

# **Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von metallsubstituierten Alumophosphaten**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
genehmigte

Dissertation  
(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jose Manuel Teixeira Florencio

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst  
Kaiserslautern 2012

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 14.05.2012

Dekan: Prof. Dr. J. Hartung

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis April 2003 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. S. Ernst für die interessante Themenstellung, die freundliche Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Dr. D. Schrenk danke ich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern für die gute Zusammenarbeit, die freundliche Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

**FÜR MEINEN VATER**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>1</b>
1.1	DEFINITION UND STRUKTUR VON ZEOLITHEN UND ALUMOPHOSPHATEN	4
1.2	MODIFIZIERUNG VON ALUMOPHOSPHATEN	7
1.3	NOMENKLATUR	9
1.4	VERWENDETE ALUMOPHOSPHATE	10
1.5	KATALYTISCHE TESTREAKTIONEN	14
1.6	ETHYLBENZOL-DISPROPORTIONIERUNG	15
1.6.1	<i>Allgemeine Vorstellung des Mechanismus der Disproportionierung von Ethylbenzol</i>	<i>16</i>
1.7	OXIDATION	25
1.7.1	<i>Alumophosphate in der Oxidation organischer Verbindungen</i>	<i>26</i>
1.8	CYCLOHEXEN-OXIDATION	30
1.8.1	<i>Mechanismus sauer katalysierter Oxidationen von Alkenen</i>	<i>32</i>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>34</b>
2.1	HERSTELLUNG DER ALUMOPHOSPHATE	34
2.1.1	<i>Synthese von MeAPO-5</i>	<i>34</i>
2.1.2	<i>Synthese von AlPO<sub>4</sub>-11</i>	<i>35</i>
2.1.3	<i>Synthese von AlPO<sub>4</sub>-31</i>	<i>36</i>
2.1.4	<i>Synthese von AlPO<sub>4</sub>-36</i>	<i>37</i>
2.1.5	<i>Synthese von AlPO<sub>4</sub>-41</i>	<i>38</i>
2.2	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	40
2.2.1	<i>Röntgenbeugung</i>	<i>40</i>
2.2.2	<i>Stickstoff-Adsorption</i>	<i>40</i>
2.2.3	<i>Thermogravimetrie</i>	<i>40</i>
2.2.4	<i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	<i>40</i>
2.2.5	<i>IR-Spektroskopie</i>	<i>41</i>
2.2.6	<i>Atomabsorptionsspektroskopie</i>	<i>41</i>
2.2.7	<i>Kopplung Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS)</i>	<i>41</i>
2.2.8	<i>Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin</i>	<i>42</i>
2.3	DISPROPORTIONIERUNG VON ETHYLBENZOL	44
2.3.1	<i>Normaldruck-Strömungsapparatur</i>	<i>44</i>
2.3.2	<i>Durchführung der katalytischen Experimente</i>	<i>44</i>
2.3.3	<i>Analyse der Produktzusammensetzung</i>	<i>46</i>
2.3.4	<i>Auswertung</i>	<i>47</i>
2.4	CYCLOHEXEN-OXIDATION	51
2.4.1	<i>Durchführung der katalytischen Experimente</i>	<i>51</i>
2.4.2	<i>Analyse der Produktzusammensetzung</i>	<i>52</i>
2.4.3	<i>Auswertung</i>	<i>53</i>

<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>54</b>
3.1	RÖNTGEN-PULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRD).....	54
3.1.1	<i>AlPO<sub>4</sub>-5 (AFI-Struktur)</i> .....	54
3.1.2	<i>AlPO<sub>4</sub>-11 (AEL-Struktur)</i> .....	56
3.1.3	<i>AlPO<sub>4</sub>-31 (ATO-Struktur)</i> .....	58
3.1.4	<i>AlPO<sub>4</sub>-36 (ATS-Struktur)</i> .....	59
3.1.5	<i>AlPO<sub>4</sub>-41 (AFO-Struktur)</i> .....	60
3.2	THERMOGRAVIMETRIE.....	62
3.3	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE .....	64
3.4	CHEMISCHE ANALYSE .....	71
3.5	STICKSTOFF-ADSORPTION .....	72
3.6	TEMPERATURPROGRAMMIERTE DESORPTION VON PYRIDIN.....	74
3.6.1	<i>TPD-GC/FID</i> .....	74
3.6.2	<i>TPD-FT-IR (DRIFT)</i> .....	77
<b>4</b>	<b>KATALYTISCHE UMSETZUNG VON CYCLOHEXEN AN METALL-SUBSTITUIERTEN ALUMOPHOSPHATEN .....</b>	<b>81</b>
<b>5</b>	<b>DISPROPORTIONIERUNG VON ETHYLBENZOL AN METALLHALTIGEN ALUMOPHOSPHATEN .....</b>	<b>96</b>
5.1	WEITPORIGE ALUMOPHOSPHATE.....	97
5.2	MITTELPORIGE ALUMOPHOSPHATE.....	112
5.3	KATALYSATOR-REGENERATION .....	116
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>118</b>
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGEN.....</b>	<b>120</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>122</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

1756 entdeckte der schwedische Mineraloge Baron Axel F. Cronstedt, dass bestimmte Mineralien bei starker Erwärmung zu sprudeln begannen wie eine siedende Flüssigkeit [1]. Aufgrund dieser Tatsache nannte er sie Zeolithe (von griech. ζεο: *ich koche*, λιθος: *der Stein*). Mit dieser Arbeit über den natürlichen Zeolith Stilbit begann die systematische Erforschung der Zeolithe. Diese Materialien besitzen eine definierte Struktur mit regelmäßigen Hohlräumen und Kanälen mit Abmessungen in der gleichen Größenordnung wie die organischer Moleküle. Durch außergewöhnliche Eigenschaften der Zeolithe ergibt sich ein großes Spektrum an Einsatzmöglichkeiten.

