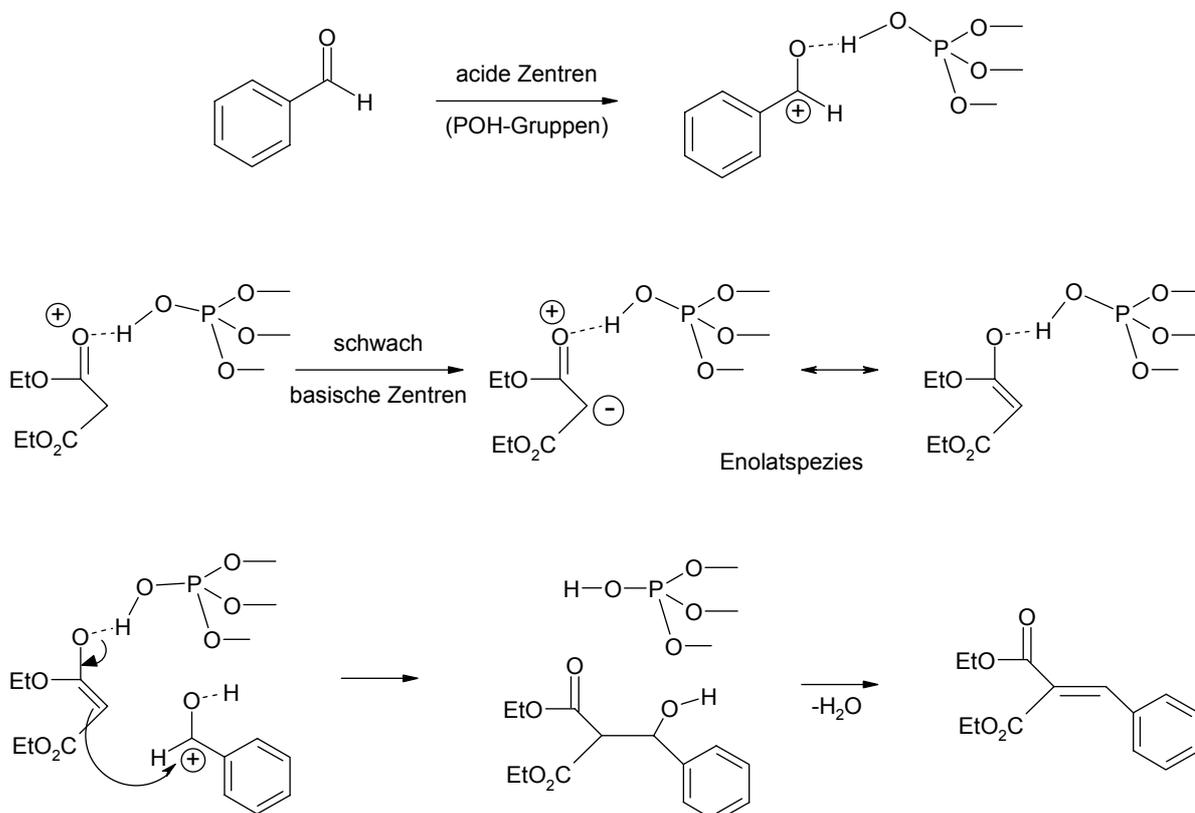


Abbildung 21: Vorschlag eines Mechanismus für die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäurediethylester an der Oberfläche von Aluminiumphosphat-Katalysatoren (nach [111]).

Auch bei Aluminiumphosphat-Katalysatoren wurde ein Einfluss von benachbarten  $\text{OH}$ -Gruppen auf die Knoevenagel-Kondensation beobachtet. *Climent et al.* [111] beschreiben in ihrer Arbeit, dass die aciden Zentren der Aluminiumphosphat-Katalysatoren sowohl Benzaldehyd als auch Malonsäurediethylester aktivieren, d.h. dass die  $\text{POH}$ -Gruppen die  $\text{C-O}$ -Bindungen beider Moleküle polarisieren und somit die positive Ladung an den Kohlenstoffatomen größer wird (Abbildung 21). Die Malonsäurediethylester-Spezies gibt an schwach basische Zentren ein Proton ab und das entstandene Carbanion stabilisiert sich über Keto-Enol-Tautomerie. Im Fall des Benzaldehyds ist nun der Angriff des Carbanions auf das Kohlenstoffatom

begünstigt. Nach der Reaktion des Esters mit dem aktivierten Benzaldehyd spaltet sich Wasser ab und das gebildete Produkt wird freigesetzt [111].

### 3.7.5. Umsetzung von $\alpha$ -Limonen

Unter dem Begriff Terpene ist eine in der Natur weit verbreitete Gruppe von Stoffen zusammengefasst, die Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) als Grundbaustein besitzen. Durch Addition von mehreren Isopren-Einheiten können die komplexen und vielfältigen Strukturen der Terpene aufgebaut werden. Von besonderem wirtschaftlichem Interesse ist dabei  $\alpha$ -Limonen (= (+)-Limonen). Es fällt in großen Mengen bei der Zitrusfruchtverarbeitung an, da es in Orangenschalenöl mit einem Anteil von 80 % bis 90 % enthalten ist. Durch Isomerisierungs-Reaktionen können in einfacher Weise andere Terpene, die als Riech- und Aromastoffe Verwendung finden [112], gewonnen werden. Da jedoch nur ein kleiner Teil der anfallenden Menge an  $\alpha$ -Limonen weiterverarbeitet wird, ist eine selektive Umwandlung von Terpengemischen in Wertkomponenten wie z.B. *p*-Cymol erwünscht. Neben *p*-Cymol und  $\alpha$ -Limonen besitzen viele Terpene ein *p*-Menthangerüst, das die stabilste Monoterpenstruktur repräsentiert. In der Natur kommen sechs von vierzehn möglichen *p*-Menthadienen vor.  $\alpha$ -Limonen, Terpinolen,  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpionen,  $\alpha$ -Phellandren und  $\gamma$ -Phellandren isomerisieren [113] in Gegenwart von Säuren [114-116] und Basen [116-118] zu anderen *p*-Menthadienen.

*Buiniva et al.* schlugen das in Abbildung 22 dargestellte Isomerisierungsschema der *p*-Menthadiene an Kalium-*tert.*-butanolat in Dimethylsulfoxid vor [119]. Die einzelnen *p*-Menthadiene geben unter Einfluss der Base Kalium-*tert.*-butanolat ein Proton ab und es entstehen Pentadienylcarbanionen als Übergangszustände. Durch Umlagerungen von Doppelbindungen und Addition eines Protons werden wieder *p*-Menthadiene gebildet, wobei  $\alpha$ -Terpinen als das stabilste *p*-Menthadien bevorzugt entsteht [117].

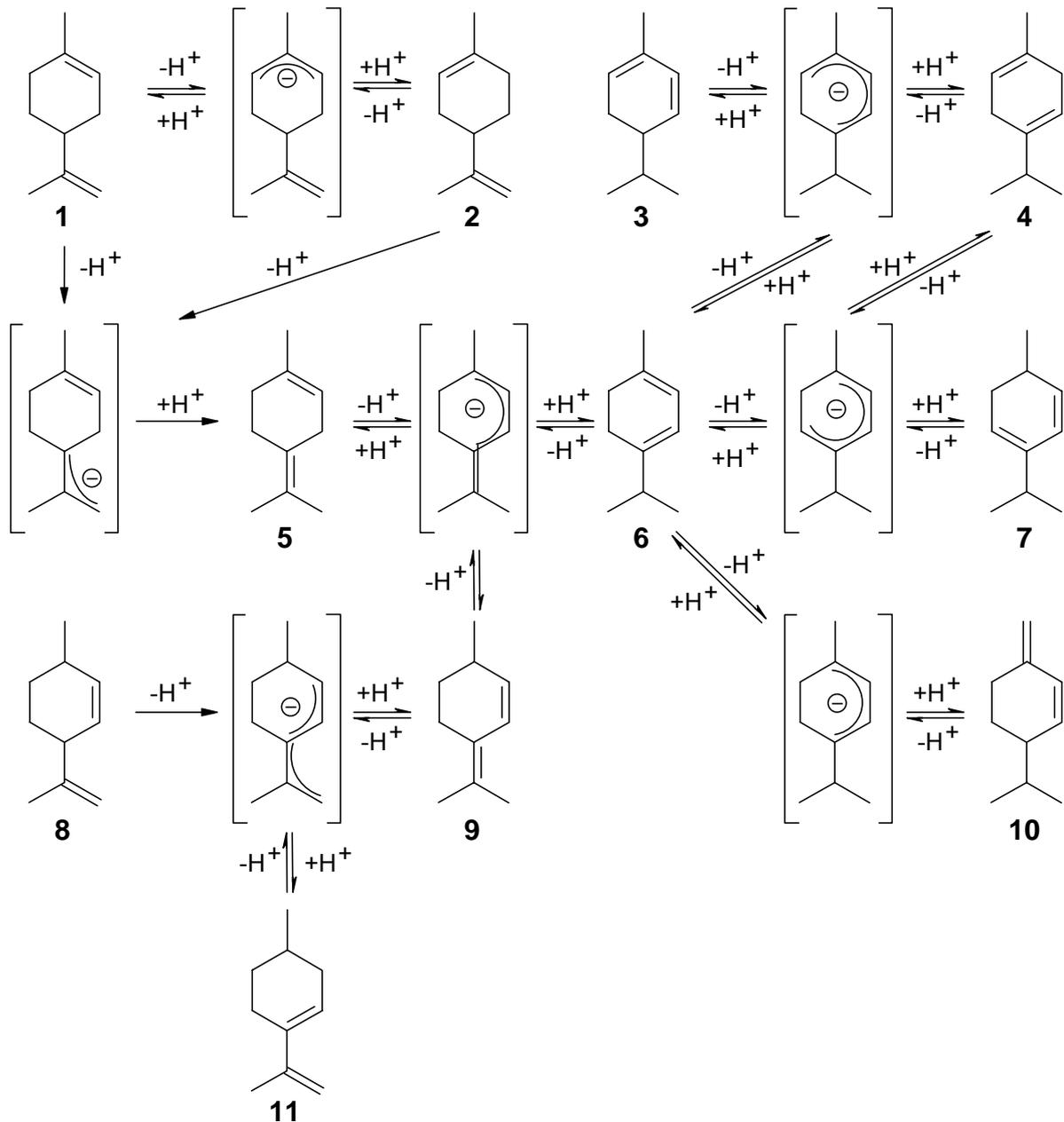


Abbildung 22: Isomerisierung der monocyclischen Monoterpene: **1** (+)-Limonen, **2** (-)-Limonen, **3**  $\alpha$ -Phellandren, **4**  $\gamma$ -Terpinen, **5** Terpinolen, **6**  $\alpha$ -Terpinen, **7** *p*-Mentha-2,4-dien, **8** (+)-*trans*-Isolimonen, **9** iso-Terpinolen, **10**  $\beta$ -Phellandren und **11** *p*-Mentha-3,8-dien.

Vergheze untersuchte die Herstellung und die Chemie der *p*-Menthadiene und insbesondere die des  $\alpha$ -Limonens [113,120-123]. Für die Isomerisierung von  $\beta$ -Phellandren zu  $\alpha$ -Terpinen schlägt er einen Robinsonmechanismus (Abbildung 23) vor, der über einen konzertierten Prozess ohne Bildung von Carbokationen führt [124]. In dieser Vorstellung wird ein Proton von außen (d.h. von einer Säure)

in das Molekül eingeführt und ein zweites Proton an einer anderen Position herausgelöst. Die Verschiebungen der positiven Ladung sind Kettenglieder eines Kreises.

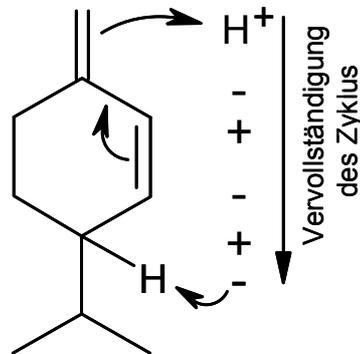


Abbildung 23: Isomerisierung von  $\beta$ -Phellandren zu  $\alpha$ -Terpinen nach Robinson.

Für diesen zyklischen Prozess nach Robinson wird keine volle Ionisations- und Isolationsenergie für positive  $C^+$ -Fragmente benötigt. Diese Energien fallen bei der  $C^+$ -Ionentheorie nach Whitmore an, die das Auftreten von ionischen  $C^+$ -Intermediaten, die reversibel reagieren, postuliert (Abbildung 24) [125].

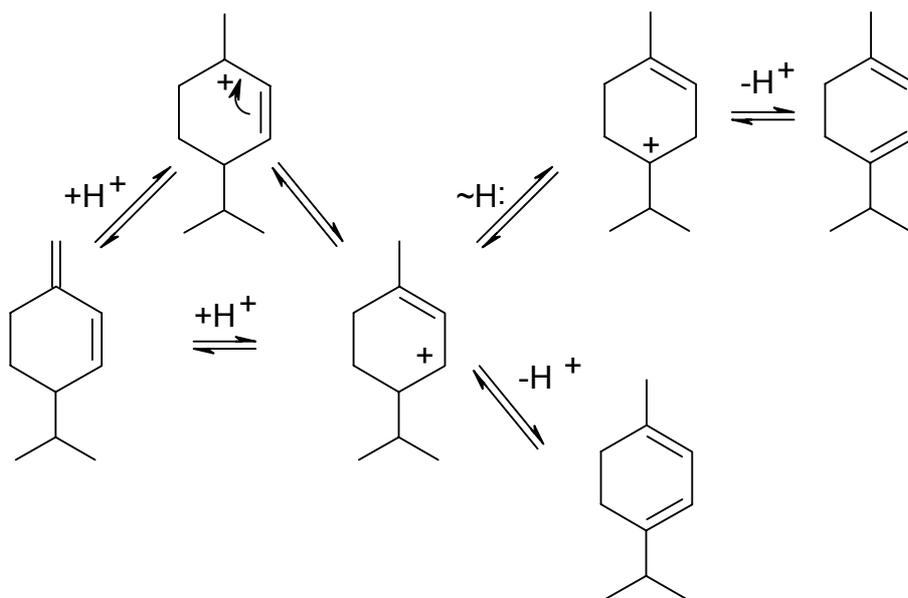


Abbildung 24: Isomerisierung von  $\beta$ -Phellandren zu  $\alpha$ -Terpinen nach Whitmore.

Die *p*-Menthadien-Isomere weisen nur geringe Unterschiede in den Siedepunkten auf, deshalb kann das Isomerengemisch durch Rektifikation praktisch nicht aufgetrennt werden. Die kostspielige Isolierung der Reinsubstanzen kann entfallen, wenn aus Terpengemischen selektiv andere Wertkomponenten hergestellt werden. Eine alternative Verwendung dieser Gemische ist die in der Literatur als Disproportionierung bezeichnete selektive Dehydroisomerisierung zu *p*-Cymol. In Abbildung 25 ist die Dehydroisomerisierung am Beispiel von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Menthan und *p*-Cymol dargestellt [126].

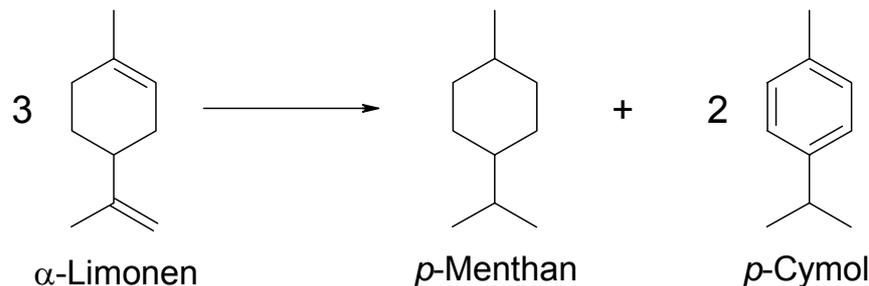


Abbildung 25: Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Menthan und *p*-Cymol.

Bereits 1922 wurde in der Patentliteratur ein Katalysator (Vulkanisationskatalysator) beschrieben, der die Dehydroisomerisierung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol katalysiert [127]. Für die Umsetzung von Terpenen zu *p*-Cymol in der flüssigen Phase bei Temperaturen um 100 °C sind Gemische aus Alkaliionen (vor allem Natriumionen) und verschiedenen Aminen (z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin) als Katalysatoren geeignet [128]. Für Gerüstisomerisierungen werden bevorzugt saure Katalysatoren eingesetzt. Als Katalysatoren für die Dehydroisomerisierung wurden unter anderem die bifunktionellen Zeolithe Pd/ZSM-5, Pd/NaY und Pd/HY verwendet. Werden die sauren Zentren in einem palladiumhaltigen Katalysator bei Raumtemperatur mit Ammoniak neutralisiert, nehmen in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol die Zahl der Nebenprodukte ab [129]. Monocyclische und bicyclische Terpene isomerisieren an den sauren Zentren, während an den Metallen die Dehydrierung zu den entsprechenden Aromaten abläuft. Am schwach sauren HZSM-5 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis = 2000) finden nur Isomerisierungsreaktionen statt. Mit zunehmender Stärke der sauren Zentren steigt die Zahl der Dehydrierungsprodukte an. Ein mit Palladium/Cer dotierter Zeolith NaZSM-5 desaktivierte nur sehr wenig [130-134]. Zeolithische

Katalysatoren desaktivieren in der Gasphasenumsetzung von Terpenen im Allgemeinen schneller als in der flüssigen Phase. Amorphe Katalysatoren zeigen auch in der Gasphase über längere Zeit konstante Ausbeuten und Selektivitäten [135]. Basische Zeolithe auf Basis von Zeolith Y sind ebenfalls für die katalytische Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol geeignet [136-138]. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt wird der Katalysator basischer und seine Selektivität für *p*-Cymol steigt. Gleichzeitig nimmt mit abnehmendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Selektivität für  $\alpha$ -Terpinen ab.

*p*-Cymol wird häufig zu *p*-Kresol weiterverarbeitet. Der Cymol-Kresol-Prozess läuft - analog zum Cumol-Prozess nach Hock - über die Bildung des Cymolhydroperoxids und anschließender Spaltung zu Cresol und Aceton [139]. Daneben wird *p*-Cymol in geringen Mengen als Geruchsverbesserer für „billige“ Seifen, als Deckparfum für eine Reihe anderer technischer Produkte oder als Zwischenprodukt für die Synthese von Riechstoffen eingesetzt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Herstellung der Molekularsiebe

Zeolithe, Aluminiumphosphate und mesoporöse Materialien werden hauptsächlich unter hydrothermalen Synthesebedingungen hergestellt. Für die Synthesen werden Polypropylenflaschen oder Edelstahlautoklaven verwendet, die einen Tefloneinsatz haben können. Die Autoklaven werden zur Synthese in Trockenschränken auf die erforderliche Temperatur geheizt. Für die Synthese unter dynamischen Bedingungen werden die Autoklaven in eine Halterung im Trockenschrank eingebaut, die von außen mit einem Motor rotiert werden kann.

Bei der Calcinierung werden die Materialien innerhalb von 2 h im Stickstoffstrom auf 120 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 h getrocknet. Anschließend heizt man 7 h lang auf 540 °C auf, stellt auf Luft um, und hält diese Temperatur mehrere Stunden.

#### 4.1.1. Synthese von Zeolith NaX

Die Reaktionslösung 1 wird aus 2,4 g NaOH, 6 ml demineralisiertem Wasser und 3 g Kieselgel 60 ( $\text{SiO}_2$ , Korngröße 0,035 mm bis 0,070 mm) in einer 125 ml Polypropylenflasche hergestellt. Die Reaktionslösung 2 wird aus 2,4 g NaOH und 9 ml demineralisiertem Wasser hergestellt. Dazu werden 6,9 g Aluminium-triisopropylat langsam unter Rühren und Erhitzen zugegeben und solange erwärmt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird die diese Lösung soweit abgekühlt, bis eine leichte Trübung zu erkennen ist. Dann wird Lösung 2 und zusätzlich 27 ml Wasser portionsweise unter Rühren zu Lösung 1 gegeben und bis zur vollständigen Homogenisierung des Gels gerührt. Die Flasche wird dicht verschlossen und für 15 h bei 100 °C gehalten. Nachdem die Kristallisation beendet ist, wird das Produkt abgekühlt, mit Wasser aufgeschlemmt, abfiltriert und mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen. Danach wird der

erhaltene Feststoff im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die Calcination erfolgt bei 540 °C in Luft [140]. Eine andere Probe wurde bei 700 °C mit Ammoniak behandelt [141].

#### 4.1.2. Zeolith NaY

In dieser Arbeit wurde ein kommerziell erhältlicher NaY-Zeolith ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ ) von der Firma Union Carbide verwendet.

#### 4.1.3. Synthese von Zeolith FAU

7,26 g Natriumaluminat und 7,34 g 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan) werden in 38 g demineralisiertem Wasser gelöst. Danach werden langsam 6,05 g Natronlauge (50 Gew.-% NaOH in H<sub>2</sub>O) und 77 g Kieselöl (30 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) unter stetigem Rühren zugegeben. Anschließend wird das Gel in einer fest verschlossenen Polypropylenflasche bei Raumtemperatur für einen Tag gealtert. Die Kristallisation erfolgt danach bei 110 °C für 16 Tage unter statischen Bedingungen im Edelstahllautklaven. Die erhaltenen Kristallite werden so lange mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bis dieses neutral ist. Nach der Trocknung des erhaltenen Materials, erfolgt eine Calcination bei 540 °C. Abschließend wird ein Ionenaustausch mit 0,2 m NaCl-Lösung durchgeführt, um die reine Natrium-Form des FAU-Zeoliths zu erhalten [142].

#### 4.1.4. Zeolith DAY

DAY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) wurde als kommerzielles Produkt (CBV-760) von der Firma Zeolyst International (Valley Forge, USA) erhalten.

#### 4.1.5.        **Synthese von Zeolith HZSM-5**

In einem 250 ml fassenden Edelstahlautoklaven werden 2 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 4,6 g Tetrapropylammoniumbromid in 32 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Anschließend werden 32 g Ludox AS 40 (Aldrich, 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 43,6 ml Ammoniumhydroxidlösung zugegeben. Die Hydrothermalsynthese erfolgt bei 180 °C für fünf Tage unter dynamischen Bedingungen (Rotation mit  $50 \text{ min}^{-1}$ ). Danach wird der Zeolith abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen, getrocknet und bei 540 °C calciniert [143].

#### 4.1.6.        **Synthese von Zeolith Silicalit-1**

11,1 g Cab-osil (Fluka) werden in einer Lösung aus 1,6 g NaOH und 32 ml Wasser suspendiert. Dazu wird unter Rühren eine Lösung von 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid in 88 ml Wasser gegeben. Nach dem Homogenisieren wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (konz.) ein pH-Wert von 11 eingestellt. Die Kristallisation erfolgt unter dynamischen Bedingungen (Rotation mit  $50 \text{ min}^{-1}$ ) bei 150 °C innerhalb von drei Tagen. Nach dem Abfiltrieren des Zeoliths wird dieser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen, getrocknet und dann bei 540 °C calciniert.

#### 4.1.7.        **Synthese von MCM-41**

32 g Tetradecyltrimethylammoniumbromid werden in 115 g Wasser gelöst. Dann werden 37,4 g Natronwasserglas unter Rühren zugegeben. Anschließend werden 2,4 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (konz.) in 10 ml Wasser zugetropft und alles wird solange gerührt bis ein homogenes Gel entsteht. Die hydrothermale Synthese erfolgt bei 150 °C für 15 h. Das entstandene Material wird abgefiltert und mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Calcination erfolgt bei 540 °C [144].

#### 4.1.8.      **Synthese von AIMCM-41**

Zur Synthese von aluminiumhaltigem MCM-41 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) wird nach der Zugabe von Natronwasserglas in der unter 4.1.7 angegebenen Synthesevorschrift 0,34 g Natriumaluminat, das zuvor in 5 ml demineralisiertem Wasser gelöst wird, zugegeben [144].

#### 4.1.9.      **Synthese von MCM-48**

10,4 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid werden bei 50 °C in 31,2 ml demineralisiertem Wasser gelöst. Nach der langsamen Zugabe von 10 g Tetraethylorthosilikat wird 1 min lang gerührt. Unter langsamem Rühren werden dann 23 g einer 1 m NaOH-Lösung zugegeben. Nach ca. 1 - 2 min setzt die Fällung des Precursors ein. Anschließend wird noch 2 - 3 min weitergerührt. Die Kristallisation erfolgt statisch bei 100 °C im Edelstahlautoklaven über einen Zeitraum von 72 h. Das erhaltene Produkt wird von der Lösung abfiltriert, mit Ethanol und abschließend mit Wasser gewaschen. Die Calcination erfolgt bei 540 °C [145].

#### 4.1.10.     **Synthese von $\text{AlPO}_4\text{-5}$**

In einer Polypropylenflasche werden zu einer Lösung aus 7 g demineralisiertem Wasser und 3,9 g  $\alpha$ -Phosphorsäure (85 Gew.-%, p.A.) unter ständigem Rühren tropfenweise 2 g Triethylamin zugegeben. Die Flasche wird in ein Eisbad gestellt, in kleinen Portionen werden 5,2 g Aluminiumisopropylat untergerührt, anschließend wird das Gel für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird im Abzug unter ständigem Rühren in eine Mischung aus 89,2 g demineralisiertem Wasser mit 0,9 g HF (40 Gew.-%, p.A.) gegeben und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthese erfolgt für ca. 9 h bei 180 °C. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit ca. 700 ml Wasser gewaschen, in einem Achatmörser zerkleinert und anschließend bei 540 °C calciniert [146].

#### **4.1.11.     Synthese eines amorphen Aluminiumphosphats**

Eine Lösung von 25 g Aluminiumnitratnonahydrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in 50 ml demineralisiertem Wasser wird mit einer Lösung von 7,7 g monobasischem Ammoniumdihydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) in 50 ml demineralisiertem Wasser vermischt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Gemisch wird eine Lösung von 28 g Zitronensäuremonohydrat in 50 ml demineralisiertem Wasser zugegeben und für ca. 9 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Gel für mehrere Stunden im Rotationsverdampfer bei einem Druck von 5 kPa und einer Wasserbadtemperatur von 50 °C getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird dann für ca. 60 h im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet, anschließend zermörsert und dann bei 540 °C calciniert [147].

### **4.2.       Erzeugung basischer Zentren**

#### **4.2.1.       Ionenaustausch und Imprägnierung mit Alkalimetallen**

Zeolith NaY wurde mit Lithium, Kalium, Cäsium und Ammonium ausgetauscht. Für den Ionenaustausch wurden pro Gramm Zeolith 100 ml einer 0,1 m Lösung von  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCs}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  angesetzt. Der Katalysator wurde darin für 3 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde abfiltriert und der Rückstand mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der Austauschvorgang wurde zweimal wiederholt. Durch Aktivierung bei einer Temperatur von 450 °C wurde die Ammoniumform des Zeoliths in die saure Wasserstoffform überführt.

Zum Imprägnieren der Zeolithe mit 5 Gew.-% an Cäsium wurde jeweils 1 g des Ausgangsmaterials mit 0,32 g Cäsiumacetat in 100 ml demineralisiertem Wasser bei 80 °C bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der Zeolith bei 540 °C calciniert. Analog zu dieser Vorgehensweise wurden auch die mesopörsen Molekularsiebe MCM-41 und AIMCM-41 mit Cäsiumacetat imprägniert.

### 4.2.2. Ammoniakbehandlung

Die Nitridierung der Zeolithe erfolgte bei 700 °C bis 900 °C in einem Strömungsrohrreaktor bestehend aus Quarzglas und einer P0-Fritte (Nennweite der Poren: 160 - 250  $\mu\text{m}$ ). Der Reaktor befand sich in einem Röhrenofen. Die Behandlungstemperatur wurde mit einem Thermoelement in der Katalysator-schüttung ermittelt. Das Ausgangsmaterial wurde in einer IR-Pressen mit ca.  $1,1 \text{ t}\cdot\text{cm}^{-1}$  in Tabletten gepresst. Diese wurden zermahlen und die Korngröße von 255 - 350  $\mu\text{m}$  ausgesiebt. Der Katalysator wurde im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgeheizt, dann wurde Ammoniak für die vorgesehene Dauer bei der gewählten Behandlungstemperatur über den Katalysator geleitet ( $\dot{V}_{NH_3} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte wieder im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

## 4.3. Physikalisch-chemische Charakterisierung

### 4.3.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS vom Typ D 5005 unter Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$ ) aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde hierzu mit 40 kV und 30 mA betrieben. Die Pulverdiffraktogramme der Zeolithe wurden im Winkelbereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,05^\circ$  gemessen. Die Streustrahlblende war variabel eingestellt, wobei die bestrahlte Probenfläche konstant  $144 \text{ mm}^2$  betrug. Die Messung der Pulverdiffraktogramme der mesoporösen Molekularsiebe und der amorphen  $\text{AlPO}_4$ -Proben erfolgte im Winkelbereich von  $1,5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,01^\circ$ . Für diese Materialien wurden sowohl die Divergenz- als auch die Streustrahlblende mit einem Öffnungswinkel von  $0,3^\circ$  betrieben.

### 4.3.2. IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Aufnahmen der Katalysatoren wurden teils in diffuser Reflexion (DRIFT) und teils in Transmission aufgenommen.

Die Pulver-IR-Spektren der Proben wurden mit einem Nexus FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet in diffuser Reflexion aufgezeichnet. Aufgrund der Verwendung einer Hochtemperatur-Hochdruckmesszelle (Spectra-Tech), die mit einem ZnSe-Kristall als Fenster versehen ist, konnten Spektren in einem Bereich von  $700\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen werden. Die Probendicke betrug 5 mm. Pro Spektrum wurden 200 Scans mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Als Referenzmaterial wurde Kaliumbromid bei  $100\text{ °C}$  (thermostatisiert auf  $100\text{ °C}$ , um Adsorption von Wasser und anderen Spezies zu vermeiden) verwendet, das zuvor in situ für 2 h bei  $500\text{ °C}$  im Stickstoffstrom getrocknet wurde. Die Aktivierung der unverdünnten Proben erfolgte im Stickstoffstrom bei hohen Temperaturen in Abhängigkeit vom durchgeführten Experiment. Die Signalintensität des diffus reflektierten Lichtstrahls wurde in  $\log(1/R)$ -Einheiten umgewandelt, die mathematisch der Extinktion entsprechen und äquivalent zur Extinktion bei Transmissionsmessungen sind. Der  $\log(1/R)$ -Wert (bei gegebener Frequenz) ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\log\left(\frac{1}{R}\right) = \log\left(\frac{100}{\%R}\right) \quad \text{Gleichung 3}$$

wobei  $\%R$  der prozentuale Anteil der IR-Energie ist, der von der Probe reflektiert wird. Die für verdünnte Proben häufig verwendeten Kubelka-Munk-Einheiten wurden nicht benutzt, da für die Messungen unverdünnte Materialien eingesetzt wurden.

Für die In-situ-Nitridierung im FT-IR-Spektrometer wurden die Proben innerhalb von 3 h auf die gewünschte Behandlungstemperatur gebracht. Anschließend wurde dem Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) Ammoniak mit einem Volumenstrom von  $5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  beigemischt.

Um den Einfluss von Wasser auf die nitridierten Katalysatoren zu untersuchen, wurde der Trägergasstrom bei 0 °C (entsprechend einem Wasserdampf-Partialdruck von 0,611 kPa) durch demineralisiertes Wasser geleitet und anschließend durch die Messzelle geschleust.

Um weitergehende Aussagen über die Natur der basischen Zentren zu erhalten, wurde die temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol auch in situ IR-spektroskopisch mit der DRIFT-Messzelle verfolgt. Die Versuchsdurchführung wird in Kapitel 4.3.5.2 beschrieben.

Weitere FT-IR-Spektren wurden am J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry in Prag mit freundlicher Unterstützung von Dr. J. Kotrla mit einem Magna-FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet in Transmission aufgenommen. Dafür wurden die Proben zu selbsttragenden Presslingen von 3 cm<sup>2</sup> gepresst und anschließend in einer Halterung befestigt, die in eine evakuierbare Messzelle mit Calciumfluoridfenstern eingebracht wurde. Vor den Messungen wurden die Proben im Vakuum bei 150 °C, 200 °C oder 250 °C für 20 min ausgeheizt. Die Spektren wurden nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Vakuum gemessen. Als Referenz wurde der evakuierte leere Probenraum verwendet.

### 4.3.3. Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen stand ein SETARAM setsys-16/MS-System zur Verfügung. Die zu untersuchenden Proben wurden im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit einer Rate von 10 K·min<sup>-1</sup> von 20 °C auf 550 °C aufgeheizt. Aus dem Gewichtsverlust der jeweiligen Probe wurde deren Wassergehalt bestimmt.

Neben der temperaturprogrammierten Desorption von Pyrrol in einer Normaldruck-Strömungsapparatur und Desorptionsexperimenten in der In-situ-DRIFT-Messzelle des FT-IR-Spektrometers wurden auch Versuche zur Desorption von Pyrrol mittels thermogravimetrischer Analyse durchgeführt. Der experimentelle Versuchsaufbau ist in Kapitel 4.3.5.3 beschrieben.

#### 4.3.4. Stickstoffadsorption

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff für die in dieser Arbeit untersuchten mikro- und mesoporösen Materialien wurden mit einem Autosorb-1-Instrument der Firma Quantachrome bei  $-196\text{ °C}$  gemessen. Im Vakuum ( $p = 10^{-4}\text{ Pa}$ ) wurden die mikroporösen Proben 12 h lang bei einer Temperatur von  $250\text{ °C}$  und die mesoporösen Molekularsiebe 5 h lang bei  $200\text{ °C}$  aktiviert. Die spezifischen Oberflächen wurden unter Verwendung der BET-Methode (*Brunauer-Emmett-Teller*) [148] im  $p_{N_2}/p_{0,N_2}$ -Bereich von ca. 0,05 bis 0,20 ermittelt.

#### 4.3.5. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die temperaturprogrammierte Desorption zur Charakterisierung der basischen Katalysatoren wurde in einer Strömungsapparatur durchgeführt. Um weitere Aussagen zur Natur der basischen Zentren zu erhalten wurden Vergleichsexperimente mittels thermogravimetrischer Analyse und in der DRIFT-Messzelle vorgenommen. Bei allen drei Messmethoden wurde Pyrrol als Sondenmolekül verwendet.

##### 4.3.5.1. Strömungsapparatur

Die Desorptionsmessungen wurden in einer Strömungsapparatur mit thermostatisierbarem Sättiger, Quarzglasadsorber und zwei separat über Nadelventile regelbare Gasleitungen durchgeführt. Das Pyrrol im Abgas wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (ohne Trennfunktion) mit Flammenionisations-Detektor (FID) erfasst. Die Integrationsintervalle für das Pyrrolsignal dauerten jeweils eine Minute. Abbildung 26 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

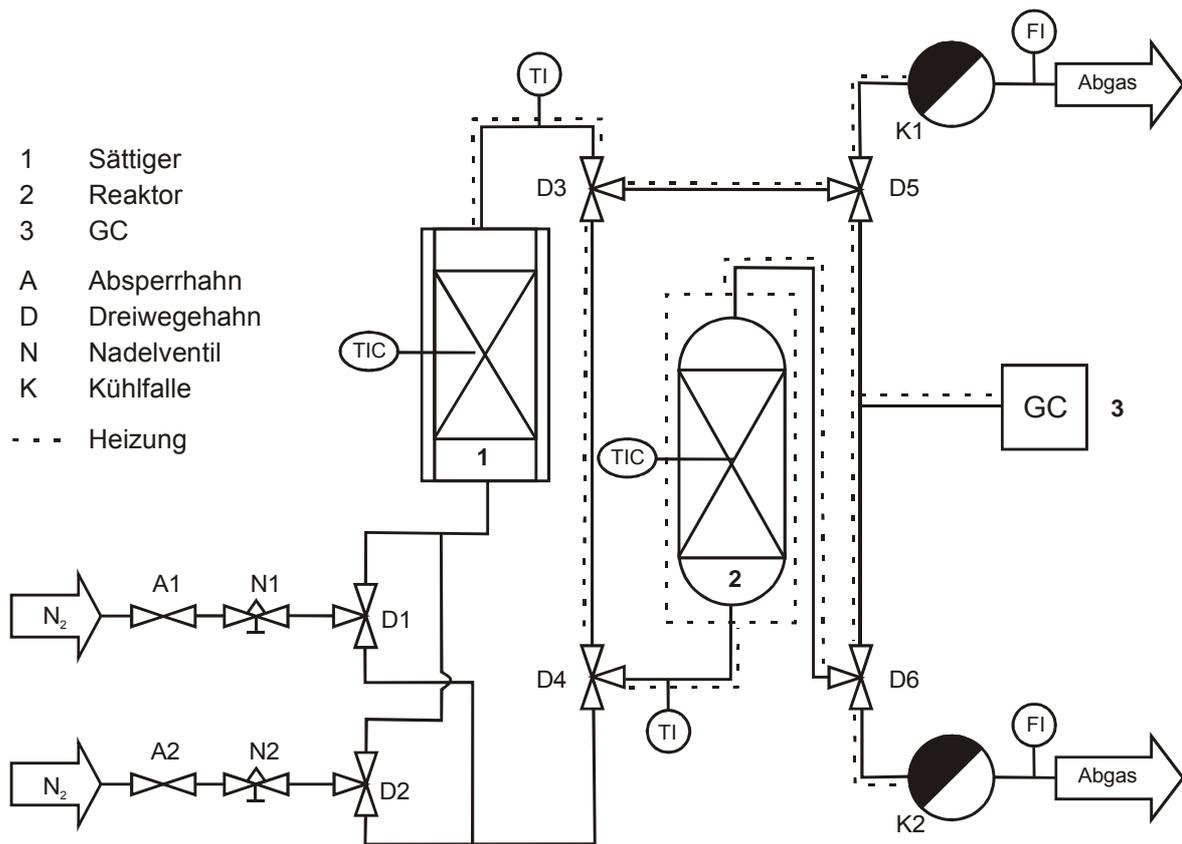


Abbildung 26: Fließbild der Strömungsapparatur für die TPD-Untersuchungen.

Für die TPD-Messungen wurden jeweils ca. 10 mg des zu untersuchenden Materials mit einer Korngröße von 255 bis 350  $\mu\text{m}$  in den Reaktor eingefüllt und mit einer Rate  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) aufgeheizt und über Nacht bei dieser Temperatur vorbehandelt. Nach dem Abkühlen auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde der Katalysator für 30 min im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit Pyrrol ( $p_{\text{Pyrrol}} = 2,5 \text{ kPa}$ ) gesättigt und danach im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) für 3 h gespült. Nach dem Spülen erfolgte die temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol mit einer konstanten Aufheizrate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{Pyrrol}}$  des adsorbierten Pyrrols ergibt sich aus dem Verhältnis der Partialdrücke des Adsorbats  $p_{\text{Pyrrol}}$  und des Trägergases  $p_{N_2}$  sowie dem Trägergasstrom  $\dot{n}_{N_2}$  zu:

$$\dot{n}_{\text{Pyrrol}} = \frac{p_{\text{Pyrrol}}}{p_{\text{N}_2}} \cdot \dot{n}_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{Pyrrol}}}{p_{\text{atm}} - p_{\text{Pyrrol}}} \cdot \dot{n}_{\text{N}_2} \quad \text{Gleichung 4}$$

Der Partialdruck  $p_{\text{Pyrrol}}$  kann bei gegebener Temperatur mit Hilfe der Antoine-Gleichung abgeschätzt werden:

$$\ln \frac{p_{\text{Pyrrol}}}{p_0} = A_{AG} - \frac{B_{AG}}{T + C_{AG}} \quad \text{Gleichung 5}$$

mit	$T$	Temperatur in K
	$A_{AG}, B_{AG}, C_{AG}$	Antoine-Konstanten
	$p_{\text{Pyrrol}}$	Partialdruck von Pyrrol in mmHg
	$p_0$	Standarddruck

Für Pyrrol sind die Antoine-Konstanten [149]:

$$A_{AG} = 16,7966$$

$$B_{AG} = 3457,47 \text{ K}$$

$$C_{AG} = -62,73 \text{ K}$$

Der Stoffmengenstrom des Trägergases lässt sich aus dessen Volumenstrom über das ideale Gasgesetz berechnen:

$$\dot{n}_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{atm}} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2}}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 6}$$

#### 4.3.5.2. IR-TPD

Die Proben für die In-situ-IR-TPD-Messungen wurden zunächst bei 500 °C aktiviert und dann auf 50 °C abgekühlt. Der Katalysator wurde anschließend für 30 min im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) mit Pyrrol ( $p_{\text{Pyrrol}} = 2,5 \text{ kPa}$ ) gesättigt und danach für 30 min mit reinem Stickstoff ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) gespült. Nach dem Spülen erfolgte die temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol. Dafür wurde

die Probe in 10 °C-Schritten aufgeheizt. Nach dem Erreichen der 10 °C höheren Temperatur wurde ein Spektrum (erhalten aus 200 Scans) aufgenommen.

#### 4.3.5.3. TGA-TPD

Die für die TGA-TPD-Messung vorbereitete Probe wurde vor der Pyrroladsorption 24 h in einem Strömungsrohrreaktor im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) bei 500 °C aktiviert. Anschließend wurde die Probe bei Raumtemperatur in einen Exsikkator in einer mit Pyrrol gesättigte Atmosphäre ( $p_{\text{Pyrrol}} = 8 \text{ kPa}$ ) über Nacht gelagert. Bei der folgenden Messung wurde die Probe zunächst mit einer Rate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von 20 °C auf 50 °C im Stickstoffstrom erhitzt und bei dieser Temperatur 3 h gehalten. Anschließend wurde mit einer Rate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von 50 °C auf 700 °C aufgeheizt.

## 4.4. Durchführung der katalytischen Testreaktionen

### 4.4.1. Knoevenagel-Kondensation

#### 4.4.1.1. Apparativer Aufbau

Die katalytischen Untersuchungen zur Knoevenagel-Kondensation wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 80 °C in einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler (diskontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch bestand jeweils aus 0,26 g (4 mmol) Malonsäuredinitril (bzw. 0,45 g Cyanessigsäureethylester), 0,42 g (4 mmol) Benzaldehyd und 10 ml Toluol als Lösungsmittel sowie 0,2 g 1,4-Dichlorbenzol als innerem Standard. Nach dem Vermischen der Komponenten wurde die Mischung in einem Ölbad auf 80 °C erhitzt. Im Allgemeinen wurden 0,2 g an getrocknetem (12 h bei 125 °C) Katalysator zugegeben. In regelmäßigen Zeitintervallen wurden mit einer Spritze Proben (Probenvolumen ca.  $0,5 \mu\text{l}$ ) aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert.

#### 4.4.1.2. Analyse der Produktgemische

Die Produktgemische wurden mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Dazu wurden die Proben mit einer GC-Spritze in den beheizten Injektorblock eines HP 6890 Series Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard eingespritzt. Mit Hilfe eines massenselektiven Detektors (MS-Detektor) konnten die Substanzmengen bestimmt werden: Hierzu wurde der Detektor als erstes mit einer Lösung, bestehend aus Malonsäuredinitril (bzw. Cyanessigsäureethylester), Benzaldehyd, Benzylidenmalonsäuredinitril (BMDN) (bzw. trans- $\alpha$ -Cyanzimtsäureethylester (CZSE)), 1,4-Dichlorbenzol, Benzoesäure und Toluol, kalibriert. Das Chromatogramm des analysierten Gemisches wurde dann mit demjenigen der Kalibrierung verglichen. Beim massenselektiven Detektor ist die Fläche unter den Peaks proportional zur Masse der detektierten Verbindung. Die Zuordnung der Peaks erfolgte mittels der Datenbank „NIST98“ (National Institute of Standards and Technology). In den folgenden Tabellen (2, 3, 4 und 5) sind die gaschromatographischen Bedingungen und die Retentionszeiten der Komponenten aufgelistet.

*Tabelle 2: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril.*

Probenvolumen	0,5 $\mu\text{l}$
Injektortemperatur	250 $^{\circ}\text{C}$
Heizrate des GC	Start bei 70 $^{\circ}\text{C}$ , 2 min isotherm Aufheizen mit 40 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 250 $^{\circ}\text{C}$
Trägergas	Helium
Volumenstrom	4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Säulenvordruck	164,9 kPa
Splitverhältnis	10:1
Trennsäule	HP-5 (Länge: 25 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,52 $\mu\text{m}$ )
Detektor	HP 5973 Mass Selective Detector

Tabelle 3: Retentionszeiten für die Inhaltsstoffe der Kalibrierlösung.

Substanz	Retentionszeit / min
Malonsäuredinitril	2,48
Benzaldehyd	2,65
1,4-Dichlorbenzol	3,78
Benzoessäure	5,14
BMDN	5,72

Tabelle 4: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester.

Probenvolumen	0,5 $\mu\text{l}$
Injektortemperatur	250 $^{\circ}\text{C}$
Heizrate des GC	Start bei 100 $^{\circ}\text{C}$ , 3,5 min isotherm Aufheizen mit 40 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 250 $^{\circ}\text{C}$ , 2 min isotherm
Trägergas	Helium
Volumenstrom	3 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Säulenvordruck	161,6 kPa
Splitverhältnis	10:1
Trennsäule	HP-5 (Länge: 25 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,52 $\mu\text{m}$ )
Detektor	HP 5973 Mass Selective Detector

Tabelle 5: Retentionszeiten für die Inhaltsstoffe der Kalibrierlösung.

Substanz	Retentionszeit / min
Cyannessigsäureethylester	2,56
Benzaldehyd	2,76
1,4-Dichlorbenzol	3,39
Benzoessäure	5,26
CZSE	7,43

#### 4.4.1.3. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität im Satzreaktor

Die allgemeine Formel für den Umsatz  $X_i$  im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel lautet:

$$X_i(t) = \frac{(n_i)_{t=0} - (n_i)_t}{(n_i)_{t=0}} \quad \text{Gleichung 7}$$

mit  $X_i(t)$  Umsatz des Reaktanden i zur Zeit t  
 $(n_i)_{t=0}$  Stoffmenge des Reaktanden i zu Beginn der Reaktion  
 $(n_i)_t$  Stoffmenge des Reaktanden i zur Zeit t

Für die Ausbeute  $Y_{j,i}$  eines Produktes j gilt:

$$Y_{j,i}(t) = \frac{(n_j)_t - (n_j)_{t=0}}{(n_i)_{t=0}} \cdot \frac{|v_i|}{|v_j|} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit	$Y_{j,i}(t)$	Ausbeute des Produkts j bezogen auf Edukt i zur Zeit t
	$(n_j)_t$	Stoffmenge des Produkts j zur Zeit t
	$(n_j)_{t=0}$	Stoffmenge des Produkts j zu Beginn der Reaktion
	$(n_i)_{t=0}$	Stoffmenge des Edukts i zu Beginn der Reaktion
	$\nu_i$	Stöchiometrischer Faktor des Edukts i
	$\nu_j$	Stöchiometrischer Faktor des Produkts j

Die Selektivität  $S_{i,j}$  ist definiert über:

$$S_{i,j} = \frac{Y_{j,i}}{X_i} \quad \text{Gleichung 9}$$

## 4.4.2. Umsetzung von $\alpha$ -Limonen

### 4.4.2.1. Apparativer Aufbau

Die katalytische Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen wurde in einer Strömungsapparatur (siehe Abbildung 27) durchgeführt. Die Hauptbestandteile dieser Apparatur sind ein Sättiger (1), ein Glasreaktor (2), ein Vierwegeventilsystem (V1 und V2) und ein Gaschromatograph (HP 6890 Series Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard mit FID-Detektor). Als Füllmaterial für den Sättiger wurde Chromosorb verwendet. Dies wurde vor der Messung mit  $\alpha$ -Limonen beladen. Die Sättigertemperatur betrug bei allen Messungen 30 °C. Um ein Auskondensieren des  $\alpha$ -Limonens bzw. von Reaktionsprodukten zu unterbinden, wurden alle Leitungen und Ventile der Anlage nach dem Sättiger auf 140 °C beheizt. Die beheizten Bereiche sind in der Abbildung mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Der Reaktor besteht aus einem Glasrohr mit eingeschmolzener Glasfritte, auf der sich der Katalysator befindet. Mit einem programmierbaren Sechswegenventil wird dem Gaschromatographen in regelmäßigen Abständen ein konstantes Probevolumen aus dem Produktgasstrom zugeführt.

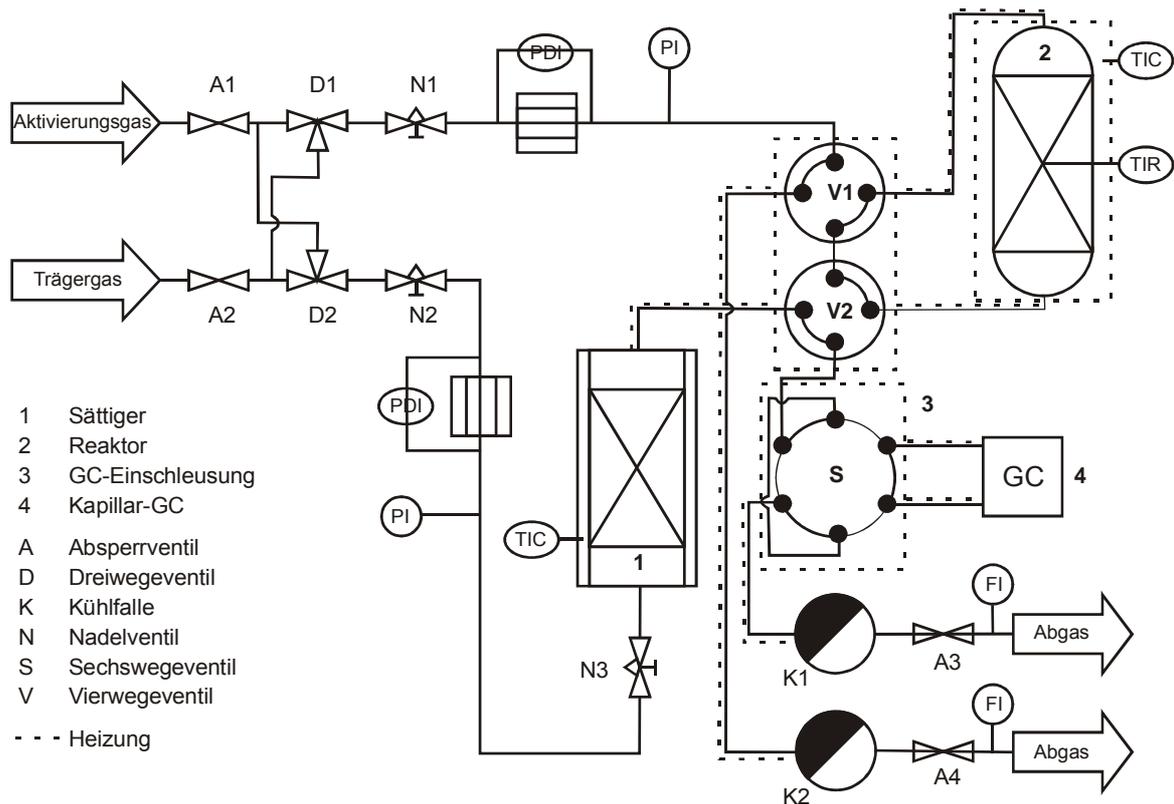


Abbildung 27: Fließbild der Strömungsapparatur für die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen.

#### 4.4.2.2. Versuchsdurchführung

Für die katalytischen Experimente wurden jeweils 200 mg trockener Katalysator mit einer Korngröße von 255 - 350  $\mu\text{m}$  (vermischt mit 3 ml Quarzsand) in den Reaktor gefüllt, mit einer Rate von 3  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf 450  $^{\circ}\text{C}$  im Stickstoffstrom aufgeheizt und für 12 h bei dieser Temperatur vorbehandelt. Nach dem Abkühlen auf die Reaktionstemperatur (im Allgemeinen 425  $^{\circ}\text{C}$ ) wurde mit Stickstoff als Trägergas der  $\alpha$ -Limonenstrom so eingestellt, dass eine modifizierte Verweilzeit  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}}$  von 855  $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  resultierte. Die Sättigertemperatur betrug 30  $^{\circ}\text{C}$  und der Stickstoffstrom wurde auf 40  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  eingeregelt.

#### 4.4.2.3. Analyse der Reaktionsprodukte

Der Produktstrom der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen wurde mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Dazu wurden gasförmige Proben aus dem Produktstrom mit Hilfe eines Sechswegventils in den beheizten Injektorblock eines HP 6890 Series Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard eingeschleust. In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die gaschromatographischen Bedingungen und die Retentionszeiten ausgewählter Produkte aufgelistet. Die Produkte konnten anhand der „NIST98“-Datenbank, durch Injektion von Vergleichssubstanzen bzw. durch Vergleich der Massenspektren mit in der Literatur beschriebenen Massenspektren identifiziert werden [150].

*Tabelle 6: Gaschromatographische Bedingungen zur Auftrennung der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen.*

---

Probenvolumen	500 $\mu$ l
Injektortemperatur	300 °C
Heizrate des GC	70 °C, 10 min isotherm, dann aufheizen auf 80 °C, 1 min isotherm
Trärgas	Wasserstoff
Volumenstrom	1 ml·min <sup>-1</sup>
Säulenvordruck	149,7 kPa
Splitverhältnis	50:1
Trennsäule	HP-5 (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,52 $\mu$ m)
Detektor	FID (Flammenionisationsdetektor)
Detektortemperatur	300 °C

---

Tabelle 7: Retentionszeiten von Bestandteilen des Reaktionsgemischs bei der  $\alpha$ -Limonen-Umsetzung.

Substanz	Retentionszeit / min
<i>p</i> -Menthan	1,01
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> (1)*	1,23
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> (2)*	1,61
$\alpha$ -Limonen	4,79
$\alpha$ -Phellandren	4,99
$\alpha$ -Terpinen	5,15
<i>p</i> -Cymol	5,24
$\gamma$ -Terpinen	6,45
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> (3)*	7,67

\*Nicht identifizierte *p*-Menthadien-Isomere

Die Flächen der mit dem Flammenionisationsdetektor erhaltenen Signale sind proportional zur Masse  $m_i$  der detektierten Substanz. Es gilt:

$$m_i = A_i \cdot f_i \cdot C_{GC} \quad \text{Gleichung 10}$$

mit

- $A_i$     Signalfläche der Komponente i
- $f_i$     FID-Faktor der Komponente i
- $C_{GC}$     gerätespezifische Konstante

Die FID-Faktoren können mit Hilfe einer Bezugssubstanz, in diesem Fall  $\alpha$ -Limonen ( $\triangleq$  R-(+)-Limonen), berechnet werden nach:

$$f_i = f_j \frac{z_j M_i}{z_i M_j} \quad \text{Gleichung 11}$$

mit  $f_{i,j}$  FID-Faktor der Komponente i bzw. j  
 $M_{i,j}$  Molmasse der Komponente i bzw. j  
 $z_{i,j}$  Anzahl der Kohlenstoffatome der Komponente i bzw. j

Der FID-Faktor der Bezugssubstanz wird gleich 1 gesetzt.

*Tabelle 8: FID-Faktoren der Vergleichssubstanzen.*

Substanz	M / g·mol <sup>-1</sup>	f <sub>i</sub>
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> (1,2,3)*	136,23	1,000
<i>p</i> -Cymol	134,21	0,985
$\alpha$ -Limonen	136,23	1,000
<i>p</i> -Menthan	140,27	1,039
$\alpha$ -Phellandren	136,23	1,000
$\alpha$ -Terpinen	136,23	1,000
$\gamma$ -Terpinen	136,23	1,000

\*Nicht identifizierte *p*-Menthadien-Isomere

Um die gerätespezifische Konstante  $C_{GC}$  zu bestimmen, wurde 0,2  $\mu$ l *p*-Cymol eingespritzt. Es wurde eine Signalfäche von 82004 Einheiten gemessen.

Somit folgt:

$$C_{GC} = \frac{m_i}{A_i f_i} = \frac{\rho_i V}{A_i f_i} \quad \text{Gleichung 12}$$

mit  $\rho_i$  Dichte der Komponente i (hier:  $0,860 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

Daraus ergibt sich:  $C_{GC} = 2,212903 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$

#### 4.4.2.4. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität im Strömungsreaktor

Der Umsatz  $X_i$  für einen kontinuierlich betriebenen Reaktor ist definiert als:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} = \frac{\dot{m}_{i,ein} - \dot{m}_{i,aus}}{\dot{m}_{i,ein}} \quad \text{Gleichung 13}$$

mit  $\dot{n}_{i,ein}; \dot{n}_{i,aus}$  Stoffmengenstrom des Edukts i am Reaktoreingang bzw. -ausgang

$\dot{m}_{i,ein}; \dot{m}_{i,aus}$  Massenstrom des Edukts i am Reaktoreingang bzw. -ausgang

Da bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen der Probenschleife die darin enthaltene Stoffmenge ebenfalls immer konstant ist, können die Stoffmengenströme den Stoffmengen gleichgesetzt werden:

$$X_i = \frac{n_{i,ein} - n_{i,aus}}{n_{i,ein}} = \frac{m_{i,ein} - m_{i,aus}}{m_{i,ein}} \quad \text{Gleichung 14}$$

Die Ausbeute  $Y_j$  ist definiert als:

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{i,ein}} \cdot \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \quad \text{Gleichung 15}$$

mit  $\dot{n}_{j,ein}; \dot{n}_{j,aus}$  Stoffmengenstrom des Produkt j am Reaktor-  
 eingang bzw. -ausgang  
 $\nu_i; \nu_j$  stöchiometrische Koeffizienten der Komponenten i  
 und j

Die Stoffmenge  $n$  an Edukt  $\alpha$ -Limonen lässt sich durch eine Untersuchung des Eduktstroms mit Hilfe von Gleichung 16 bestimmen:

$$m_i = A_i \cdot f_i \cdot C_{GC} \Rightarrow n_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot C_{GC}}{M_i} \quad \text{Gleichung 16}$$

Für die Selektivität  $S_{i,j}$  gilt:

$$S_{i,j} = \frac{Y_{j,i}}{X_i} \quad \text{Gleichung 17}$$

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Synthese von Zeolithen, mesoporösen Molekularsieben und Aluminiumphosphaten

#### 5.1.1. Synthese von Zeolithen

Die Synthese von Zeolith FAU mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 3,8 erfolgte wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben. Zur Charakterisierung des synthetisierten Materials wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. In Abbildung 28 sind keine strukturellen Unterschiede vor und nach der Calcinierung zu erkennen. Die Peakpositionen und die relativen Intensitäten sind nahezu unverändert, was auf den Erhalt der Struktur während der Calcinierung schließen lässt.

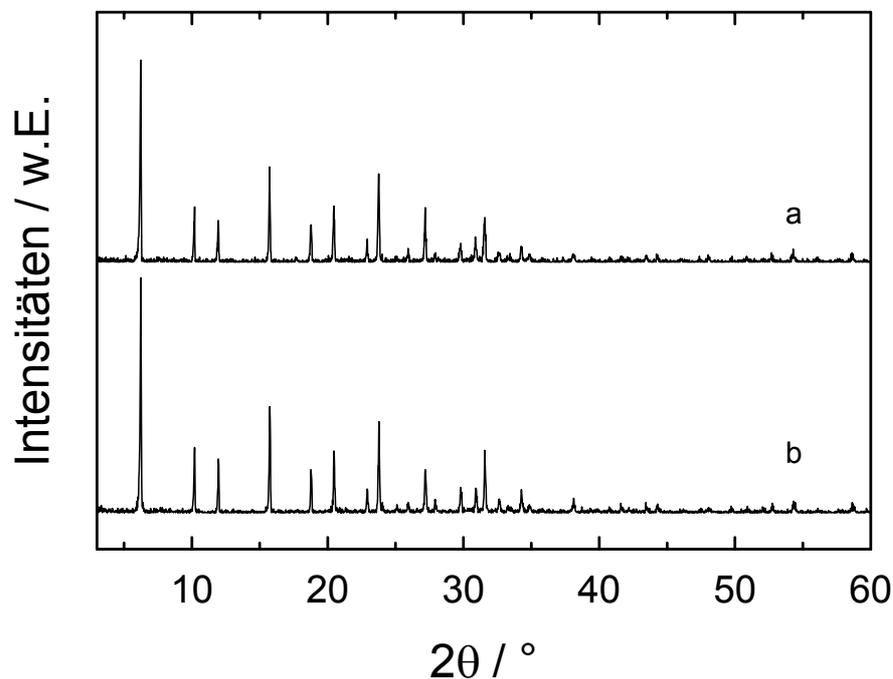


Abbildung 28: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von FAU vor (a) und nach (b) der Calcinierung.

Die Synthese von Zeolith NaX, welcher ebenfalls Faujasit-Struktur besitzt, sowie der Zeolithe ZSM-5 und Silicalit-1, die beide MFI-Topologie aufweisen, wurde

nach den Synthesevorschriften in den Kapiteln 4.1.1, 4.1.5 und 4.1.6 durchgeführt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Zeolithe nach der Calcination sind in Abbildung 29 dargestellt und belegen, dass die hergestellten Materialien von guter Kristallinität und frei von Fremdphasen sind. Die beiden Materialien mit gleicher Gerüsttopologie, ZSM-5 und Silicalit-1, besitzen sehr ähnliche Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

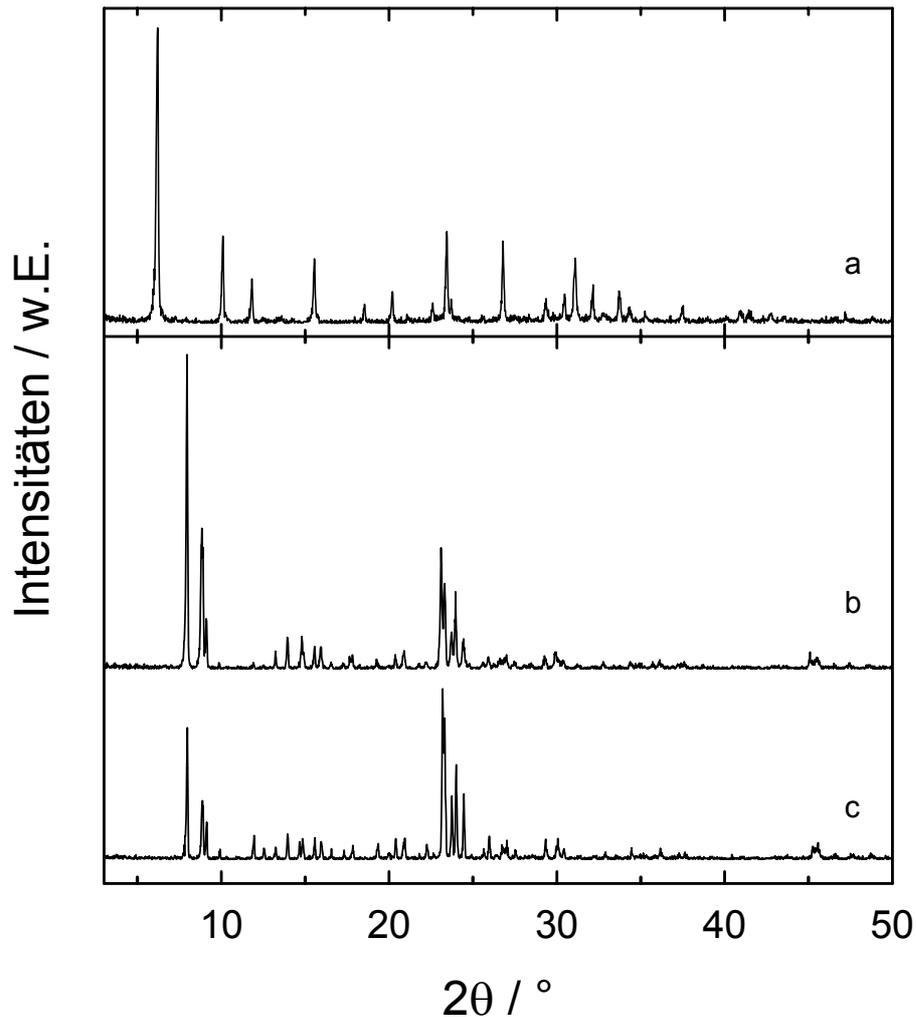


Abbildung 29: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zeolithe NaX (a), ZSM-5 (b) und Silicalit-1 (c).

### 5.1.2. Synthese von mesoporösen Molekularsieben

Das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 wurde sowohl in der aluminiumfreien (MCM-41) als auch der aluminiumhaltigen (AlMCM-41) Form hergestellt. In

Abbildung 30 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten MCM-41-Materialien (Abbildung 30a: MCM-41 und Abbildung 30c: AIMCM-41) und nach der Calciniierung (Abbildung 30b: MCM-41 und Abbildung 30d: AIMCM-41) dargestellt. Die calcinierten Molekularsiebe zeigen eine Verschiebung des (100)-Beugungsreflexes zu höheren  $2\theta$ -Werten aufgrund der Porenradienverkleinerung, die ihren Ursprung in der Entfernung des Templats und nachfolgender Kondensation der Silanolgruppen hat [151].

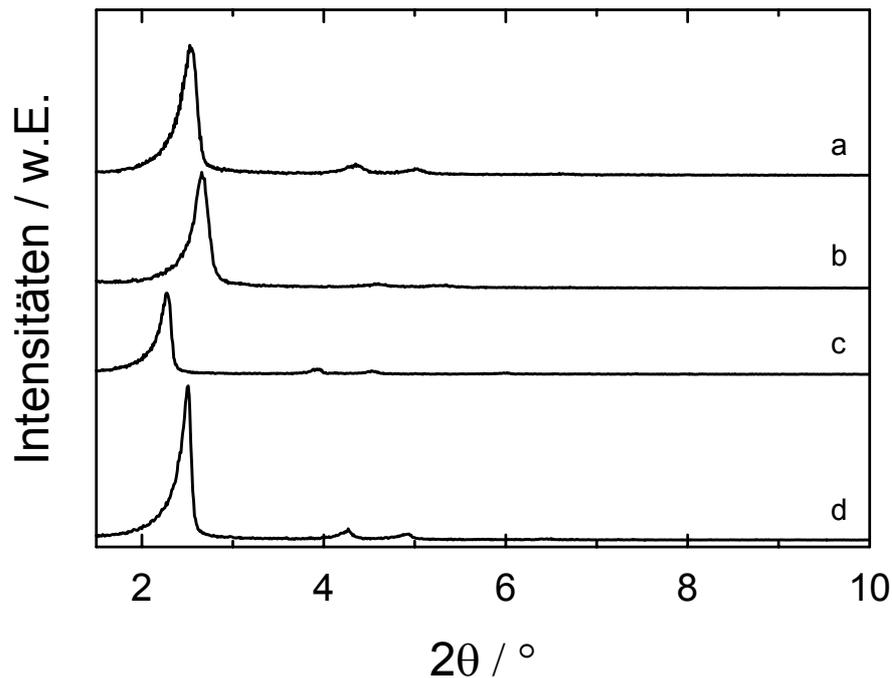


Abbildung 30: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-41 vor (a) und nach (b) der Calciniierung sowie von AIMCM-41 vor (c) und nach (d) der Calciniierung.

### 5.1.3. Synthese des Aluminiumphosphates $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Die Synthese des Aluminiumphosphates  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wurde nach der in Kapitel 4.1.10 angegebenen Vorschrift durchgeführt. Das Material zeigt sowohl vor als auch nach der Calciniierung die für die AFI-Struktur charakteristischen Signale in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 31), wobei sich geringfügige Änderungen in der Signalintensität ergeben.  $\text{AlPO}_4$  (amorphes Aluminiumphosphat) wurde nach der Vorschrift in Kapitel 4.1.11 synthetisiert. Die Röntgen-

Pulverdiffraktogramme (nicht abgebildet) zeigen keine Signale, die auf eine geordnete Struktur schließen lassen.

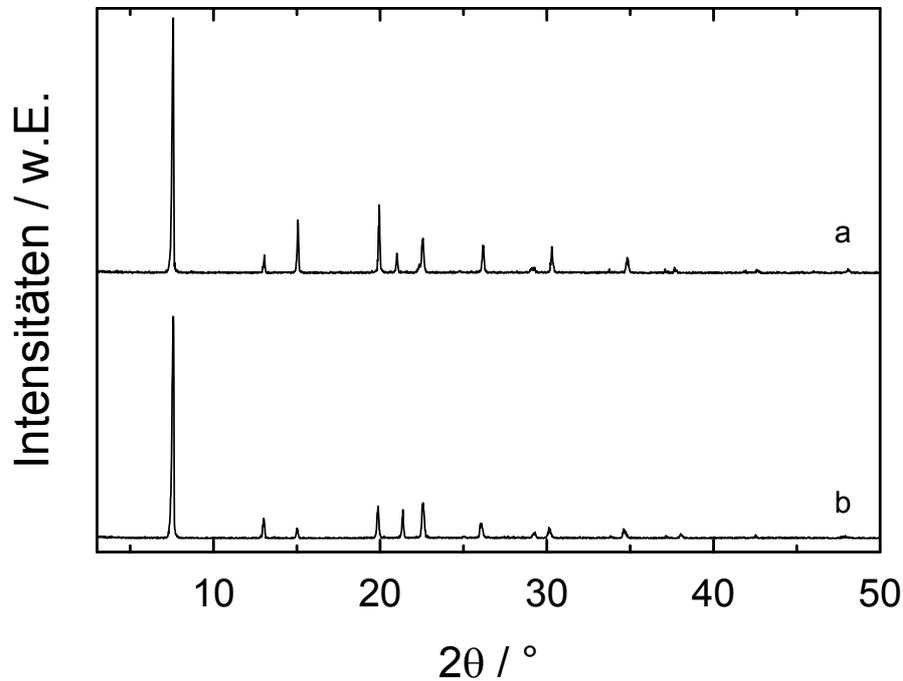


Abbildung 31: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vor (a) und nach (b) der Calcinierung.

## 5.2. Modifizierung und Charakterisierung von Zeolithen, mesoporösen Molekularsieben und Aluminiumphosphaten

### 5.2.1. Zeolithe

#### 5.2.1.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Der Einfluss der zeolithischen Kationen auf die katalytischen Eigenschaften der Materialien vor und nach der Ammoniakbehandlung wurde am kommerziell erhältlichen Zeolith NaY untersucht. In Abbildung 32 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials NaY und die durch Ionenaustausch mit LiCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCs}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  modifizierten Katalysatoren dargestellt. Die mit

Lithium-, Kalium- und Ammonium-Ionen ausgetauschten Katalysatoren zeigen weiterhin die Signale, die für die FAU-Struktur charakteristisch sind. Lediglich die Signale im Röntgen-Pulverdiffraktogramm des cäsiumausgetauschten Materials sind deutlich kleiner geworden, während sich ihre Lage im Vergleich zu denen im ursprünglichen Material nicht ändert. Die Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe kann auf die größere Streuung des Röntgenstrahls an den Cäsiumionen zurückgeführt werden, so dass ein geringerer Anteil des Röntgenstrahls reflektiert wird [152].

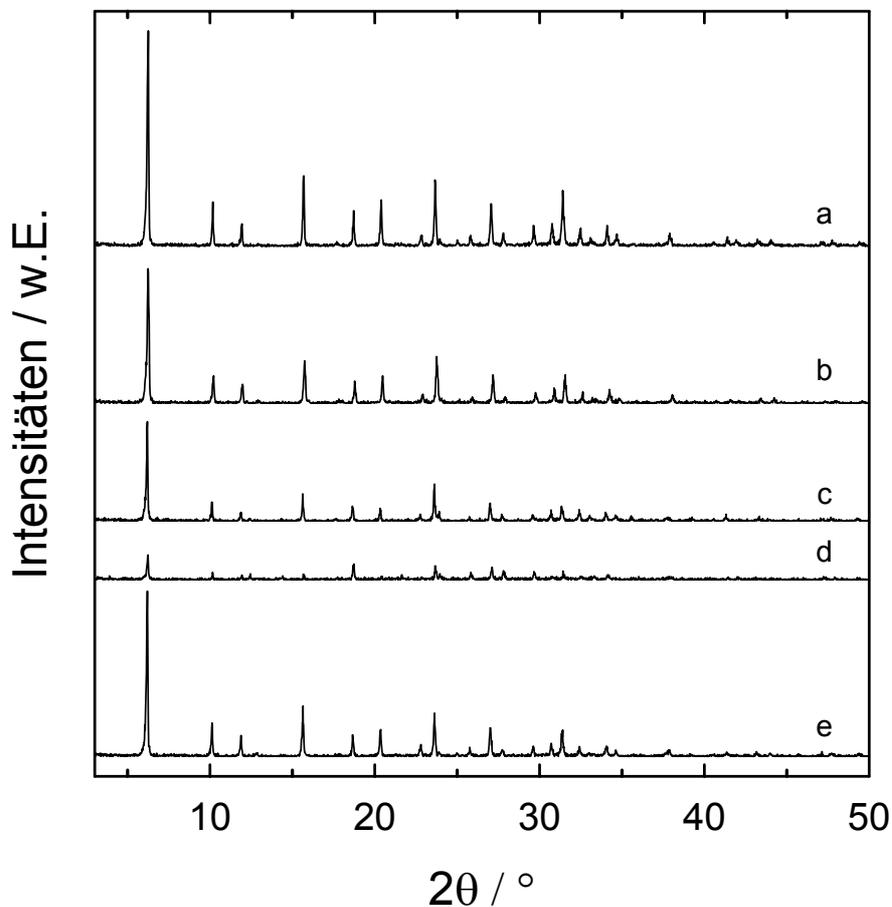


Abbildung 32: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NaY (a) und nach dem Ionenaustausch von LiY (b), KY (c), CsY (d) und NH<sub>4</sub>Y (e).

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der unbehandelten und der nitridierten Zeolithe sind nahezu identisch [106]. Exemplarisch wird dies für Zeolith ZSM-5 in Abbildung 33 gezeigt. Ob ein Einbau von Stickstoffatomen in das Zeolithgerüst erfolgt ist, kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden, da die Konzentration der Stickstoffatome zu gering ist, um detektierbare Veränderungen hervor zu rufen.

Jedoch kann gezeigt werden, dass die Struktur der Zeolithe auch während der Ammoniakbehandlung bei hohen Temperaturen erhalten bleibt.

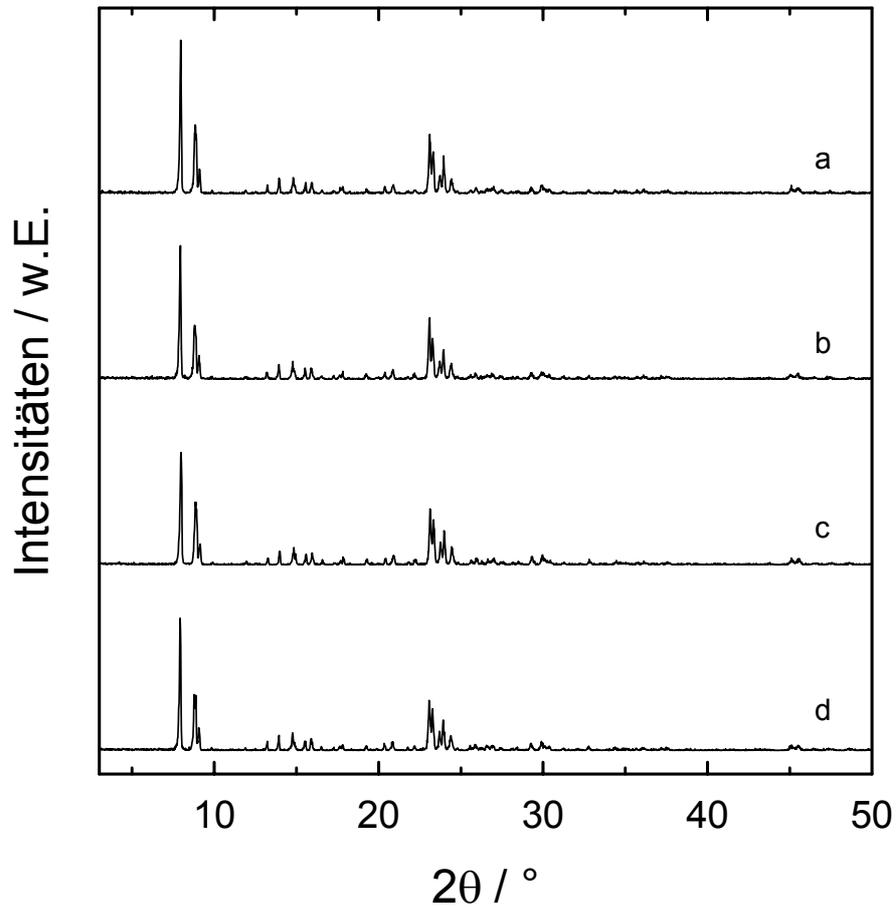


Abbildung 33: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des unbehandelten Zeoliths ZSM-5 (a) und nach der Nitridierung bei 800 °C (b), 850 °C (c) und 875 °C (d).

Im Falle von Zeolith NaX wurde eine Nitridierung direkt nach der Synthese sowie nach einer dazwischen geschalteten Calciniierung durchgeführt. In Abbildung 34 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Zeoliths NaX, nach dessen Calciniierung, nach der Nitridierung bei 700 °C und für den direkt nach der Synthese nitridierten Zeolith dargestellt. Alle Röntgen-Pulverdiffraktogramme weisen die gleichen für NaX charakteristischen Signale auf.

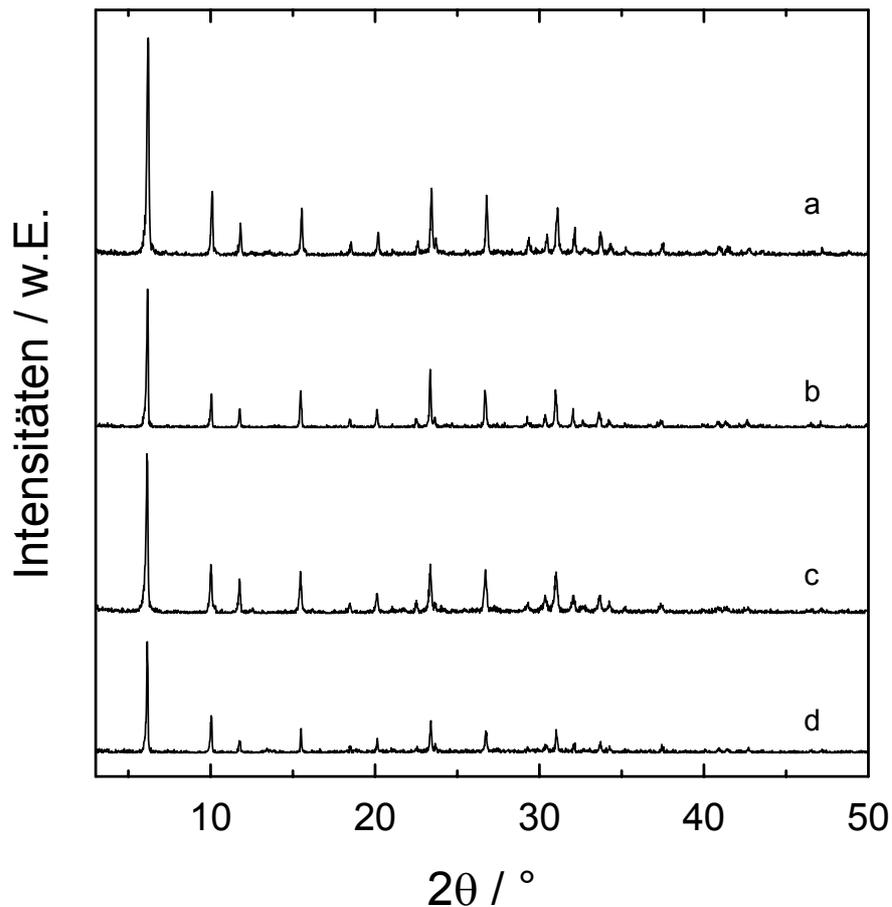


Abbildung 34: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Zeoliths NaX (a), nach dessen Calcinierung (b), nach der Nitridierung des calcinierten Materials bei 700 °C (c) und nach der Nitridierung des synthetisierten Katalysators bei 700 °C (d).

#### 5.2.1.2. Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

Für die thermogravimetrische Analyse wurde die jeweilige Probe im Stickstoffstrom mit  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf 700 °C aufgeheizt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Charakterisierung von Zeolithen mit FAU-Struktur zusammengefasst. Die modifizierten Zeolithe verlieren sehr viel weniger an Gewicht als die unbehandelten Zeolithe, die etwa einen Wassergehalt von 15 % bis 20 % haben. Durch die massenspektrometrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Materialien bei Temperaturen bis 200 °C vor allem Wasser desorbieren und bei höheren Temperaturen sowohl Wasser als auch Ammoniak in geringen Mengen aufgrund von Hydrolyse von Si-OH- und Si-NH<sub>2</sub>-

Gruppen freisetzen [106]. Insgesamt ist die bei der Thermogravimetrie frei werdende  $\text{NH}_3$ -Menge sehr gering. Bei Kontakt mit Wasser aus der Atmosphäre können die  $\text{Si-NH}_2$ -Gruppen jedoch hydrolysieren und Ammoniak wird freigesetzt.

*Tabelle 9: Einfluss der Behandlungstemperatur auf den Gewichtsverlust bei der thermogravimetrischen Analyse der Zeolithe DAY, NaY und NaX.*

Katalysator	Massenverlust / %
DAY	15,3
DAYN-700	0,9
DAYN-800	3,7
DAYN-850	2,0
DAYN-875	2,1
NaY	20,2
NaYN-700	1,5
NaX	20,5
NaXN-700	2,1

### 5.2.1.3. Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 35 sind die in Transmission gemessenen FT-IR-Spektren des unbehandelten Zeoliths DAY und des bei 850 °C ammoniakbehandelten Zeoliths DAY abgebildet. Vor den Messungen wurden die Proben im Vakuum bei 150 °C, 200 °C bzw. 250 °C für 20 Minuten ausgeheizt. Die Spektren wurden nach dem darauffolgenden Abkühlen auf Raumtemperatur im Vakuum gemessen. Das Ausgangsmaterial (evakuiert bei 250 °C) zeigt zwei IR-Banden bei 1690  $\text{cm}^{-1}$  und 1553  $\text{cm}^{-1}$ . Bei den nitridierten Proben treten drei zusätzliche Banden bei 1622  $\text{cm}^{-1}$ , 1536  $\text{cm}^{-1}$  und 1450  $\text{cm}^{-1}$  auf. Zudem ist ein Anwachsen der Bande bei 1553  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Darüber hinaus wird eine Schulter bei 1713  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Die Bande bei 1622  $\text{cm}^{-1}$  kann adsorbiertem Ammoniak an sauren

Zentren zugeordnet werden, während die Peaks bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  und  $1536\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{-NH}_2$ - bzw.  $\text{-NH-}$ Schwingungen hervorgerufen werden [75,84,89,153,154]. Die breite Bande bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  und die Schulter bei  $1713\text{ cm}^{-1}$  nehmen mit steigender Evakuierungstemperatur ab. Dies kann mit der Bildung von Ammoniak aus den Ammoniumionen, die wiederum aus Ammoniak und den Protonen des DAY gebildet wurden, erklärt werden, wobei die entstehenden Protonen am Zeolithgerüst verbleiben. Anhand der IR-Spektren kann gezeigt werden, dass durch Ammoniakbehandlung bei hohen Temperaturen Stickstoff in der Form von  $\text{-NH}_2$ - bzw.  $\text{-NH-}$ Gruppen in das Zeolithgerüst eingebaut werden kann. Durch die Evakuierung bei Temperaturen bis zu  $250\text{ °C}$  wird adsorbiertes Ammoniak oder von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen freigesetztes  $\text{NH}_3$  entfernt, während die  $\text{-NH}_2$ - bzw.  $\text{-NH-}$ Gruppen durch diese Behandlung nicht beeinflusst werden.

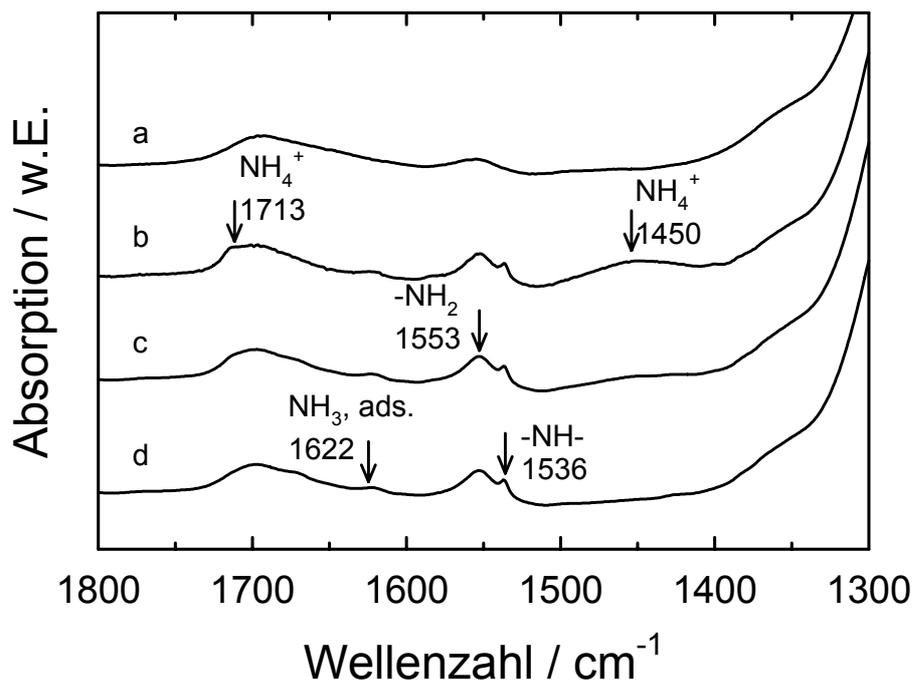


Abbildung 35: FT-IR-Spektren von DAY (evakuiert bei  $250\text{ °C}$ ) (a) und DAYN-850 nach Evakuierung für 20 Minuten bei  $150\text{ °C}$  (b),  $200\text{ °C}$  (c) und  $250\text{ °C}$  (d).