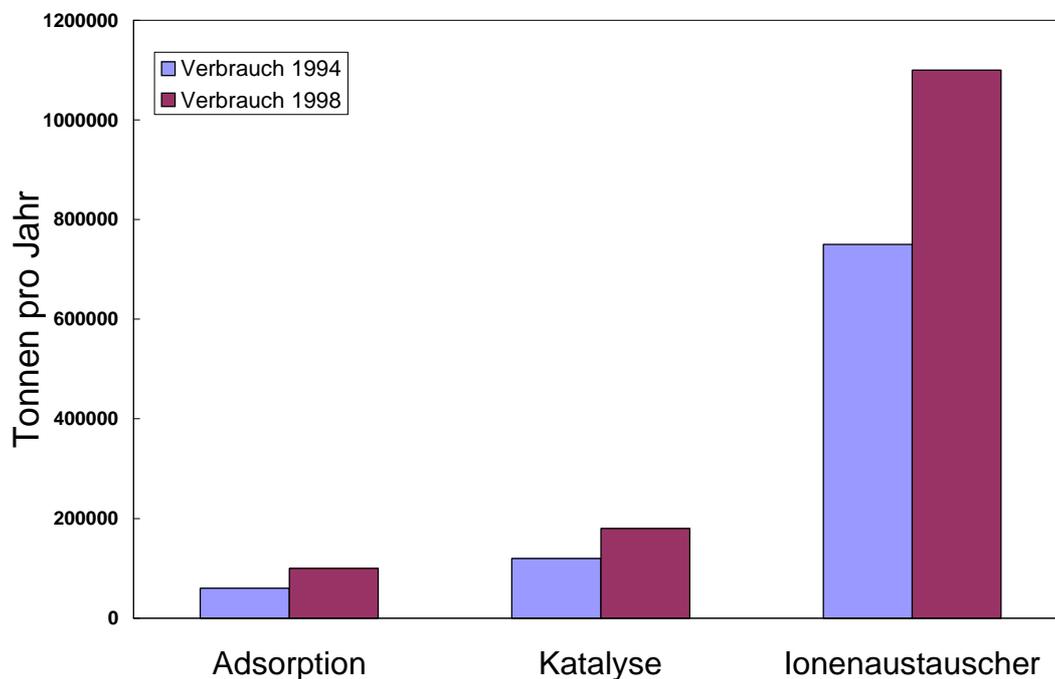
Der technische Einsatz von Zeolithen war zunächst durch deren geringe Verfügbarkeit begrenzt. Ab den 50er Jahren gewannen sie jedoch immens an Bedeutung. Denn etwa zu dieser Zeit gelang es Forschern, Zeolithe im Labor zu synthetisieren und später in industriellem Maßstab herzustellen und auf die Bedürfnisse der Einsatzgebiete maßzuschneidern [2]. 1959 wurden Zeolithe erstmals durch Union Carbide in industriellen Prozessen eingesetzt. Bei der Trennung von linearen und verzweigten Paraffinen wurden die Eigenschaften der Zeolithe als Molekularsieb ausgenutzt. Union Carbide setzte seit 1959 ebenfalls Zeolith Y in bifunktioneller Form industriell ein [3]. Zeolith CaA diente zur Trennung von n/iso-Paraffinen und als Isomerisierungs-Katalysator.

Seitdem steigt der weltweite Verbrauch an synthetisch hergestellten Zeolithen kontinuierlich an. Sie finden als Ionentauscher, Adsorbentien und Katalysatoren Verwendung. Abbildung 1 vermittelt anhand von Verbrauchszahlen für die Jahre 1994 und 1998 einen Eindruck über den Bedarf an Zeolithen und dessen Entwicklung.

Obwohl nur ein relativ kleiner Teil der insgesamt verbrauchten Menge an Zeolithen in der Katalyse eingesetzt wird, kommt diesem Bereich eine enorme Bedeutung zu. Denn etwa 90 % aller chemischen Herstellungsverfahren beruhen auf katalytischen Prozessen, die wiederum für etwa 60 % der Produktion an Chemikalien

verantwortlich sind [4]. In diesem bedeutenden Markt, mit etwa 8,5 Milliarden Dollar Volumen (1999), setzen sich zeolithische Materialien immer mehr durch.

Zeolithe werden z.B. als feste Säuren eingesetzt, um bisherige Prozesse einfacher, effektiver und auch ökonomischer zu gestalten. Der Einsatz von flüssigen Säuren in Industrieprozessen führt zu großen Mengen an Umwelt belastenden Abfällen. Durch die Entsorgung dieser Abfälle entstehen den Unternehmen hohe Kosten. Der Ersatz dieser flüssigen Säuren durch feste saure Zeolithe und die damit verbundene Heterogenisierung von bislang homogen-katalytisch betriebenen Verfahren, führt zudem zur leichteren Abtrennung der Katalysatoren und somit zur Vereinfachung vorhandener Prozesse. Da die zeolithischen Katalysatoren häufig mehrfach verwendet werden können, entstehen einerseits geringere Kosten für den Katalysator und zum anderen geringere Mengen an zu deponierendem Abfall. So werden bereits in einer Vielzahl von industriellen Prozessen Zeolithe als feste Säuren eingesetzt (1999) [5].



**Abbildung 1:** Weltweiter Verbrauch an Zeolithen im Bereich Adsorption, Katalyse und Ionenaustausch.

In der Katalyse gewinnen auch die 1982 entdeckten Alumophosphate immer mehr an Bedeutung. Diese haben ein Kristallgitter, das aus  $\text{AlO}_{4/2}^-$  und  $\text{PO}_{4/2}^+$  - Tetraederbaueinheiten besteht. Durch den Einbau von Silicium oder anderen Metallen in das formal ungeladene Gitter der Alumophosphate, können katalytisch aktive Materialien gewonnen werden. Schon jetzt finden die Silicoalumophosphate SAPO-11 und SAPO-34 [6] in industriellen Prozessen Verwendung. SAPO-11 wird beim Chevron Isodewaxing-Prozess verwendet, bei dem der Stockpunkt von Schmierstoffen durch die Isomerisierung langkettiger Paraffine verbessert werden kann [6-8]. Im dem von UOP und Norsk Hydro entwickelten MTO-Prozess („methanol-to-olefins“) findet SAPO-34 [9] oder auch SAPO-17 [10] Anwendung. Der MTO-Prozess benutzt Erdgas als Rohstoff und ist einer der entscheidenden Schritte bei der Bildung von Ethylen und Propylen [11]. Auch andere fossile Rohstoffe wie z.B. Kohle lassen sich einsetzen. Durch die Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen kann die Selektivität und so auch das Produktspektrum an Olefinen gesteuert werden.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die Synthese von Alumophosphaten mit sauren Eigenschaften und solchen mit Redoxcharakter. Insbesondere sollten Mg, Co, Zn, Mn, Cr, V oder Ti- haltige Alumophosphate synthetisiert und charakterisiert werden. Für den Einbau der Metalle wurden die Alumophosphate mit AFI, AEL, ATS, ATO und AFO-Topologie ausgewählt. Die synthetisierten metallhaltigen Molekularsiebe wurden anschließend mit physikalisch-chemischen Methoden charakterisiert. Hierzu gehörte insbesondere die Charakterisierung der sauren Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren mittels Temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und mittels IR-Spektroskopie des zuvor adsorbierten Sondenmoleküls Pyridin.

Im Anschluss wurden die metallsubstituierten Molekularsiebe auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Die Abhängigkeit der sauer katalysierten Disproportionierung von Ethylbenzol von der Natur des Metalls, dem Metallgehalt und der Molekularsiebstruktur verschiedener Alumophosphate wurde systematisch untersucht. Die Erprobung der Redox-Eigenschaften von Cr-, V- und Ti-haltigen Alumophosphaten erfolgte in der Flüssigphasen-Oxidation von Cyclohexen. Hierbei wurde auch der Einfluss des jeweiligen Oxidationsmittels (Wasserstoffperoxid und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) auf den Reaktionsverlauf untersucht.

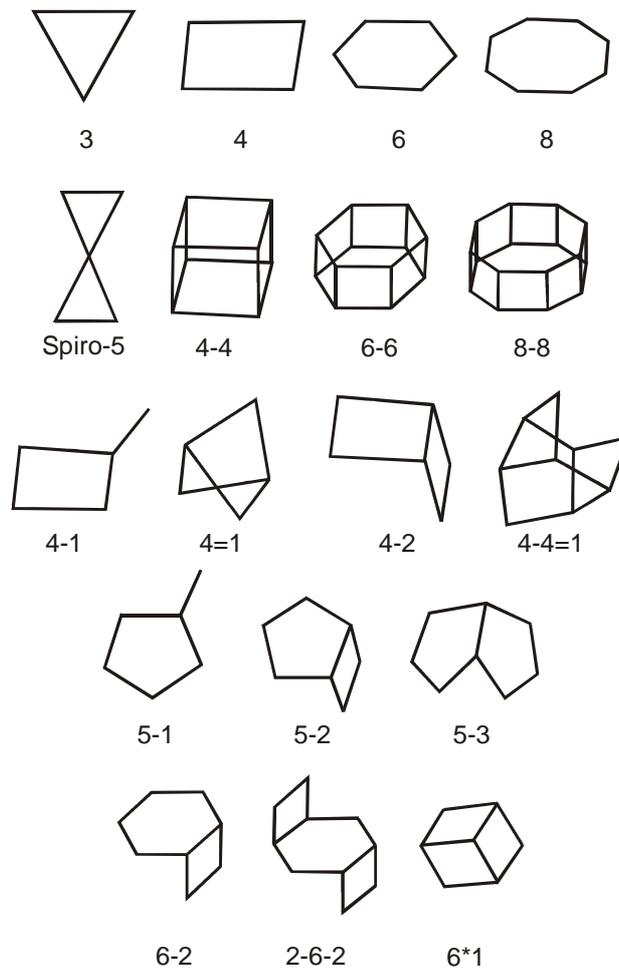
## 1.1 Definition und Struktur von Zeolithen und Alumophosphaten

Zeolithe sind kristalline mikroporöse Alumosilikate mit einer dreidimensionalen Gerüststruktur. Das Kristallgitter der Zeolithe ist aus  $\text{AlO}_{4/2}^-$  und  $\text{SiO}_{4/2}$  - Tetraedern aufgebaut, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken zu einem streng regelmäßigen Raumnetzwerk mit Hohlräumen und Kanälen verknüpft sind. Die Größe der entstehenden Poren und Hohlräume sowie deren räumliche Ausdehnung ist charakteristisch für jeden Zeolithtyp.

Der Aluminiumanteil im Gerüst ist variabel, allerdings muss nach der empirischen Löwenstein-Regel [12] das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ - Stoffmengenverhältnis immer größer oder zumindest gleich eins sein. Die negativen Gerüstladungen werden durch Kationen, zumeist Alkali- oder Erdalkalitionen kompensiert, die aber durch andere Kationen ausgetauscht werden können. Weiterhin sind auch Wassermoleküle in den Zeolith-Hohlräumen enthalten, die unter Erhalt der Struktur desorbiert und reabsorbiert werden können. Auf diesen Phänomenen beruht auch die für Zeolithe charakteristische Eigenschaft, als Ionenaustauscher oder Trocknungsmittel fungieren zu können.

Durch die Verbindung der einzelnen Tetraederatome entstehen sogenannte sekundäre Baueinheiten SBU's (secondary building units). Die Gitterstruktur der Zeolithe kann aus diesen einfachen Struktureinheiten hergeleitet werden. Die Einheitszelle von Zeolithen kann mehrere verschiedene SBU Typen enthalten. Die bislang bekannten Vertreter sekundärer Baueinheiten sind in Abbildung 2 zusammengefasst [13].

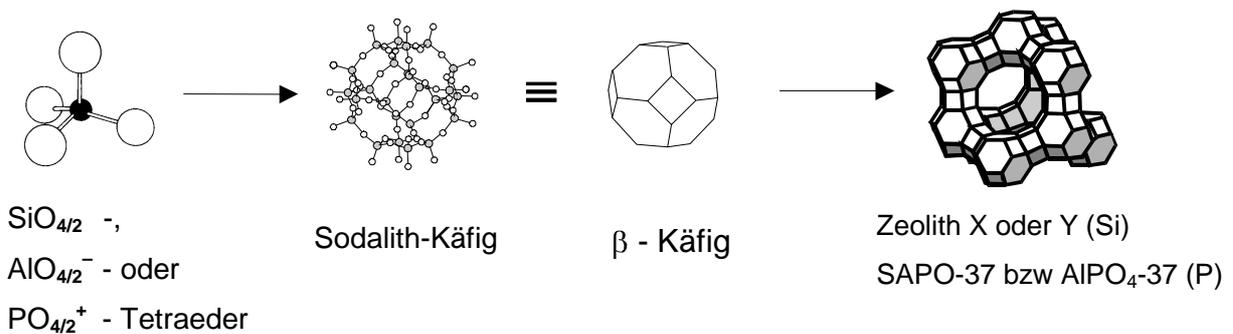
Die 1982 durch Wilson et al. [14] entdeckten kristallinen und mikroporösen Alumophosphate ( $\text{AlPO}_4$ ) stellen eine neue Familie von Molekularsieben dar, die den zeolithischen Materialien sehr ähnlich sind. Bei Alumophosphaten sind die Siliciumtetraeder vollständig durch  $\text{PO}_{4/2}^+$  -Tetraeder ersetzt. Im Falle der Alumophosphate handelt es sich um Molekularsiebe mit gleichen Anteilen alternierender  $\text{PO}_{4/2}^+$  - und  $\text{AlO}_{4/2}^-$  -Tetraeder.