Da die Materialien für die FT-IR-Messungen unter Anwendung hoher Drücke gepresst werden, können Teile des zeolithischen Porensystems zerstört werden. Die Presslinge unterscheiden sich somit möglicherweise in ihren textuellen

Eigenschaften von den in der Katalyse eingesetzten Materialien. Als Alternative wurde die DRIFT-Spektroskopie (Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy) entwickelt, bei der pulverförmige Proben in diffuser Reflexion vermessen werden. Die in dieser Arbeit verwendete Messzelle ermöglicht es darüber hinaus, den Katalysator in situ bei hohen Temperaturen während der Modifikation oder der katalytischen Umsetzung zu untersuchen.

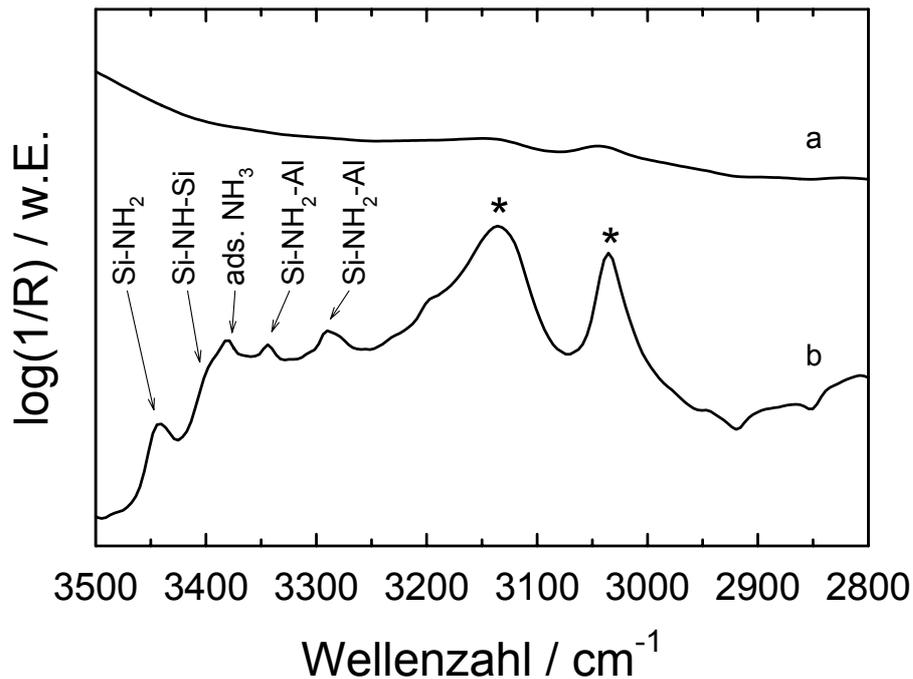


Abbildung 36: DRIFT-Spektren des unbehandelten Zeoliths DAY (a) und des ammoniakbehandelten Katalysators DAYN-700 (b). Die mit einem Stern markierten Banden werden von adsorbierten Ammoniumionen auf den ZnSe-Fenstern der DRIFT-Zelle hervorgerufen.

Da im Bereich von  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  die Banden der Gerüstschwingungen der Zeolithe andere Banden überlagern, werden die DRIFT-Spektren meistens bei höheren Wellenzahlen gemessen. Das DRIFT-Spektrum des mit Ammoniak behandelten Zeoliths DAYN-700 zeigt im Vergleich zum Ausgangsmaterial im Bereich von  $3200\text{ cm}^{-1}$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  vier neue Banden bei  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3378\text{ cm}^{-1}$ ,  $3340\text{ cm}^{-1}$  und  $3289\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$ , die durch die Nitridierung hervorgerufen werden (Abbildung 36). Die Spektren wurden aufgenommen, nachdem die Proben in situ im Stickstoffstrom bei  $700\text{ °C}$  getrocknet und anschließend auf  $50\text{ °C}$  abgekühlt worden waren. Die Banden bei

3135  $\text{cm}^{-1}$  und 3035  $\text{cm}^{-1}$  (mit Sternen in Abbildung 36 markiert) werden von Ammoniumionen hervorgerufen, die sich während des Trocknungsprozesses aus adsorbiertem Ammoniak und Wasser bilden, und sich auf den ZnSe-Fenstern der Zelle niederschlagen [155]. Es ist bekannt, dass Ammoniak bei hohen Temperaturen mit dispersem Siliziumdioxid reagiert und sowohl Si-NH<sub>2</sub>- als auch Si-NH-Si-Gruppen gebildet werden [74,156]. Die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen werden durch IR-Schwingungen bei 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ), 3440  $\text{cm}^{-1}$  bis 3455  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s\text{NH}_2$ ) und 3520  $\text{cm}^{-1}$  bis 3540  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}\text{NH}_2$ ) charakterisiert [73,75]. Eine Schulter bei 3289  $\text{cm}^{-1}$  kann Si-NH-Si-Gruppen zugeordnet werden [156]. Ein Signal um 3289  $\text{cm}^{-1}$  wiesen *Fink* und *Datka* NH<sub>2</sub>-Streckschwingungen von Si-NH<sub>2</sub>...Al-Gruppen zu [77].

Durch Einsatz der Hochtemperatur-Hochdruckmesszelle konnte der Einbau von Stickstoffatomen in das Zeolithgerüst während der Ammoniakbehandlung IR-spektroskopisch verfolgt werden. In Abbildung 37 sind die In-situ-DRIFT-Spektren von DAY während der Ammoniakbehandlung bei 700 °C dargestellt. Vor der Nitridierung sind Banden bei 3725  $\text{cm}^{-1}$ , 3379  $\text{cm}^{-1}$  und 3146  $\text{cm}^{-1}$  sowie Schultern bei 3605  $\text{cm}^{-1}$  und 3543  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. Die Bande bei 3725  $\text{cm}^{-1}$  kann Oberflächensilanolgruppen, die Schultern bei 3605  $\text{cm}^{-1}$  und 3543  $\text{cm}^{-1}$  können OH-Gruppen in den Superkäfigen bzw. in den Sodalithkäfigen der FAU-Struktur zugeordnet werden [157]. Im Laufe der Nitridierung verschwinden die Signale bei 3379  $\text{cm}^{-1}$ , 3146  $\text{cm}^{-1}$ , 3605  $\text{cm}^{-1}$  und 3543  $\text{cm}^{-1}$ , die Bande für die Oberflächensilanolgruppen bei 3725  $\text{cm}^{-1}$  nimmt an Intensität ab und es treten neue Banden bei 3418  $\text{cm}^{-1}$ , 3281  $\text{cm}^{-1}$ , 3183  $\text{cm}^{-1}$  und 3127  $\text{cm}^{-1}$  auf. Das Signal bei 3127  $\text{cm}^{-1}$  wird von NH-Streckschwingungen [89] und das Signal bei 3418  $\text{cm}^{-1}$  von symmetrischen NH-Streckschwingungen von Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen hervorgerufen [153]. In der Literatur sind keine Untersuchungen zur Adsorption oder Reaktion von Ammoniak mit Zeolith DAY bekannt, jedoch wurde die Adsorption von Ammoniak an SAPO-11 IR-spektroskopisch untersucht. In den Spektren erscheint bei Raumtemperatur eine Bande bei 3290  $\text{cm}^{-1}$ , die von Ammoniak verursacht wird, der an Lewis-Säurezentren adsorbiert ist [154]. Da bei IR-Spektren sich die Signale generell mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben, könnte das Signal bei 3281  $\text{cm}^{-1}$  adsorbiertem Ammoniak zugeschrieben werden. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass bei 700 °C noch Ammoniak an DAY

adsorbiert. *Fink* und *Datka* ordnen daher diese Bande Si-NH<sub>2</sub>···Al-Gruppen zu [77]. Im Verlauf der Messung wird durch die kontinuierliche Abnahme des Signals für die Silanolgruppe und der steten Zunahme der Bande für die NH<sub>2</sub>-Gruppe deutlich, dass die Zahl der Silanolgruppen abnimmt und die Si-OH-Gruppen durch NH<sub>2</sub>-Gruppen substituiert werden.

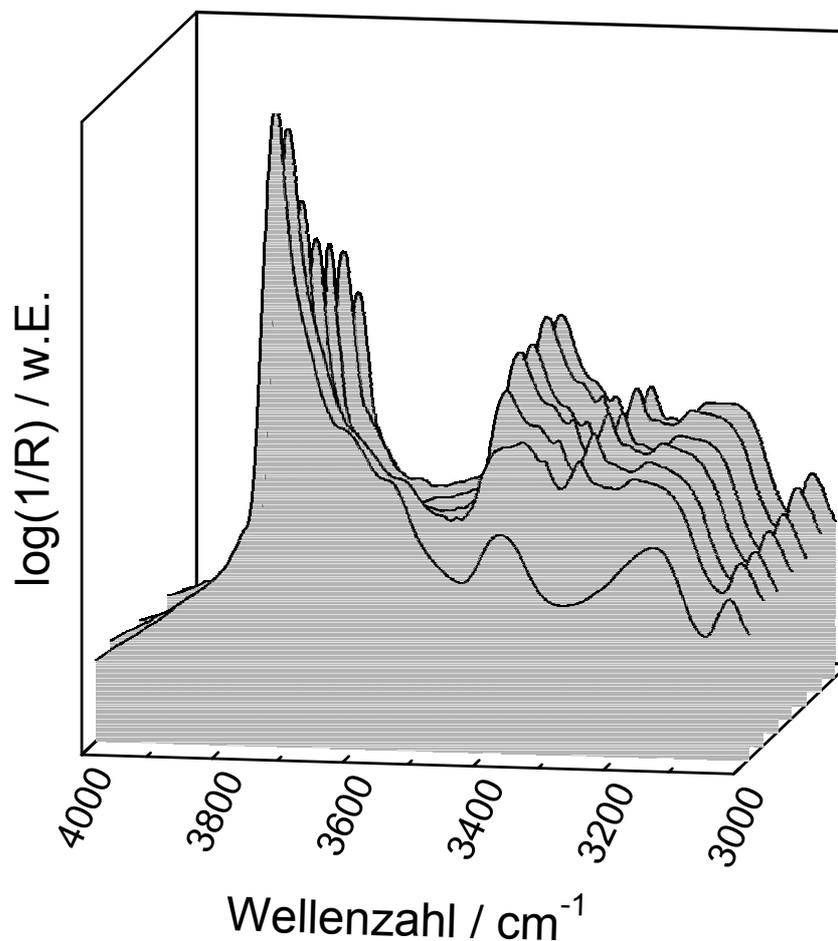


Abbildung 37: DRIFT-Spektren der In-situ-Ammoniakbehandlung von DAY (von vorne nach hinten: vor der Nitridierung und nach 5 min, 3 h, 6 h, 21 h, 25 h und 48 h Behandlung mit Ammoniak).

Die präsentierten IR-Spektren zeigen, dass durch die Ammoniakbehandlung Stickstoffatome in Form von Si-NH<sub>2</sub>- und Si-NH-Si-Gruppen ins Zeolithgerüst eingebaut werden. In Tabelle 10 werden die beobachteten Signale und ihre Zuordnung zusammengefasst.

Tabelle 10: Zuordnung der IR-Banden von nitridiertem Zeolith DAYN-700 zu verschiedenen Molekülschwingungen.

Spezies	Zuordnung	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
$\text{NH}_4^+$	$\delta \text{NH}_4^+$	1450
	$\nu_s \text{NH}_4^+$	3035
	$\nu_{as} \text{NH}_4^+$	n.b.
Si-NH <sub>2</sub>	$\delta \text{NH}_2$	1553
	$\nu_s \text{NH}_2$	3441
	$\nu_{as} \text{NH}_2$	n.b.
Si-NH <sub>2</sub> ⋯Al	$\delta \text{NH}_2$	1536
	$\nu_s \text{NH}_2$	3289
	$\nu_{as} \text{NH}_2$	3340
NH <sub>3</sub> adsorbiert	$\delta \text{NH}_3$	1622
	$\nu_s \text{NH}_3$	n.b.
	$\nu_{as} \text{NH}_3$	3378
Si-NH-Si	$\nu_s \text{NH}$	3390-3400 (Schulter)
Si-OH	$\nu \text{OH}$	3729
Si-OH⋯Al	$\nu \text{OH}$	3616

n.b.: nicht beobachtet

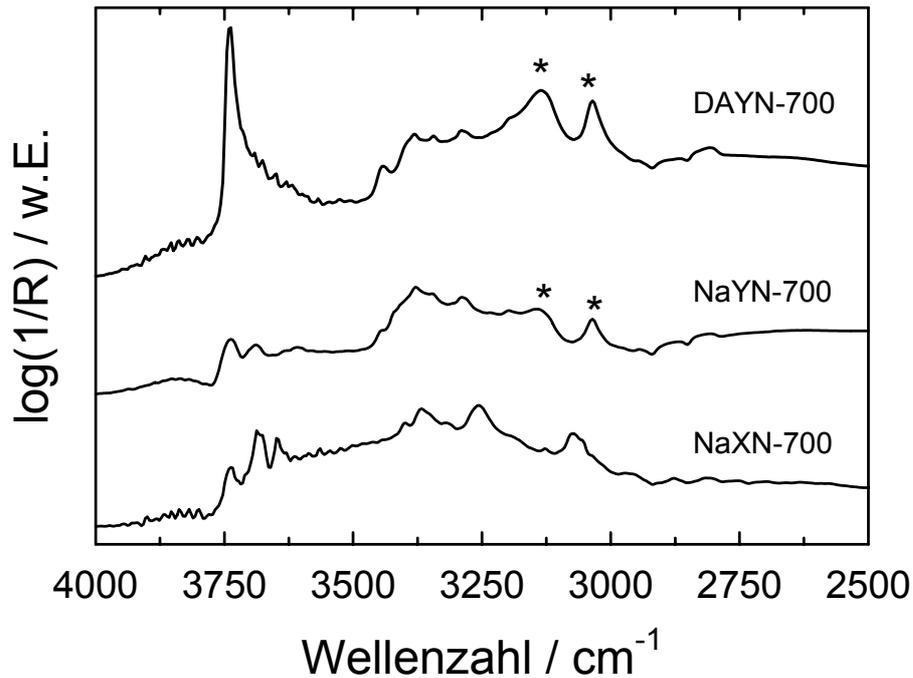


Abbildung 38: DRIFT-Spektren von nitrierten Katalysatoren mit FAU-Struktur. Die mit Stern markierten Banden werden von adsorbierten Ammoniumionen auf den ZnSe-Fenster der DRIFT-Zelle hervorgerufen.

Die DRIFT-Spektren der Katalysatoren DAYN-700, NaYN-700 und NaXN-700 sind in Abbildung 38 zum Vergleich miteinander dargestellt. Die Proben wurden vor der Aufnahme der Spektren in situ bei 500 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Im Vergleich zu DAYN-700 ist die Bande bei 3378 cm<sup>-1</sup>, die adsorbiertem Ammoniak zugeschrieben wird, bei NaYN-700 stärker ausgeprägt. Während der Trocknung setzen beide Katalysatoren Ammoniak frei, das mit dem ebenfalls desorbierten Wasser auf den ZnSe-Fenstern Ammoniumionen bildet. Bei der Untersuchung von NaX-N700 schlagen sich dagegen keine Ammoniumionen auf den ZnSe-Fenstern nieder. Das DRIFT-Spektrum von NaXN-700 zeigt im Bereich von 3200 cm<sup>-1</sup> bis 3500 cm<sup>-1</sup> intensive Banden bei 3367 cm<sup>-1</sup> und 3256 cm<sup>-1</sup>, die Si-NH-Si-Gruppen [72,153] und Obertonschwingungen von NH-Deformationsschwingungen [158] zugeordnet werden können. Bei Raumtemperatur sind bei diesem Katalysator drei Banden (3629 cm<sup>-1</sup>, 3648 cm<sup>-1</sup> und 3687 cm<sup>-1</sup>) im Silanolgruppenbereich zu sehen. Diese werden - in Analogie zu den in DAY getroffenen Zuordnungen - drei verschiedenen Silanolgruppenarten zugeschrieben. Beim nitrierten Zeolith NaY können nur zwei Arten von Si-OH-Gruppen erkannt werden und bei dem Katalysator DAYN-700 ist die Bande, die Oberflächensilanolgruppe zugeordnet wird,

sehr intensiv. Jedoch ist sie in ihrer Basis stark verbreitert, so dass weitere Signale für Si-OH-Gruppen möglicherweise überlagert werden. Durch den Dealuminierungsprozess sind viele Silanolgruppen auf der Oberfläche entstanden, die für die Intensität dieser Banden verantwortlich sind. Das Auftreten dieser Signale bedeutet, dass bei der Nitridierung nicht alle Silanolgruppen durch Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen substituiert werden.

#### 5.2.1.4. Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol

Die temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol erfolgte nach drei verschiedenen Methoden: Die Messungen wurden in einer selbstgebauten Strömungsapparatur, mit Hilfe einer konventionellen TGA-Anlage und/oder mittels In-situ-DRIFT-Spektroskopie in einer Hochtemperatur-Hochdruckmazzelle durchgeführt.

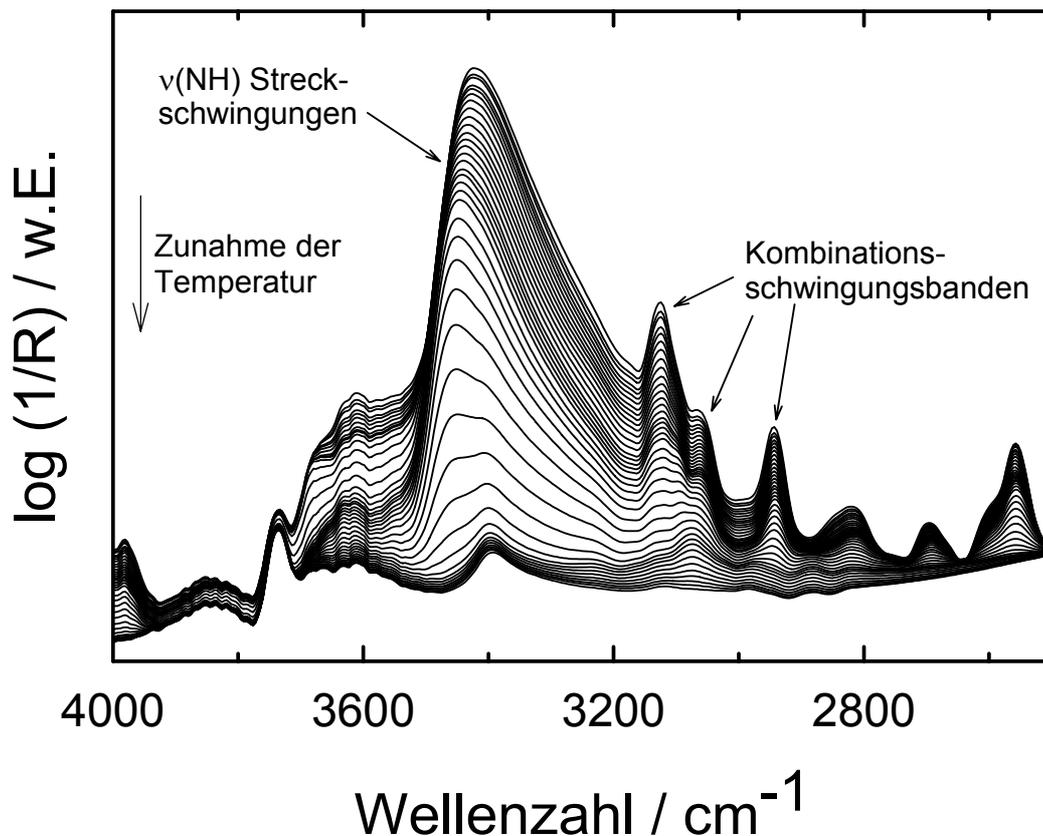


Abbildung 39: In-situ-DRIFT-Spektren bei der Pyrroldesorption von Zeolith NaYN-700 zwischen 50 °C und 500 °C.

In Abbildung 39 sind die In-situ-DRIFT-Spektren für die Desorption von Pyrrol von Zeolith NaYN-700 dargestellt. Die Desorption wurde ausgehend von 50 °C in Schritten von 10 °C verfolgt. Die breite Bande bei 3428 cm<sup>-1</sup> wird den  $\nu(\text{NH})$ -Streckschwingungen von Pyrrol, das an schwach basischen Zentren physisorbiert ist, zugeordnet, während die bei 3058 cm<sup>-1</sup> auftretende Kombinations-schwingungsbande die Adsorption von Pyrrol an stark basischen Zentren anzeigt [159]. Bildet man nun bei diesen Wellenzahlen die Differenz zwischen den Intensitäten zweier aufeinander folgender Messungen, führt dies zur Ableitung  $\Delta I/\Delta T$  (Abbildung 40c). Es ist deutlich zu erkennen, dass für beide Zentren bei 320 °C ein Maximum auftritt, das schwach adsorbiertem Pyrrol zugeordnet werden kann. Die Kurve für die bei 3058 cm<sup>-1</sup> auftretende Bande zeigt ein zusätzliches Maximum bei 400 °C, das auf die Anwesenheit von stärker basischen Zentren hindeutet.

In Abbildung 40a sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption gezeigt, die mittels Thermogravimetrie erhalten wurden. Im Vergleich zu den Resultaten der DRIFT-Spektroskopie tritt eine zusätzliche Bande zwischen 100 °C und 200 °C auf. Diese wird durch die Desorption von Wasser verursacht, das aufgrund der Versuchsdurchführung an der Oberfläche der Probe physisorbieren konnte. Das Signal bei 290 °C und die nur schwach ausgeprägte Schulter bei 400 °C können schwächeren und stärkeren basischen Zentren zugeordnet werden. Die breite Bande bei Temperaturen im Bereich von 500 °C bis 550 °C wird möglicherweise durch die Desorption von Wasser hervorgerufen, das bei der Kondensation von Silanolgruppen entsteht.

Ebenfalls zwei unterschiedliche Banden zeigt die Kurve, die mit Messungen in der Strömungsrohrapparatur aufgenommen wurde (Abbildung 40b). Beide Banden werden von Pyrrol erzeugt, das an verschiedenen basischen Zentren unterschiedlicher Stärke adsorbiert ist.

Alle drei Messmethoden zeigen vergleichbare Ergebnisse, die auf die Existenz von zwei unterschiedlichen basischen Zentren hindeuten. Die kleinen Unterschiede in den Lagen der Maxima sind wahrscheinlich auf den unterschiedlichen Versuchsaufbau zurückzuführen.

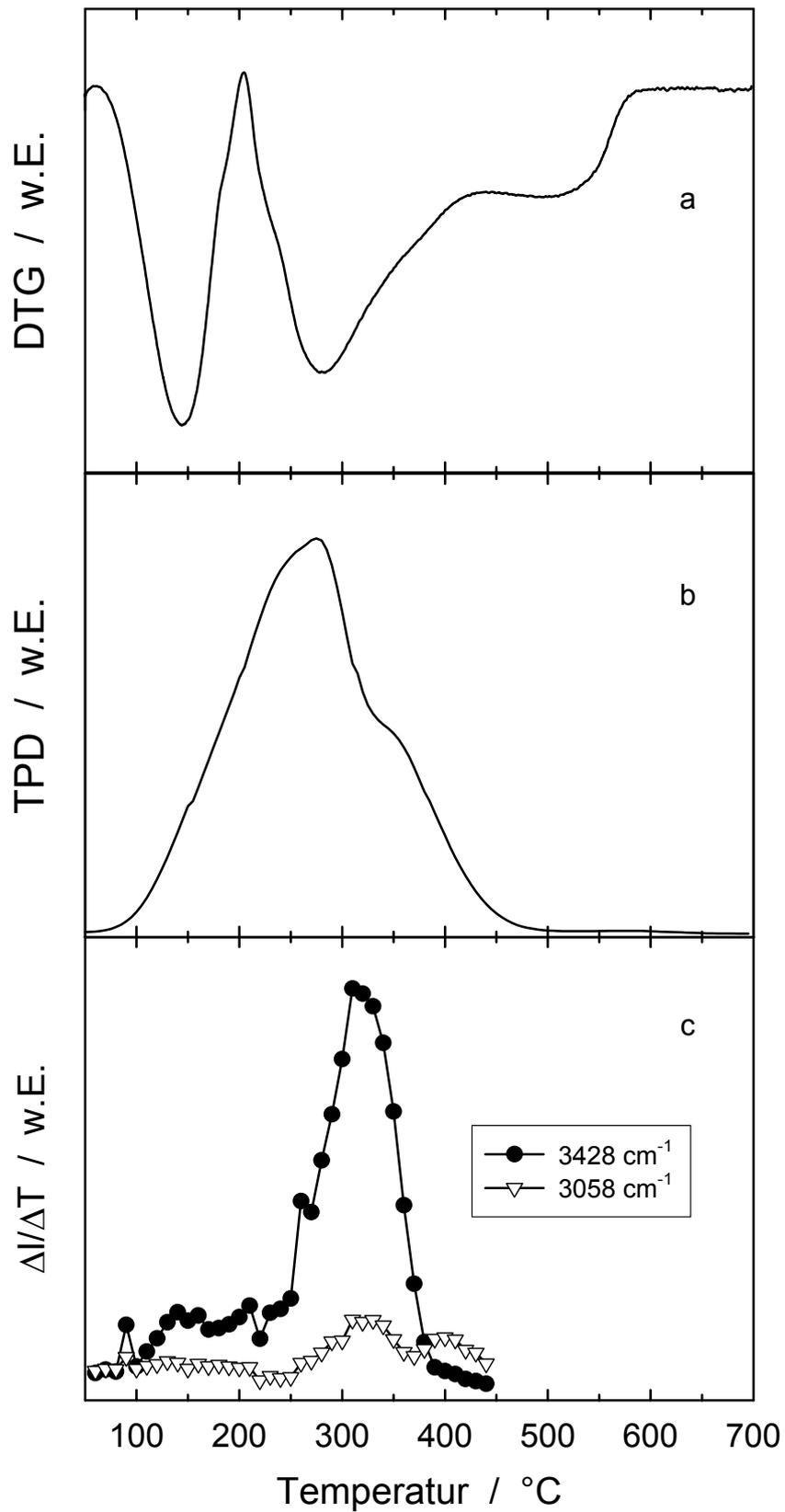


Abbildung 40: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Pyrroldesorption von NaYN-700: Differentielle Thermogravimetrie (a), TPD in einer Strömungsrohrapparatur (b) und  $\Delta I/\Delta T$  von In-situ-DRIFT-Spektren bei zwei verschiedenen Wellenlängen (c).

Vergleicht man die TPD-Profile der Katalysatoren mit Faujasit-Struktur, die ein unterschiedliches  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis aufweisen, fällt auf, dass sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt das erste Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt (Abbildung 41). DAY besitzt drei Maxima bei 105 °C, 170 °C und 345 °C. Das erste Maximum ist identisch mit dem des Pyrrolprofils der nitridierten Form, die anderen beiden verschieben sich zu 165 °C und 370 °C. Die höchste Intensität für den Katalysator NaFAU liegt bei 220 °C, und verschiebt sich durch die Nitridierung nicht. Während sich die Signale bei 400 °C und 500 °C durch Ammoniakbehandlung leicht abschwächen, steigt das TPD-Profil ab 670 °C erneut an. Ansonsten unterscheiden sich die beiden Messergebnisse kaum, sogar die Schulter bei ca. 140 °C ist identisch. Der Katalysator NaY zeigt ein Maximum bei 270 °C und eine Schulter bei 400 °C, nach der Nitridierung liegen die Signale bei 275 °C und 350 °C. Die Fläche unter den beiden Kurven ist fast gleich, was auf die gleiche Anzahl an desorbierten Pyrrolmolekülen hindeutet. Es muss daher angenommen werden, dass die Summe der basischen Zentren nahezu identisch ist. Genau wie das TPD-Profil von NaFAU zeigen die von den Katalysatoren NaY und NaX Schultern bei 140 °C. Das Maximum für NaX liegt bei 275 °C, für die nitridierte Form bei 280 °C. Zusätzlich bildet sich bei dem Katalysator NaXN-700 eine Schulter bei 450 °C. In allen Fällen sind keine signifikanten Änderungen durch die Modifizierung zu erkennen, die den starken Anstieg der katalytischen Aktivität durch die Nitridierung [106] erklären würden. Vielmehr ist das TPD-Profil hauptsächlich von dem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abhängig und somit von der Zahl und der Art der Kationen. Pyrrol wechselwirkt mit den Kationen des Zeolithgerüsts über sein  $\pi$ -System [107]. Da sich die Anzahl der Kationen durch die Nitridierung nicht ändert und die Wechselwirkungen der NH-Gruppe des Pyrrols mit den Gerüst-sauerstoffatomen keinen großen Einfluss auf die Stärke der Basizität haben, die mit Pyrrol detektiert wird, resultiert der Austausch der Siloxanbrücken gegen Silazanbrücken nicht in deutlichen Veränderungen in den TPD-Profilen.

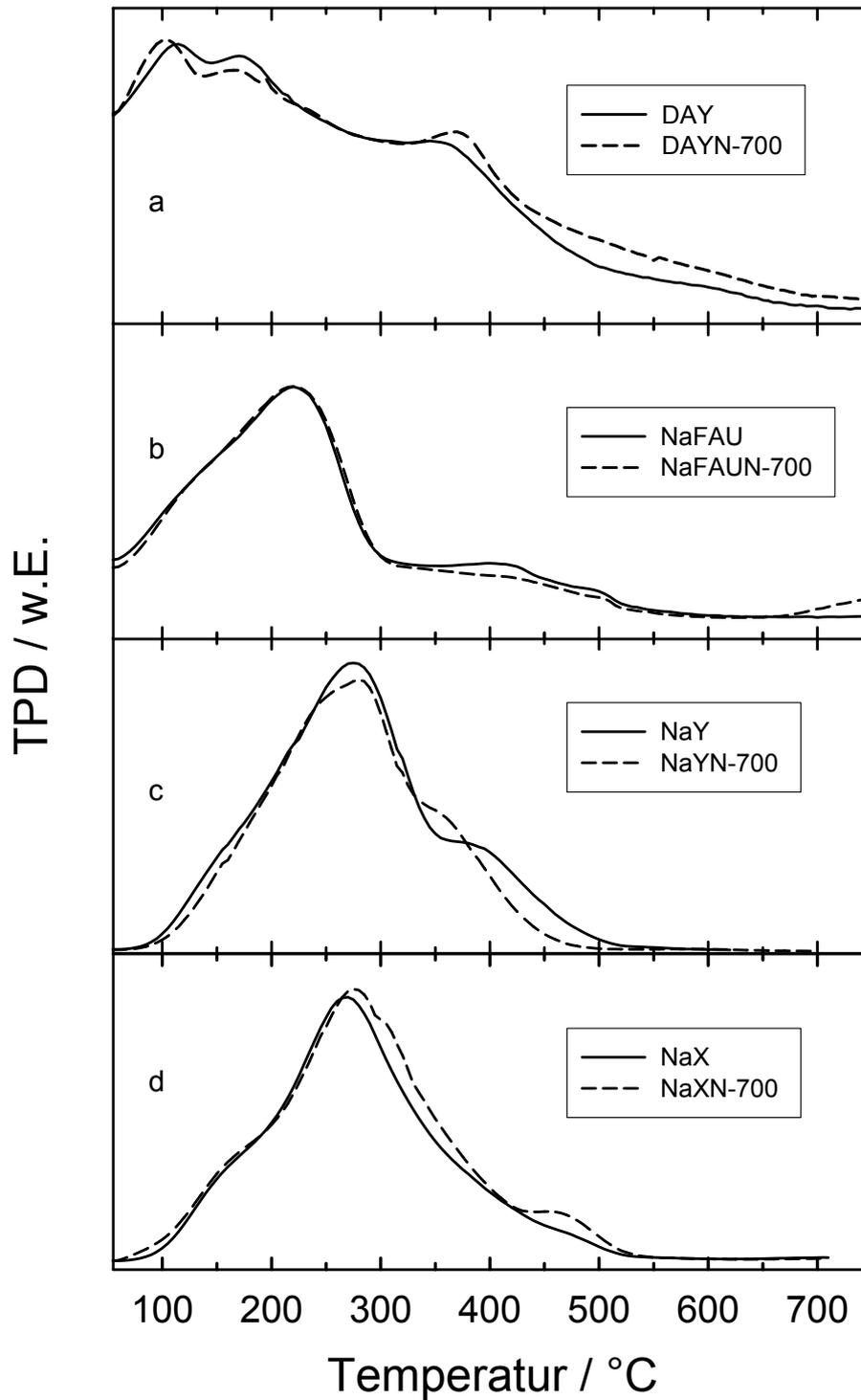


Abbildung 41: TPD-Profile von Pyrrol von Zeolithen mit FAU-Struktur vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Nitridierung bei 700 °C.

### 5.2.1.5. Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT-Spektroskopie

Die Adsorption von Pyrrol ist eine geeignete Methode, um die Basizität von Katalysatoren zu untersuchen [35,104,105].

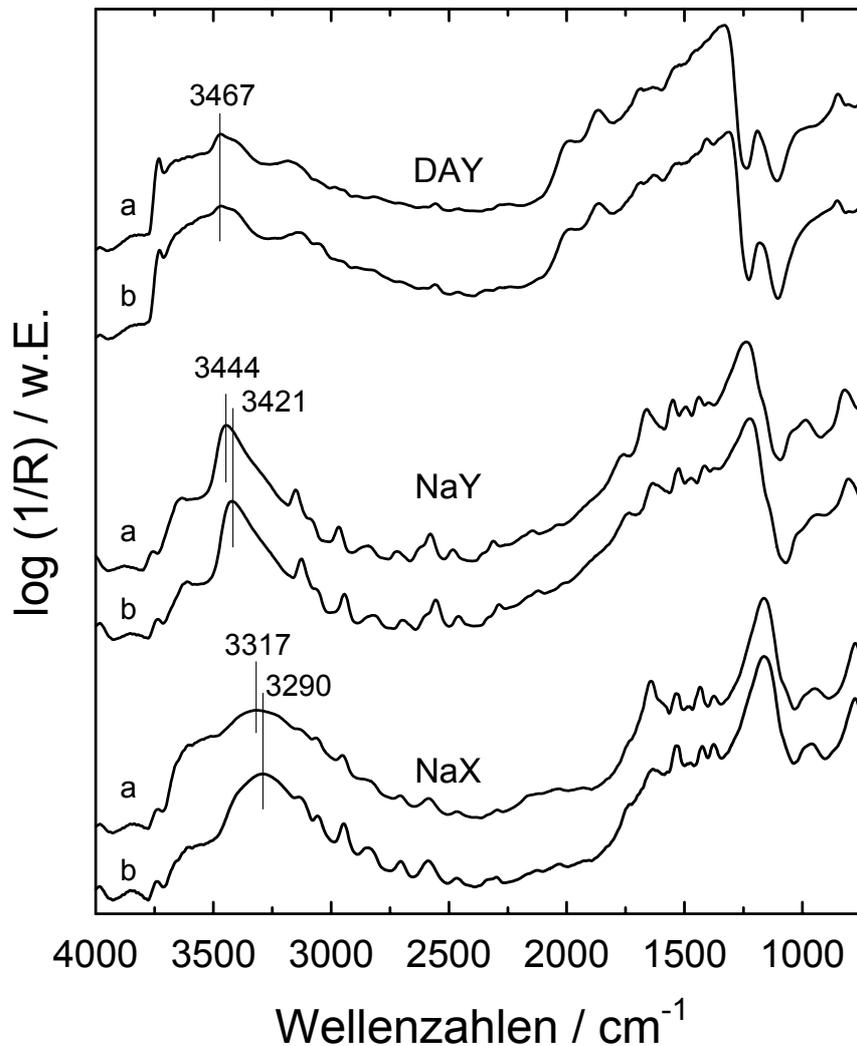


Abbildung 42: DRIFT-Spektren für die Adsorption von Pyrrol an Zeolithen mit FAU-Struktur vor (a) und nach (b) der Nitridierung bei 700 °C.

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von Pyrrol findet man eine Verschiebung der NH-Schwingung von 3420  $\text{cm}^{-1}$  in der reinen Flüssigkeit bis zu  $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  im adsorbierten Zustand aufgrund von Wechselwirkungen der NH-Gruppe mit Gerüstsauerstoffatomen. Besonders bei ionenausgetauschtem Zeolith X wurde die Verschiebung der NH-Schwingung untersucht und eine gute

Korrelation zwischen mit IR-Spektroskopie experimentell ermittelten und berechneten Werten gefunden [105,160-162]. Mit zunehmender Basizität verschiebt sich die Bande, die der NH-Schwingung zugeordnet wird, zu niedrigeren Wellenzahlen. Neben den Kationen im Zeolith beeinflusst auch die Basizität des Zeolithgerüst (und damit dessen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis) die Frequenzverschiebung der NH-Schwingung [107].

In Abbildung 42 werden die DRIFT-Spektren der Pyrroladsorption an DAY, NaY und NaX vor und nach der Nitridierung bei 700 °C gezeigt. Die Lage der Bande für die NH-Streckschwingung verschiebt sich von 3467  $\text{cm}^{-1}$  über 3444  $\text{cm}^{-1}$  bis zu 3317  $\text{cm}^{-1}$  mit Abnahme des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses bei den unbehandelten Katalysatoren. Als Folge der Ammoniakbehandlung kommt es bei den Katalysatoren NaY und NaX zu einer bathochromen Verschiebung der Bande der NH-Streckschwingung, die bei NaX ( $\Delta\nu = 27$ ) jedoch größer ausfällt als bei NaY ( $\Delta\nu = 23$ ). Beim nitridierten DAY-Zeolith ist keine Veränderung der Bandenlage im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu beobachten.

## 5.2.2. Mesoporöse Molekularsiebe

### 5.2.2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

In Abbildung 43 sind exemplarisch die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials MCM-48 und der bei 800 °C nitridierten Modifikation abgebildet. Das Diffraktogramm des nitridierten MCM-48 ist von dem des unbehandelten Materials nur geringfügig verschieden. Durch die Behandlung bei 800 °C mit Ammoniak wurde der Ordnungsgrad dieses Molekularsiebs also nicht erkennbar verändert.

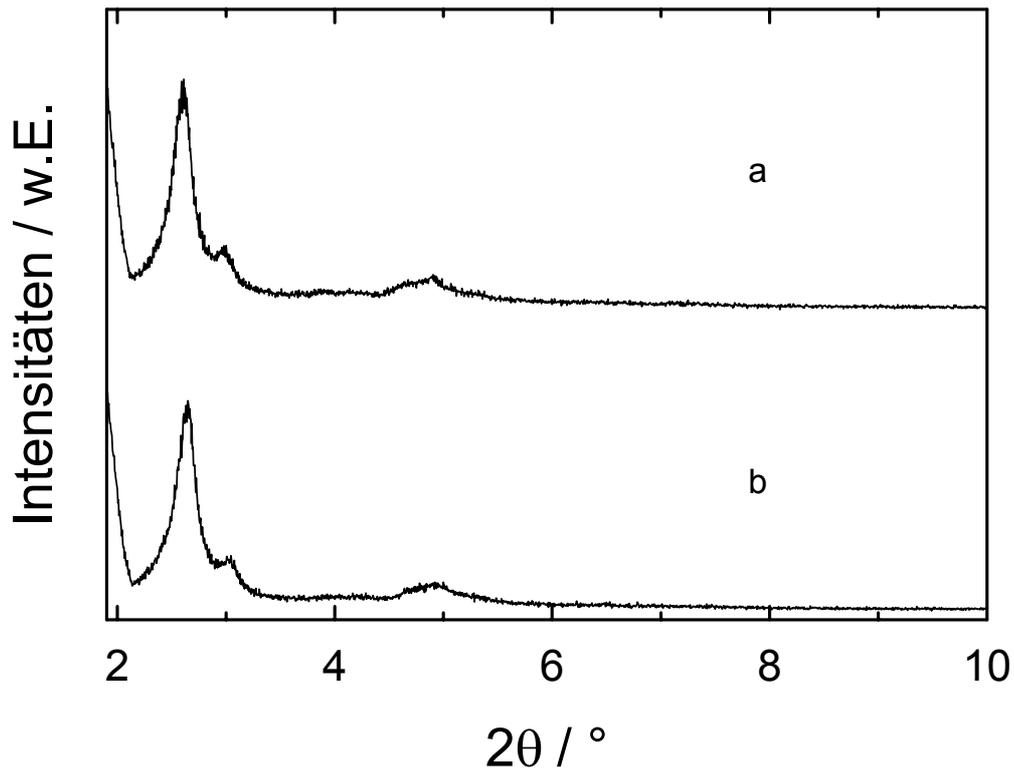


Abbildung 43: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Molekularsiebs MCM-48 vor (a) und nach (b) der Nitridierung bei 800 °C.

#### 5.2.2.2. Thermogravimetrie/Massenpektrometrie

In Tabelle 11 sind die Gewichtsverluste der unbehandelten und der ammoniakbehandelten mesoporösen Materialien vom Typ MCM-41 und MCM-48 zusammengefasst. Aufgrund von ergänzenden Massenspektroskopie-Messungen kann der Gewichtsverlust bei allen untersuchten Materialien größtenteils auf Wasser zurückgeführt werden.

Sowohl bei aluminiumfreiem als auch beim aluminiumhaltigem MCM-41 wird bei den nitridierten Materialien ein niedrigerer Gewichtsverlust ermittelt als bei den Ausgangsmaterialien. Dieser Effekt nimmt mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Probe zu. Diese experimentellen Befunde können auf die veränderten Oberflächeneigenschaften durch die Ammoniakbehandlung zurückgeführt werden.