**Abbildung 2:** Sekundäre Baueinheiten (SBU), die bisher bei Zeolithen gefunden wurden, und deren Symbole.

Basierend auf der Synthese von Zeolithen können durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Siliciums bei der Synthese Materialien erhalten werden, die eine den Zeolithen analoge Struktur aufweisen. So besitzen z.B. SSZ-24 und  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  oder Sodalith und  $\text{AlPO}_4\text{-20}$  die gleiche Topologie. Es können aber auch bei unvollständigem isomorphen Ersatz des Siliciums durch Phosphor "Zwischenverbindungen" zwischen Zeolithen und  $\text{AlPO}_4$ 's, die sogenannten Silicoalumophosphate (SAPO's), hergestellt werden. Die in Abbildung 3 gezeigte Faujasit-Struktur ist in den Modifikationen Zeolith X und Y bekannt. Weiterhin sind die phosphorhaltigen Verbindungen SAPO-37 und  $\text{AlPO}_4\text{-37}$  bekannt, die ebenfalls eine Faujasit-Struktur aufweisen. Die Faujasit-Struktur ist aus jeweils 10 Sodalith-Einheiten aufgebaut, durch deren zusammenfügen ein sogenannter Superkäfig

entsteht. Dieser Superkäfig ist über 12-Ring-Fenster, bestehend aus 12  $\text{AlO}_{4/2}^-$  oder  $\text{SiO}_{4/2}$  - Tetraedern mit jeweils vier weiteren Superkäfigen verbunden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem Zwölfring-Zeolith oder einem weitporigen Zeolith.



**Abbildung 3:** Aufbau von Materialien mit Faujasit-Topologie

Die Entdeckung der Alumophosphate führte bis heute zur Herstellung von über 50 von der Structure Commission der International Zeolite Association (IZA) anerkannten Strukturtypen, die  $\text{PO}_{4/2}^+$  enthalten [15]. Viele dieser Molekularsiebe weisen vollkommen neue Strukturen auf, die bisher bei Zeolithen nicht bekannt waren. Dies beinhaltet auch die Entdeckung des ersten superweitporigen Molekularsiebes VPI-5, das erstmals durch Davis et al. erwähnt wurde [16]. Dieses Molekularsieb besitzt Porenöffnungen, die durch 18 Tetraeder gebildet werden. Weitere Beispiele für neue Strukturen sind unter anderem auch die Alumophosphate des Typs AlPO<sub>4</sub>-5, AlPO<sub>4</sub>-36 und AlPO<sub>4</sub>-11.

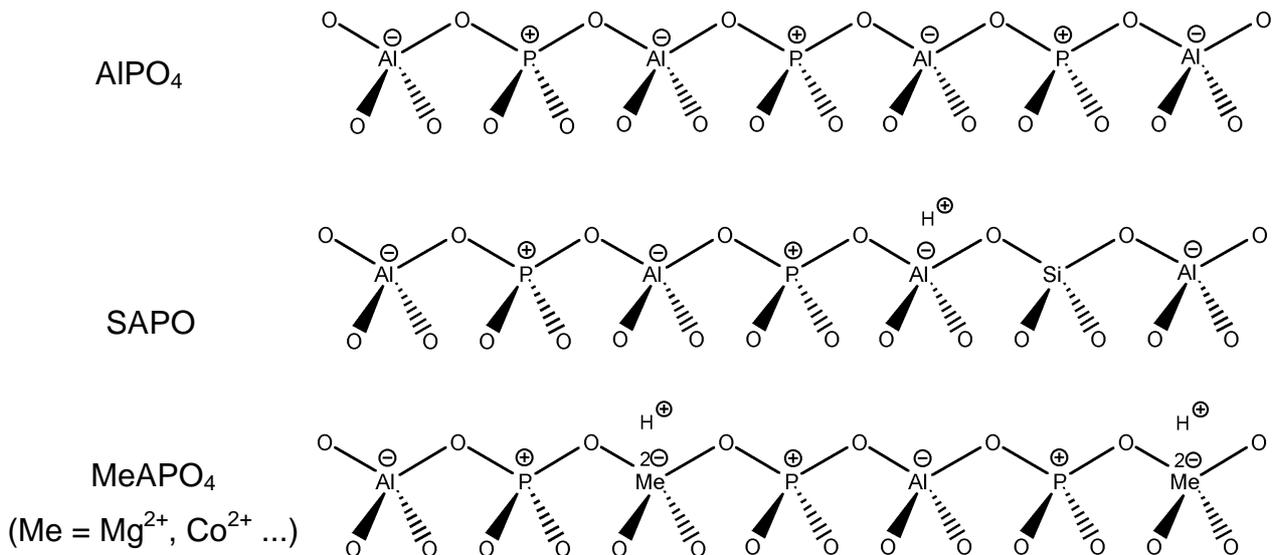
Die Strukturen der Alumophosphate besitzen analog zu denen der Zeolithe Poren und Hohlräume mit molekularen Abmessungen. Sie können als Molekularsiebe eingesetzt werden, um durch Adsorption selektiv organische Moleküle aus Gemischen zu trennen (Molekularsiebeffekt). Alumophosphate weisen durch ihr formal ungeladenes Gitter nur eine sehr geringe katalytische Aktivität auf. Durch die Modifizierung der Alumophosphate können katalytisch aktive Verbindungen generiert werden. Solche Modifizierungen werden im Folgenden vorgestellt.