Tabelle 11: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von unbehandelten und nitrierten Materialien auf Basis von MCM-41 und MCM-48.

Molekularsieb	Massenverlust / %
MCM-41	3,7
MCM-41N-720(24h)	1,2
AIMCM-41	4,5
AIMCM-41N-720(24h)	1,7
MCM-48N-800(12h)	2,6
MCM-48N-800(24h)	4,9
MCM-48N-800(40h)	2,1

Bei den Materialien auf Basis von MCM-48 wurde der Einfluss der Behandlungsdauer untersucht. Der für 24 h behandelte MCM-48 zeigt einen größeren Massenverlust als die für 12 h und 40 h nitrierten Materialien. Da die 24 h lang behandelte Probe vor der Messung etwas länger bei Umgebungsbedingungen gelagert wurde, fand eine verstärkte Hydrolyse statt, die zu einer erhöhten Gewichtsabnahme führte. Da bei Raumtemperatur die Silanol- und Si-O-Si-Gruppen thermodynamisch stabiler sind als Si-NH<sub>2</sub>- und die Si-NH-Si-Gruppen, können die Si-NH<sub>2</sub>- und die Si-NH-Si-Gruppen mit dem Wasser aus der umgebenden Atmosphäre zu Silanol- und Si-O-Si-Gruppen hydrolysieren (Abbildung 44).

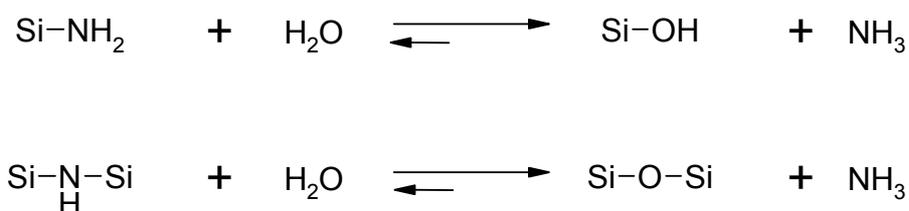


Abbildung 44: Hydrolyse der Si-NH<sub>2</sub>- und der Si-NH-Si-Gruppen mit atmosphärischem Wasser.

Ergänzend wurden massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Bei der massenspektrometrischen Analyse wurde das Hauptaugenmerk auf die Massen  $m/z = 16$ ,  $17$  und  $18$  gelegt. Diese Massen sind besonders wichtig, da sie die Molekülpeaks von Ammoniak  $m/z = 17$  und von Wasser  $m/z = 18$  enthalten. Die Masse  $m/z = 16$  zeigt im Prinzip das Ammoniakfragment  $\text{NH}_2^+$  an, kann jedoch auch dem Wasserfragment  $\text{O}^+$  zugeschrieben werden. Für das Auftreten eines Peaks bei  $m/z = 17$  kommt des Weiteren das Wasserfragment  $\text{OH}^+$  in Frage. Die Masse  $m/z = 18$  kann außer von Wasser auch noch von Ammoniumionen herrühren. Die prozentualen Anteile der verschiedenen Spezies an diesen Peaks sind in Tabelle 12 zusammengefasst [163].

*Tabelle 12: Relative Intensitäten der Massenspektren von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ .*

$m/z$	$I/I_0(\text{H}_2\text{O})$	$I/I_0(\text{NH}_3)$
16	1 %	80 %
17	23 %	100 %
18	100 %	0,4 %

In Abbildung 45 sind die Peakintensitäten der massenspektroskopischen Untersuchungen bei der thermogravimetrischen Analyse von nitridierten MCM-48-Proben dargestellt. Vom Katalysator, der den größten Gewichtsverlust aufwies und am längsten gelagert wurde (AIMCM-48N-700(24h)), desorbierte mehr Ammoniak als von den kürzer gelagerten Materialien AIMCM-48N-700(12h) und AIMCM-48N-700(40h). Durch die längere Lagerungszeit können mehr Si-NH<sub>2</sub>- und die Si-NH-Si-Gruppen mit atmosphärischem Wasser zu Silanol- und Si-O-Si-Gruppen hydrolysieren, was in einer Zunahme an desorbiertem NH<sub>3</sub> resultiert. Die beiden anderen nitridierten MCM-48-Materialien zeigten dagegen zwischen 80 °C bis 100 °C nur einen schwachen Peak, der aber hauptsächlich Wasser zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse stimmen in Lage und Intensität der Desorptionsmaxima mit den Ergebnissen der Massenspektroskopie überein.

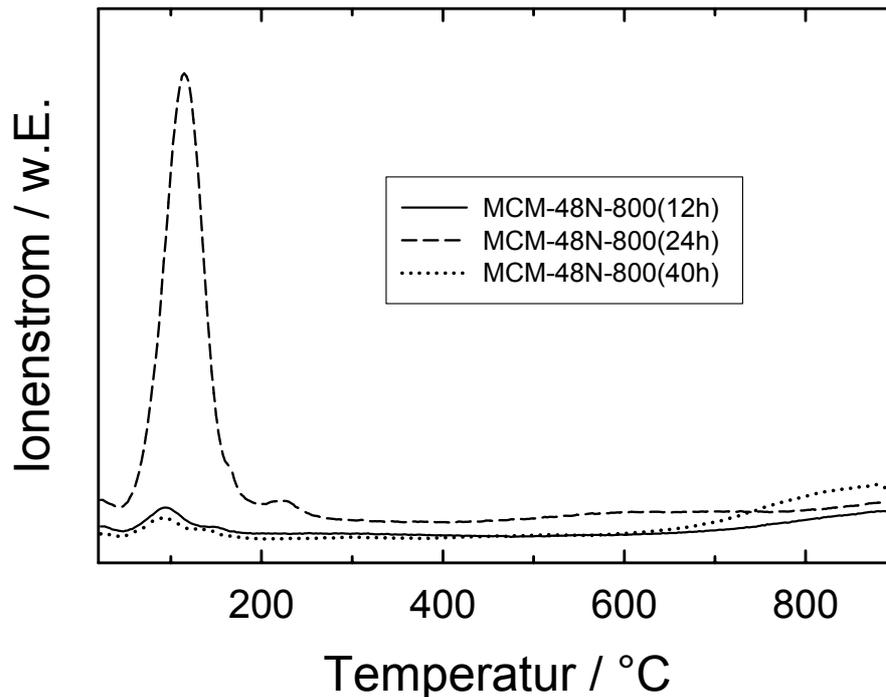


Abbildung 45: Vergleich der Peakintensitäten für die Masse  $m/z = 16$  bei der thermogravimetrischen Analyse verschiedener nitridierter MCM-48-Proben.

### 5.2.2.3. Stickstoffadsorption

Die Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von Stickstoff an den mesoporösen Molekularsieben wurden bei  $-196\text{ °C}$  aufgenommen, um die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina zu bestimmen (vgl. Abbildung 46). Die Isothermen zeigen den für mesoporöse Materialien charakteristischen Verlauf, der einer Typ-IV-Isothermen entspricht (nach IUPAC-Klassifizierung [1]). Im Bereich für  $p_{N_2}/p_{N_2,0}$  von 0 bis 0,2 findet die Adsorption von Stickstoff an den Wänden der Mesoporen statt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus den experimentellen Daten im  $p_{N_2}/p_{N_2,0}$ -Bereich von 0,25 bis 0,35 wurde nach der BET-Methode (*Brunauer-Emmett-Teller* [148]) durchgeführt (Tabelle 13). Das aluminiumhaltige Molekularsieb AIMCM-41 besitzt im Vergleich zur aluminiumfreien Variante MCM-41 sowohl vor als auch nach der Nitridierung eine größere spezifische Oberfläche. Für beide Materialien wird jedoch aufgrund der  $NH_3$ -Behandlung eine Abnahme der BET-Oberfläche beobachtet.

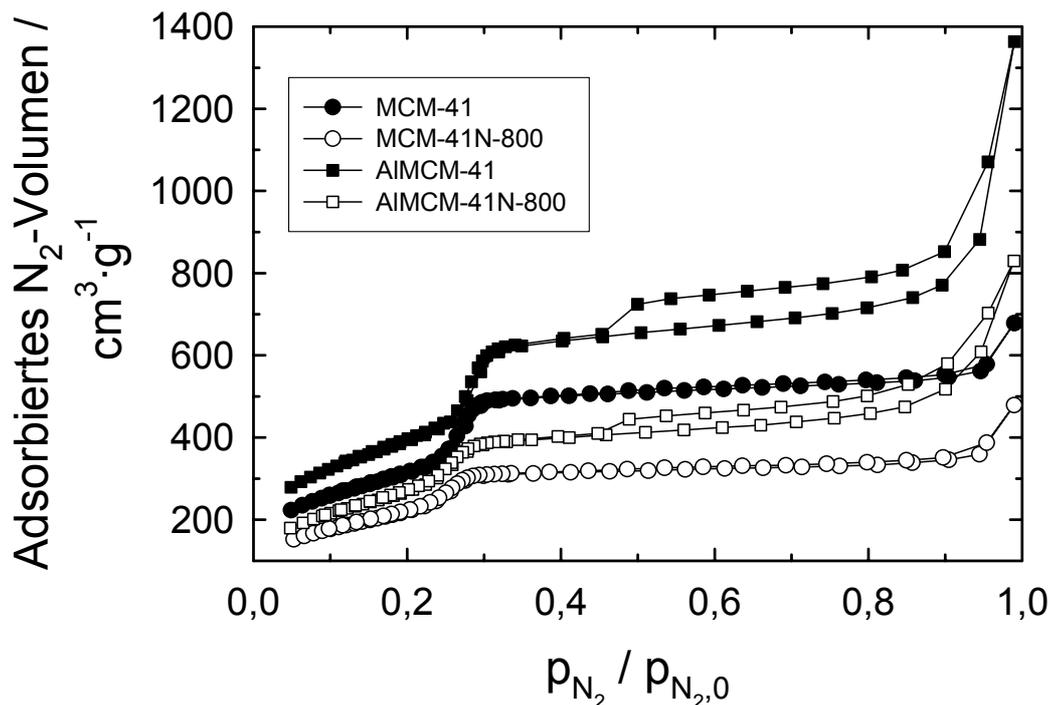


Abbildung 46: Stickstoffadsorptions- bzw. Desorptionsisothermen von MCM-41 und AIMCM-41 vor und nach der Ammoniakbehandlung bei 800 °C.

Tabelle 13: Ergebnisse der Stickstoffadsorption an MCM-41 und AIMCM-41 vor und nach der Nitridierung.

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{P}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{p}} / \text{nm}$
MCM-41	1130	0,78	2,4
MCM-41N-800	805	0,49	2,3
AIMCM-41	1425	0,98	2,5
AIMCM-41N-800	990	0,62	2,3

Nachdem sich eine Adsorbatschicht auf der Oberfläche der Mesoporen gebildet hat, führt eine weitere Druckerhöhung zur Kondensation von Stickstoff in den Mesoporen der Molekularsiebe. Kennzeichnend für den starken Anstieg der adsorbierten  $\text{N}_2$ -Menge ist der  $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0}$ -Bereich von 0,23 bis 0,27. Mittels der BJH-Methode (*Barret-Joyner-Halenda* [164]) ist die Berechnung des Porendurchmessers  $d_{\text{p}}$  der Mesoporen aus der Lage des  $p_{\text{N}_2}/p_{\text{N}_2,0}$ -Bereichs für die

Kapillarkondensation möglich. Für die Auswertung wurde der Desorptionsast der Stickstoffisothermen herangezogen. Obwohl diese Methode für Molekularsiebe des Typs MCM-41 meist zu niedrige Werte ( $\sim 1$  nm) liefert, weil sie nur für größere Mesoporen geeignet ist [165], findet sie hier Verwendung, um den prinzipiellen Einfluss der Nitridierung auf den Porendurchmesser zu erfassen (Tabelle 13). Die Methode ergibt, dass beide mesoporösen Molekularsiebe vergleichbare Porendurchmesser aufweisen, der durch die Nitridierung praktisch nicht beeinflusst wird.

In Abbildung 46 ist zu erkennen, dass sowohl das unbehandelte als auch das ammoniakbehandelte Molekularsieb AIMCM-41 eine Hysterese vom Typ H3 zwischen dem Ad- und dem Desorptionsast der Isotherme im Druckbereich  $p_{N_2}/p_{N_2,0} > 0,5$  aufweist. Mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie an aluminiumhaltigem MCM-41 führten *Lin et al.* diesen Hysterese-Typ auf Hohlräume der Größe 5 nm bis 30 nm innerhalb der regelmäßigen mesoporösen Struktur zurück [166]. Diese Hohlräume sind nur über Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 3 nm zugänglich, weshalb eine verzögerte Stickstoffdesorption bei einem relativen Druck von  $p_{N_2}/p_{N_2,0} = 0,5$  erfolgt. Nach der Theorie von *Sonwane* und *Bathia* liegt die Ursache der Hysterese bei der langsameren  $N_2$ -Desorption aus kleinen interpartikulären Hohlräumen, die sich aufgrund der relativ dichten Packung kleiner AIMCM-41-Partikel bilden [167]. Die Hysterese ist für das nitridierte AIMCM-41 weniger stark ausgebildet. Sowohl das aluminiumhaltige als auch das aluminiumfreie Molekularsieb zeigen nach der Nitridierung eine schwächere Zunahme des adsorbierten  $N_2$ -Volumens, was auf ein kleineres Porenvolumen (vgl. Tabelle 13) zurückzuführen ist. Vergleicht man die aluminiumhaltige und die aluminiumfreie Modifikation miteinander, so wird deutlich, dass bei AIMCM-41 die Kapillarkondensation ausgeprägter zu Tage tritt.

#### 5.2.2.4. DRIFT-Spektroskopie

In Kapitel 5.2.1.3 wurde die In-situ-Nitridierung von Zeolith DAY in einer Hochtemperatur-Hochdruckmesszelle für FT-IR-Spektroskopie in diffuser Reflexion beschrieben. Die beobachteten Prozesse, die während der Ammoniakbehandlung ablaufen, sind bei Zeolith-Katalysatoren im Vergleich zu mesoporösen Molekularsieben sehr komplex. Bei der Nitridierung von MCM-41 bei 700 °C wird eine

geringe Abnahme des Signals für Silanolgruppen bei  $3730\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abbildung 47). Gleichzeitig entsteht bei  $3428\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande, die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen zuzurechnen ist (symmetrische N-H-Streckschwingung [153]). Bei tieferen Wellenzahlen sind keine signifikanten Veränderungen in den Spektren zu finden, die auf weitere Modifizierungen im Gerüst hinweisen (Abbildung 48). Nur die Schwingungen von gasförmigem Ammoniak ( $963\text{ cm}^{-1}$  und  $929\text{ cm}^{-1}$ ) und eine schwach ausgeprägte Schulter bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  (NH<sub>2</sub>-Schwingungen) werden während der Nitridierung sichtbar.

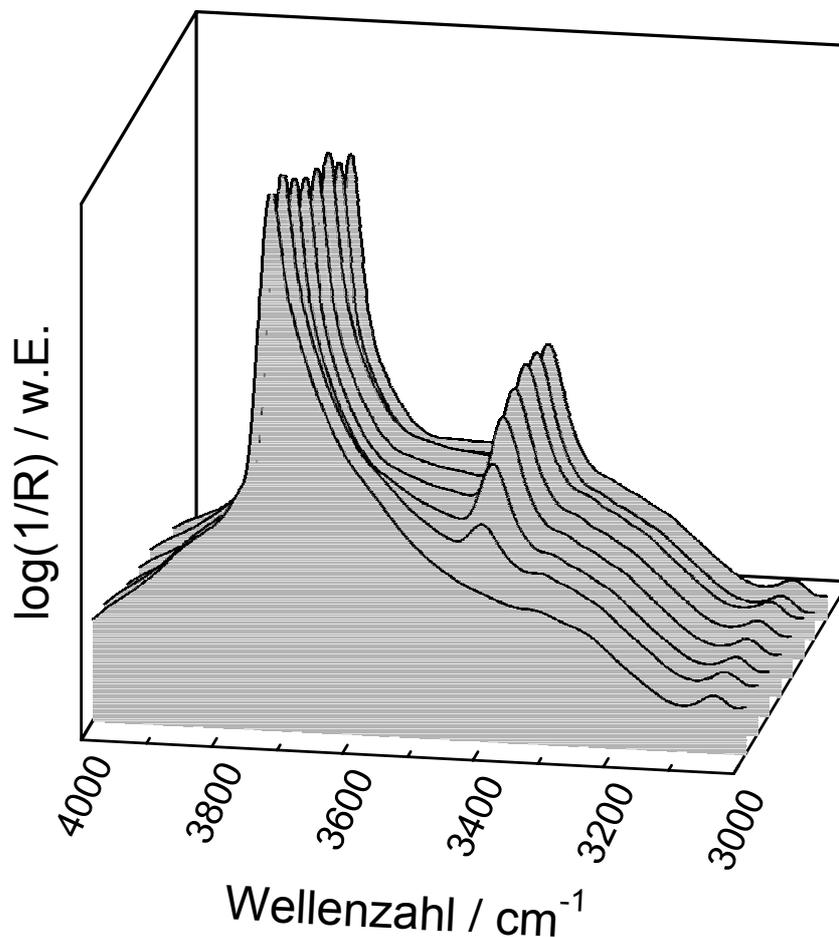


Abbildung 47: DRIFT-Spektren der In-situ-Ammoniakbehandlung von MCM-41 (von vorne nach hinten: vor der Nitridierung und nach 15 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 20 h und 44 h Behandlung mit Ammoniak).

Direkt nach der Nitridierung wurde die in situ behandelte Probe bei Raumtemperatur vermessen. In Abbildung 48c sind zwei zusätzliche Banden bei  $1553\text{ cm}^{-1}$  und  $3528\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die zu NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen [82,83,168] bzw. zu asymmetrischen N-H-Streckschwingungen gehören [75,158,

168-170]. Die Signale bei  $3733\text{ cm}^{-1}$  und  $3428\text{ cm}^{-1}$  verschieben sich während des Abkühlens zu höheren Wellenzahlen ( $3744\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3447\text{ cm}^{-1}$ ), da bei Raumtemperatur mehr Energie aufgewendet werden muss, um die Schwingungen anzuregen.

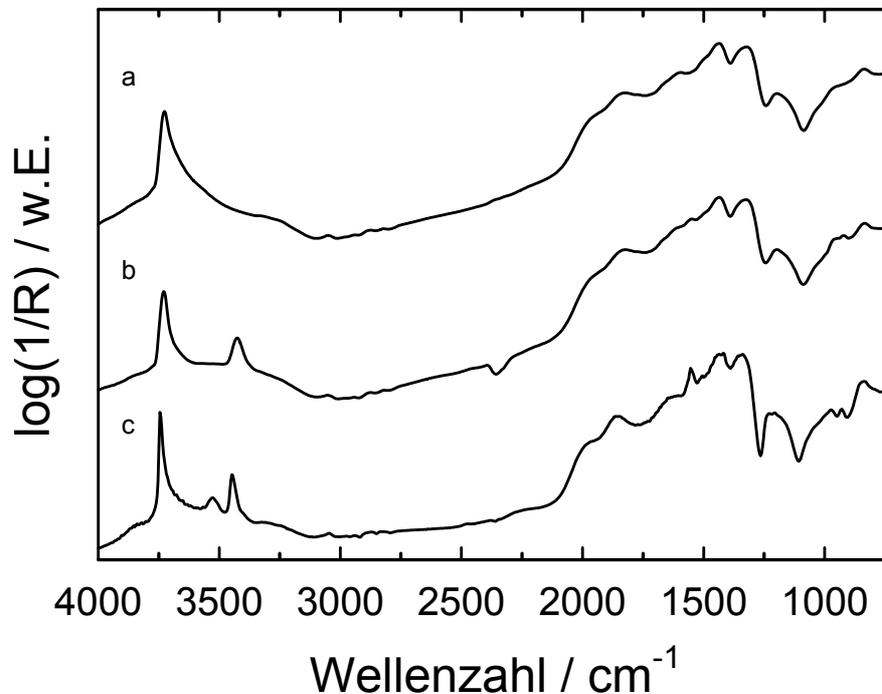


Abbildung 48: DRIFT-Spektren von MCM-41 bei  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  vor (a) und nach (b) Ammoniakbehandlung für 44 h und nach erfolgter Ammoniakbehandlung bei RT gemessen (c).

Die Reaktion von Si-OH-Gruppen zu Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen erfolgt bei hohen Temperaturen im Ammoniakstrom. Strömt nach erfolgter Nitridierung bei der gleichen Temperatur ein Stickstoffstrom, der zuvor mit Wasser gesättigt wurde, über die Probe, verschwinden die Banden bei  $3428\text{ cm}^{-1}$  und  $1553\text{ cm}^{-1}$  innerhalb kürzester Zeit. Daraus folgt dass die Nitridierung reversibel verläuft und das Gleichgewicht auf der Seite des Ausgangsmaterials liegt. Dies stimmt mit Literaturdaten überein: Die Nitridierung von Siliziumoberflächen findet bevorzugt im Ammoniakstrom statt, der das freigesetzte Wasser von der Probenoberfläche weg transportiert. In einer statischen Atmosphäre kommt es zu einer sofortigen Rückreaktion, da die Hydrolyse von Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen leichter abläuft als die Aminierung von Si-OH-Gruppen (vgl. Kapitel 3.6) [73-76].

### 5.2.2.5. Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Pyrrol von den ammoniakbehandelten Katalysatoren und deren Ausgangsmaterialien auf Basis von aluminiumfreien und aluminiumhaltigen mesoporösen Molekularsieben vom Typ MCM-41 abgebildet.

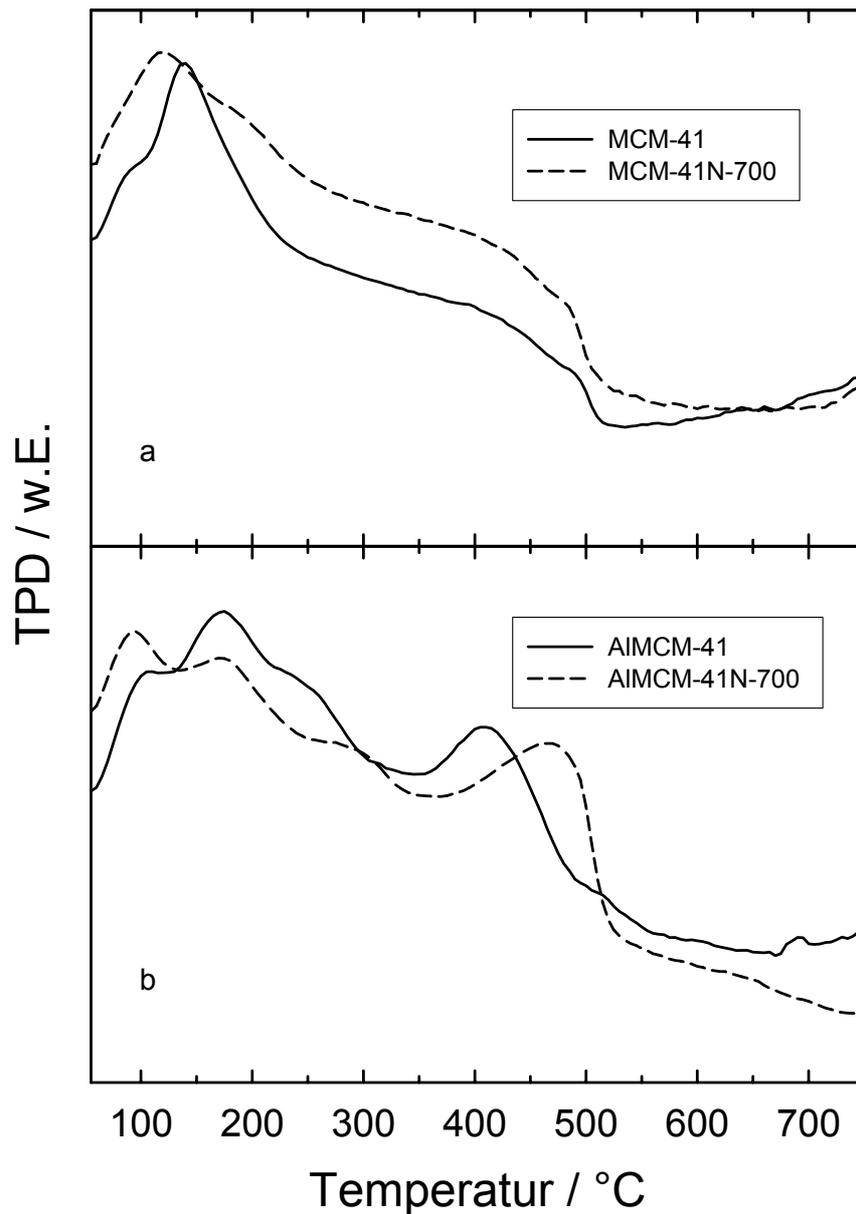


Abbildung 49: TPD-Profile von Pyrrol an MCM-41 (a) und AIMCM-41 (b) vor und nach der Nitridierung bei 700 °C.

Die aluminiumfreie Modifikation (MCM-41) besitzt ein Maximum bei 140 °C und eine schwach ausgeprägte Schulter bei 80 °C, die nach der Nitridierung nicht mehr sichtbar ist. Das Maximum verschiebt sich zu 120 °C und eine neue Schulter bei 190 °C wird sichtbar. Das TPD-Profil des aluminiumhaltigen Katalysators weist im Vergleich zum aluminiumfreien Material nach der Nitridierung der Probe größere Veränderungen auf. Das unbehandelte Molekularsieb zeigt Desorptionsmaxima bei 175 °C und 410 °C sowie Schultern bei 110 °C und 250 °C. Für das ammoniakbehandelte Material werden Maxima bei 95 °C, 170 °C und 465 °C sowie eine Schulter bei 300 °C beobachtet. Infolge der Nitridierung steigt die Anzahl der schwach basischen Zentren, die zwischen 95 °C und 110 °C Pyrrol desorbieren, während das Maximum bei ca. 175 °C abnimmt. Das weist auf eine geringere Anzahl an diesen basischen Zentren hin. Die Verschiebung der Adsorptionsmaxima von 250 °C zu 300 °C bzw. von 410 °C zu 465 °C, lässt auf eine Zunahme der Stärke der basischen Zentren aufgrund der Nitridierung schließen.

#### **5.2.2.6. Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT-Spektroskopie**

In Abbildung 50 sind die DRIFT-Spektren für die Adsorption von Pyrrol an MCM-41 und AIMCM-41 vor und nach der Nitridierung dargestellt. Die NH-Gruppe des Pyrrols adsorbiert am Gerüstsauerstoff der mesoporösen Molekularsiebe. Bei beiden Proben tritt durch die Nitridierung eine bathochrome Verschiebung der NH-Bande auf, wobei die Verschiebung bei AIMCM-41 ( $\Delta\nu = 31 \text{ cm}^{-1}$ ) größer als bei MCM-41 ( $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$ ) ausfällt. Infolge der Nitridierung wird mit steigendem Aluminiumgehalt die gemessene Stärke der basischen Zentren größer. Analoge Ergebnisse wurden auch für die Zeolithe mit FAU-Struktur gefunden. Im Gegensatz zu den Zeolithen wurde kein Einfluss des Aluminiumgehalts auf die Bandenlage der NH-Schreckschwingung bei den Ausgangsmaterialien gefunden.

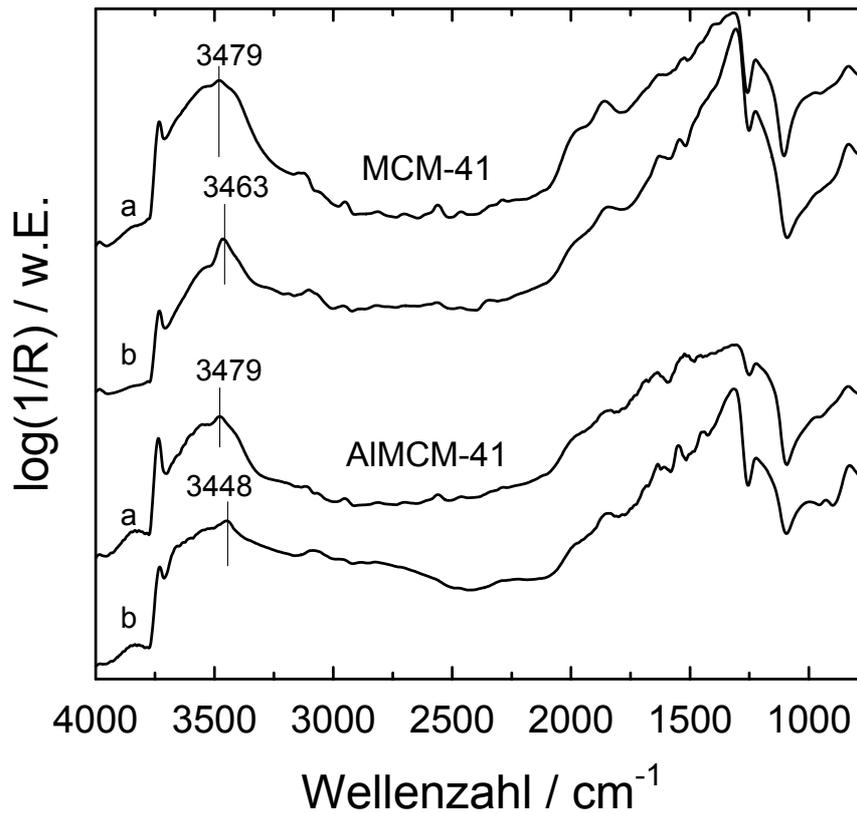


Abbildung 50: DRIFT-Spektren nach der Adsorption von Pyrrol an mesoporösen Molekularsieben vor (a) und nach (b) der Nitridierung bei 700 °C.

### 5.2.3. Aluminiumphosphate

#### 5.2.3.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unbehandelten und bei 700 °C ammoniakbehandelten Aluminiumphosphat unterscheiden sich nicht in der Lage der meisten Beugungsreflexe, sondern nur in deren relativen Intensitäten (Abbildung 51). Mit steigender Behandlungstemperatur nimmt die Signalintensität der AlPO<sub>4</sub>-5-Beugungsreflexe ab. Vor allem die Signale zwischen 20 ° und 23,7 ° sind bei den nitridierten Proben nicht mehr sichtbar. Bei einer Behandlungstemperatur von 750 °C treten neue Reflexe bei 2θ = 20,7 ° und 2θ = 26,4 ° auf, die auf eine teilweise Umlagerung der AlPO<sub>4</sub>-5-Topologie in die Berlinit-Struktur zurückzuführen ist [171].

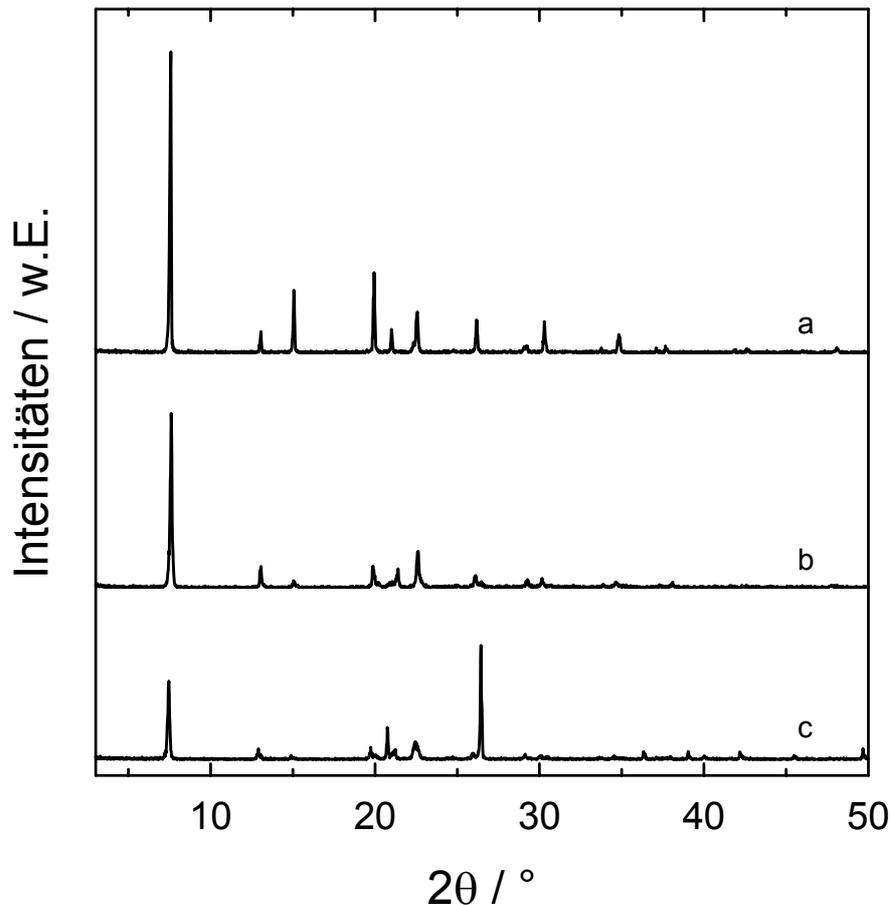


Abbildung 51: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des unbehandelten Aluminiumphosphats  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  (a) und nach dessen Nitridierung bei  $700^\circ\text{C}$  (b) und  $750^\circ\text{C}$  (c).

### 5.2.3.2. Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

In Tabelle 14 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und amorphem  $\text{AlPO}_4$  sowie deren ammoniakbehandelten Modifikationen wiedergegeben. Für die nitrierten amorphen Aluminiumphosphaten wird ein geringerer Massenverlust im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien beobachtet. In Abbildung 52 sind die Massenspektren von AIPON-700 und AIPON-750 dargestellt. Die Signale  $m/z = 18$  und  $m/z = 17$  der Probe AIPON-700 weisen bei einer Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  Maxima auf, während das Signal  $m/z = 16$  nur sehr schwach ausgeprägt ist und keine Maxima aufweist. Das bei  $750^\circ\text{C}$  nitrierte amorphe Aluminiumphosphat besitzt für das Signal  $m/z = 18$  ein Maximum bei

180 °C, für das Signal  $m/z = 17$  zwei Maxima bei 230 °C und 380 °C sowie eine Schulter bei 80 °C und für das Signal  $m/z = 16$  zwei Maxima bei 230 °C bzw. 380 °C. Das Signal  $m/z = 17$  wird bis ca. 200 °C hauptsächlich von Wasser verursacht, da bis zu dieser Temperatur das Signal für Wasser ( $m/z = 18$ ) sehr intensiv ist und das Signal für Ammoniak ( $m/z = 16$ ) nur eine schwache Intensität aufweist (vgl. Kapitel 5.2.2.2). Bei höheren Temperaturen ist das Signal von  $m/z = 16$  im Verhältnis zum Signal von  $m/z = 18$  sehr ausgeprägt, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei höheren Temperaturen vor allem Ammoniak und in geringerem Ausmaß Wasser desorbiert wird. Dies kann auf Kondensationsreaktionen zwischen  $-NH_2/-NH_2$ ,  $-NH_2/-OH$  bzw.  $-OH/-OH$  Gruppen zurückgeführt werden. Bei den nitridierten Aluminiumphosphaten vom Strukturtyp AFI zeigt das bei 750 °C nitridierte  $AlPO_4-5$  einen etwas geringeren Gewichtsverlust als die bei 700 °C nitridierte Probe oder das Ausgangsmaterial. In den Massenspektren von  $AlPO_4-5N-700$  hat das Signal für Wasser ein Maximum bei 100 °C, während das Signal für Ammoniak nur eine geringe Intensität aufweist. Deshalb kann ausgeschlossen werden, dass der erhöhte Massenverlust von  $AlPO_4-5N-700$  auf die Desorption von Ammoniak zurückzuführen ist. Auch bei  $AlPO_4-5N-750$  wird der Masseverlust zum größten Teil von Wasser verursacht. Die nitridierten  $AlPO_4-5$ -Proben scheinen im Gegensatz zu den nitridierten amorphen Aluminiumphosphaten stabiler gegenüber der Hydrolyse zu sein.

*Tabelle 14: Einfluss der Behandlungstemperatur auf den Gewichtsverlust bei der thermogravimetrischen Analyse von verschiedenen  $AlPO_4$ -Proben.*

Katalysator	Massenverlust / %
$AlPO_4-5$	6,7
$AlPO_4-5N-700$	7,2
$AlPO_4-5N-750$	3,9
$AlPO_4$	11,7
AIPON-700	4,5
AIPON-750	3,2

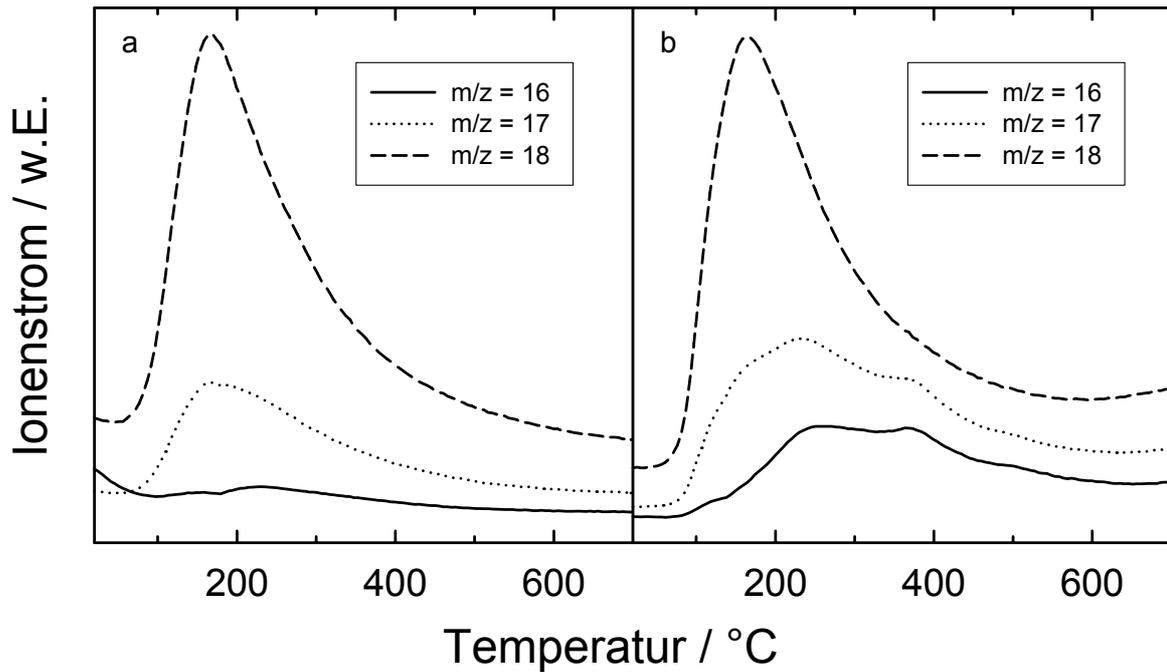


Abbildung 52: Ergebnisse der TG-MS-Analyse der Katalysatoren AIPON-700 (a) und AIPON-750 (b).

### 5.2.3.3. Stickstoffadsorption

Die Oberfläche von amorphen und mikroporösen Aluminiumphosphaten wurde vor und nach der  $\text{NH}_3$ -Behandlung mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption untersucht (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ergebnisse der Stickstoffadsorption an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und  $\text{AlPO}_4$  vor und nach der Nitridierung bei 700 °C.

Material	$A_{\text{BET}}$ vor Nitridierung / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$A_{\text{BET}}$ nach Nitridierung / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	450	370
$\text{AlPO}_4$	350	265

Für beide Materialien wird gefunden, dass durch die Ammoniakbehandlung die spezifische Oberfläche um ca.  $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  abnimmt. In Übereinstimmung mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass

die Struktur von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  weitestgehend erhalten bleibt. Auch das amorphe Aluminiumphosphatoxynitrid besitzt noch eine relativ große spezifische Oberfläche, so dass auch dieses Material weiterhin Mesoporen aufweist [54,55].

#### 5.2.3.4. DRIFT-Spektroskopie

Die in Abbildung 53 dargestellten In-situ-DRIFT-Spektren von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wurden bei einer Temperatur von  $725\text{ °C}$  im Stickstoffstrom aufgenommen. Die graphische Darstellung zeigt die DRIFT-Spektren vor, während und nach der in Kapitel 4.2.2 durchgeführten Ammoniakbehandlung von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Bei  $930\text{ cm}^{-1}$  und  $964\text{ cm}^{-1}$  lassen sich während der Nitridierung die Signale von gasförmigem Ammoniak erkennen. Bei Messungen von gasförmigem Ammoniak über Kaliumbromid, das im ganzen Messbereich keine eigenen Banden aufweist, traten die NH-Schwingungen ebenfalls auf. Des Weiteren nimmt mit fortschreitender Versuchsdauer das Signal bei  $3666\text{ cm}^{-1}$ , das OH-Schwingungen zugeordnet wird ab, und zwei neue Banden erscheinen bei  $3332\text{ cm}^{-1}$  (NH-Streckschwingung) und  $3384\text{ cm}^{-1}$  (asymetrische  $\text{NH}_2$ -Schwingung). Dies zeigt, dass ein Teil der OH-Gruppen durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen ersetzt wurde.

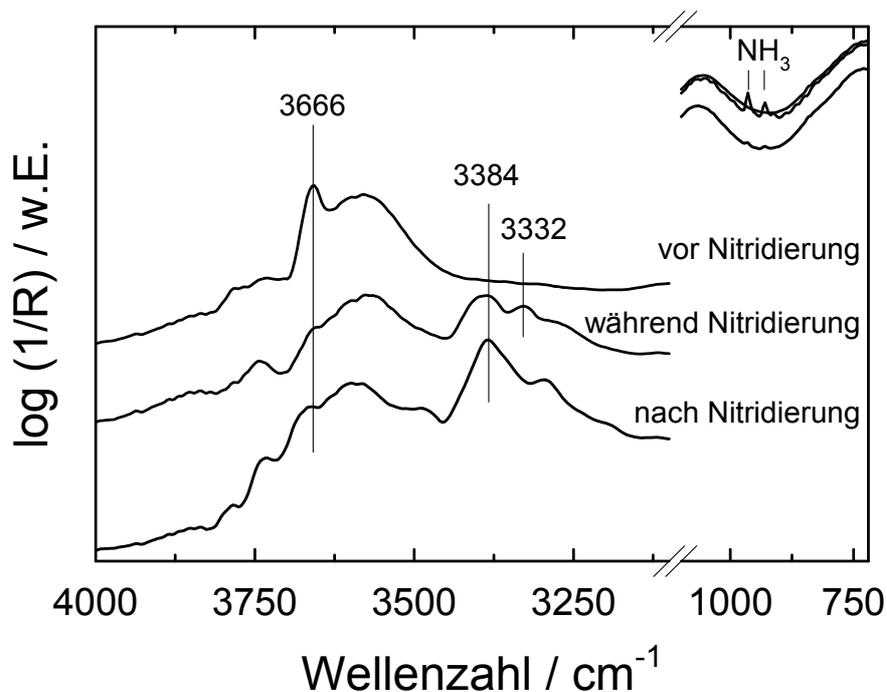


Abbildung 53: In-situ-Ammoniakbehandlung von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  bei  $725\text{ °C}$ .