## 1.2 Modifizierung von Alumophosphaten

Um Alumophosphate als (Brønsted-saure) Katalysatoren nutzen zu können, müssen zunächst katalytisch aktive Zentren in den Molekularsieben erzeugt werden. 1984 gelang es erstmals, Silicium in das Gitter von Alumophosphaten einzubringen [17]. Hierbei werden bei der Entstehung der SAPO-Molekularsiebe zwei Substitutionsmechanismen unterschieden. Zum einen kann ein Siliciumatom die Stelle eines Phosphoratoms in einem hypothetischen  $\text{AlPO}_4$ -Gerüst einnehmen, wodurch eine negative Ladung im Gerüst des Molekularsiebes entsteht. Diese kann z.B. durch Protonen, die auch als Säurezentren wirken, kompensiert werden. Eine weitere Möglichkeit der Substitution besteht im paarweisen Ersatz von einem Phosphoratom und einem Aluminiumatom durch zwei Siliciumatome. Dies würde wiederum zu einem neutral geladenen Gerüst und damit einem (säure-) katalytischen weitgehend inaktiven Material führen [18,19].

Flanigen et al. [20] gelang erstmals die Synthese von metallsubstituierten Alumophosphaten (MeAPO). Es konnten 13 Elemente, unter anderem Fe, Co, Mg, Mn und Zn, durch isomorphe Substitution der einzelnen Elemente oder einer Kombination davon in das Gitter von Alumophosphaten eingebracht werden. Im Gegensatz zu den SAPO-Materialien werden bei der Metallsubstitution ausschließlich die Aluminiumatome ausgetauscht. Durch die Einführung eines zweifach geladenen Metalls, wie im Falle des Ersatzes von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$ , können negative Ladungen im Gitter der Alumophosphate induziert werden. Zur Kompensation der entstehenden negativen Ladungen können Kationen oder auch Protonen dienen.

In Abbildung 4 wird schematisch die Substitution des in den Alumophosphaten enthaltenen Aluminiums und Phosphors durch andere Elemente dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau substituerter Alumophosphate.

Die negativen Ladungen sind nicht, wie auf dieser schematischen Zeichnung dargestellt, direkt am Aluminium lokalisiert, sondern vielmehr über das Aluminiumatom und die benachbarten Sauerstoffatome delokalisiert. Die durch die isomorphe Substitution induzierten Ladungen im Gerüst des Molekularsiebes stellen Brønsted-Säurezentren dar. Die Stärke der sauren Zentren hängt entscheidend von der Art der eingetauschten Elemente ab. Durch die entstandenen sauren Zentren weist das substituierte Alumophosphat nun aktive Zentren auf, die es im Prinzip zu einem Katalysator machen sollten.

Eine weitere Möglichkeit, aktive Zentren in Alumophosphaten zu erzeugen, ist die Imprägnierung der AlPOs mit Metallkomplexen. Hierbei werden Metallsalze oder Metallkomplexe aus einer wässrigen Lösung in die Poren der Molekularsiebe adsorbiert und anschließend nach einer Trocknung kalziniert. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise stellt die Imprägnierung von AlPO<sub>4-5</sub> mit Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> dar [21]. Bei der Imprägnierung mit Metallkomplexen können neben den gebundenen Metall bzw. Metalloxiden auch Metallcluster und lose gebundene Metallkomplexe entstehen. Die Bildung von Metallclustern führt jedoch zu einem Katalysator mit einer geringeren Anzahl aktiver Zentren.

Der Einbau von Übergangsmetall-Komplexen durch die sogenannte Flexible-Liganden-Methode in Alumophosphate ist eine weitere Möglichkeit, aktive Zentren in

Molekularsiebe einzubringen. In diesem Verfahren werden durch Ionenaustausch Metalle in die Alumophosphate eingebracht und anschließend erfolgt eine Komplexierung mit Chelat-Liganden. Auf diese Weise konnten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  mit  $\text{Cu(II)}$ -,  $\text{Fe(II)}$ - und  $\text{Mn(II)}$ -Phthalocyanin Katalysatoren hergestellt werden [22]. Die erhaltenen Alumophosphate wurden erfolgreich in der Oxidation von Cyclohexen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt.

Bei der isomorphen Substitution nimmt das katalytisch aktive Zentrum einen Platz im Kristallgerüst ein. Das aktive Zentrum ist somit ein fester Bestandteil des Gitters. Dieses bietet einige Vorteile gegenüber der ebenfalls beschriebenen Imprägnierung mit Metallsalzen oder der Flexible-Liganden-Methode:

- Das durch die isomorphe Substitution erhaltene Material ist von vollständiger anorganischer Natur. Dies bietet besonders beim Einsatz als Oxidations-Katalysator Vorteile gegenüber den beschriebenen Übergangsmetall-Komplexen. Bei der Oxidation können die organischen Chelat-Komplexe zerstört werden und der Katalysator seine Aktivität verlieren.
- Die Isolierung der aktiven Zentren in einer mikroporösen Umgebung verhindert die Dimerisierung oder Oligomerisierung der aktiven Spezies. Die Bildung von Oligomeren im Katalysator geht mit einer Desaktivierung einher.
- Die Metalle sind durch die isomorphe Substitution feste Bestandteile des Kristallgitters und so vor dem Herauslösen (leaching) weitgehend geschützt.

### 1.3 Nomenklatur

Die Nomenklatur für die ersten kristallinen und mikroporösen Alumophosphate wurde durch die Wissenschaftler von Union Carbide eingeführt. Für die von ihnen hergestellten Materialien verwendeten sie eine Abkürzung, die ihre chemischen Zusammensetzung widerspiegelte, z.B.  $\text{AlPO}_4$ , SAPO oder MAPO. Diese Abkürzung wurde um eine fortlaufende Zahl ergänzt, um die verschiedenen Strukturtypen zu unterscheiden. Später folgte die IZA Structure Commission den von der IUPAC 1978 aufgestellten Bestimmungen zur Bezeichnung von Zeolithen. Sie wiesen den Alumophosphaten einen dreistelligen Strukturcode zu, der aus den bisherigen

Namen abgeleitet wurde. Diese Codes werden nur Topologien zugewiesen, die von der IZA Structure Commission anerkannt wurden und hängen nicht von der Zusammensetzung, der Zelldimension oder der Symmetrie der einzelnen Materialien ab. Kristalline mikroporöse Alumophosphate werden nach der Größe ihrer Porenöffnung und damit der Anordnung der SBU's in verschiedene Klassen eingeteilt. So werden Alumophosphate mit einer Gitterstruktur deren Porenöffnungen über 8-Ring-Fenster verbunden sind als engporig, mit 10-Ring-Fenster als mittelporig und solche mit mindestens 12-Ring-Fenster als weitporig bezeichnet. In Tabelle 1 sind einige Beispiele zur Nomenklatur der Alumophosphate aufgeführt.

**Tabelle 1:** Nomenklatur der Alumophosphate nach der IZA – Structure Commission.

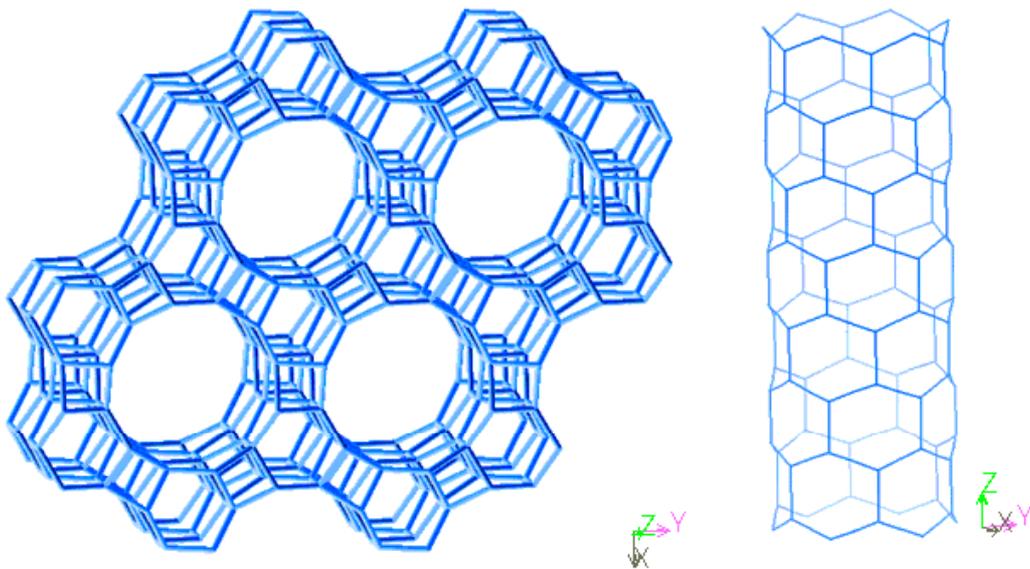
Struktur Code	Kürzel	Porendurchmesser	Porenweite	Name
VFI	VPI-5	1,27 nm x 1,27 nm	super-weitporig	Virginia Polytechnic Institute five
AFI	AIPO <sub>4</sub> -5	0,73 nm	weitporig	Alumophosphate five
ATO	AIPO <sub>4</sub> -31	0,54 nm		Alumophosphate thirtyone
ATS	AIPO <sub>4</sub> -36	0,65 x 0,75 nm		Alumophosphate thirtysix
AEL	AIPO <sub>4</sub> -11	0,63 nm x 0,39 nm	mittelporig	Alumophosphate eleven
AFO	AIPO <sub>4</sub> -41	0,43 nm x 0,70 nm		Alumophosphate fortyone
AEI	AIPO <sub>4</sub> -18	0.38 nm x 0,38 nm	engporig	Alumophosphate eighteen
CHA	AIPO <sub>4</sub> -34	0.38 nm x 0,38 nm		Chabasite (Topologie des Zeoliths Chabasith)

#### 1.4 Verwendete Alumophosphate

In den *Atlas of Zeolite Structure Types* [23] wurden bisher 60 auf Alumophosphat basierende Strukturen aufgenommen. In Rahmen dieser Arbeit wurden insbesondere die fünf nachfolgend kurz beschriebenen Alumophosphatstrukturen eingesetzt.

### AlPO<sub>4</sub>-5 (AFI)

Die Sekundärstruktur der AFI-Topologie setzt sich aus 4- und 6-Ringen zusammen. Durch die Verbindung eines 6-Ringes mit drei weiteren 6-Ringen über Sauerstoffbrücken entsteht eine Struktur aus 4-Ringen, 6-Ringen und 12-Ringen. Über Sauerstoffbrücken können die einzelnen Schichten zu einem Gitter zusammengefügt werden. Daraus entsteht ein System aus zueinander parallel verlaufenden eindimensionalen 12-Ring-Kanälen. Diese Kanäle besitzen eine nahezu kreisförmige Porenöffnung mit einem Durchmesser von 0,73 nm. Die Struktur von AlPO<sub>4</sub>-5 kann als eine hexagonal dichteste Packung der 12-Ring Kanäle beschrieben werden. Abbildung 5 zeigt die Struktur von AlPO<sub>4</sub>-5, ein für diese Topologie typischer 12-Ring-Kanal wurde hervorgehoben und um 90° gedreht dargestellt.

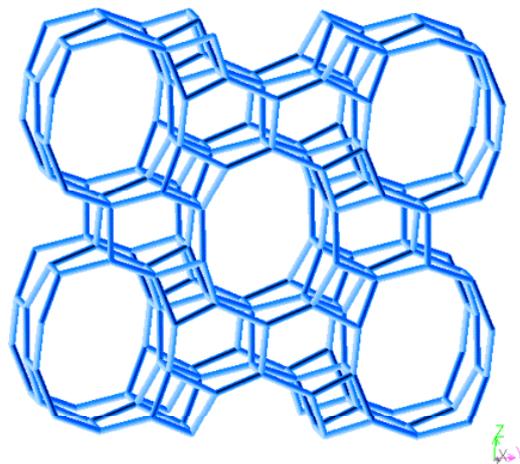


**Abbildung 5:** Ausschnitt aus der AFI - Struktur.

### AlPO<sub>4</sub>-11 (AEL)

Die Struktur des Alumophosphats AlPO<sub>4</sub>-11 weist eine orthorhombische Symmetrie mit unidirektionalen, sich nicht überschneidenden 10-Ring-Kanälen, auf. Dabei sind die 10-Ring-Kanäle elliptisch geformt und besitzen Abmessungen von 0,63 nm x 0,39 nm. Wie in Abbildung 6 dargestellt ist, setzt sich die AEL-Struktur aus Schichten von