In Abbildung 54 sind die bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom aufgenommenen DRIFT-Spektren von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vor und nach der Ammoniakbehandlung bei 700 °C bzw. 750 °C dargestellt.

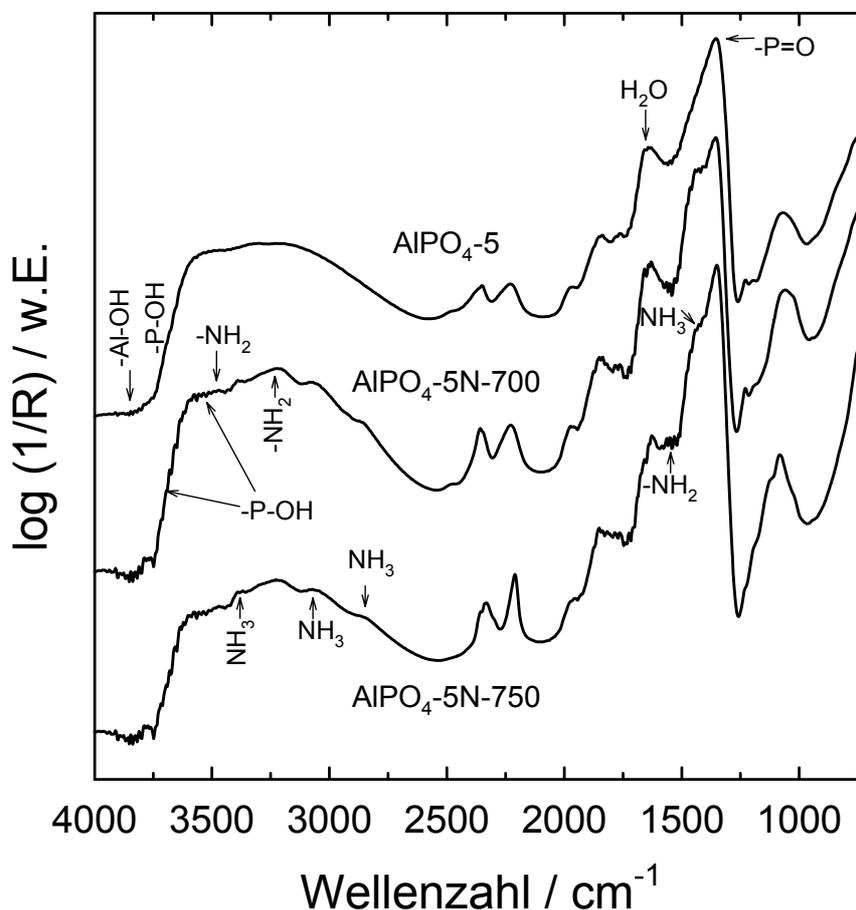


Abbildung 54: DRIFT-Spektren von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ,  $\text{AlPO}_4\text{-5N-700}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-5N-750}$  bei Raumtemperatur.

Anhand von Literaturdaten konnten die einzelnen Signale verschiedenen Schwingungen im Aluminiumphosphatgerüst zugeordnet werden (Tabelle 16) [54,55,62,172].  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  weist eine Bande bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$  auf, die von  $\text{P=O}$ -Gruppen hervorgerufen wird. Die Signale bei  $3584 \text{ cm}^{-1}$  und  $3788 \text{ cm}^{-1}$  werden von  $\text{P-OH}$ -Gruppen und das Signal bei  $3910 \text{ cm}^{-1}$  von  $\text{Al-OH}$ -Gruppen verursacht. Alle drei Proben weisen eine Bande bei  $1625 \text{ cm}^{-1}$  auf, die adsorbiertem Wasser zuzurechnen ist. Im Vergleich zum unbehandelten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  zeigen die nitridierten Materialien zusätzliche Banden bei  $2848 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3062 \text{ cm}^{-1}$  und  $3366 \text{ cm}^{-1}$ , die auf adsorbierten Ammoniak hindeuten, und weitere Banden bei  $1549 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3225 \text{ cm}^{-1}$

und  $3486\text{ cm}^{-1}$ , die von  $\text{NH}_2$ -Gruppen verursacht werden. Der Einbau von Stickstoff ins Gerüst des  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  kann somit mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Intensitäten der einzelnen Banden sind bei den Proben, die bei verschiedenen Temperaturen mit Ammoniak behandelt wurden, unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies kann als Indiz für den unterschiedlichen Austauschgrad von Sauerstoff gegen Stickstoff gedeutet werden. Jedoch ist eine genaue Quantifizierung bei IR-Messungen sehr schwierig, insbesondere bei DRIFT-Messungen aufgrund von Signalverbreiterungen.

*Tabelle 16: Signifikante IR-Banden von  $\text{AlPO}_4\text{-5N-750}$  und ihre Zuordnung.*

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zugeordnete Atomgruppe	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zugeordnete Atomgruppe
1350	-P=O	3366	$\text{NH}_3$
1549	- $\text{NH}_2$	3486	- $\text{NH}_2$
1625	$\text{H}_2\text{O}$	3584	-P-OH
2848	$\text{NH}_3$	3788	-P-OH
3062	$\text{NH}_3$	3910	-Al-OH
3225	- $\text{NH}_2$		

Die DRIFT-Spektren von der In-situ-Ammoniakbehandlung von amorphem Aluminiumphosphat (Abbildung 55) sind vergleichbar mit denen des mikroporösen  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Mit fortschreitender Messdauer nimmt die sehr stark ausgeprägte Bande bei  $3664\text{ cm}^{-1}$ , die OH-Schwingungen zugeordnet wird, ab und hierfür steigt die Intensität der  $\text{NH}_2$ -Signale bei  $3386\text{ cm}^{-1}$  und  $3580\text{ cm}^{-1}$  an. Die in der Literatur beschriebene, für NH-Schwingungen charakteristische Bande bei  $1555\text{ cm}^{-1}$  erscheint, bedingt durch die Verschiebung aufgrund der erhöhten Mess-temperatur, bei  $1559\text{ cm}^{-1}$ . Die größere Zahl an OH-Gruppen in amorphen Aluminiumphosphaten im Vergleich zu deren Anzahl in den mikroporösen Aluminiumphosphaten wird durch die größere Intensität des zugehörigen Signals bei ca.  $3365\text{ cm}^{-1}$  deutlich. Dadurch stehen auch potentiell mehr OH-Gruppen zur

Verfügung, die durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen substituiert werden können. Dies erklärt die im Vergleich zu den mikroporösen Aluminiumphosphaten größere Anzahl von  $\text{NH}_2$ -Gruppen.

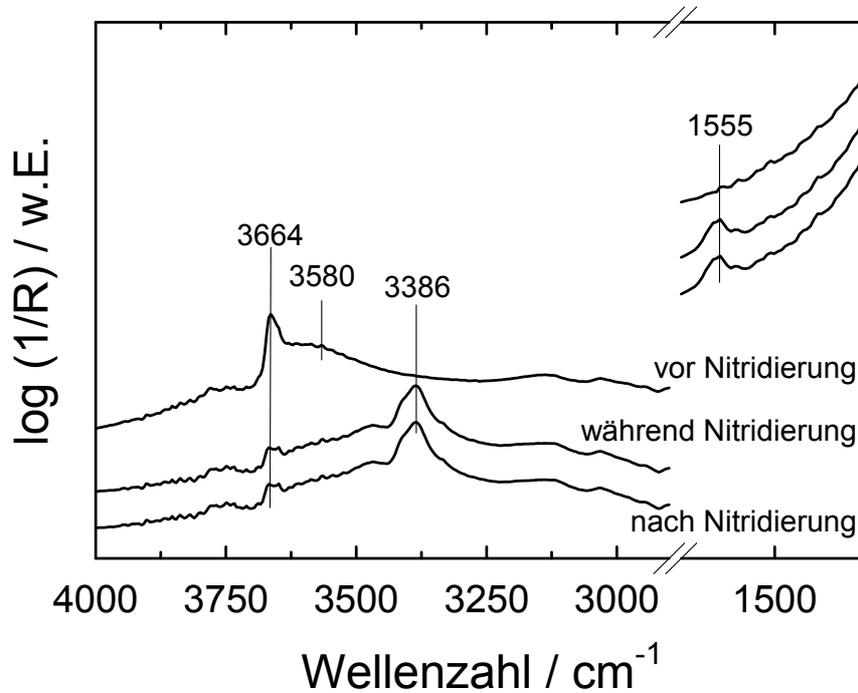


Abbildung 55: In-situ-Ammoniakbehandlung von amorphem  $\text{AlPO}_4$  bei 725 °C.

In Abbildung 56 sind die bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom aufgenommenen DRIFT-Spektren des amorphen  $\text{AlPO}_4$  vor und nach der Behandlung mit Ammoniak bei 700 °C und 750 °C dargestellt. Wie schon bei dem mikroporösen Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  treten signifikante Änderungen des Spektrums infolge der Nitridierung auf, die den Einbau von Stickstoff nachweisen. Die Signale konnten mit Hilfe von Literaturdaten [54,55,62] bestimmten Molekülschwingungen zugeordnet werden. In Tabelle 17 sind die Wellenzahlen der intensivsten Banden und ihre Zuordnung aufgeführt. Bei den nitridierten Aluminiumphosphaten treten als Folge der Ammoniakbehandlung zusätzliche Signale auf: Die Banden bei 3280  $\text{cm}^{-1}$  und bei 3475  $\text{cm}^{-1}$  werden von  $\text{NH}_2$ -Schwingungen und die Bande bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  von P- $\text{NH}_2$ -Schwingungen hervorgerufen. Des Weiteren werden Banden, die adsorbiertem Wasser (1670  $\text{cm}^{-1}$ ) und adsorbiertem Ammoniak (2834  $\text{cm}^{-1}$ , 3050  $\text{cm}^{-1}$  und 3366  $\text{cm}^{-1}$ ) zuzurechnen sind, detektiert.

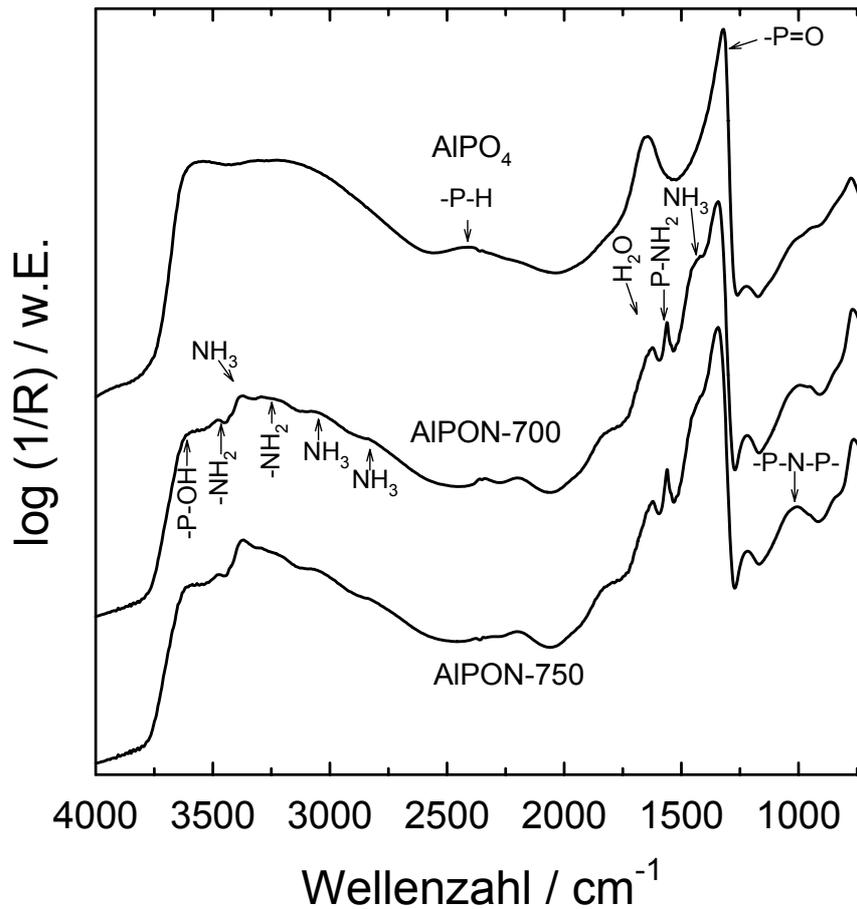


Abbildung 56: DRIFT-Spektren von  $\text{AlPO}_4$ , AIPON-700 und AIPON-750 bei Raumtemperatur.

Tabelle 17: Signifikante IR-Banden von AIPON-750 und ihre Zuordnung.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zugeordnete Atomgruppe	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Zugeordnete Atomgruppe
992	-P-N-P-	2836	$\text{NH}_3$
1342	-P=O	3050	$\text{NH}_3$
1424	$\text{NH}_3$	3280	- $\text{NH}_2$
1560	-P- $\text{NH}_2$	3366	$\text{NH}_3$
1670	$\text{H}_2\text{O}$	3475	- $\text{NH}_2$
2342	-P-H	3591	-P-OH

### 5.2.3.5. Temperaturprogrammierte Desorption von Pyrrol

In Abbildung 57 sind die Profile der temperaturprogrammierten Desorption von Pyrrol für unbehandelten und nitridierten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  dargestellt. Durch die Nitridierung sind keine Veränderungen in den TPD-Profilen aufgetreten. Beide Kurven zeigen zwei Banden bei 115 °C und 205 °C, die auf basische Zentren unterschiedlicher Stärke zurückgeführt werden können. Ab 500 °C nimmt die Desorption von Pyrrol schlagartig ab. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an Zeolithen vom FAU-Typ treten TPD-Maxima nur bei Temperaturen < 500 °C auf. Maxima bei  $T > 500$  °C sind daher vermutlich der Wechselwirkung mit Kationen zuzuschreiben, die bei  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  nicht vorhanden sind.

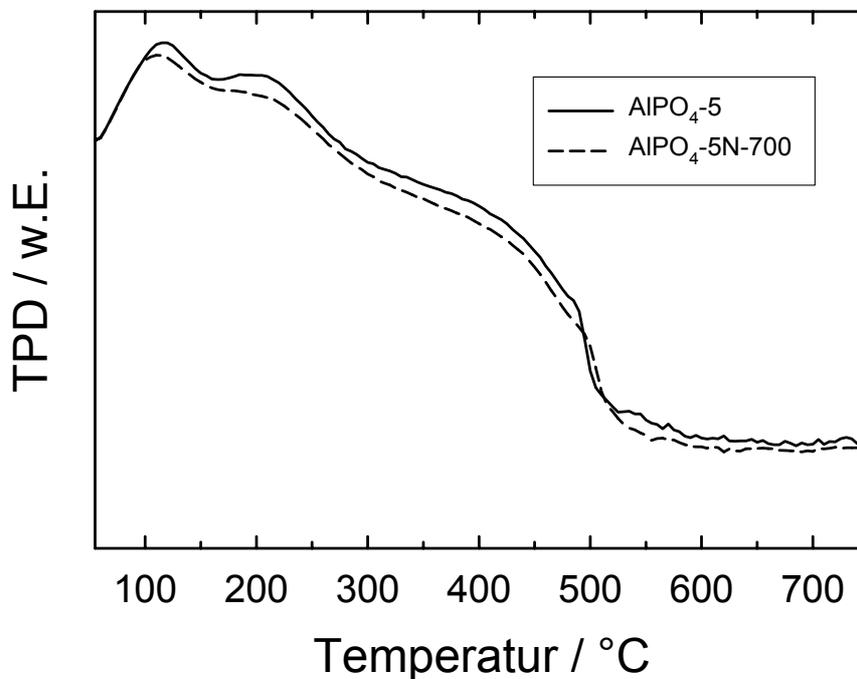


Abbildung 57: TPD-Profile für Pyrrol von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Nitridierung bei 700 °C.

Neben den mikroporösen Aluminiumphosphaten wurden auch amorphe Aluminiumphosphate mittels temperaturprogrammierter Desorption vermessen. Bei diesen Katalysatoren treten signifikante Unterschiede in den TPD-Profilen vor und nach der Behandlung mit Ammoniak auf. Das Ausgangsmaterial weist zwei schwach ausgeprägte Banden bei 85 °C und 135 °C auf, die auf zwei

unterschiedlich starke Zentren hindeuten. Des Weiteren ist eine breite Schulter von 200 °C bis ca. 450 °C zu sehen, die auf stärkere basische Zentren schließen lässt. Nach der Nitridierung verschieben sich die Signale bei 85 °C und 135 °C zu 80 °C bzw. 170 °C und nehmen an Intensität zu. Die Schulter von 200 °C bis ca. 450 °C tritt nicht mehr auf, das Signal bleibt im Temperaturbereich von 350 °C bis 500 °C nahezu konstant und flacht dann langsam zu höheren Temperaturen hin ab. Aufgrund der Intensivierung und Verschiebung der Bande bei 135 °C zu höheren Temperaturen, kann der nitridierten Probe eine stärkere Basizität bezüglich dieses aktiven Zentrums zugeordnet werden als dem amorphen Ausgangsmaterial. Anhand von verschiedenen Charakterisierungsmethoden und katalytischen Tests konnte eine gesteigerte Basizität von amorphen Aluminiumphosphaten infolge der Nitridierung gefunden werden [54-56].

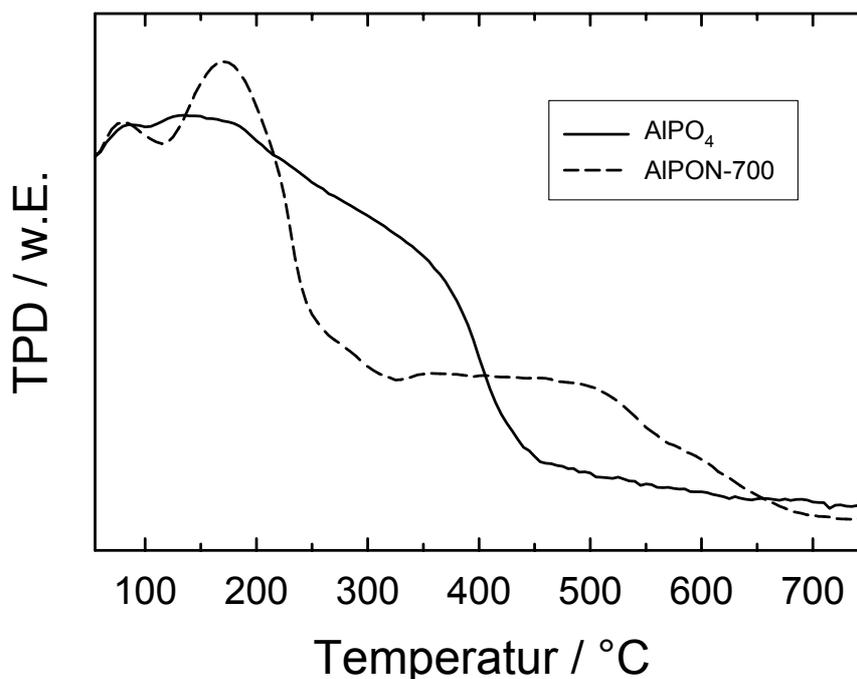


Abbildung 58: TPD-Profile von Pyrrol an amorphem Aluminiumphosphat (AlPO<sub>4</sub>) vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Nitridierung bei 700 °C.

### 5.2.3.6. Adsorptionsuntersuchungen von Pyrrol mittels DRIFT-Spektroskopie

In Abbildung 59 sind die DRIFT-Spektren für die Pyrroladsorption von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vor und nach der Nitridierung bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Bande der NH-Streckschwingung des adsorbierten Pyrrols liegt sowohl für das Ausgangsmaterial als auch für den nitridierten Katalysator bei  $3421\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Ammoniakbehandlung von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  wird keine Veränderung der Stärke der basischen Zentren beobachtet, obwohl basische  $\text{NH}_2$ -Gruppen ins Gerüst eingebaut wurden [48]. Die mit Pyrrol gemessene Basizität der Aluminiumphosphate ist gleich der des nitridierten Zeoliths NaY. Die DRIFTS-Messungen stimmen mit den Ergebnissen der temperaturprogrammierten Desorption von Pyrrol überein, die ebenfalls keine signifikanten Unterschiede für die beiden Materialien  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-5N-700}$  ergaben.

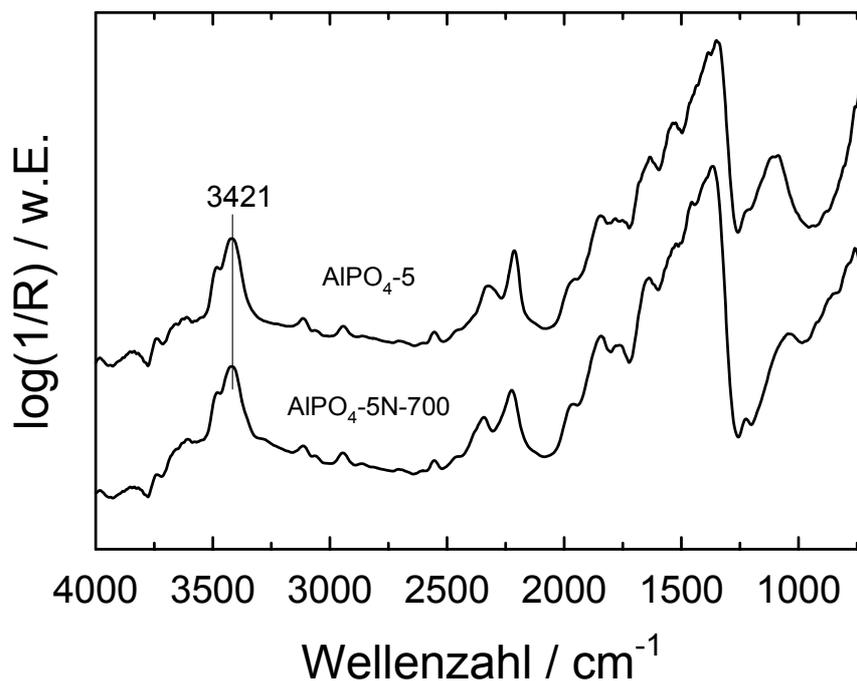


Abbildung 59: DRIFT-Spektren der Pyrroladsorption an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  vor und nach der Nitridierung bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.3. Katalytische Eigenschaften der hergestellten Materialien

### 5.3.1. Knoevenagel-Kondensation

Eine weitere Möglichkeit, die Basizität von festen Katalysatoren zu charakterisieren, ist ihre Erprobung in einer basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation. Diese Reaktion hat sich in der Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von nitridierten Aluminiumphosphaten als geeignet erwiesen [63,173]. Es konnte gezeigt werden, dass unter anderem die Zeolithstruktur sowie die Nitridierungstemperatur und -dauer einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben [48,50,51,106]. In der vorliegenden Arbeit wurden nun Parameter wie z.B.  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und Lagerungsbedingungen variiert, um weitergehende Aussagen über den Einfluss der Nitridierung auf die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Materialien zu erhalten.

Als Testreaktion wurde die Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril zu Benzylidenmalonsäuredinitril (BMDN) in Toluol als Lösungsmittel ausgewählt. Das mögliche Folgeprodukt aus einer Michaeladdition von Malonsäuredinitril mit BMDN wurde bei keiner der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen detektiert. Als Nebenreaktion wurde bei einigen wenigen Umsetzungen die (wahrscheinlich radikalisch initiierte) Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure beobachtet. Um die basischen Eigenschaften weiter zu charakterisieren, wurde mit ausgewählten Katalysatoren auch die Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester zu trans- $\alpha$ -Cyanzimtsäureethylester (CZSE) durchgeführt, die aufgrund der geringeren Acidität der C-H-Gruppe stärker basische Katalysatoren als beim Einsatz von Malonsäuredinitril erfordert.

#### 5.3.1.1. Zeolithe

In Abbildung 60 ist der Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der ammoniakbehandelten Zeolithe mit FAU-Topologie dargestellt. Die Ausgangsmaterialien NaX, NaY und DAY wurden bei 850 °C im Ammoniakstrom für 40 h behandelt. Mit allen nitridierten Materialien wird ein höherer Umsatz erzielt

als mit den Ausgangsmaterialien. Nitridierter NaX hat eine deutlich niedrigere katalytische Aktivität als die Zeolithe NaY und DAY, die unter den gleichen Bedingungen nitridiert wurden. Mit NaYN-850 und DAYN-850 wurde nach 5 h bzw. 2 h fast vollständiger Umsatz beobachtet. Verglichen dazu liefert NaXN-850 als Katalysator nach 24 h eine Produktausbeute von erst ca. 52 %. In diesem Fall kann die relativ polare und somit hydrophile Oberfläche des aluminiumreichen Zeolith NaX für die Desaktivierung verantwortlich sein. Andererseits können die Poren von stark adsorbierten relativ voluminösen und polaren Produkten und/oder polaren Edukten blockiert sein [48]. Die außergewöhnlich hohe Aktivität von DAYN-850 kann mit einer großen Zahl von  $-NH_2$ -Gruppen erklärt werden, die sehr leicht aus der hohen Konzentration an Defektstellen herrühren, die wiederum auf den Dealuminierungsprozess zurückzuführen ist. Diese Defektstellen in der DAY-Probe können mittels DRIFT-Spektroskopie nachgewiesen werden: Die Intensität des Signals für die Silanolgruppe bei  $3725\text{ cm}^{-1}$  ist sehr ausgeprägt (vgl. Kapitel 5.2.1.3).

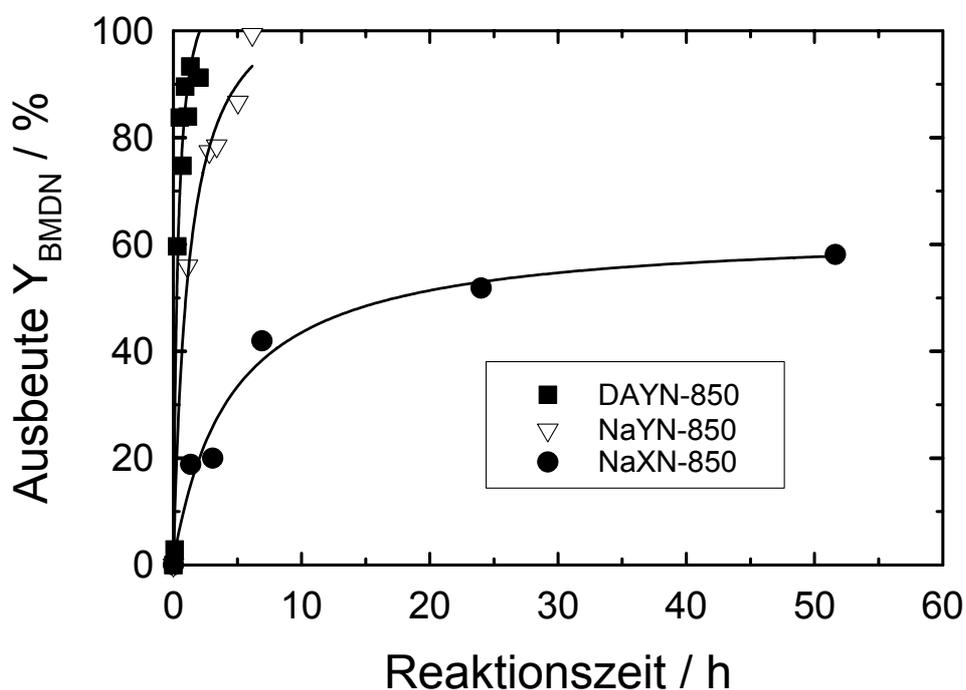


Abbildung 60: Katalytische Aktivität der nitridierten Zeolithe mit FAU-Struktur und unterschiedlichem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).

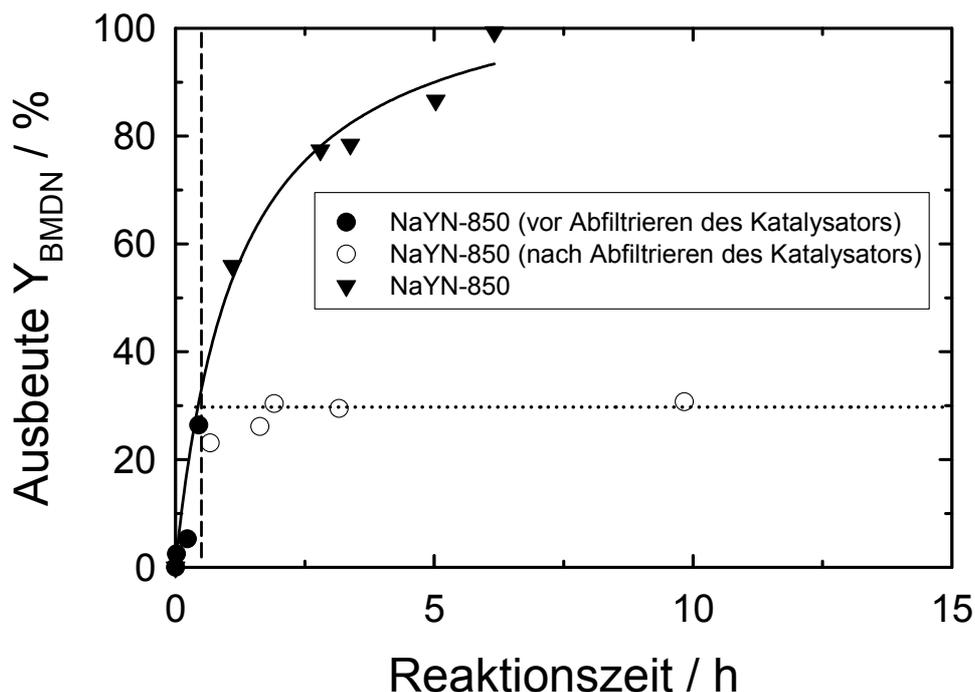


Abbildung 61: Leachingtest für den nitridierten NaYN-850 Katalysator ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).

Die katalytische Aktivität der ammoniakbehandelten Proben in der basenkatalysierten Knoevenagel-Kondensation beruht auf der Bildung von  $\text{-NH}_2$  und  $\text{-NH}$ -Gruppen in den Zeolithen. Es muss aber auch in Betracht gezogen werden, ob die beobachtete katalytische Aktivität von in der Reaktionsmischung gelösten Ammoniumionen herrühren kann. Prinzipiell kann Ammoniak durch Hydrolyse von  $\text{-NH}_2$  und  $\text{-NH}$ -Gruppen gebildet werden. Während der Knoevenagel-Kondensation wird an den basischen Zentren Wasser freigesetzt, das unter Umständen die Hydrolyse mit bewirken kann. Um zu klären, ob Ammoniumionen die Reaktion von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril katalysieren, wurde eine Reihe von Experimenten mit NaYN-850 als Katalysator ausgeführt (Abbildung 61). Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde der Katalysator hierzu von der heißen Reaktionslösung abfiltriert. Die Zusammensetzung der zurückgebliebenen Lösung wurde dann für mehrere Stunden weiter analysiert. Es fand keine weitere Reaktion statt. Der abfiltrierte Katalysator wurde mit Toluol gewaschen und anschließend bei  $125\text{ °C}$  getrocknet. Der Katalysator, der auf diese Weise erhalten wurde, wurde einer frischen Reaktionslösung zugesetzt. Es wurde eine vergleichbare katalytische Aktivität wie im Eingangsexperiment gefunden. Aus diesen

Experimenten folgt, dass es unwahrscheinlich ist, dass die kleinen Mengen an Ammoniak, die durch Hydrolyse - hervorgerufen durch die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung - entstehen, verantwortlich für die beobachtete katalytische Aktivität sind.

Um den Einfluss von Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit auf die Aktivität von ammoniakbehandelten Katalysatoren zu untersuchen, wurde der ammoniakbehandelte Zeolith NaY verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen und anschließend in der Knoevenagel-Kondensation getestet. In einem ersten Experiment wurde der Katalysator direkt nach der Modifizierung benutzt, so dass es keinen Kontakt mit Feuchtigkeit gab und somit keine Hydrolyse stattfinden konnte. Überraschenderweise zeigte das erhaltene Material keine katalytische Aktivität. In parallelen Experimenten wurde ein Teil des frischen Materials unter trockener Atmosphäre bei Raumtemperatur, ein anderer Teil bei 100 °C im Ofen und ein weiterer unter Umgebungsbedingungen gelagert. Nur das Material, welches unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde zeigte eine signifikante katalytische Aktivität. In allen anderen Fällen wurde nur ein vernachlässigbarer Umsatz beobachtet. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine gewisse Anzahl von Silanolgruppen, die durch Hydrolyse mit Wasser aus der Atmosphäre entstanden sind, vorliegen muss, um Katalysatoren mit hoher Aktivität zu erhalten. Nimmt man an, dass die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen die aktiven Zentren darstellen [65], würde eine Hydrolyse in der Bildung von Silanolgruppen und Ammoniak enden (vgl. Abbildung 44) [52]. Auch bei ammoniakbehandelten FSM-16 [88] und Aluminiumphosphat-oxynitriden [111] zeigten benachbarte OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen, die aus Addition von Ammoniak an gespannte Siloxanbrücken entstanden sind, die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten pro aktivem Zentrum.

Tabelle 18: Ausbeuten an Benzylidenmalonsäuredinitril nach 3 h und 24 h für unterschiedlich vorbehandelte Katalysatoren NaYN-850 ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).

Katalysator-Vorbehandlung	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 3 h / %	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 24 h / %
nicht evakuiert	56	79
evakuiert	55	80
nach 2 Wochen	50	72
nach 5 Wochen	48	66
nach 8 Wochen	50	64
nach 8 Wochen und erneuter $\text{NH}_3$ - Behandlung	54	79

Um auszuschließen, dass das an der Oberfläche der Probe adsorbierte  $\text{NH}_3$  für die katalytische Aktivität verantwortlich ist, wurde der Katalysator 2 h bei Raumtemperatur evakuiert, um alle adsorbierten Ammoniakmoleküle zu entfernen. Die beobachtete katalytische Aktivität war vergleichbar mit der des nicht-evakuierten Katalysators (vgl. Tabelle 18). Jedoch führte die Lagerung der nitridierten Katalysatoren unter Umgebungsatmosphäre zu einer moderaten Abnahme der katalytischen Aktivität aufgrund von Hydrolysereaktionen (vgl. Abbildung 44 und Tabelle 18). Die Abläufe bei der Entstehung der anfangs aktiven Silanolgruppen ist nicht ganz geklärt. Sowohl Hydrolyse von  $\text{Si-NH}_2$  bzw.  $\text{Si-NH-Si}$ -Gruppen (vgl. Abbildung 44) als auch Hydrolyse von  $\text{Si-O-Si}$ -Bindungen können an der Bildung von Silanolgruppen beteiligt sein. Ungeachtet ihrer Herkunft scheint die Anwesenheit von Silanolgruppen zwingend für die katalytische Aktivität des untersuchten Katalysators zu sein. Außerdem geht aus Tabelle 18 hervor, dass die Ausgangsaktivität auch nach acht Wochen einfach durch erneute Ammoniakbehandlung wieder hergestellt werden kann.

Durch Lagerung des Katalysators in einer trockenen Stickstoffatmosphäre wird ein Aktivitätsverlust vermieden, der durch die Hydrolyse hervorgerufen wird. Bei Lagerung im Ofen bei  $100\text{ °C}$  nimmt ebenfalls die Aktivität ab. Eine noch größere

Abnahme der katalytischen Aktivität wird bei Lagerung im Exsikkator über einer gesättigten Ammoniumchloridlösung beobachtet [51].

### 5.3.1.2. Mesoporöse Materialien

Neben den klassischen mikroporösen Materialien (Zeolithe, kristalline  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) wurden auch die nitridierten mesoporösen Materialien MCM-41 und MCM-48 auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.

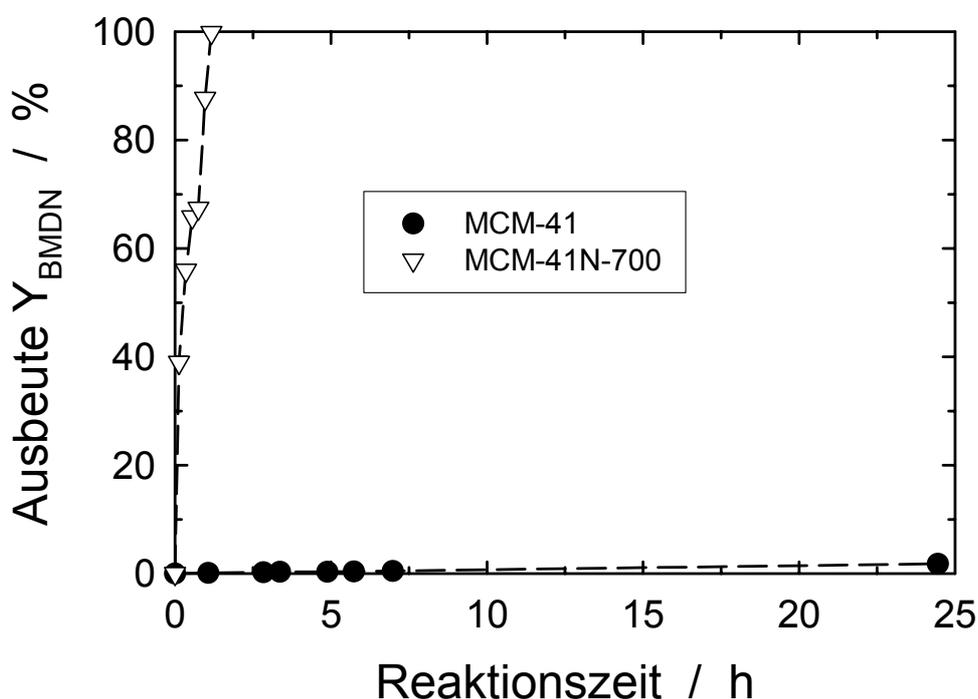


Abbildung 62: Koevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an den Katalysatoren MCM-41 und MCM-41N-700 ( $T_R = 80^\circ\text{C}$ ).

In Abbildung 62 sind die Ausbeuten der Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an den Katalysatoren MCM-41 und MCM-41N-700 abgebildet. Das Ausgangsmaterial zeigt keinerlei Aktivität, während der nitridierte Katalysator schon nach einer Stunde einen Umsatz von 100 % erreicht hat. Im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren zeigt MCM-41N-700 die größte Aktivität. Diese lässt sich auf die große Anzahl an Silanolgruppen, die durch die Nitridierung in die basischen  $\text{NH}_2$ -Gruppen überführt wurden, zurückführen. Anhand von In-situ-DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass MCM-41

eine große Dichte an Silanolgruppen besitzt, die teilweise durch die  $\text{NH}_3$ -Behandlung zu  $\text{NH}_2$ -Gruppen wurden.

Ein weiterer Parameter, der bei der Ammoniakbehandlung variiert werden kann, ist die Behandlungsdauer, da so eine größere Menge an Stickstoff in die Wände des mesoporösen Molekularsiebs eingebaut werden kann und dadurch die Zahl der basischen Katalysezentren erhöht wird. Um den Effekt dieser Variablen auf die Aktivität des Katalysators zu untersuchen, wurde MCM-48 12 h, 24 h und 39 h lang mit Ammoniak behandelt. Bei der Testreaktion mit Malonsäuredinitril als Edukt ergaben sich folgende Ausbeuten:

*Tabelle 19: Benzylidenmalonsäuredinitril-Ausbeuten nach 0,25 h, 0,5 h und 1 h in Abhängigkeit von der Nitridierungsdauer von MCM-48 ( $T_R = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ).*

Katalysator	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 0,25 h / %	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 0,5 h / %	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 1 h / %
MCM-48N-800(12h)	90	96	98
MCM-48N-800(24h)	86	90	99
MCM-48N-800(39h)	80	89	95

Aus Tabelle 19 ist ersichtlich, dass die Ausbeuten an Benzylidenmalonsäuredinitril für die unterschiedlich lang behandelten Katalysatoren keine sehr großen Unterschiede aufweisen. Somit kann keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Behandlungsdauer auf die katalytische Aktivität getroffen werden.

Um die katalytische Aktivität und damit die Basizität besser unterscheiden zu können, wurde mit Cyanessigsäureethylester eine weniger C-H-acide Komponente verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt. Die Ausbeuten an trans- $\alpha$ -Cyanzimtsäureethylester und somit die Aktivität des Katalysators nehmen mit längerer Behandlungsdauer zu. Durch die längere Nitridierungszeit können mehr Stickstoffatome in die Wände des mesoporösen

Molekularsiebs eingebaut werden, was sich in einer größeren Anzahl von katalytisch aktiven Zentren und somit in einer höheren katalytischen Aktivität bemerkbar macht.