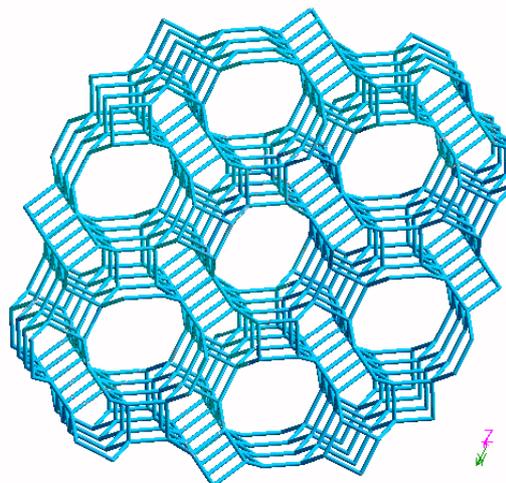
jeweils zwei miteinander verbundenen 6-Ringen zusammen, die über 4-Ringe verbrückt sind.



**Abbildung 6:** Ausschnitt aus der AEL – Struktur.

AlPO<sub>4</sub>-31 (ATO)

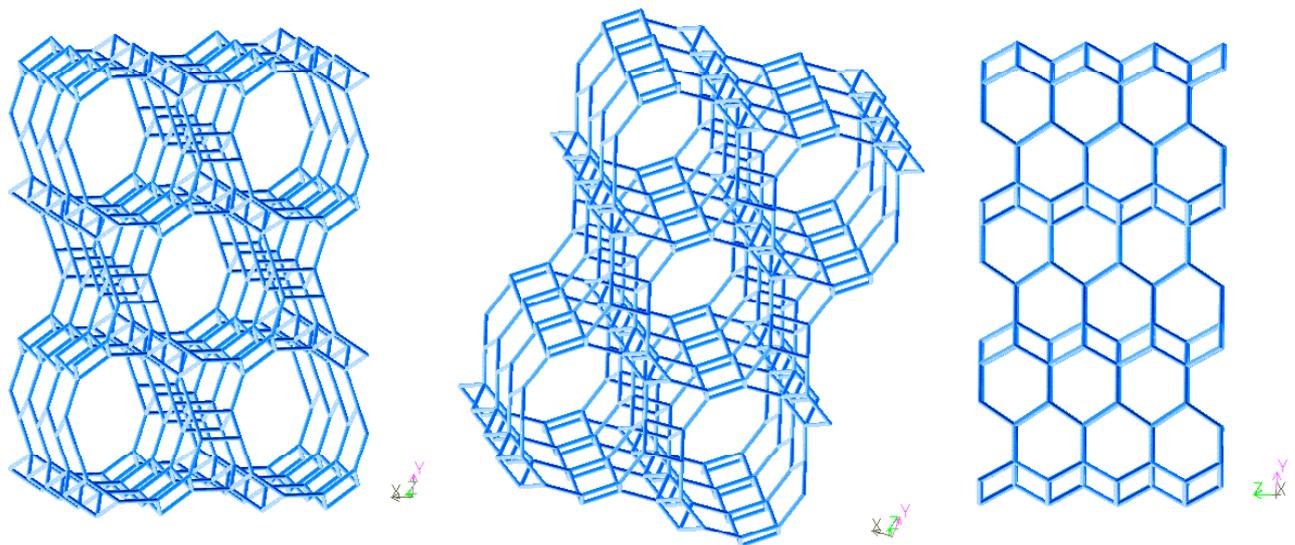
AlPO<sub>4</sub>-31 besitzt eine Struktur, die nur als Alumophosphat bekannt ist. Sie besteht aus nicht planaren Schichten alternierender 4-Ring- und 6-Ring-Baueinheiten und weist eine trigonale Symmetrie auf. Die gebildeten eindimensionalen 12-Ring-Kanäle weisen eine 0,54 nm große kreisrunde Porenöffnung auf.



**Abbildung 7:** Ausschnitt aus der ATO – Struktur.

### AlPO<sub>4</sub>-36 (ATS)

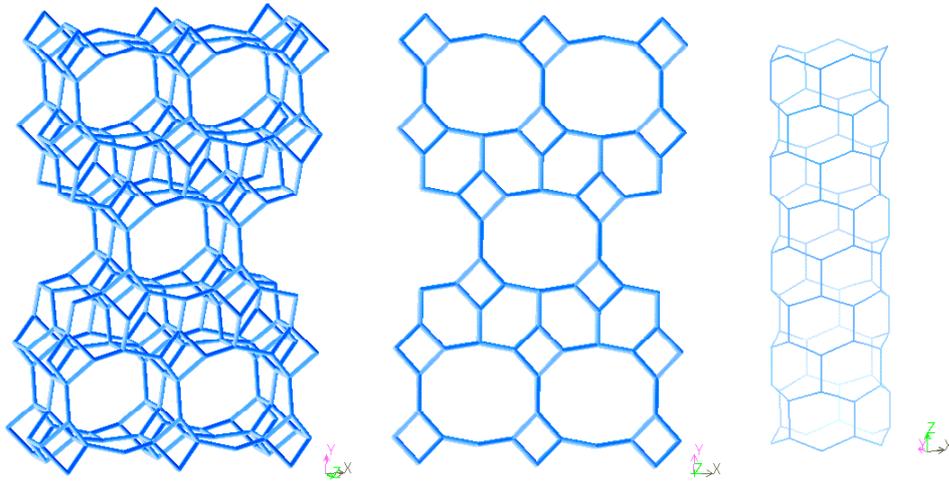
Die Topologie von AlPO<sub>4</sub>-36 weist parallel verlaufende 12-Ring-Kanäle auf, die über 6-Ring-Fenster miteinander verbunden sind. Die einzelnen Schichten von 12-Ring-Kanälen werden durch ein Netz von alternierenden 4- und 6-Ringen miteinander verbunden. Die aus 12 Tetraederatomen bestehenden Poren sind elliptisch geformt und besitzen Abmessungen von 0,65 nm auf 0,75 nm.