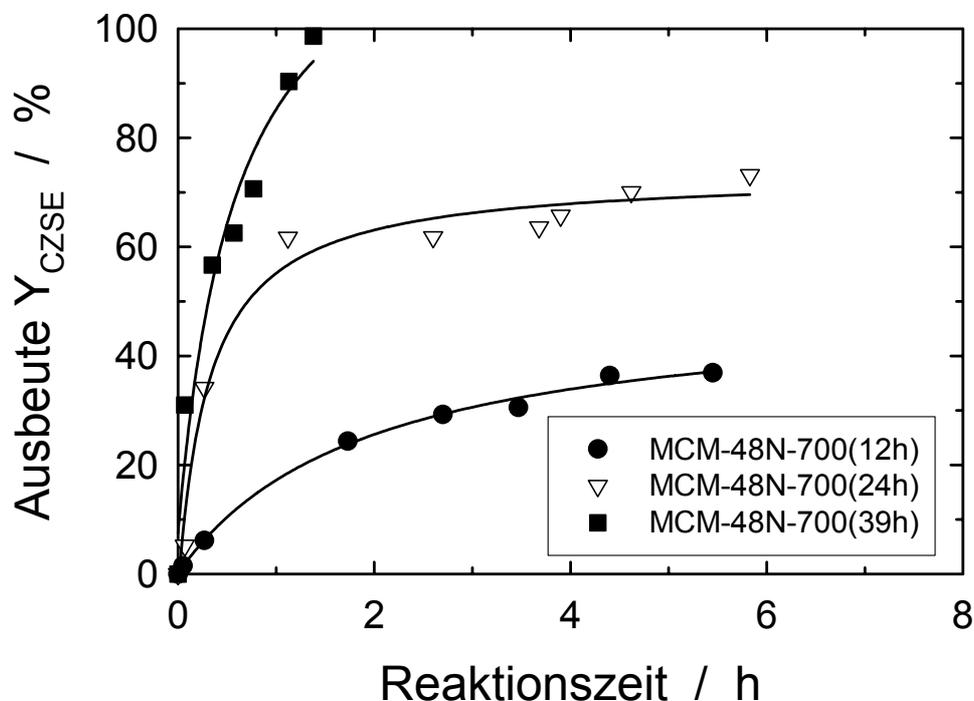


Abbildung 63: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester an MCM-48, der für 12 h, 24 h und 39 h mit Ammoniak behandelt wurde ( $T_R = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 5.3.1.3. Aluminiumphosphate

Sowohl Aluminiumphosphat- [54,173] als auch Aluminiumgalliumphosphat- [65,67,68], Zirkoniumphosphat- [174] und Vanadiumaluminatoxynitride [175-177] haben sich als geeignete Katalysatoren in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit C-H-aciden Komponenten erwiesen. Bei diesen Katalysatoren kann das katalytisch aktive Zentrum der Stickstoffgruppe (-NH- bzw. -NH<sub>2</sub>) zugewiesen werden, denn mit steigendem Stickstoffgehalt nimmt die katalytische Aktivität zu und gleichzeitig die gemessene Acidität ab. In Tabelle 20 sind die Ausbeuten von Benzylidenmalonsäuredinitril an den amorphen Aluminiumphosphaten, die bei 700 °C und 750 °C nitridiert wurden, im Vergleich zum Ausgangsmaterial dargestellt. Zusätzlich werden die Effekte der Lagerung im

Exsikkator für 21 Tage auf die Aktivität dieser Katalysatoren wiedergegeben. Der Einfluss der Behandlungstemperatur kann als gering angesehen werden, da mit beiden Katalysatoren vergleichbare Ausbeuten erzielt werden. Vergleicht man die gelagerten Katalysatoren mit den frisch hergestellten Materialien, macht sich ein leichter Aktivitätsverlust bemerkbar. Dies ist auf teilweise stattfindende Hydrolyse der katalytisch aktiven  $\text{NH}_2$ -Zentren zu katalytisch inaktiven OH-Gruppen zurückzuführen. Mittels IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zu den frisch hergestellten Proben bei den gelagerten Katalysatoren die Signale für OH-Gruppen und  $\text{NH}_2$ -Gruppen intensiver bzw. schwächer wurden.

*Tabelle 20: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an amorphem Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur mit Ammoniak und der Lagerung im Exsikkator für 21 Tage ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).*

Katalysator	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 5 h / %	$Y_{\text{BMDN}}$ nach 25 h / %
$\text{AlPO}_4$	2	4
AIPON-700	60	100
AIPON-700 nach 21 Tagen	47	91
AIPON-750	58	99
AIPON-750 nach 21 Tagen	50	92

Neben den mesoporösen Aluminiumphosphaten wurden auch mikroporöse Aluminiumphosphate ( $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) mit Ammoniak behandelt und in ihrer katalytischen Aktivität getestet (Abbildung 64).  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  selbst zeigt keine katalytische Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril. Die bei  $700\text{ °C}$  und  $750\text{ °C}$  mit Ammoniak behandelten mikroporösen Aluminiumphosphate besitzen eine Aktivität, die vergleichbar mit der von nitridierten Zeolithen ist. Wie sich in Abbildung 64 erkennen lässt, weist der bei höherer Temperatur behandelte Katalysator auch eine deutlich höhere Aktivität auf als das bei niedri-

gerer Temperatur behandelte Material. Durch die höhere Behandlungstemperatur kommt es möglicherweise zu einem größeren Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff, der in der Literatur in der Form von  $-NH_2$  als das katalytisch aktive Zentrum beschrieben wird [64,65]. Des Weiteren kann man in Abbildung 64 die Auswirkung der Lagerung im Exsikkator über Silicagel blau für 21 Tage erkennen. Stellt man den gelagerten Katalysator dem frisch hergestellten gegenüber, so ist bei beiden Modifikationen eine signifikante Abnahme der katalytischen Aktivität zu sehen. Dies lässt sich mit einer Rückreaktion der Nitridierung erklären, d.h. dass die basischen  $NH_2$ -Gruppen wieder durch OH-Gruppen substituiert werden.

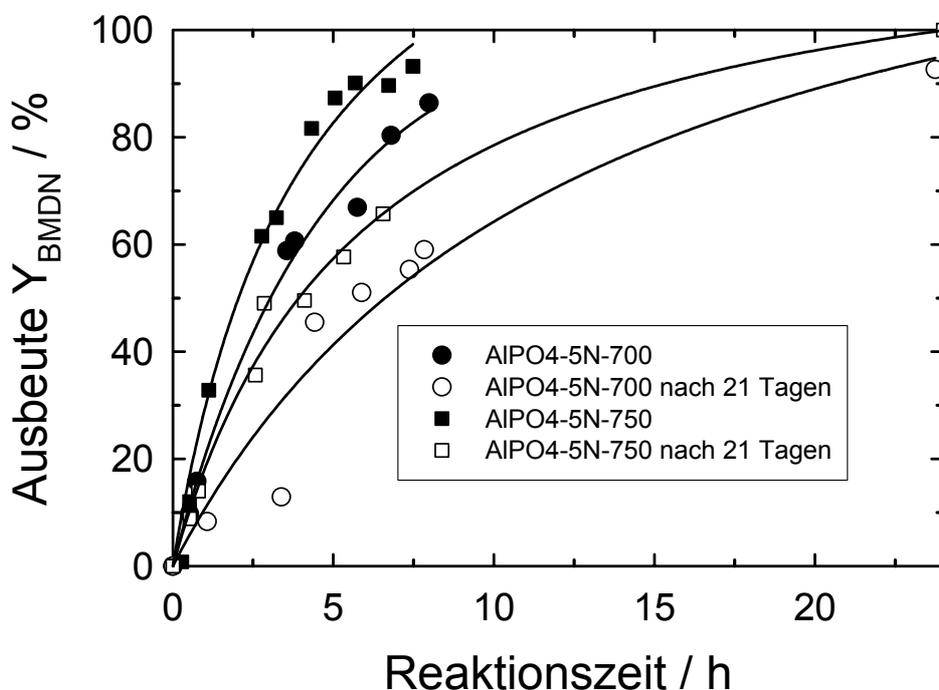


Abbildung 64: Koevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an  $AlPO_4-5$  in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur mit Ammoniak und der Lagerung im Exsikkator für 21 Tage ( $T_R = 80$  °C).

### 5.3.2. Umsetzung von $\alpha$ -Limonen

Mit Hilfe der Koevenagel-Kondensation wurde nachgewiesen, dass durch die Nitridierung von Zeolithen, mesoporösen Molekularsieben und Aluminiumphos-

phaten basische Feststoffkatalysatoren hergestellt werden können. Jedoch wurde auch gezeigt, dass die ammoniakbehandelten Katalysatoren empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind. Da jedoch bei der Knoevenagel-Kondensation Wasser frei wird, ist diese Reaktion als Testreaktion nur bedingt geeignet. Als Alternative wurde die technisch-relevante Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen gewählt. Diese Reaktion liefert in Abhängigkeit von den Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators ein unterschiedliches Produktspektrum.

### 5.3.2.1. Thermodynamische Betrachtungen

Mit Hilfe der Inkrementmethoden nach *Joback* und *Benson* lassen sich die Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Gleichgewichtsumsatzgrad  $X_{GL}$  für die Dehydroisomerisierung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol (Abbildung 65) für verschiedene Temperaturen berechnen [178,179]. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



mit	$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient
	$A$	$\alpha$ -Limonen
	$B$	$p$ -Cymol
	$C$	$H_2$

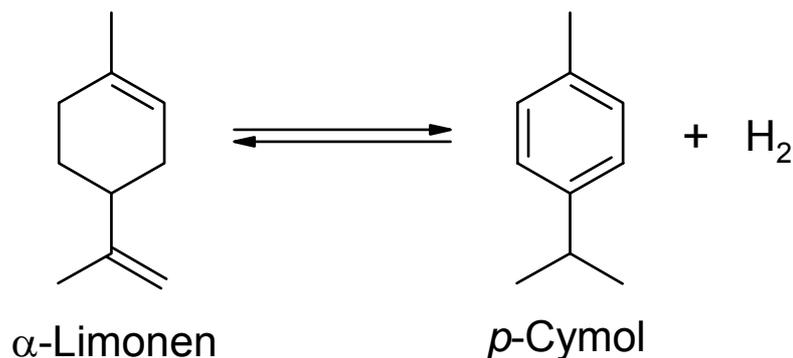


Abbildung 65: Dehydroisomerisierung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol unter der Freisetzung von  $H_2$ .

Der Gleichgewichtsumsatz  $X_{GL}$  bei kontinuierlicher Reaktionsführung ist definiert durch:

$$X_{GL} = 1 - \frac{\dot{n}_{A,GL}}{\dot{n}_{A,\alpha}} \quad \text{Gleichung 19}$$

mit  $\dot{n}_{A,GL}$  Stoffmengenstrom im thermodynamischen Gleichgewicht

$\dot{n}_{A,\alpha}$  Stoffmengenstrom im Eduktgemisch

Mit Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $K$  können die Partialdrücke der beteiligten Komponenten

$$K = \prod_{i=1}^k \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad \text{Gleichung 20}$$

bestimmt werden.

Aus dem Verhältnis der Gleichgewichts-Stoffmengenanteile  $y_i$  kann der Gleichgewichtsumsatz  $X_{GL}$  berechnet werden.

Tabelle 21: Berechnung der Gleichgewichts-Stoffmengenanteile  $y_i$ .

Substanz	$\dot{n}_{ein}$	$\dot{n}_{aus}$	Gleichgewichts-Stoffmengenanteil
$\alpha$ -Limonen	1	$1 - X_{GL}$	$y_{\alpha-Limonen} = \frac{1 - X_{GL}}{1 + X_{GL}}$
H <sub>2</sub>	0	$X_{GL}$	$y_{H_2} = \frac{X_{GL}}{1 + X_{GL}}$
<i>p</i> -Cymol	0	$X_{GL}$	$y_{p-Cymol} = \frac{X_{GL}}{1 + X_{GL}}$

$$\sum \dot{n}_{aus} = 1 + X_{GL}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_X$  ergibt sich aus den Gleichgewichts-Stoffmengenanteilen zu:

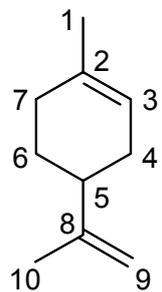
$$K_X = \frac{\left(\frac{X_{GL}}{1+X_{GL}}\right)^2}{\left(\frac{1-X_{GL}}{1+X_{GL}}\right)} = \frac{X_{GL}^2}{(1-X_{GL}^2)} \quad \text{Gleichung 21}$$

Durch Auflösen der Gleichung 21 nach dem Gleichgewichtsumsatz  $X_{GL}$  erhält man:

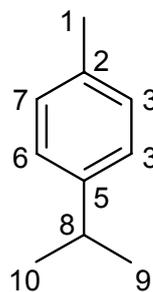
$$X_{GL} = \sqrt{\frac{K_X}{1+K_X}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Zeigen die Gase ideales Verhalten, kann  $K$  über die freie Standard-Reaktionsenthalpie berechnet werden:

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^0(T)}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 23}$$



$\alpha$ -Limonen



p-Cymol

Abbildung 66: Zuordnung der Inkremente  $\Delta_G$  und  $\Delta_S$  zur Berechnung von  $\Delta_B G^0$  bzw.  $\Delta_B S^0$  von  $\alpha$ -Limonen und p-Cymol.

Die freie Standard-Bildungsenthalpie lässt sich nun bei einfachen Molekülen mittels der Inkrementmethode nach *Joback* abschätzen. Dafür werden die Moleküle in Inkremente (siehe Abbildung 66) unterteilt, die einen additiven Beitrag (Abk.:  $\Delta_G$ ) zur freien Standard-Bildungsenthalpie liefern (Tabelle 22).

*Tabelle 22: Berechnung der freien Standard-Bildungsenthalpien von  $\alpha$ -Limonen und  $p$ -Cymol bei 25 °C nach *Joback* [178].*

$\alpha$ -Limonen			$p$ -Cymol		
	Inkrement	$\Delta_G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		Inkrement	$\Delta_G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	-CH <sub>3</sub> , Non-Ring	-43,96	1	-CH <sub>3</sub> , Non-Ring	-43,96
2	=CH>, Ring	54,05	2	=CH>, Ring	54,05
3	-CH <sub>2</sub> -, Ring	-3,68	3	=CH-, Ring	11,30
4	=CH-, Ring	11,30	4	=CH-, Ring	11,30
5	>CH-, Ring	40,99	5	=CH>, Ring	54,05
6	-CH <sub>2</sub> -, Ring	-3,68	6	=CH-, Ring	11,30
7	-CH <sub>2</sub> -, Ring	-3,68	7	=CH-, Ring	11,30
8	=C<, Non-Ring	92,36	8	>CH-, Non-Ring	58,36
9	=CH <sub>2</sub> , Non-Ring	3,77	9	-CH <sub>3</sub> , Non-Ring	-43,96
10	-CH <sub>3</sub> , Non-Ring	-43,96	10	-CH <sub>3</sub> , Non-Ring	-43,96
$\Sigma = 103,51$			$\Sigma = 79,78$		

Die freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B G^0$  wird nach

$$\Delta_B G^0 = 53,88 + \sum_j \Delta_G ; \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{Gleichung 24}$$

berechnet. Die freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_B G^0$  von  $\alpha$ -Limonen ergibt sich damit zu  $157,39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die von  $p$ -Cymol zu  $133,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die freie Standard-Bildungsenthalpie von  $\text{H}_2$  ist definitionsgemäß Null. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  ergibt sich durch Summierung aller Komponenten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Vorzeichen für Edukte und Produkte bei Standardbedingungen und bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  zu  $-23,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Die freie Standard-Bildungsenthalpie lässt sich für andere Temperaturen als  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  mit folgender Gleichung

$$\Delta_B G^0(T) = \Delta_B G - \Delta_B S^0(T - 298,15) ; \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{Gleichung 25}$$

berechnen. Die Reaktionsentropie lässt sich nun bei einfachen Molekülen mittels der Inkrementmethode nach *Benson* berechnen [179]. Dafür werden die Moleküle in Inkremente (siehe Abbildung 66) unterteilt, die einen additiven Beitrag (Abk.:  $\Delta_S$ ) zur Bildungsentropie liefern. Zusätzlich muss für  $\alpha$ -Limonen ein Korrekturfaktor für den Cyclohexenring berücksichtigt werden. Die Bildungsentropie wird wie folgt berechnet:

$$\Delta_B S^0 = \sum_j \Delta_S + f_{\text{Korrektur}} ; \quad \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{Gleichung 26}$$

Die Entropie von  $\alpha$ -Limonen errechnet sich damit zu  $479,80 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , die von  $p$ -Cymol zu  $460,11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Die Entropie von  $\text{H}_2$  ist definitionsgemäß Null. Die Reaktionsentropie  $\Delta_R S^0$  berechnet sich durch Summierung aller Komponenten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Vorzeichen für Edukte und Produkte zu  $-19,69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Tabelle 23).

Die berechneten Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtsumsätze sind in Tabelle 24 wiedergegeben. Der Gleichgewichtsumsatz nimmt leicht mit steigender

Temperatur ab, liegt aber bei 400 °C und auch bei 450 °C immer noch sehr hoch. Auf eine Auswertung der thermodynamischen Daten von Nebenreaktionen wurde verzichtet, da sich im Folgenden hauptsächlich auf die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol bezogen wird.

*Tabelle 23: Berechnung der Entropie von  $\alpha$ -Limonen und  $p$ -Cymol nach Benson [179] bei 25 °C.*

$\alpha$ -Limonen			$p$ -Cymol		
	Inkrement	$\Delta_S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		Inkrement	$\Delta_S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	C-(C <sub>D</sub> )(H) <sub>3</sub>	127,32	1	C-(C <sub>B</sub> )(H) <sub>3</sub>	127,32
2	C <sub>D</sub> -(C) <sub>2</sub>	-33,17	2	C <sub>B</sub> -(C)	-32,20
3	C <sub>D</sub> -(C)(H)	33,37	3	C <sub>B</sub> -(H)	48,27
4	C-(C <sub>D</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	41,03	4	C <sub>B</sub> -(H)	48,27
5	C-(C <sub>D</sub> )(C) <sub>2</sub> (H)	-48,99	5	C <sub>B</sub> -(C)	-32,20
6	C-(C) <sub>2</sub> (H) <sub>2</sub>	39,44	6	C <sub>B</sub> -(H)	48,27
7	C-(C <sub>D</sub> )(C)(H) <sub>2</sub>	41,03	7	C <sub>B</sub> -(H)	48,27
8	C <sub>D</sub> -(C) <sub>2</sub>	-53,17	8	C-(C) <sub>3</sub> (H)	-50,53
9	C-(C <sub>D</sub> )(H) <sub>3</sub>	127,32	9	C-(C)(H) <sub>3</sub>	127,32
10	C <sub>D</sub> -(H) <sub>2</sub>	115,60	10	C-(C)(H) <sub>3</sub>	127,32
	Ringkorrektur Cyclohexen	90,02			
$\Sigma = 479,80$			$\Sigma = 460,11$		

Tabelle 24: Gleichgewichtskonstanten  $K_X$  und Gleichgewichtsumsätze  $X_{GL}$ .

T / °C	$K_X$	$X_{GL}$
200	160,4	0,997
250	79,3	0,994
300	44,2	0,989
350	27,1	0,982
400	17,8	0,973
450	12,4	0,962

### 5.3.2.2. Produktzusammensetzung bei der Umsetzung von $\alpha$ -Limonen

In den Gaschromatogrammen der bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen erhaltenen Produktgemische waren teilweise über 60 Peaks zu finden. Ein typisches Gaschromatogramm, das für die Umsetzung an einem Katalysator mit FAU-Struktur erhalten wurde, ist in Abbildung 67 dargestellt. Die große Produktvielfalt folgt aus der hohen Anzahl von unterschiedlichen Reaktionen, die an den verschiedenen katalytisch aktiven Zentren ablaufen können. Neben Isomerisierungsreaktionen und Dehydrierungen können auch Hydrierungen, Polymerisierungen und Zersetzungsreaktionen stattfinden. Anhand von GC/MS-Messungen bzw. Vermessen von Vergleichssubstanzen konnten die Hauptprodukte *p*-Menthan,  $\alpha$ -Phellandren,  $\alpha$ -Terpinen, *p*-Cymol,  $\gamma$ -Terpinen und verschiedene *p*-Menthadiene ( $C_{10}H_{16}$ ) identifiziert werden. Im Folgenden wird deshalb hauptsächlich auf die Hauptprodukte Bezug genommen.

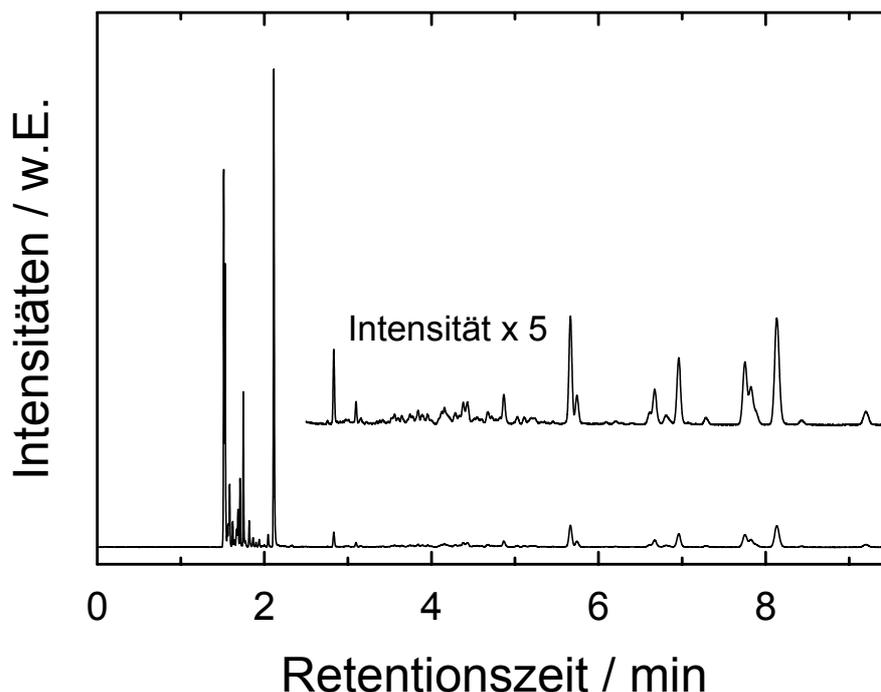


Abbildung 67: Gaschromatogramm für die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an einem Katalysator mit FAU-Struktur ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 5.3.2.3. Katalytische Aktivität von Reaktor und Füllmaterial

In ersten Untersuchungen wurde überprüft, ob der Reaktor bzw. die Reaktorwand katalytischen Eigenschaften aufweisen. In Abbildung 68 sind die Ergebnisse der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen im leeren Reaktor bei  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Zu Beginn liegt der Umsatz bei 40 %; er steigt im Laufe der Reaktion aber auf fast 90 % an. Gleichzeitig nehmen auch die Ausbeuten an  $\alpha$ -Phellandren,  $p$ -Cymol und einer Vielzahl von weiteren Produkten zu.

In Abbildung 69 ist die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an einer Quarzschüttung dargestellt. Der Umsatz von  $\alpha$ -Limonen ist fast konstant bei 97 %. Zu Beginn der Reaktion beträgt die  $p$ -Cymol-Ausbeute 38 %; diese nimmt dann aber relativ schnell auf 8 % nach 5 h ab.

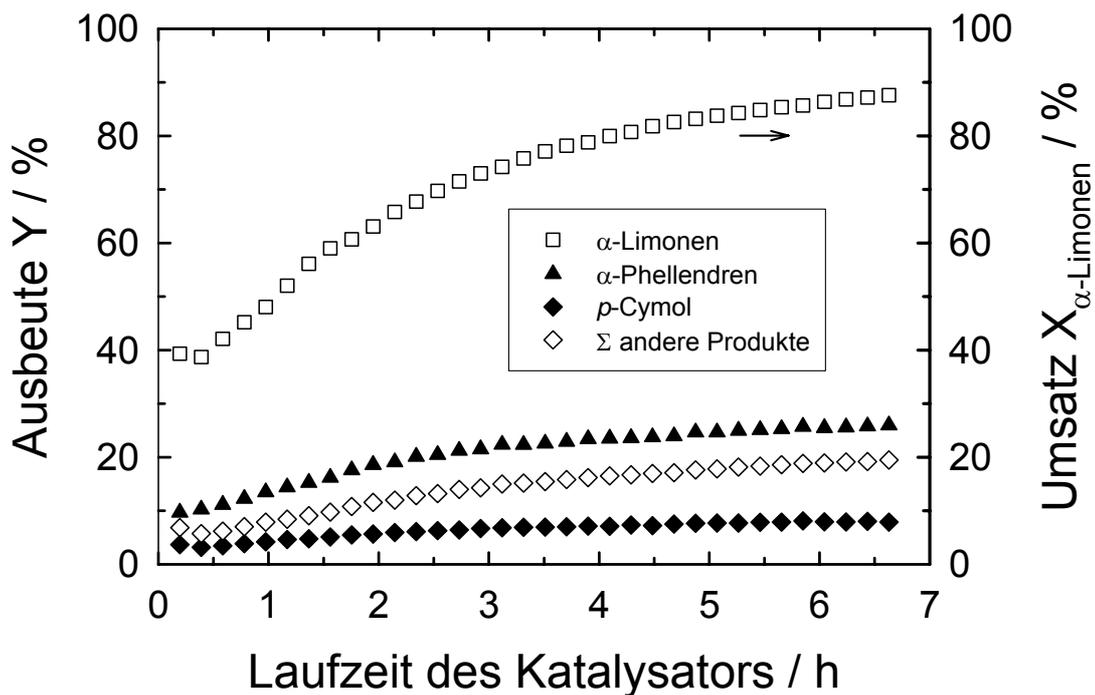


Abbildung 68: Ausbeuten bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen im leeren Reaktor ( $T_R = 425\text{ °C}$ ).

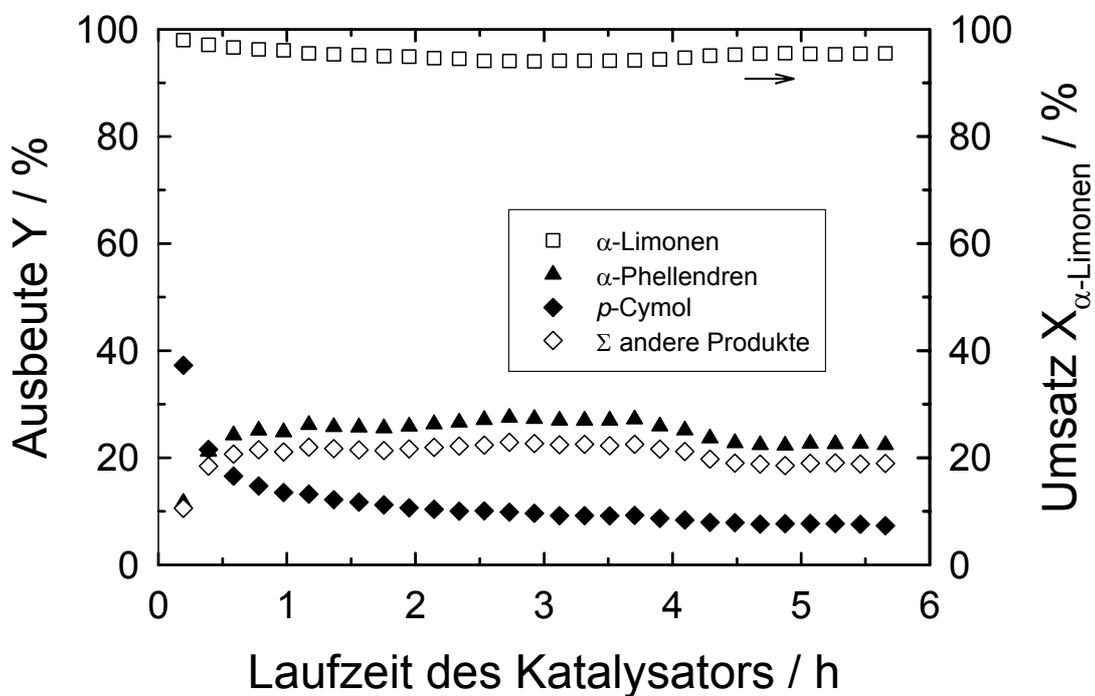


Abbildung 69: Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen im mit einer Quarzschüttung gefülltem Reaktor ( $T_R = 425\text{ °C}$ ).

Tatsächlich sollten bei einer katalytischen Testreaktion sowohl am Reaktor als auch am Füllmaterial keine Reaktionen stattfinden, da diese Umsetzungen die Ergebnisse der Testkatalysatoren beeinflussen können. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war die Aktivität der Katalysatoren jedoch sehr hoch, so dass die an der Reaktorwand und an der Quarzschüttung ablaufenden Reaktionen zunächst vernachlässigt werden konnten.

#### 5.3.2.4. Einfluss der Kationen in Zeolithen mit FAU-Struktur

Die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen wurde zunächst an mit unterschiedlichen Alkaliionen ausgetauschten Y-Zeolithen durchgeführt, um die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Art des eingetauschten Kations zu ermitteln. Hierzu wurde Zeolith NaY mit Lithium-, Kalium-, Cäsium- und Ammoniumionen ausgetauscht. Der mit Ammoniumionen ausgetauschte Zeolith wurde durch Behandlung bei 450 °C in den sauren Katalysator HY überführt. Der Austauschgrad für CsY betrug 68 %, die der anderen ausgetauschten Proben nahezu 100 %. In Abbildung 70 sind die Ausbeuten an *p*-Cymol an den genannten Katalysatoren dargestellt. Die *p*-Cymol-Ausbeute steigt in der Reihenfolge HY = LiY < NaY < KY < CsY. Die Ausbeute an CsY beträgt 72 % bei einem  $\alpha$ -Limonen-Umsatz von 99 %. In der Literatur wird beschrieben, dass mit der Zunahme des Ionenradius des Kations die Basizität der Gerüstsauerstoffe zunimmt. Dies spiegelt sich auch in der katalytischen Umsetzung wider [32,34,180]. Mit zunehmendem Ionenradius steigt auch die Ausbeute an *p*-Cymol von H<sup>+</sup> über Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> nach Cs<sup>+</sup> an. Die *p*-Cymol-Ausbeute kann somit möglicherweise als Maß für die Basizität des Katalysators herangezogen werden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Resultaten von *Herzog* und *Schwieger*, die keine Korrelation zwischen der Art der eingetauschten Kationen im Zeolith Y und der beobachteten *p*-Cymol-selektivität finden konnten [137]. Da aber die Untersuchungen an den ausgetauschten Materialien einen Zusammenhang zwischen Kationen und Selektivität des Katalysators gezeigt haben, wird im Folgenden die Ausbeute an *p*-Cymol als Maß für die Basizität verwendet.

An den sauren Katalysatoren HY und LiY werden bevorzugt *p*-Menthadiene durch Isomerisierung von  $\alpha$ -Limonen gebildet. Deren Ausbeute liegt bei ca. 20 %. Außerdem treten bei diesen Katalysatoren noch über 60 weitere Produkte in Ausbeuten < 1 % auf. An den basischen Katalysatoren NaY, KY und CsY ist das Hauptprodukt *p*-Cymol und in der Reihe NaY, KY und CsY treten immer weniger Nebenprodukte auf.

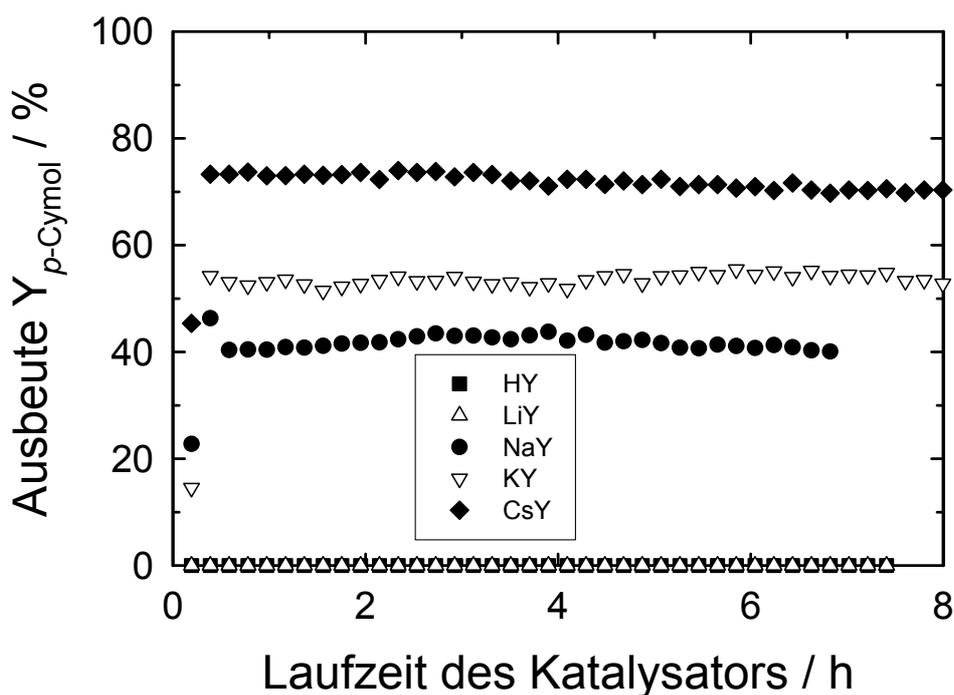


Abbildung 70: Einfluss der Gegenionen in Zeolith Y auf die Ausbeute an *p*-Cymol in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

In Abbildung 71 sind die Ausbeuten an *p*-Cymol bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an den Zeolithkatalysatoren HY, LiY, NaY, KY und CsY, die alle nach dem Ionenaustausch einer Ammoniakbehandlung bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  unterzogen wurden, dargestellt. Die Katalysatoren CsYN-700 und KYN-700 zeigen mit Ausbeuten von 82 % bzw. 76 % höhere katalytische Aktivitäten als NaYN-700 (53 %). Während der Katalysator LiYN-700 noch eine *p*-Cymol-Ausbeute von 16 % liefert, wird am Katalysator HYN-700 kein *p*-Cymol gebildet. Die *p*-Cymol-Ausbeute an den unbehandelten Katalysatoren nimmt in analoger Reihenfolge ab. Mit Ausnahme des protonenhaltigen Katalysators bewirkt die Nitridierung eine Erhöhung des

basischen Charakters der ionenausgetauschten Katalysatoren auf Basis des Y-Zeoliths. Dies wird an den die in Tabelle 25 zusammengefassten Ergebnissen deutlich. Selbst das lithiumausgetauschte Material zeigt nach der Nitridierung basische Eigenschaften und sein saurer Charakter nimmt ab. Die Zunahme in der Selektivität bezüglich *p*-Cymol ist mit ca. 14 - 16 %-Punkten am ausgeprägtesten bei LiYN-700 und KYN-700; bei NaYN-700 und CsYN-700 ist eine Steigerung von ca. 7 %-Punkten zu sehen. Außerdem zeigt LiYN-700 im Vergleich zu den anderen nitridierten Katalysatoren eine Steigerung der *p*-Cymol-Ausbeute während der ersten 6 h der Katalysator-Laufzeit; gleichzeitig nimmt die Summe der Ausbeuten an den weiteren Nebenprodukten, die vor allem säurekatalysiert entstehen, ab.

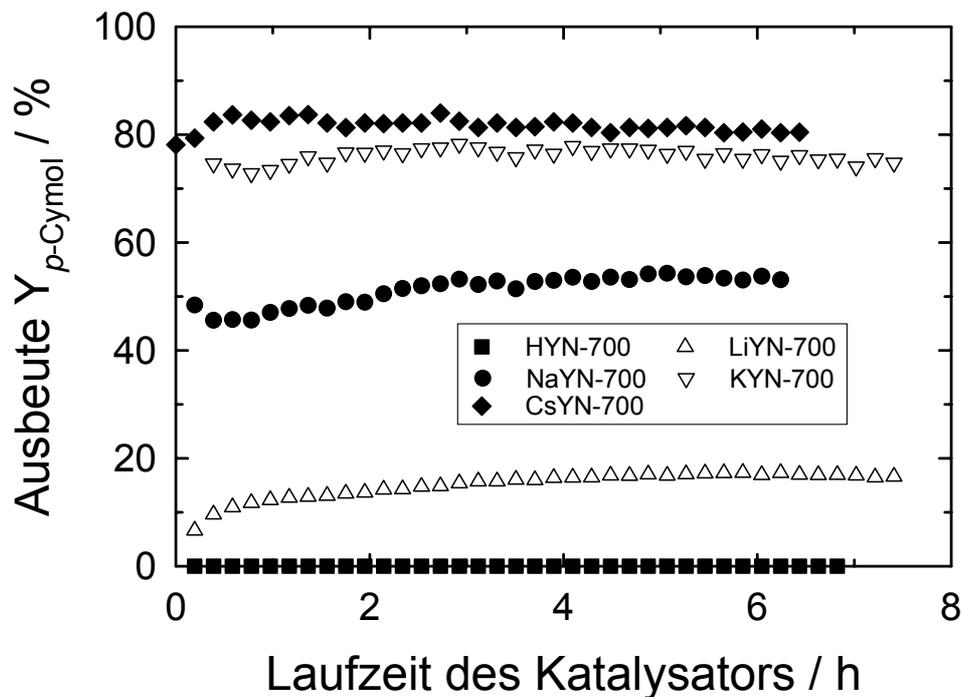


Abbildung 71: Einfluss der Gegenionen im ammoniakbehandelten Zeolith Y auf die Ausbeute an *p*-Cymol in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Tabelle 25: Vergleich der Ausbeuten an *p*-Cymol an unbehandelten und nitridierten Y-Zeolithen, die unterschiedliche Gegenionen enthalten ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Katalysator	$Y_{p\text{-Cymol}}$	$Y_{p\text{-Cymol}}$	$Y_{p\text{-Cymol}}$
	nach 2 h / %	nach 4 h / %	nach 6 h / %
HY	0	0	0
HN-700	0	0	0
LiY	<1	<1	<1
LiYN-700	14	16	17
NaY	42	44	40
NaYN-700	49	53	54
KY	53	54	54
KYN-700	77	78	76
CsY	74	72	70
CsYN-700	82	82	81

### 5.3.2.5. Variation des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses in Zeolithen mit FAU-Struktur

Die Basizität eines zeolithischen Katalysators hängt nicht nur von der Art (und Anzahl) seiner Kationen ab, sondern auch vom  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt nimmt die Basizität des Katalysators zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Zeolithe mit Faujasit-Struktur und einem unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen untersucht. Die *p*-Cymol-Ausbeuten, die an den Katalysatoren NaX, NaY, NaFAU und NaDAY erzielt wurden, sind in Abbildung 72 wiedergegeben. Je größer der Aluminiumanteil (d.h. je kleiner das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis) in den Katalysatoren, desto höher ist die Ausbeute an *p*-Cymol. Eine Ausnahme stellt NaDAY dar. NaDAY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ )

wird durch Dealuminierung von NaY hergestellt und besitzt daher viele Fehlstellen mit Silanolgruppen, die die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol katalysieren. Es wird in der Literatur beschrieben, dass an Si-OH-Gruppen von Silicagel *p*-Cymol aus  $\alpha$ -Limonen gebildet wird [116].

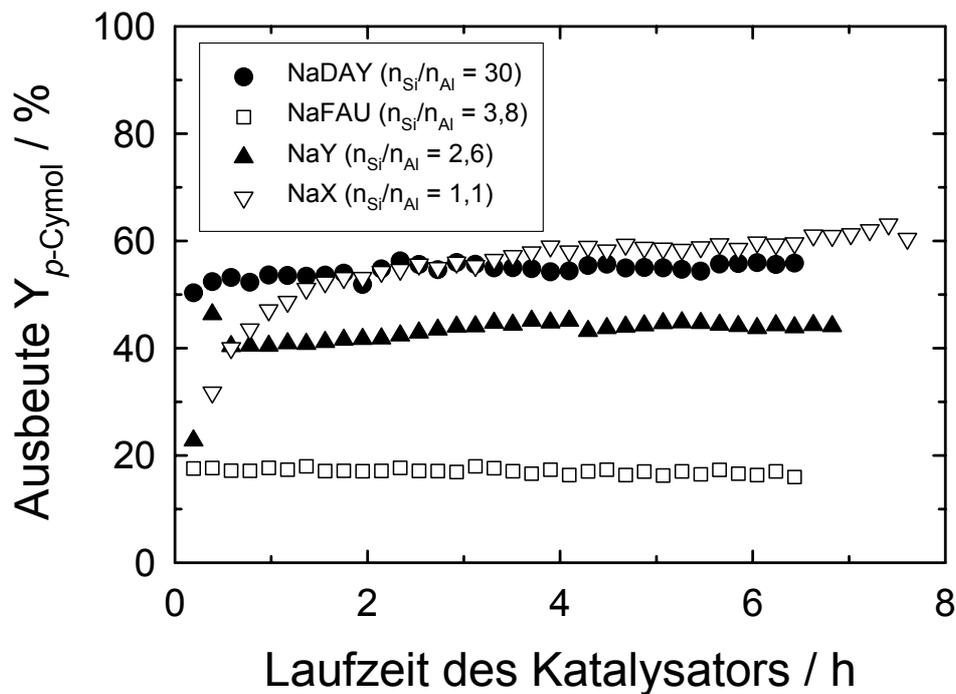


Abbildung 72: Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf die Ausbeute an *p*-Cymol in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an Zeolithen mit FAU-Struktur ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Zu Beginn der Reaktion wird mit NaX als Katalysator eine starke Zunahme der *p*-Cymol-Ausbeute beobachtet, während gleichzeitig die Zahl der durch Säurekatalyse gebildeten Nebenprodukte abnimmt. Die Desaktivierung der sauren Zentren kann durch Verkokung verursacht werden. Mit Fortschreiten der Desaktivierung beginnt gleichzeitig die basische Konkurrenzreaktion, bei der *p*-Cymol entsteht, zu dominieren.

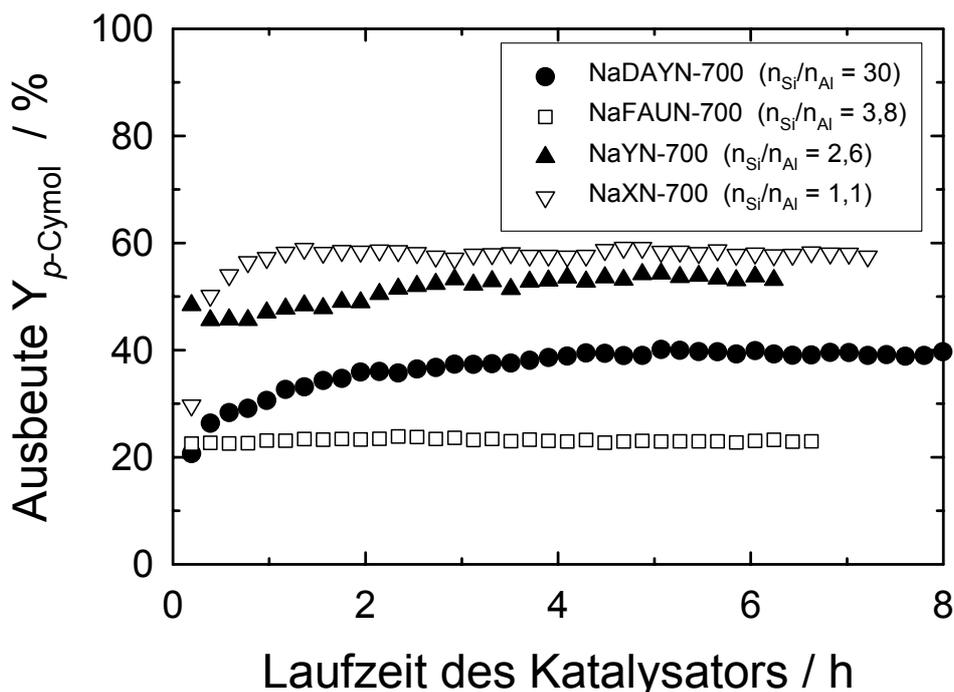


Abbildung 73: Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf die Ausbeute an *p*-Cymol in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Mittels der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril konnte gezeigt werden, dass durch Ammoniakbehandlung die Basizität der Katalysatoren zunimmt. Im Gegensatz dazu reagiert  $\alpha$ -Limonen nicht nur an basischen Zentren, sondern es laufen auch Reaktionen an den sauren Zentren der Katalysatoren ab. So stehen säure- und basenkatalysierte Reaktionen in Konkurrenz. Die Katalysatoren NaX, NaY, NaFAU und NaDAY wurden bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  für 40 h nitridiert und anschließend in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen eingesetzt. Die *p*-Cymol-Ausbeuten, die an diesen Katalysatoren erzielt wurden, sind in Abbildung 73 wiedergegeben. Auch hier nimmt mit abnehmendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Ausbeute an *p*-Cymol zu. Die katalytische Selektivität bezüglich *p*-Cymol an NaDAYN-700 ist höher als an NaFAUN-700, obwohl der dealuminierte NaY ein höheres  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hat. Bereits das Ausgangsmaterial NaDAY besitzt auf Grund seiner hohen Silanolgruppensdichte eine relativ hohe Selektivität für *p*-Cymol. Durch die Nitridierung wurde die Zahl dieser katalytisch aktiven Zentren zwar reduziert, aber anhand von IR-spektroskopischen Messungen konnte gezeigt werden, dass das Material auch nach der Ammoniakbehandlung

noch eine größere Anzahl an Silanolgruppen besitzt. Außerdem konnte mittels In-situ-DRIFTS-Messungen nachgewiesen werden, dass ein Teil der Si-OH-Gruppen in basische Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen überführt wurde, die auch die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol katalysieren können. Ob jedoch die Selektivität des nitridierten Katalysators zu *p*-Cymol auf den verbleibenden Silanolgruppen oder auf den gebildeten Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen beruht, konnte nicht geklärt werden.

*Tabelle 26: Vergleich der p-Cymol-Ausbeuten am unbehandelten und am nitridierten Zeolith mit FAU-Struktur in Abhängigkeit vom  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis ( $T_R = 425$  °C;  $W_{Kat.}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855$  g·h·mol<sup>-1</sup>).*

Katalysator	$Y_{p\text{-Cymol}}$	$Y_{p\text{-Cymol}}$	$Y_{p\text{-Cymol}}$
	nach 2 h / %	nach 4 h / %	nach 6 h / %
NaX	53	58	60
NaXN-700	58	57	58
NaY	42	45	44
NaYN-700	48	53	54
NaFAU	17	17	17
NaFAUN-700	23	22	23
NaDAY	53	54	56
NaDAYN-700	36	39	40

Die *p*-Cymol-Ausbeuten der einzelnen Katalysatoren vor und nach der Behandlung mit Ammoniak sind in Tabelle 26 aufgelistet. Vergleicht man die Ausbeuten an *p*-Cymol mit denen der unbehandelten Katalysatoren, so ist ein Anstieg für die nitridierten Katalysatoren NaY und NaFAU zu beobachten, während die Ausbeute an NaX fast unverändert bleibt. Der Katalysator DAYN-700 ist im Vergleich zu dem unbehandelten Ausgangsmaterial weniger selektiv bezüglich der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol. Dies lässt sich auf eine Reduzierung der katalytisch aktiven Silanolgruppen infolge der Nitridierung zurückführen.

### 5.3.2.6. Einfluss der Nitridierungsbedingungen

Durch die Wahl der Nitridierungsbedingungen lässt sich die Basizität, die von Zahl und Stärke der aktiven basischen Zentren abhängt, der Katalysatoren gezielt einstellen. Neben der Nitridierungstemperatur ist die Nitridierungsdauer ein entscheidender Faktor. Bei höheren Temperaturen können während der Ammoniakbehandlung mehr Silizium-Sauerstoff- bzw. Aluminium-Sauerstoffbindungen aufgebrochen werden, so dass die Sauerstoffatome dann leichter für den Austausch gegen Stickstoff zugänglich sind. Da die Substitution von Siloxanbrücken durch Silazanbrücken eine Gleichgewichtsreaktion ist und das Gleichgewicht durch den Abtransport von Wasser aus dem Reaktor auf die Seite der Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen verlagert wird, werden mit der längeren Reaktionszeit mehr katalytisch aktive Zentren gebildet (vgl. Kapitel 3.6). Am Beispiel des NaY wurde der Einfluss der Nitridierungsbedingungen auf die katalytische Aktivität näher untersucht.

In Abbildung 74 sind die Ergebnisse der Reaktion von  $\alpha$ -Limonen an NaYN-700, der 40 h bzw. 72 h mit Ammoniak behandelt wurde, dargestellt. Das Hauptprodukt mit beiden Katalysatoren ist *p*-Cymol. Während an NaYN-700(40h) die *p*-Cymol-Ausbeute in den ersten beiden Stunden von 40 % auf 52 % ansteigt und dann konstant bleibt, steigt sie für NaYN-700(72h) innerhalb von 5 h von 42 % auf 90 % an, um dann wieder auf 75 % abzufallen. Als Nebenprodukte treten an beiden Katalysatoren *p*-Menthan und  $\alpha$ -Terpinen auf, wobei bei dem länger nitridierten Katalysator die Ausbeute dieser Produkte etwas höher liegt (ca. 5 %). Die Ausbeute an weiteren Nebenprodukten, die säurekatalysiert gebildet werden, nimmt mit der Zeit bei diesem Katalysator ab. NaYN-700(72h) scheint durch seine längere Nitridierungsdauer weniger saure Zentren zu besitzen bzw. saure Zentren, die schneller desaktivieren, weswegen die basischen Zentren schneller und stärker zu dominieren beginnen. Dies wird in der sehr stark ausgeprägten Induktionsphase dieses Materials deutlich.

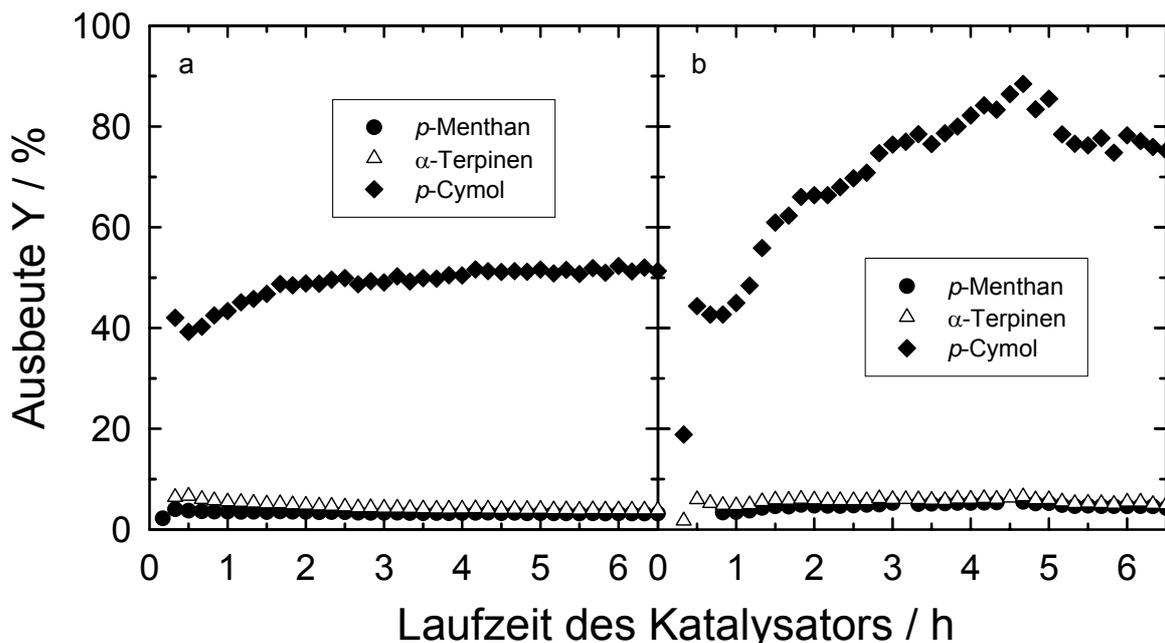


Abbildung 74: Ausbeuten bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an den Katalysatoren NaYN-700(40h) (a) und NaYN-700(72h) (b) ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Als weiterer Parameter wurde die Temperatur der  $\text{NH}_3$ -Behandlung variiert. In Abbildung 75 werden die Ergebnisse der  $\alpha$ -Limonen-Umsetzung an den Katalysatoren NaYN-700 und NaYN-750 miteinander verglichen. An dem bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Ammoniak behandelten Katalysator wird *p*-Cymol mit einer Selektivität von ca. 45 % gebildet, während die *p*-Cymol-Ausbeute an NaYN-750 geringfügig geringer ist. Im Gegensatz zu NaYN-750 zeigt NaYN-700 eine Induktionsphase, die wahrscheinlich auf eine Desaktivierung von sauren Zentren zurückzuführen ist. Während die durch Säurekatalyse gebildeten Nebenprodukte mit fortschreitender Katalysator-Laufzeit in geringeren Ausbeuten entstehen, wird das basisch katalysierte *p*-Cymol bevorzugt gebildet. Die bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  nitridierte Probe scheint keine Säurezentren, die einer Desaktivierung unterliegen, zu besitzen. Eine Erklärung für die niedrigere Ausbeute von *p*-Cymol an Katalysator NaYN-750 im Vergleich zu NaYN-700 kann in einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften liegen. So kann sowohl die Adsorption der Edukte als auch die Desorption der Produkte gehindert sein und somit besetzen die einzelnen Moleküle länger die katalytischen Zentren.

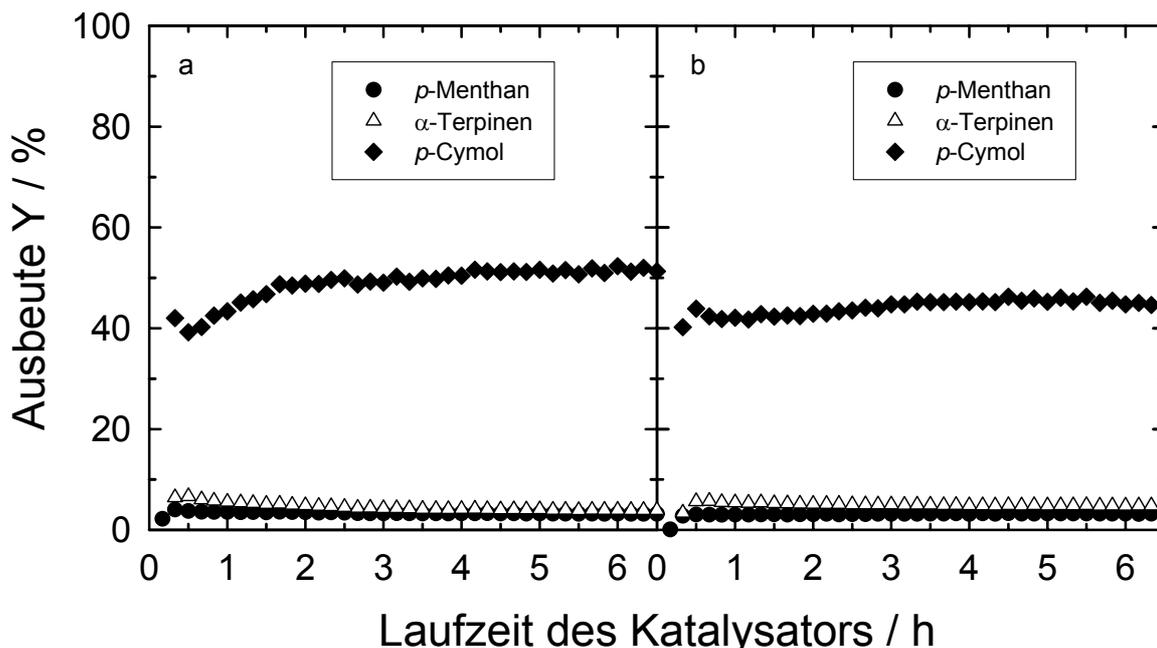


Abbildung 75: Ausbeuten von der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an den Katalysatoren NaYN-700 (a) und NaYN-750 (b) ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Um den Einfluss der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials vor der Ammoniakbehandlung auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde Zeolith NaX zu einem nach der Calciniierung zum anderen direkt nach der Synthese nitridiert. Der direkt nach der Synthese nitridierte Katalysator (NaYN-700nc) zeichnet sich durch eine sehr hohe *p*-Cymol-Ausbeute aus, die mehr als 20 %-Punkte über der Ausbeute an den Vergleichskatalysatoren NaX und NaXN-700 liegt (Abbildung 76). Durch die direkte Nitridierung wird vermutlich eine höhere Zahl an aktiven Zentren erzeugt, als durch die Ammoniakbehandlung des calcinierten Materials. In IR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das uncalcinierte Ausgangsmaterial eine höhere Silanolgruppendichte aufweist, so dass eine größere Zahl an  $\text{-NH}_2$ -Gruppen gebildet werden kann. Im Gegensatz dazu wurde bei der calcinierten Probe ein Teil der Silanolgruppen schon in Si-O-Si-Brücken überführt, so dass weniger basische Zentren gebildet werden. Alle drei Katalysatoren zeigen eine Zunahme der Ausbeute an *p*-Cymol mit fortschreitender Katalysator-Laufzeit; gleichzeitig nehmen die durch Säurekatalyse gebildeten Nebenprodukte ab. Die deutlich längere Induktionsphase für NaXN-700nc beruht auf der langsameren Desaktivierung von sauren Zentren.

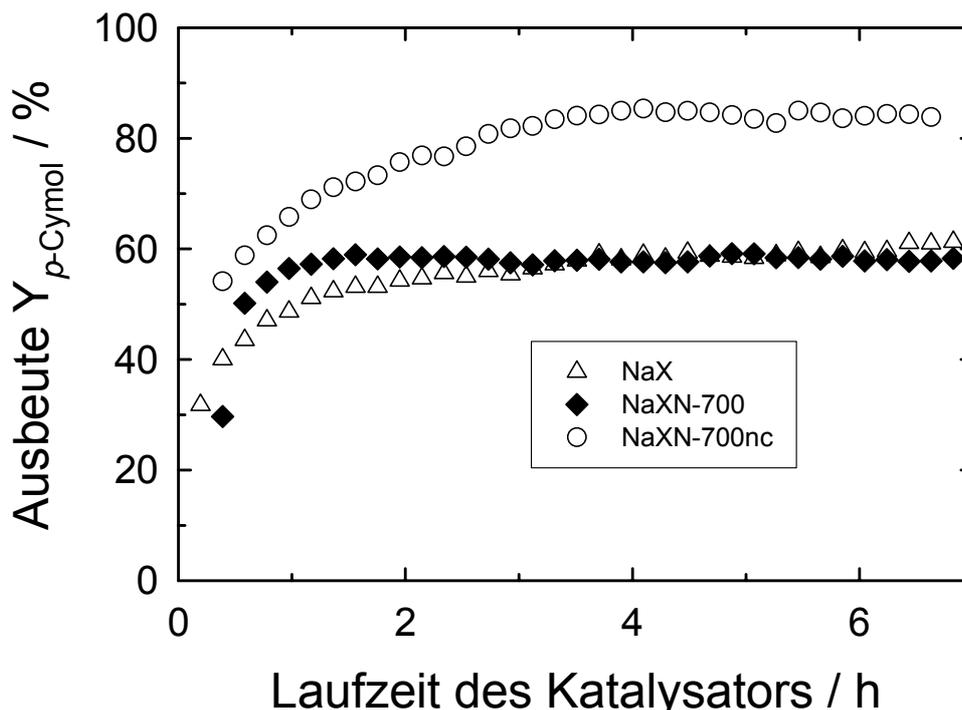


Abbildung 76: Ausbeute an *p*-Cymol an Zeolith NaX nach der Nitridierung bei 700 °C und nach der Nitridierung des synthetisierten Katalysators (nc = nicht calciniert) ( $T_R = 425 \text{ °C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 5.3.2.7. Einfluss der Lagerungsbedingungen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Modifizierungs- und Lagerungsbedingungen einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte haben. Die Labilität der Katalysatoren gegenüber Hydrolyse macht sich in der Knoevenagel-Kondensation in einer geringeren Ausbeute an Zielprodukt bemerkbar. Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen beeinflussen neben den basischen Zentren auch möglicherweise vorhandene acide Zentren im Katalysator das Produktspektrum.

Um den Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde Zeolith NaY direkt nach seiner Nitridierung bei 700 °C und nach 7 Wochen Lagerung vermessen. In beiden Versuchen werden neben *p*-Cymol ( $Y \approx 50 \%$ ) auch  $\alpha$ -Terpinen und *p*-Menthan mit Ausbeuten unter 10 % gebildet (Abbildung 77). Zusätzlich wurde noch eine Vielzahl weiterer Produkte beobachtet, deren Ausbeuten aber unter 1 % lagen. Der gealterte Katalysator

NaYN-700 ist um 3 %-Punkte weniger selektiv in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol, die Ausbeuten an  $\alpha$ -Terpinen und  $p$ -Menthan sind geringfügig erhöht.

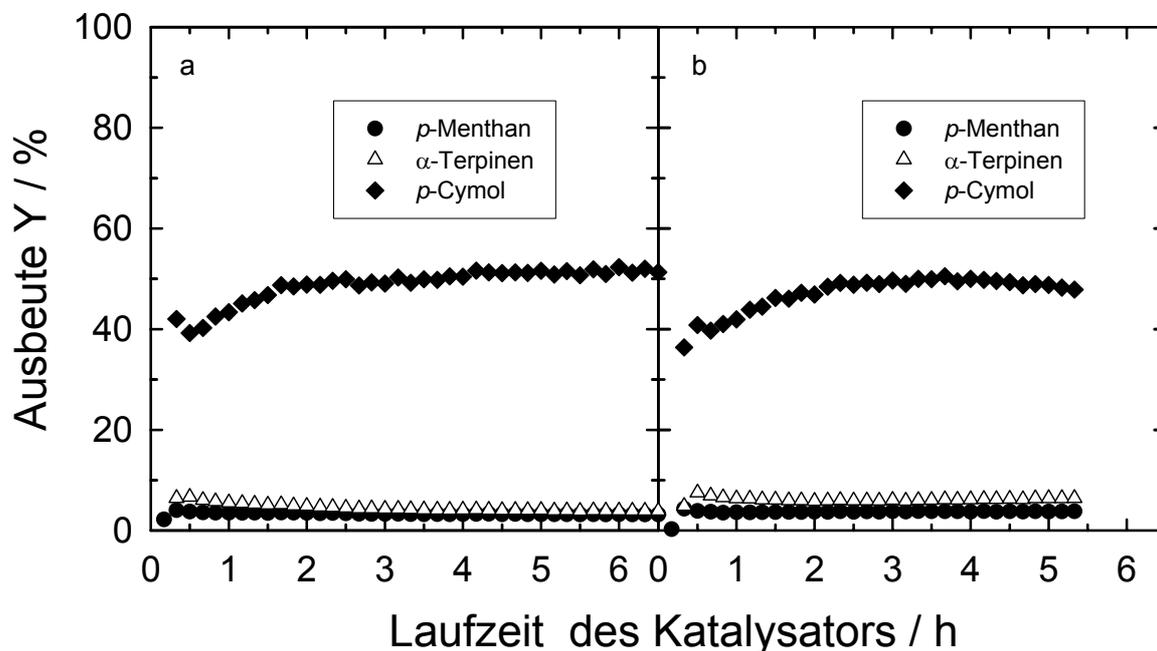


Abbildung 77: Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an NaYN-700 frisch (a) und NaYN-700 nach 7 Wochen (b) ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

In weiterführenden Experimenten wurde Zeolith NaYN-700 bei unterschiedlichen Bedingungen aufbewahrt. Ein Teil des nitrierten Katalysators wurde in einem Exsikkator über einer Ammoniumchloridlösung, ein anderer Teil in einem Exsikkator über Silicagel blau gelagert. Anschließend wurden die Katalysatoren nach drei und sieben Wochen Lagerungszeit in der  $\alpha$ -Limonen-Umsetzung eingesetzt und die Ergebnisse mit denen des frisch nitrierten NaYN-700 verglichen. In Abbildung 78 sind die Ausbeuten an  $p$ -Cymol am Katalysator NaYN-700 in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen dargestellt. Sowohl der über Ammoniumchloridlösung als auch der über Trockenmittel gelagerte Katalysator zeigt nach drei bzw. sieben Wochen eine geringere Selektivität bezüglich  $p$ -Cymol um 5 %-Punkte bis 7 %-Punkte. Bei den Katalysatoren, die Feuchtigkeit ausgesetzt waren, wird zu Reaktionsbeginn deutlich weniger  $p$ -Cymol produziert und erst nach ca. 4 h wird eine konstante Ausbeute erreicht. Der Anstieg der  $p$ -Cymol-Ausbeute kann mit einer gleichzeitigen Desaktivierung der sauren Zentren erklärt werden, die in Konkurrenz zu den basischen stehen. Anhand von

IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass NaY auch nach der  $\text{NH}_3$ -Behandlung noch Silanolgruppen besitzt, die einen sauren Charakter haben. Durch Verkokung desaktivieren diese sauren Zentren zu Beginn der Reaktion und als Folge nimmt die Zahl der durch Säurekatalyse gebildeten Nebenprodukte ab.

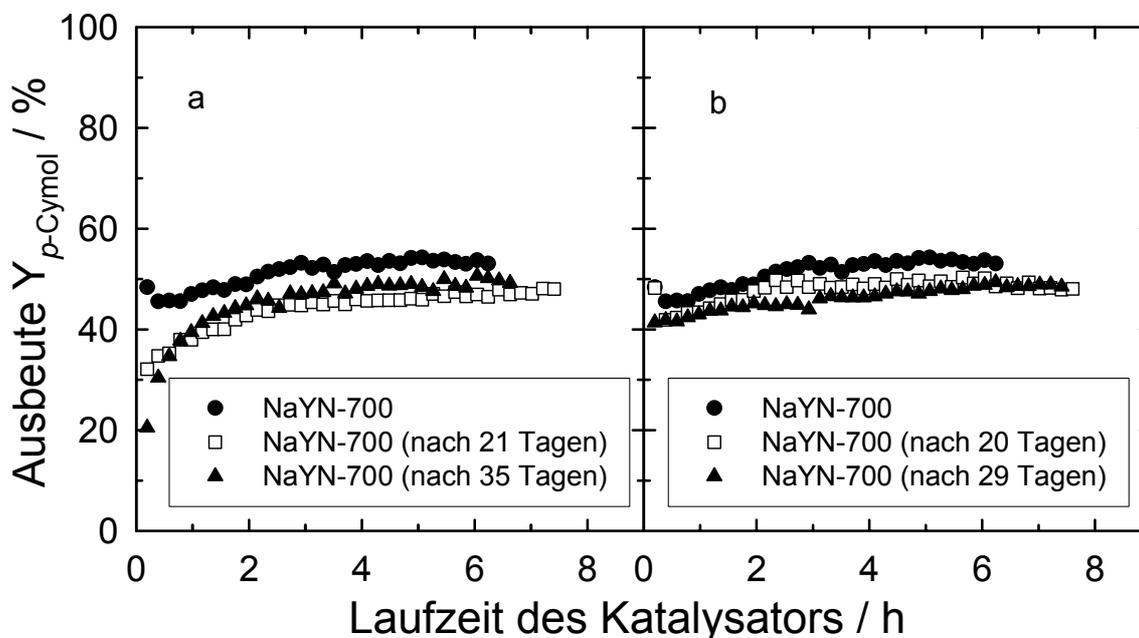


Abbildung 78: Einfluss der Lagerungsdauer über  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (a) und im Exsikkator mit Trockenmittel (b) auf die *p*-Cymol-Ausbeute am Zeolith NaYN-700 ( $T_R = 425\text{ °C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 5.3.2.8. Einfluss der Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität

Alle bisher vorgestellten Messreihen wurden mit 200 mg Katalysator, der zuvor für 15 h bei  $400\text{ °C}$  aktiviert worden war, bei einer Reaktionstemperatur von  $425\text{ °C}$  und mit einer modifizierten Verweilzeit von  $855\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$  durchgeführt.

In Tabelle 27 sind die *p*-Cymol-Ausbeuten an Zeolith KY in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit aufgelistet. Die Ausbeute von *p*-Cymol ist bei der höheren Strömungsgeschwindigkeit um 7 %-Punkte höher als bei der niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit. Durch eine niedrigere Strömungsgeschwindigkeit wird eine längere Verweilzeit der Reaktanden am Katalysator erreicht. Die Reaktion von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol wird in der Literatur als eine Folge von Reaktions-

schritten angesehen [181]. So isomerisiert  $\alpha$ -Limonen leicht zu dem thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -Terpinen oder anderen  $p$ -Menthadienen, die wiederum weiteren Umlagerungen unterliegen. Die Dehydrierung kann von verschiedenen Zwischenstufen ausgehen und trotzdem zu  $p$ -Cymol führen. Die Desorption der Moleküle vom katalytisch aktiven Zentrum kann prinzipiell nach jedem Zwischenschritt erfolgen. Durch die höhere Verweilzeit der Stoffe am Katalysatorpellet können jedoch die Moleküle auch besser erneut adsorbieren („Readsorption“) und somit weiter reagieren. Dies würde die höhere Ausbeute an  $p$ -Cymol erklären.

Tabelle 27: Einfluss der Verweilzeit auf die  $p$ -Cymol-Ausbeute an Katalysator KY ( $T_R = 425$  °C).

Strömungsge- schwindigkeit / ml·min <sup>-1</sup>	$W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}}$ / g·h·mol <sup>-1</sup>	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 1 h / %	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 3,5 h / %	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 7 h / %
40	855	53	53	54
20	1710	55	60	61

In Tabelle 28 sind die Ausbeuten von  $p$ -Cymol an Zeolith KY in Abhängigkeit von der Katalysatormenge aufgelistet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Eduktstroms ist in beiden Versuchen mit 40 ml·min<sup>-1</sup> gleich. Mit Verdopplung der Katalysatormenge erhöht sich die Ausbeute um 20 %-Punkte nach 3,5 h bzw. um 25 %-Punkte nach 7 h. Die Reaktion von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol kann über mehrere Zwischenprodukte verlaufen, die alle prinzipiell vom aktiven Zentrum desorbieren können. Dadurch, dass die doppelte Katalysatormenge verwendet wird, steht auch die doppelte Anzahl an basischen Zentren zur Verfügung, an denen die Zwischenprodukte wieder adsorbieren können und somit die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol erfolgen kann.

Tabelle 28: Einfluss der Katalysatormenge  $KY$  auf die  $p$ -Cymol-Ausbeute ( $T_R = 425$  °C).

Katalysator- menge / m	$W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}}$ / $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 1 h / %	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 3,5 h / %	$Y_{p\text{-Cymol}}$ nach 7 h / %
200	855	53	53	54
400	1710	65	73	79

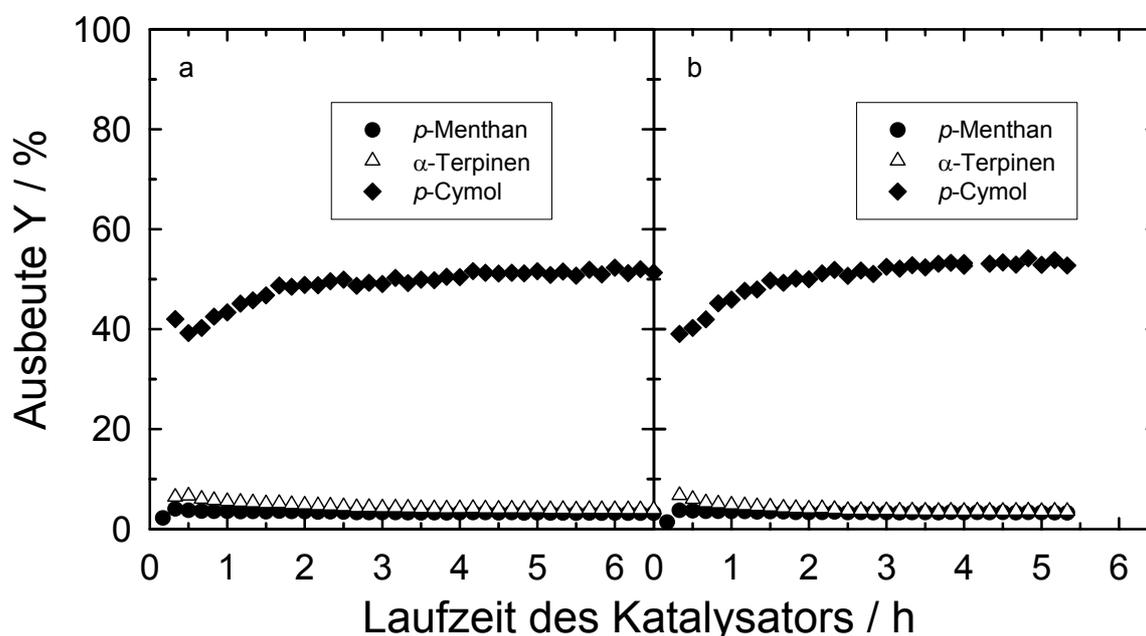


Abbildung 79: Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an NaYN-700, der bei 400 °C (a) und 500 °C (b) aktiviert wurde ( $T_R = 425$  °C;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855$   $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Um den Einfluss der Aktivierungstemperatur zu untersuchen, wurde der Katalysator bei 400 °C und bei 500 °C aktiviert. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 79 dargestellt. Bei beiden Versuchen liegt ein identisches Produktspektrum vor und für die drei häufigsten Produkte  $p$ -Menthan,  $\alpha$ -Terpinen und  $p$ -Cymol werden nahe zu identische Ausbeuten gefunden. Bei höheren Aktivierungstemperaturen kann sich die Anzahl der Si-OH- und Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen durch Kondensation verringern und somit die Stärke als auch die Zahl der katalytischen Zentren verändern.

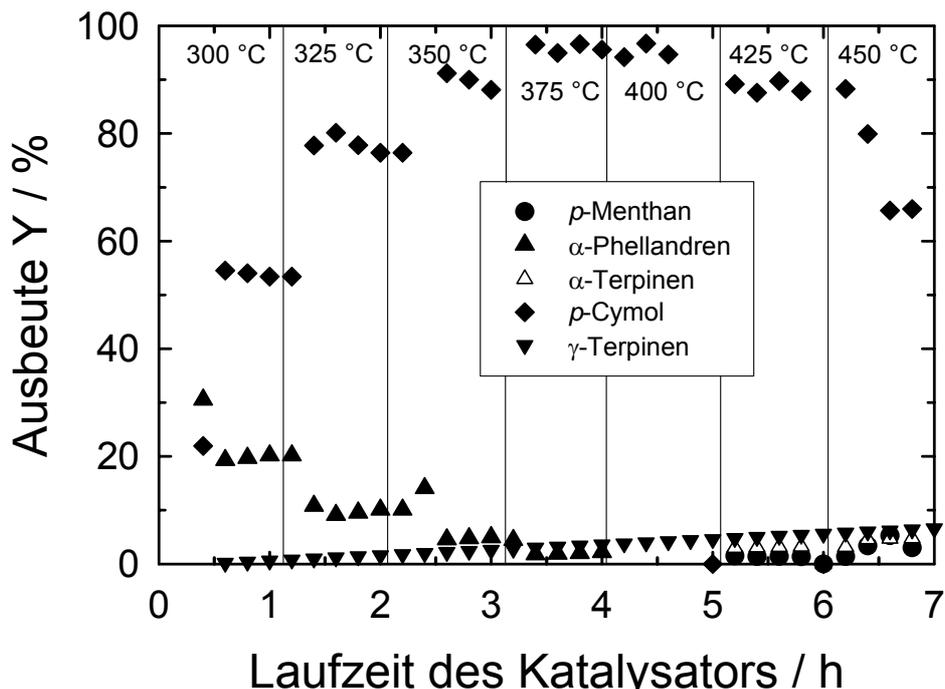


Abbildung 80: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an caesiumimprägnierten  $\text{NaY}_{\text{imp}}$ . ( $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Produktspektrum bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen wurde zunächst an mit Cäsium imprägniertem Zeolith  $\text{NaY}_{\text{imp}}$ . (Abbildung 80) untersucht.  $p$ -Cymol wird über den gesamten Temperaturbereich von 300 °C bis 450 °C gebildet, wobei jedoch dessen Ausbeuten variieren. Die Bildung von  $\alpha$ -Phellandren wird bevorzugt bei niedrigen Reaktionstemperaturen beobachtet; seine Ausbeute nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen werden neben  $p$ -Cymol bevorzugt  $\alpha$ -Terpinen und  $p$ -Menthan gebildet. Die Ausbeute an  $\gamma$ -Terpinen nimmt über die gesamte Reaktionszeit unabhängig von der Reaktionstemperatur zu. Das Auftreten von  $\alpha$ -Phellandren bei niedrigen Reaktionstemperaturen ist durch die Bevorzugung der Isomerisierungsreaktion gegenüber der Dehydrierung zu erklären [182]. Die in der Literatur beschriebene Disproportionierung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol und  $p$ -Menthan [128,183] wurde an keinem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysator beobachtet. Im Fall einer Disproportionierung sollten  $p$ -Cymol und  $p$ -Menthan im Verhältnis 2:1 gebildet werden.  $p$ -Menthan tritt jedoch meist erst bei hohen Reaktionstemperaturen auf, da für die Hydrierung eine höhere Akti-

vierungsenergie erforderlich ist [120]. Die Umsetzung zu *p*-Cymol findet schon bei tieferen Temperaturen statt, da die Bildung des aromatischen Rings energetisch begünstigt ist. Für eine Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol und *p*-Menthan im Verhältnis 2:1 wird vermutlich eine metallische Komponente benötigt, die die Hydrierung schon bei tieferen Temperaturen katalysiert. Der bei der Dehydroisomerisierung frei werdende Wasserstoff addiert entweder an Doppelbindungen anderer Terpene oder wird mit dem Produktstrom aus dem Reaktor ausgetragen.

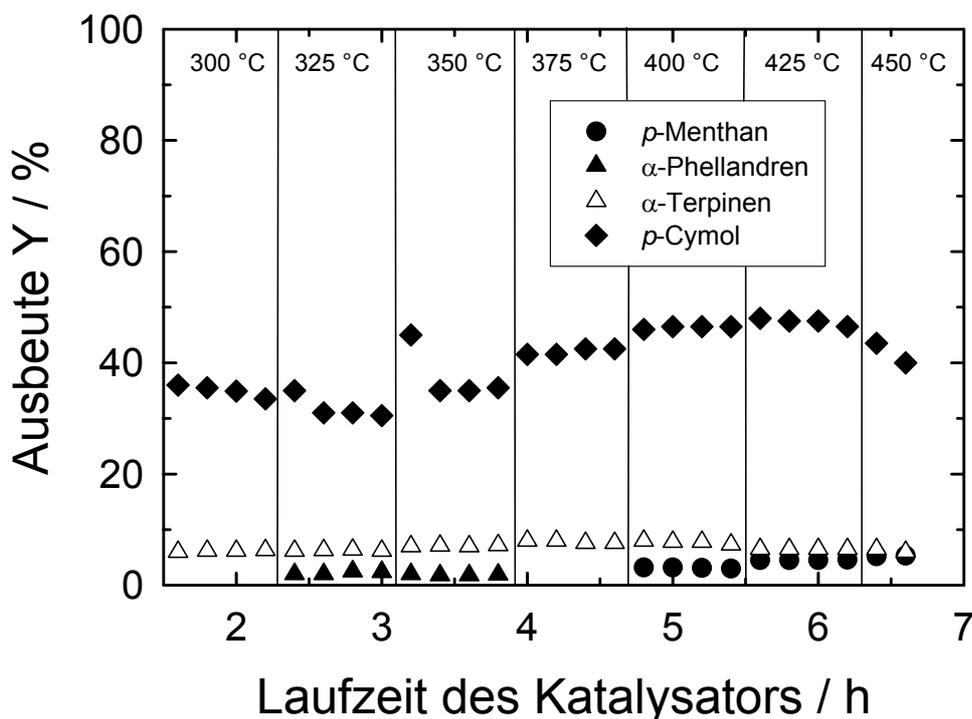


Abbildung 81: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an Zeolith NaYN-750 ( $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

In einem weiteren Experiment wurde die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen am nitridierten Katalysator NaYN-750 untersucht (Abbildung 81). Der Katalysator NaYN-750 ist aktiv in der Dehydroisomerisierung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol, wobei die *p*-Cymol-Ausbeute bei 400 °C bis 425 °C ein Maximum durchläuft.  $\alpha$ -Terpinen wird über den gesamten Temperaturbereich im Produktstrom gefunden, während  $\alpha$ -Phellandren bei Temperaturen bis 350 °C und *p*-Menthan bei Temperaturen ab 400 °C entsteht. Im gesamten Temperaturbereich ist die

*p*-Cymol-Ausbeute an mit Cäsiumim imprägniertem NaY<sub>imp.</sub> deutlich höher als an NaYN-750. Dies lässt darauf schließen, dass NaYN-750 entweder schwächer basische Zentren bzw. eine geringere Anzahl an basischen Zentren hat, oder dass noch aktive Säurezentren vorhanden sind, an denen die Doppel- und Gerüstisomerisierungen bevorzugt ablaufen [38,129,184].

### 5.3.2.9. Katalytische Eigenschaften von mesoporösen Molekularsieben

Mesoporöse Molekularsiebe sind durch ihre im Vergleich zu den mikroporösen Zeolithen größeren Porendurchmesser in der Basenkatalyse von Interesse, da die aktiven Zentren in den Poren auch für größere Moleküle zugänglich sind. Aufgrund der amorphen Struktur ihrer Wände besitzen sie viele Silanolgruppen, die besonders leicht durch die Behandlung mit Ammoniak in Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen überführt werden können. Die nitridierten mesoporösen Molekularsiebe haben sich als besonders aktiv in der Knoevenagel-Kondensation erwiesen.

In Tabelle 29 werden die Ausbeuten an ausgewählten Produkten bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen nach 2 h bei 500 °C an aluminiumfreiem MCM-41- und aluminiumhaltigem AlMCM-41-Katalysator vor und nach der Ammoniakbehandlung sowie nach der Imprägnierung mit Cäsiumacetat wiedergegeben. Die Ausbeuten bei Retentionszeiten von 1,25 min, 1,62 min und 7,66 min gehören zu *p*-Menthadien-Isomeren, deren genaue Struktur nicht ermittelt werden konnte. Die Produkte, die den weiteren Signalen zuzuordnen sind, konnten auch mittels GC/MS nicht identifiziert werden. An MCM-41 beträgt die *p*-Cymol-Ausbeute 22,8 %, während es keinerlei basische Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation hat erkennen lassen. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch schon für Zeolith DAY gefunden (vgl. Kapitel 5.3.2.5). Beide Materialien besitzen eine große Anzahl an Silanolgruppen, an denen die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen ablaufen kann [116]. Obwohl in MCM-41 durch die Nitridierung basische Zentren generiert werden - die durch Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation nachgewiesen wurden - nimmt die Ausbeute an *p*-Cymol mit zunehmender Nitridierungsdauer ab, während die Ausbeuten von  $\alpha$ -Phellandren und  $\gamma$ -Terpinen ansteigen. Durch die Behandlung mit Ammoniak verringert sich die Zahl der Silanolgruppen, an denen die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol katalysiert wird.  $\alpha$ -Limonen scheint nicht

so gut an den basischen Zentren des mesoporösen Molekularsiebs zu adsorbieren und dort zu dehydrieren. Vielmehr laufen Isomerisierungsreaktionen bevorzugt ab und es entsteht deshalb vor allem  $\alpha$ -Phellandren. Da die Isomerisierung bei den nitridierten MCM-41-Katalysatoren mit hohen Ausbeuten abläuft, scheint die Fähigkeit des Katalysators für die Dehydrierung eingeschränkt zu sein.  $\alpha$ -Phellandren und *p*-Cymol sind Konkurrenzprodukte, denn bei den mesoporösen Katalysatoren MCM-41, MCM-41N-700(40h) und MCM-41N-700(75h) nimmt im Laufe der Reaktion die Ausbeute an  $\alpha$ -Phellandren zu und gleichzeitig die von *p*-Cymol ab (Abbildung 82). MCM-41 in seiner aluminiumhaltigen Modifikation ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis = 30) scheint weniger Silanolgruppen zu besitzen bzw. diese sind weniger katalytisch aktiv in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu *p*-Cymol. Am aluminiumhaltigen mesoporösen Molekularsieb entstehen bevorzugt *p*-Menthan und ein *p*-Menthadien. Infolge der Nitridierung steigt die *p*-Cymol-Ausbeute leicht an, was auf eine Zunahme der Basizität schließen lässt.

Die Imprägnierung mit Cäsiumacetat hat sich auch bei mesoporösen Molekularsieben als effektive Methode zur Herstellung basischer Katalysatoren erwiesen [185,186]. Sowohl der aluminiumfreie als auch der aluminiumhaltige MCM-41 zeigen eine gesteigerte Ausbeute an *p*-Cymol. Jedoch desaktiviert der Katalysator AIMCM-41<sub>imp.</sub> innerhalb kurzer Zeit. Die Ausbeute von *p*-Cymol beträgt anfangs 29 % und fällt nach 6,5 h auf 12 % ab. Im Gegenzug steigt das Signal bei einer Retentionszeit von 5,43 min von 68 % auf 78 % an. Anhand von GC/MS-Messungen konnte der Substanz eine *p*-Menthanstruktur zugeordnet werden, aber eine genaue Identifizierung gelang nicht. Die Abnahme der *p*-Cymol-Ausbeute ist wahrscheinlich auf eine Desaktivierung der basischen Zentren zurückzuführen.

Tabelle 29: Produktverteilung bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen nach 2 h an Katalysatoren vom Typ MCM-41 vor und nach der Ammoniakbehandlung sowie nach der Imprägnierung mit Cäsiumacetat ( $T_R = 425 \text{ °C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	$Y_{\rho\text{-Menthän}} / \%$	$Y_{\alpha\text{-Phellandren}} / \%$	$Y_{\alpha\text{-Terpinen}} / \%$	$Y_{\rho\text{-Cymol}} / \%$	$Y_{\gamma\text{-Terpinen}} / \%$	$Y_{\text{Sonstige}} / \%$ (bei $t^*$ / min)
MCM-41	2,8	6,2	7,1	22,8	2,3	-
MCM-41N-700(40h)	1,1	18,7	2,6	14,2	7,0	7,0 (bei 7,70) 7,1 (bei 7,84)
MCM-41N-700(75h)	1,4	21,6	1,8	10	8,9	-
MCM-41 <sub>imp</sub>	2,3	1,7	4,3	27,4	0,9	12,5 (bei 5,38)
AIMCM-41	13,7	-	4,5	2,4	4,1	9,7 (bei 1,25) 15,3 (bei 1,62) 6,6 (bei 7,66)
AIMCM-41N-700	11,7	-	5,6	7,3	13,6	8,4 (bei 1,25) 5,8 (bei 1,62) 6,2 (bei 7,66)
AIMCM-41 <sub>imp</sub>	0,2	4,6	0,8	17,9	1,0	68 (bei 5,43)

$t^*$  = Retentionszeit des Signals

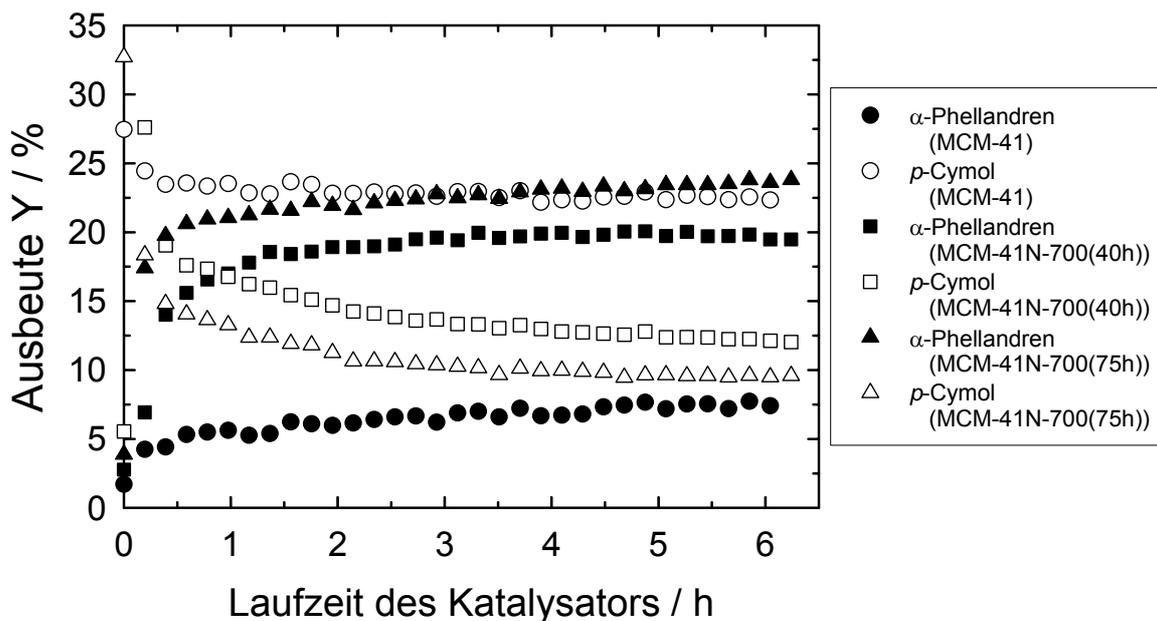


Abbildung 82: Ausbeuten an  $\alpha$ -Phellandren und  $p$ -Cymol bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an unbehandeltem und an nitridiertem MCM-41 ( $T_R = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 5.3.2.10. Katalytische Eigenschaften von Aluminiumphosphaten

Die Ammoniakbehandlung von amorphen Aluminiumphosphaten führt zu stark basischen Katalysatoren, deren Aktivität bezüglich der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol bislang noch nicht untersucht wurde. Neben den amorphen wurden auch mikroporöse Aluminiumphosphate mit AFI-Struktur einer Nitridierung unterzogen und in der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen zu  $p$ -Cymol getestet. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen bei  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  an den unbehandelten und an den nitridierten Aluminiumphosphaten zusammengefasst. An  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  beträgt die  $p$ -Cymol-Ausbeute ca. 8,1 % während der ganzen Laufzeit des Experiments. Als Nebenprodukte entstehen vor allem  $p$ -Menthan und eine Vielzahl von weiteren Produkten, die jeweils in geringen Mengen gebildet werden. An  $\text{AlPO}_4\text{-5N-700}$  wird  $p$ -Cymol in etwas größeren Mengen als an dem Ausgangsmaterial gebildet, die Ausbeute nimmt aber mit fortschreitender Reaktionszeit um 3 %-Punkte ab. Auch hier nimmt, wie bei den mesoporösen Aluminiumsilikaten vom Typ MCM-41, parallel die  $\alpha$ -Phellandrenausbeute zu. Die basischen Zentren desaktivieren im Verlauf der Reaktionszeit und die sauren

Zentren beeinflussen immer mehr das Produktspektrum. Die Ergebnisse am amorphen Aluminiumphosphat bestätigen ebenfalls, dass  $\alpha$ -Phellandren und  $p$ -Cymol Konkurrenzprodukte sind. Während die Ausbeute an  $\alpha$ -Phellandren von 26 % auf 35 % nach 7 h ansteigt, nimmt die  $p$ -Cymol-Ausbeute von 19 % auf 10 % ab. Auch bei dem nitridierten amorphen Aluminiumphosphat fällt die  $p$ -Cymol-Ausbeute von anfänglich 56 % auf 14 % nach 9 h. Dieser Katalysator besitzt zu Beginn der Reaktion eine hohe Selektivität zu  $p$ -Cymol, die auf starke basische Zentren zurückzuführen ist. Die beobachtete Desaktivierung wird durch Verkoken der aktiven basischen Zentren verursacht.

Tabelle 30: Produktausbeuten nach einer Katalysatorlaufzeit von 2 h bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und amorphem Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) vor und nach der Behandlung mit Ammoniak ( $T_R$  425 °C;  $W_{\text{Kat.}}/F_{\alpha\text{-Limonen}} = 855 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	$Y_{p\text{-Menthan}} / \%$	$Y_{\alpha\text{-iPhellandren}} / \%$	$Y_{\alpha\text{-Terpinen}} / \%$	$Y_{p\text{-Cymol}} / \%$	$Y_{\gamma\text{-Terpinen}} / \%$	$Y_{\text{Sonstige}} / \%$ (bei $t^*$ / min)
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	7,2	1,9	2,6	8,1	1,0	5,7 (bei 1,23)
$\text{AlPO}_4\text{-5N-700}$	4,6	7,7	2,9	9,2	2,9	6,4 (bei 3,66) 7,2 (bei 7,76) 5,4 (bei 4,63)
$\text{AlPO}_4$	0,5	32,1	1,4	8,9	11,4	15,1 (bei 7,71)
AIPON	0,2	12,5	0,3	47,3	5,0	7,6 (bei 5,4) 5,2 (bei 7,7) 22,0 (bei 7,9)

$t^*$  = Retentionszeit des Signals

## 6. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die Synthese und Charakterisierung neuartiger basischer Feststoffkatalysatoren. Für die Herstellung dieser neuen Materialien wurden Zeolithe, mesoporöse Molekularsiebe sowie mikroporöse und amorphe Aluminiumphosphate bei Temperaturen von 700 °C bis 850 °C im Ammoniakstrom behandelt. Als Ausgangsstoffe wurden die Zeolithe NaX, NaY, NaDAY, FAU, HZSM-5 und Silicalit-1, die mesoporösen Molekularsiebe MCM-41 (aluminiumfrei und -haltig) und MCM-48, sowie Aluminiumphosphate mit AFI-Struktur und amorphe Aluminiumphosphate verwendet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Stickstoffadsorption, Thermogravimetrie/Massenspektrometrie, temperaturprogrammierter Desorption von Pyrrol und DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen. Die katalytischen Eigenschaften wurden mit der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigsäureethylester sowie der Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen in der Gasphase getestet. Als Referenzmaterial wurde Zeolith NaY, der mit verschiedenen Kationen ausgetauscht bzw. mit Cäsiumacetat imprägniert wurde, verwendet.

Sowohl die Röntgen-Pulverdiffraktogramme als auch die Bestimmung der spezifischen Oberflächen durch Stickstoffadsorption ergaben, dass nach der Ammoniakbehandlung die Struktur der verwendeten Katalysatoren im Wesentlichen erhalten blieb. Damit im Einklang ist, dass eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche ebenfalls nicht gefunden werden konnte. Anhand von DRIFT-Spektren, die während der Ammoniakbehandlung aufgenommen wurden, konnte nachgewiesen werden, dass ein Einbau von Stickstoff in die Gerüste der Zeolithe, mesoporösen Molekularsiebe und Aluminiumphosphate erfolgte. Die Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie ergab, dass die Si-NH-Si- und die Si-NH<sub>2</sub>-Gruppen mit atmosphärischem Wasser während der Lagerung hydrolysieren können, so dass Ammoniak bei gelagerten Katalysatoren freigesetzt wurde. Damit einher ging ein Aktivitätsverlust des nitrierten Katalysators. Mit Hilfe der temperatur-

programmierten Desorption von Pyrrol konnten verschiedene basische Zentren bei den einzelnen Katalysatoren detektiert werden. Durch die Nitridierung wurde bei fast allen Katalysatoren eine Veränderung der Adsorptionseigenschaften von Pyrrol gemessen, die auf eine größere Anzahl bzw. auf stärker basische Zentren hindeutet. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Pyrrol zeigten, dass die Ammoniakbehandlung zu einer Zunahme der Stärke von basischen Zentren führt.

Die katalytischen Tests in der Knoevenagel-Kondensation ergaben, dass in fast allen Fällen eine Aktivitätssteigerung des ammoniakbehandelten Katalysators im Vergleich zum unbehandelten Ausgangsmaterial erfolgte. Die Aktivität ist dabei abhängig von den Modifizierungsbedingungen wie z.B. Behandlungsdauer und Behandlungstemperatur, aber auch von den Lagerungsbedingungen. Die Knoevenagel-Kondensation hat sich aber auch als problematisch erwiesen, da sie während der Reaktion Wasser freisetzt und die Katalysatoren empfindlich auf dieses reagieren. Deswegen wurde als weitere Testreaktion die Umsetzung von  $\alpha$ -Limonen gewählt, deren zusätzlicher Vorteil in der kontinuierlichen Reaktionsführung liegt, so dass auch Desaktivierungseffekte untersucht werden konnten. Ein Nachteil dieser Testreaktion ist, dass das Produktspektrum sehr komplex ist und nicht alle Produkte identifiziert werden konnten. Anhand von mit Alkalimetall ausgetauschten Zeolithen mit FAU-Struktur konnte gezeigt werden, dass die *p*-Cymol-Ausbeute ein Maß für die Basizität der Katalysatoren ist. Bei fast allen Katalysatoren wurde eine Steigerung der *p*-Cymol-Ausbeute infolge der Ammoniakbehandlung gefunden. Neben dem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis spielen auch die Gegenionen und die Anzahl von Silanolgruppen eine entscheidende Rolle. Desweiteren beeinflussen auch die Säurezentren des Katalysators das Produktspektrum und die Produktverteilung.

Die Behandlung der Zeolithe mit Ammoniak bei hohen Temperaturen hat sich als eine wirksame Methode erwiesen, um basische Feststoffkatalysatoren herzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Faktoren wie Behandlungstemperatur, Behandlungsdauer, die Gegenwart von Kationen sowie das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis einen Einfluss auf die resultierenden basischen Eigenschaften haben. Weiterhin spielt die Lagerung eine große Rolle, da sich

herausgestellt hat, dass die Nitridierung reversibel ist und die Si-NH<sub>2</sub>- und Si-NH-Si-Gruppen mit Luftfeuchtigkeit unter Freisetzung von Ammoniak reagieren.

## 7. Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

### 7.1. Formelzeichen

A	Peakfläche im Gaschromatogramm, $A \cdot s^{-1}$
$A_{AG}$	Konstante der Antoine-Gleichung
$B_{AG}$	Konstante der Antoine-Gleichung
$C_{AG}$	Konstante der Antoine-Gleichung
$C_{GC}$	gerätespezifische Konstante
$\Delta_B G^0$	freie Standard-Bildungsenergie, $kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R G^0$	freie Standard-Reaktionsenergie, $kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_R S^0$	freie Standard-Bildungsentropie, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_B S^0$	freie Standard-Reaktionsentropie, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_G$	Inkrementanteil zur Berechnung von $\Delta_F G^0$
$\Delta_S$	Inkrementanteil zur Berechnung von $\Delta_F G^0$
F	Stoffmengenstrom, $mol \cdot h^{-1}$
f	FID-Faktor
K	Gleichgewichtskonstante
M	Molmasse, $g \cdot mol^{-1}$
m	Masse, g
$\dot{m}$	Massenstrom, $g \cdot s^{-1}$
n	Stoffmenge, mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom, $mol \cdot s^{-1}$
p	Druck, Pa
R	allgemeine Gaskonstante, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Selektivität, %
T	Temperatur, °C bzw. K
t	Zeit, s
V	Volumen, $cm^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom, $cm^3 \cdot min^{-1}$
W	Masse des wasserfreien Katalystors, g

X	Umsatz, %
X <sub>GL</sub>	Gleichgewichtsumsatz
x	Stoffmengenanteil
Y	Ausbeute, %
y <sub>i</sub>	Gleichgewichts-Stoffmengenanteil
z	Kernladungszahl
δ	Chemische Verschiebung, ppm
λ	Wellenlänge, nm
θ	Winkel, °
v	stöchiometrischer Faktor

## 7.2. Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett, Teller
BMDN	Benzylidenmalonsäuredinitril
CZSE	trans- $\alpha$ -Cyanzimtsäureethylester
DRIFTS	Diffuse-Reflektions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
DTA	Differential-Thermoanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC/MS	gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht beobachtet
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (kernmagnetische Resonanz)
o.A.	ohne Angaben
RT	Raumtemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
w.E.	willkürliche Einheiten
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie

### 7.3. Indizes

0	Standard
atm	atmosphärisch
G	Freie Standard Bildungsenthalpie
GL	Gleichgewicht
i,j	Komponenten i,j
imp.	mit Cäsiumacetat imprägniert
S	Entropie
R	Reaktionsbedingung
Tr	Trägergas

## 8. Verwendete Chemikalien

Verbindungen	Hersteller	Reinheit
Aluminiumtriisopropylat	Aldrich	> 98 %
Aluminiumnitratnonahydrat	Fluka	> 99 %
Ammoniak 3.8, wasserfrei	Messer-Griesheim	99,98 %
Ammoniaklösung	BASF	25 Gew.-% in H <sub>2</sub> O
Ammoniumnitrat	Merck	> 99 %
Ammoniumdihydrogenphosphat	Fluka	> 99,5 %
Benzaldehyd	Fluka	> 99 %
Benzylidenmalonsäuredinitril (BMDN)	Aldrich	98 %
Cab-osil	Fluka	o.A.
Cäsiumacetat	Aldrich	95+ %
Chromosorb W/AW	Fluka	o.A.
Citronensäuremonohydrat	Merck	>98%
Cyanessigsäureethylester	Schuchardt	o.A.
<i>p</i> -Cymol	Aldrich	99 %
DAY ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ )	Zeolyst International, Valley Forge, USA	o.A.
1,4-Dichlorbenzol	Schuchardt	o.A.
Ethanol	Roth	o.A.
Fluorwasserstoffsäure	Riedel-de Haën	40 Gew.-%, p.A.
Hexadecyltrimethylammoniumbromid	Aldrich	o.A.
Kaliumnitrat	Merck	> 99%
Kieselgel 60	Fluka	Korngröße: 0,035 – 0,070 mm.
Kieselzol AP4038	Bayer AG	30 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxa- cyclopentadecan)	Fluka	o.A.

$\alpha$ -Limonen	Fluka	98 %
Lithiumchlorid	Merck	> 99 %
Ludox AS 40	Aldrich	40 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
Malonsäuredinitril	Fluka	> 98 %
N <sub>2</sub> 4.0	Messer-Griesheim	99,99 %
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	54 Gew.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 41 Gew.-% Na <sub>2</sub> O
Natriumchlorid	Merck	o.A.
Natriumhydroxid	Merck	> 99 %
Natronwasserglas	Merck	7,5-8,5 Gew.-% Na <sub>2</sub> O, 25,5-28,5 % Gew % Si <sub>2</sub> O
NaY ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ )	Union Carbide Corp., Tarrytown, N.Y., USA	
o-Phosphorsäure	Riedel-de Haën	85 Gew.-%, p.A.
Pyrrrol	Acros	99 %
Quarz	Fluka	> 99 %
Schwefelsäure	J.T. Baker	p.A.
Silicagel blau	Fluka	o.A.
Tetradecyltrimethylammoniumbromid	Aldrich	99 %
Tetraethylorthosilikat	Aldrich	> 99 %
Tetramethylammoniumhydroxid	Aldrich	35 Gew.-% in H <sub>2</sub> O
Tetrapropylammoniumbromid	Fluka	> 98 %
Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung	Fluka	25 Gew.-% in H <sub>2</sub> O
Toluol	Riedel-de Haën	> 99,7 %
trans- $\alpha$ -Cyanzimsäureethylester (CZSE)	Aldrich	99 %
Triethylamin	Fluka	> 99%
Zitronensäuremonohydrat	Aldrich	> 99 %

## 9. Literatur

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol und T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).
- [2] J.S. Beck, C.T.-W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth und J.C. Vartuli, Mobil Oil Corporation, WO 91/11390A2 (08.08.1991).
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins und J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-10843 (1992).
- [4] Q. Huo, D.J. Margolese und G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **8**, 1147-1160 (1996).
- [5] Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff und G.D. Stucky, *Science* **268**, 1324-1327 (1995).
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka und G.D. Stucky, *Science* **279**, 548-552 (1998).
- [7] P.T. Tanev und T.J. Pinnavaia, *Science* **267**, 865-867 (1995).
- [8] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York (1979).
- [9] A.F. Cronstedt, *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **17**, 120-123 (1756), Übersetzung: J. Schlenker und G.H. Kühl in: *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montreal, Kanada 1992*, Bd. 1, Hrsg.: R. von Ballmoos, J.B. Higgins und M.M.J. Treacy, Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, USA, S. 3-9 (1993)
- [10] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92-96 (1954).
- [11] J. Weitkamp, G. Engelhardt und S. Ernst, *Blick in die Forschung und Technik*, in: Tätigkeitsbericht 1992 der Dechema e.V., S. 8-17, Dechema e.V., Frankfurt am Main (1993).

- [12] H.K. Beyer in: *Post-Synthesis Modification I*, Hrsg.: H.G. Karge, J. Weitkamp, Molecular Sieves, Bd. 3, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 204-255 (2002).
- [13] R.J. Argauer und G.R. Landolt, Mobil Oil Corporation, US 3702886 (14.11.1972).
- [14] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson und W.M. Meier, *Nature* **272**, 437-438 (1978).
- [15] G.T. Kokotailo und W.M. Meier, in: *The Properties and Applications of Zeolites*, Hrsg.: R.P. Townsend, The Chemical Society, London, S. 133-139 (1980).
- [16] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton und W.M. Meier, *J. Phys. Chem.* **85**, 2238-2243 (1981).
- [17] V. Chiola, J.E. Ritsko und C.D. Vanderpool, Sylvania Electric Products Inc., US 3556725 (19.11.1971).
- [18] F. Di Renzo, H. Cambon und R. Dutartre, *Microporous Mater.* **10**, 283-286 (1997).
- [19] T. Yanagisawa, T. Shimizu und K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **63**, 988-992 (1990).
- [20] S. Inagaki, Y. Fukushima und K. Kuroda, in: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, Hrsg.: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84A, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, S. 125-132 (1994).
- [21] J.S. Beck, Mobil Oil Corporation, US 5057296 (15.10.1991).
- [22] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli und J.S. Beck, *Nature* **359**, 710-712 (1992).
- [23] V. Alfredsson und M.W. Anderson, *Chem. Mater.* **8**, 1141-1146 (1996).

- [24] C.-Y. Chen, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 283-286 (1993).
- [25] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar und H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6525-6531 (1997).
- [26] A.A. Romero, M.D. Alba, W. Zhou und J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5294-5300 (1997).
- [27] G.E. Maciel und D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7606-7607 (1992).
- [28] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton und S.T. Wilson, *New Development in Zeolite Science and Technology*, Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima und J.W. Ward, Kodansha, Tokyo und Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 103-112 (1986).
- [29] E.M. Flanigen, R.L. Patton und S.T. Wilson, *Innovation in Zeolite Materials Science*, Hrsg.: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant und G. Schulz-Ekloff, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 37, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 13-27 (1987).
- [30] C. Baerlocher, W.M. Meier und D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5<sup>th</sup> Rev. Ed., Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, S. 35 (2001).
- [31] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **38**, 521-612 (1996).
- [32] V. Herzog, J. Münch und W. Schwieger, in: *Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemisty*, Hrsg.: G. Emig, E. Gallei, B. Lücke und J. Weitkamp, DGMK-Tagungsbericht 2002-4, Hamburg, S. 247-254 (2002).
- [33] Y.N. Sidorenko, P.N. Galich, V.S. Gutyrya, V.G. Il'in und I.E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **173**, 132-134 (1967).
- [34] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka und N. Hara, *J. Catal.* **26**, 303-312 (1972).
- [35] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **88**, 42-45 (1984).

- [36] D. Barthomeuf, in: *Catalysis and Adsorptions by Zeolites*, Hrsg.: G. Öhlmann, H. Pfeifer und R. Fricke, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 65, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 157-169 (1991).
- [37] P.E. Hathaway und M.E. Davis, *J. Catal.* **116**, 263-278 (1989).
- [38] H. Tsuji, F. Yagi und H. Hattori, *Chem. Lett.*, 1881-1884 (1991).
- [39] K.P. Volcho, S.Y. Kurbakova, D.V. Korchagina, E.V. Suslov, N.F. Salakhutdinov, A.V. Toktarev, G.V. Echevskii und V.A. Barkhash, *J. Mol. Catal. A: Gen.* **195**, 263-274 (2003).
- [40] J.A. Rabo, C.L. Angell, P.H. Kasai und V. Schomaker, *Disc. Faraday Soc.* **41**, 328-349 (1966).
- [41] M.R. Harrison, P.P. Edwards, J. Klinowski, J.M. Thomas, D.C. Johnson und C.J. Page, *J. Solid State Chem.* **54**, 330-341 (1984).
- [42] L.R.M. Martens, P.J. Grobet, W.J.M. Vermeiren und P.A. Jacobs, in: *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima und J.W. Ward, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 28, Kodansha, Tokyo, und Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 935-941 (1986).
- [43] L.R.M. Martens, W.J.M. Vermeiren, P.J. Grobet und P.A. Jacobs, in: *Preparation of Catalysts IV*, Hrsg.: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs und G. Poncelet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 31, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 531-541 (1987).
- [44] L.R.M. Martens, W.J.M. Vermeiren, D.R. Huybrechts, P.J. Grobet und P.A. Jacobs, in: *Catalysis, Theory to Practice*, International Congress on Catalysis, Calgary, Bd. 1, Hrsg.: M.J. Phillips und M. Ternan, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ontario, S. 420-428 (1988).
- [45] K.B. Yoon und J.K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 510-511 (1988).

- [46] J.B. Moffat, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **18**, 199-258 (1978).
- [47] P.W. Lednor und R. de Ruiter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1625-1626 (1991).
- [48] S. Ernst, M. Hartmann, S. Sauerbeck und T. Bongers, *Appl. Catal. A: Gen.* **200**, 117-123 (2000).
- [49] U. Müller, S. Ernst, M. Hartmann, S. Sauerbeck und T. Bongers, BASF AG, DE 19955557 (23.05.2001), WO 01/36094 (25.05.2001).
- [50] S. Ernst, M. Hartmann und S. Sauerbeck, in: *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century*, Hrsg.: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula und J. Viedrine, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 135, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 620-627 (2001).
- [51] S. Ernst, M. Hartmann, T. Hecht, P. Cremades Jaén und S. Sauerbeck, in: *Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium*, Hrsg.: R. Aiello, G. Giordano und F. Testa, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 142A, Elsevier, Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, S. 549-556 (2002).
- [52] G.T. Kerr und G.F. Shipman, *J. Phys. Chem.* **72**, 3071-3072 (1968).
- [53] Y. Ding, J. Xiong, Y. Lü, X. He und L. Lin, *Cuihua Xuebao* **22**, 227-228 (2001).
- [54] P. Grange, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, L. Gandia, M. Montes, J. Fernandez und J.A. Odriozola, in: *Preparation of Catalysts VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Hrsg.: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs und P. Grange, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 381-389 (1995).

- [55] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: Gen.* **176**, 177-187 (1999).
- [56] L.M. Gandía, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent und M. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.* **114**, L1-L7 (1994).
- [57] A. Márquez, J.F. Sanz und J.A. Odriozola, *J. Non-Crystal. Solids* **263&264**, 189-194 (1999).
- [58] F. Márquez, R. Guil-López, V. Fornés und A. Corma, *Catal. Commun.* **1**, 21-24 (2000).
- [59] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *J. Mater. Chem.* **8**, 687-691 (1998).
- [60] A. Márquez, J.F. Sanz, J.J. Benítez, M.A. Centano und J.A. Odriozola, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10850-10857 (1999).
- [61] A. Corma, P. Viruela und L. Fernández, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **133**, 241-250 (1998).
- [62] M.J. Climent, A. Corma, V. Fornés, A. Frau, R. Guil-López, S. Iborra und J. Primo, *J. Catal.* **163**, 392-398 (1996).
- [63] A. Massinon, J.A. Odriozola, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent und P. Grange, *Appl. Catal. A: Gen.* **137**, 9-23 (1996).
- [64] A. Díaz, J.J. Benítez, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *J. Non-Cryst. Solids* **238**, 163-170 (1998).
- [65] S. Delsarte, A. Auroux und P. Grange, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2821-2827 (2000).
- [66] J.J. Benítez, A. Díaz, M. Montes, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *Mater. Sci. Forum* **325-326**, 71-76 (2000).
- [67] S. Delsarte und P. Grange, in: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Hrsg.: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz und

- J.L.G. Fierro, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 130, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 3237-3242 (2000).
- [68] S. Delsarte, V. Peltier, Y. Laurant und P. Grange, in: *Preparation of Catalysts VII*, Hrsg.: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange und G. Poncelet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 118, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, S. 869-878 (1998).
- [69] A. Stein, B. Wehrle und M. Jansen, *Zeolites* **13**, 291-298 (1993).
- [70] P.W. Lednor und R. de Ruiter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 320-321 (1989).
- [71] P.W. Lednor, *Catal. Today* **15**, 243-261 (1992).
- [72] P.W. Lednor, R. de Ruiter und K.A. Emeis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271**, 801-806 (1992).
- [73] P. Fink und I. Plotzki, *Wiss. Z. FSU Jena, Math.-Nat. R.* **25**, 853-858 (1976).
- [74] P. Fink und I. Plotzki, *Wiss. Z. FSU Jena, Math.-Nat. R.* **27**, 691-699 (1978).
- [75] P. Fink und I. Plotzki, G. Rudakoff, *Wiss. Z. FSU Jena, Math.-Nat. R.* **37**, 911-919 (1988).
- [76] P. Fink, I. Plotzki und G. Rudakoff, *Wiss. Z. FSU Jena, Math.-Nat. R.* **39**, 217-226 (1990)
- [77] P. Fink und J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85**, 3079-3086 (1989).
- [78] D. Hullmann, G. Wendt und G. Ziegenbalg, *Chem.-Ing.-Tech.* **71**, 1410-1414 (1999).
- [79] D. Hullmann, G. Wendt und G. Ziegenbalg, *Chem. Eng. Technol.* **24**, 147-150 (2001).
- [80] R.W. Chorley und P.W. Lednor, *Adv. Mater.* **3**, 474-485 (1991).

- [81] R. Marchand, *Rev. Chi. Miner.* **7**, 87-119 (1987).
- [82] S. Kaskel, D. Farrusseng und K. Schlichte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2481-2482 (2000).
- [83] D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff, A. Wingen, S. Kaskel, J.S. Bradley und F. Schüth, *Angew. Chem.* **113**, 4336-4339 (2001).
- [84] G. Busca, V. Lorenzelli und G. Porcile, *Mater. Chem. Phys.* **14**, 123-140 (1986).
- [85] S. Kaskel und K. Schlichte, *J. Catal.* **201**, 270-274 (2001).
- [86] J. El Haskouri, S. Cabrera, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos und P. Amorós, Recent Research Report of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *07-R-03* (2001).
- [87] J. El Haskouri, S. Cabrera, F. Sapiña, J. Latorre, C. Guillem, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M.D. Marcos und P. Amorós, *Adv. Mater.* **13**, 192-195 (2001).
- [88] Y. Inaki, Y. Kajita, H. Yoshida, K. Ito und T. Hattori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2358-2359 (2001).
- [89] Y. Xia und R. Mokaya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2639-2644 (2003).
- [90] J. Weitkamp, S. Ernst, M. Hunger, T. Röser, S. Huber, U.A. Schubert, P. Thomasson und H. Knözinger, in: *11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis - 40<sup>th</sup> Anniversary*, Hrsg.: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia und A.T. Bell, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 101, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 731-740 (1996).
- [91] M. Hunger, U. Schenk und J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **134**, 97-109 (2000).
- [92] A. Philippou und M.W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5774-5783 (1994).

- [93] P. Concepción-Heydorn, C. Jia, D. Herein, N. Pfänder, H.G. Karge und F.C. Jentoft, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **162**, 227-246 (2000).
- [94] Y. Wang, J.H. Zhu, J.M. Cao, Y. Chun und Q.H. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* **26**, 175-184 (1998).
- [95] R.J. Davis, E.J. Duskocil und S. Bordawekar, *Catal. Today* **62**, 241-247 (2000).
- [96] R. Bal, B.B. Tope, T.K. Das, S.G. Hegde und S. Sivasanker, *J. Catal.* **204**, 358-363 (2001).
- [97] B. Bonelli, M.F. Ribeiro, A.P. Antunes, S. Valange, Z. Gabelica und E. Garrone, *Microporous Mesoporous Mater.* **54**, 305-317 (2002).
- [98] U. Ryma, M. Hunger, H. Knözinger und J. Weitkamp, in: *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*, Hrsg.: I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J.B. Nagy und H.G. Karge, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 125, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, S. 197-204 (1999).
- [99] G. Seo, S.-H. Park und J.-H. Kim, *Catal. Today* **44**, 215-222 (1998).
- [100] J. Ackermann, E. Klemm und G. Emig, in: *The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry*, Hrsg.: G. Emig, M. Rupp und J. Weitkamp, DGMK-Tagungsbericht 9903, Hamburg, S. 247-254 (1999).
- [101] H. Suzuka und H. Hattori, *J. Mol. Catal.* **63**, 371-385 (1990).
- [102] J.-M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault und M. Goldwasser, in: *Preparation of Catalysts VII*, Hrsg.: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange und G. Poncelet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 118, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, S. 895-902 (1998).
- [103] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T.T.H. Vu, J.-M. Clacens und J. Palomeque, *J. Catal.* **211**, 144-149 (2002).

- [104] P.O. Scokart und P.G. Rouxhet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 983-984 (1981).
- [105] M. Huang und S. Kaliaguine, in: *Progress in Catalysis*, Hrsg.: K.J. Smith und E.C. Sanford, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 73, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 291-300 (1992).
- [106] S. Sauerbeck, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (2000).
- [107] E. Geidel, H. Jobic und S.F. Parker, in: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference.*, Hrsg.: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher und J.B. Higgins, Warrendale, Pa.: Materials Research Society, Bd. 4, S. 2609-22614 (1998).
- [108] Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum, 19. Auflage, Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Johann Ambrosius Barth Leipzig, Berlin, Heidelberg S. 442 (1993).
- [109] [www.organische-chemie.ch](http://www.organische-chemie.ch)
- [110] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti und P. Venturello, *J. Chem Soc., Perkin Trans. 1*, 105-107 (1989).
- [111] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra und A. Velty, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **182-183**, 327-347 (2002).
- [112] K. Bauer und D. Garbe, *Riech- und Aromastoffe*, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Hrsg.: E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W.M. Weigert und F. Weise, Bd. 20, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, S. 199-287 (1981).
- [113] J. Verghese, *Perfum. Essent. Oil Rec.* **58**, 868-871 (1967).
- [114] G.A. Rudakov, M.M. Shestaeva, A.T. Marchevsky und Z.S. Khomenko, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **24**, 1437-1441 (1954).
- [115] I.I. Bardyshev, M.Y. Shashkina und V.I. Kulikov, *Zh. Obshch. Khim.* **2**, 1039-1043 (1966).

- [116] G.L.K. Hunter und W.B. Brogden Jr., *J. Org. Chem.* **28**, 1679-1682 (1963).
- [117] R.B. Bates, E.S. Caldwell und H.P. Klein, *J. Org. Chem.* **34**, 2615-2617 (1969).
- [118] A. Ferro und Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1141-1151 (1974).
- [119] É.F. Buinova, T.R. Urbanovich, B.G. Udarov und L.V. Izotova, *Chem. Nat. Compd.* **18**, 587-591 (1982).
- [120] J. Verghese, *Perfum. Ess. Oil Rec.* **59**, 438-454 (1968).
- [121] J. Verghese, *Perfum. Ess. Oil Rec.* **59**, 876-886 (1968).
- [122] J. Verghese, *Perfum. Ess. Oil Rec.* **60**, 25-35 (1969).
- [123] J. Verghese, *Perfum. Ess. Oil Rec.* **60**, 271-276 (1969).
- [124] R. Robinson, *Endeavour*, 173-183 (1954).
- [125] F.C. Whitmore, *Chem. Eng. News* **26**, 668-674 (1948).
- [126] N.D. Zelinsky, *Chem. Ber.* **57**, 2058-2059 (1924).
- [127] G. Austerweil und L. Peuffaillit, DE 414912 (10.06.1925).
- [128] P.W.D. Mitchell und D.E. Sasser, Union Camp Corporation, EP 522839A2 (08.07.1992).
- [129] P.A. Weyrich, H. Treviño, W.F. Hölderich und W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A: Gen.* **163**, 31-44 (1997).
- [130] P.A. Weyrich, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen, S. 81-83 (1995).
- [131] P.A. Weyrich und W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.* **158**, 145-162 (1997).
- [132] P.A. Weyrich, W. Hölderich, M.A. van Daelen und A.M. Gorman, *Catal. Lett.* **52**, 7-12 (1998).

- [133] D. Buhl, P.A. Weyrich und F. Hölderich, in: *Science and Technology in Catalysis 1998*, , Hrsg.: H. Hattori und K. Otsuka, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 121, Kodansha, Tokyo und Elsevier, Amsterdam, New York, S. 191-196 (1999).
- [134] W. Hölderich, R. Fischer, W.D. Mross und F.-F. Pape, BASF AG, EP 199209 (29.10.1986).
- [135] C.M. López, F.J. Machado, K. Rodríguez, D. Arias, B. Méndez und M. Hasegawa, *Catal. Lett.* **62**, 221-226 (1999).
- [136] G. Emig, J. Ackermann, V. Herzog, E. Klemm und W. Schwieger, DE 10025505A1 (29.11.2001).
- [137] V. Herzog und W. Schwieger, *14. Deutsche Zeolith Konferenz*, Book of Abstracts, Frankfurt (2000).
- [138] V. Herzog und W. Schwieger, in: *Impact of Zeolites and Other Porous materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millenium*, Book of Abstracts and Recent Research Reports, S. RRR 010 (2002).
- [139] H. Fliege, *Cresols and Xylenols* in: Ullmann's Encyclopdia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Elektronische Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [140] S. Kowalak, R.C. Weiss und K.J. Balkus, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 57-58 (1991).
- [141] K.J. Balkus und K.T. Ly, *J. Chem. Educ.* **68**, 875-877 (1991).
- [142] J. Weitkamp, R. Schumacher und U. Weiss, *Chem.-Ing.-Tech.* **64**, 1109-1112 (1992).
- [143] S. Ernst, Dissertation, Universität Karlsruhe (1987).
- [144] T. Boger, R. Roesky, R. Gläser, S. Ernst, G. Eigenberger und J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **8**, 79-91 (1997).

- [145] Christian Bischof, Dissertation, Universität Kaiserslautern, S. 43 (2001).
- [146] J. Caro und I. Girnus, in: *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Second Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, S. 90-91 (2001).
- [147] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent, P. Grange und J.A. Odriozola, *Z. Phys. Chem.* **202**, 21-26 (1997).
- [148] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [149] R.C. Reid, J.M. Prausnitz und T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, New York S. 629-664 (1977).
- [150] J.H. Beynon, R.A. Saunders und A.E. Williams, *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, S. 112-122 (1968).
- [151] C.-Y. Chen, H.-X. Li und M.E. Davis, *Microporous Mater.* **2**, 17-26 (1993).
- [152] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez und P. Geneste, *Microporous Mater.* **1**, 343-351 (1993).
- [153] G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, M.I. Baraton, T. Merle-Mejean und P. Quintard, in: *Surface and Interfaces of Ceramic Materials*, Hrsg.: L.-C. Dufour, C. Monty und G. Petot-Ervas, NATO ASI Series, Ser. E, Applied Science, Bd. 173, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, S. 173-184 (1989).
- [154] R. Vomscheid, M. Briend, M.-J. Peltre und D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 3281-3284 (1980).
- [155] H. Förster, H. Fuess, E. Geidel, B. Hunger, H. Jobic, C. Kirschhock, O. Klepel und K. Krause, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 593-603 (1999).
- [156] B.A. Morrow und I.A. Cody, *J. Phys. Chem.* **80**, 1995-1998 (1976).

- [157] J. Datka, B. Gil, T. Domagała und K. Góra-Marek, *Microporous Mesoporous Mater.* **47**, 61-66 (2001).
- [158] G.A. Blomfield und L.H. Little, *Can. J. Chem.* **51**, 1771-1781 (1973).
- [159] D. Murphy, P. Massiani, R. Frank und D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **100**, 6731-6738 (1996).
- [160] M. Huang und S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 751-758 (1992).
- [161] J. Xie, M. Huang und S. Kaliaguine, *Catal. Lett.* **29**, 281-291 (1994).
- [162] M. Sánchez-Sánchez und T. Blasco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 491-492 (2000).
- [163] [www.nist.gov](http://www.nist.gov)
- [164] E.P. Barrett, L.S. Joyner und P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380 (1951).
- [165] U. Ciesla, M. Grün, T. Isajeva, A.A. Kurganov, A.V. Neimark, P. Ravikovitch, S. Schacht, F. Schüth und K.K. Unger, in: *Access in Nanoporous Materials*, Hrsg.: T.J. Pinnavaia und M.F. Thorpe, Plenum Press, New York, S. 231-240 (1995).
- [166] H.-P. Lin, S.-T. Wong, S.-T.L.C.-Y. Mou und C.-Y. Tang, in: *Nanoporous Materials II: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Conference on Access in Nanoporousmaterials*, Hrsg.: A. Sayari, M. Jaroniec und T.J. Pinnavaia, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 129, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 15-22 (2000).
- [167] C.G. Sonwane und S.K. Bhatia, *Langmuir* **15**, 2809-2816 (1999).
- [168] P. Fink, G. Marx und K. Meyer, *Z. Chem.* **13**, 314-315 (1973).
- [169] B.A. Morrow, I.A. Cody und S.M. Lee, *J. Phys. Chem.* **79**, 2405-2408 (1975).

- [170] B.A. Morrow, I.A. Cody und S.M. Lee, *J. Phys. Chem.* **80**, 2761-2767 (1976).
- [171] S.M. Sharma, N. Garg und S.K. Sikka, *Phys. Rev. B* **62**, 8824-8827.
- [172] M.A. Centeno, M. Debois und P. Grange, *J. Phys Chem. B* **102**, 6835-6841 (1998).
- [173] A. Massinon, E. Guéguen, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent und P. Grange, in: *11<sup>th</sup> International Congress on Catalysis - 40<sup>th</sup> Anniversary*, Hrsg.: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia und A.T. Bell, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 101, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 77-85 (1996).
- [174] N. Fripiat, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurant und P. Grange, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 2011-2015 (1997).
- [175] H. Wiame, L. Bois, P. L'haridon, Y. Laurant und P. Grange, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 2017-2020 (1997).
- [176] H.M. Wiame, M.A. Centeno, L. Legendre und P. Grange, in: *Preparation of Catalysts VII*, Hrsg.: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange und G. Poncelet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 118, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, S. 879-887 (1998).
- [177] H.M. Wiame, C. Cellier und P. Grange, *J. Catal.* **190**, 406-418 (2000).
- [178] R.C. Reid, J.M. Prausnitz und B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, New York S. 154-157 (1987).
- [179] R.C. Reid, J.M. Prausnitz und B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, New York S. 173-190 (1987).
- [180] A. Corma, R.M. Martín-Aranda und F. Sánchez, in: *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Hrsg.: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D.

- Duprez und G. Perot, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 59, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, S. 503-511 (1990).
- [181] K.K. Sugathan und J. Verghese, *Perfumery Essential Oil Record* **56**, 733-736 (1965).
- [182] K. Wan, Q. Liu und C. Zhang, *Chem. Lett.* **32**, 362-363 (2003).
- [183] R.P. Linstead, K.O.A. Michaelis und S.L.S. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1139-1147 (1940).
- [184] W.T. Reichle, *J. Catal.* **94**, 547-57 (1985).
- [185] A. Corma und D. Kumar, in: *Mesoporous Molecular Sieves 1998*, Hrsg.: L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson und S. Kaliaguine, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 117, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, S. 201-221 (1998).
- [186] S. Ernst, T. Bongers, C. Casel und S. Munsch, in: *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*, Hrsg.: I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J.B. Nagy und H.G. Karge, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 125, Elsevier, Amsterdam, S. 367-374 (1999).

# Lebenslauf

Name Silke Sauerbeck

Wohnort Berger Weg 19  
55627 Merxheim

Geburtstag 04.11.1973

Geburtsort Sobernheim (heute: Bad Sobernheim)

Familienstand ledig

## Ausbildung:

04/2000 – 05/2004 Promotionstudium an der Technischen Universität  
Kaiserslautern

04/1997 - 03/2000 Hauptdiplom an der Universität Kaiserslautern

10/1993 - 04/1997 Vordiplom an der Universität Kaiserslautern

1984 - 1993 Staatliches Neusprachliches Gymnasium Sobernheim

1980 - 1984 Grundschule Monzingen

## Berufstätigkeit:

06/2000 – 12/2003 Wissenschaftliche Angestellte an der Technischen  
Universität Kaiserslautern

# Dank

Mein Dank gilt allen die mir zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

M.Goebel, D. Mira, H. Sievers, A. Bendel, D. Jung, D. Pfiffi, A. Wagener und F. Menges möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen des Praktikums in Technischer Chemie danken.

Herrn PD Dr. M. Hartmann danke ich besonders für seine Hilfestellungen und die fruchtbaren Diskussionen.

Prof. H.-G. Kuball möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission danken.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Kollegen in der Technische Chemie für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre während der ganzen Zeit.

Lilli K. danke ich für ihre beruhigende Anwesenheit.

Und vor allem danke ich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und jederzeit für mich da waren.