**Abbildung 8:** Ausschnitte aus der ATS - Struktur.

### AlPO<sub>4</sub>-41 (AFO)

AlPO<sub>4</sub>-41 ist ein mittelporiges Molekularsieb mit einem 10-Ring Porensystem. Die in Abbildung 9 gezeigten Kanäle sind über 6-Ringe miteinander verbunden und weisen eine elliptische Form auf. Die eindimensionalen Kanäle besitzen Porenöffnungen von 0,43 nm x 0,70 nm.



**Abbildung 9:** Ausschnitte aus der AFO – Struktur.

### 1.5 Katalytische Testreaktionen

Die katalytische Aktivität von Alumophosphaten hängt nicht nur von der Anzahl, der Natur und der Stärke ihrer Brønsted- bzw. Lewis-Säurezentren sondern auch von den Redox-Eigenschaften der Materialien ab. Mit Hilfe einer katalytischen Reaktion kann man das charakteristische Verhalten eines Katalysators unter Reaktionsbedingungen charakterisieren. Der Umsatz in einer Testreaktion und die daraus berechnete Reaktionsgeschwindigkeit, sowie die bei der Reaktion erzielten Selektivitäten bzw. Ausbeuten sind ein wichtiges Kriterium, um einen Katalysator zu charakterisieren.

Die katalytische Testreaktion sollte so ausgewählt werden, dass durch die Reaktion ein möglichst leicht zu analysierendes Produktspektrum entsteht. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass es zu keiner schnellen Desaktivierung des Katalysators kommt. Trotz dieser Einschränkungen bietet eine Testreaktion gegenüber anderen physikalisch-chemischen Analyse-Methoden den Vorteil, dass die katalytischen Eigenschaften eines Feststoffs unter typischen Reaktionsbedingungen untersucht werden können.

In der vorliegenden Arbeit sollten sowohl die sauren Eigenschaften als auch die Eigenschaften der hergestellten Materialien in Redox-Reaktionen getestet werden. Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden zwei verschiedene Testreaktionen herangezogen, nämlich die Disproportionierung von Ethylbenzol für saure Katalysatoren und die Oxidation von Cyclohexen zur Erfassung von Redox-Eigenschaften.

## 1.6 Ethylbenzol-Disproportionierung

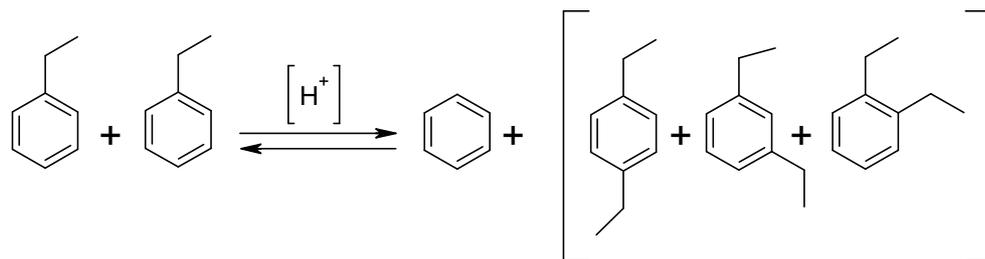
Die Ethylbenzol-Disproportionierung wurde von Karge et al. [24] systematisch für die Charakterisierung von Brønsted-Säurezentren im Zeolith Mordenit eingesetzt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der stark sauren Zentren abhing. Weitere Untersuchungen von Weitkamp et al. [25] setzten die Disproportionierung von Ethylbenzol zur Charakterisierung der Porensysteme unbekannter Zeolithe ein. In ihrer Arbeit stellten sie fest, dass sich der Reaktionsablauf in mittel- und weitporigen Zeolithen auf charakteristische Weise unterscheidet.

Die Disproportionierung von Ethylbenzol hat sich als Modellreaktion zur Charakterisierung der Acidität von Zeolithen und Alumophosphaten etabliert. Sie wurde von der Catalysis Commission der IZA als Standardreaktion zum Testen von sauren Katalysatoren empfohlen [23].

Unter einer Transalkylierung versteht man den Transfer einer Alkylgruppe von einem Aromaten zu einem anderen. Die Disproportionierung von Ethylbenzol stellt hierbei einen Sonderfall der Transalkylierung dar, da beide involvierten Aromaten identisch sind. Eine Umsetzung von Alkyaromaten an sauren Katalysatoren kann grundsätzlich nach den nachfolgenden drei Reaktionsschemas ablaufen. Es kann zu einer Transalkylierung kommen oder es erfolgt eine Isomerisierung der Seitenketten an dem aromatischen Kern. Auch ist eine Dealkylierung der Seitenketten und Realkylierung des Reaktionspartners möglich.

Zum Ablauf der Umsetzungen von sauren Alkylaromaten an sauren Zeolithen gibt es unterschiedliche Vorstellungen zum mechanistischen Verlauf die im Folgenden auf die Disproportionierung von Ethylbenzol angewendet werden.

Die Hauptreaktion bei der säurekatalysierten Disproportionierung von Ethylbenzol ist die Übertragung einer Ethylgruppe zwischen zwei Molekülen. Es entsteht ein Gemisch aus Benzol und den drei Isomeren von Diethylbenzol.



**Abbildung 10:** Disproportionierung von Ethylbenzol.

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionswege wurden als mögliche Mechanismen für die Ethylbenzol-Disproportionierung in der Literatur beschrieben.

### 1.6.1 Allgemeine Vorstellung des Mechanismus der Disproportionierung von Ethylbenzol

Mechanistische Untersuchungen der Transalkylierung von Alkylaromaten wurden erstmals von McCaulay und Lien [26] durchgeführt. Diese setzten Alkylaromaten mit unterschiedlichen Seitenketten an einem  $HF/BF_3$  Katalysator in der Flüssigphase um. Da die Konfiguration der Seitenketten nach dem Transfer erhalten blieb, kam nur ein bimolekularer Mechanismus in Frage. McCaulay und Lien postulierten, dass die Protonierung des Alkylaromaten und die Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes zügig abläuft und so die Bildung eines bimolekularen Übergangszustandes der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ihrer Meinung nach wird der Übergangszustand durch Hyperkonjugation stabilisiert. Diese Meinung wurde von Brown und Smooth [27] nicht geteilt und sie fanden in ergänzenden Untersuchungen heraus, dass die Bildung des Übergangszustandes aus einem  $\pi$ -Komplex heraus erfolgt, wodurch dieser

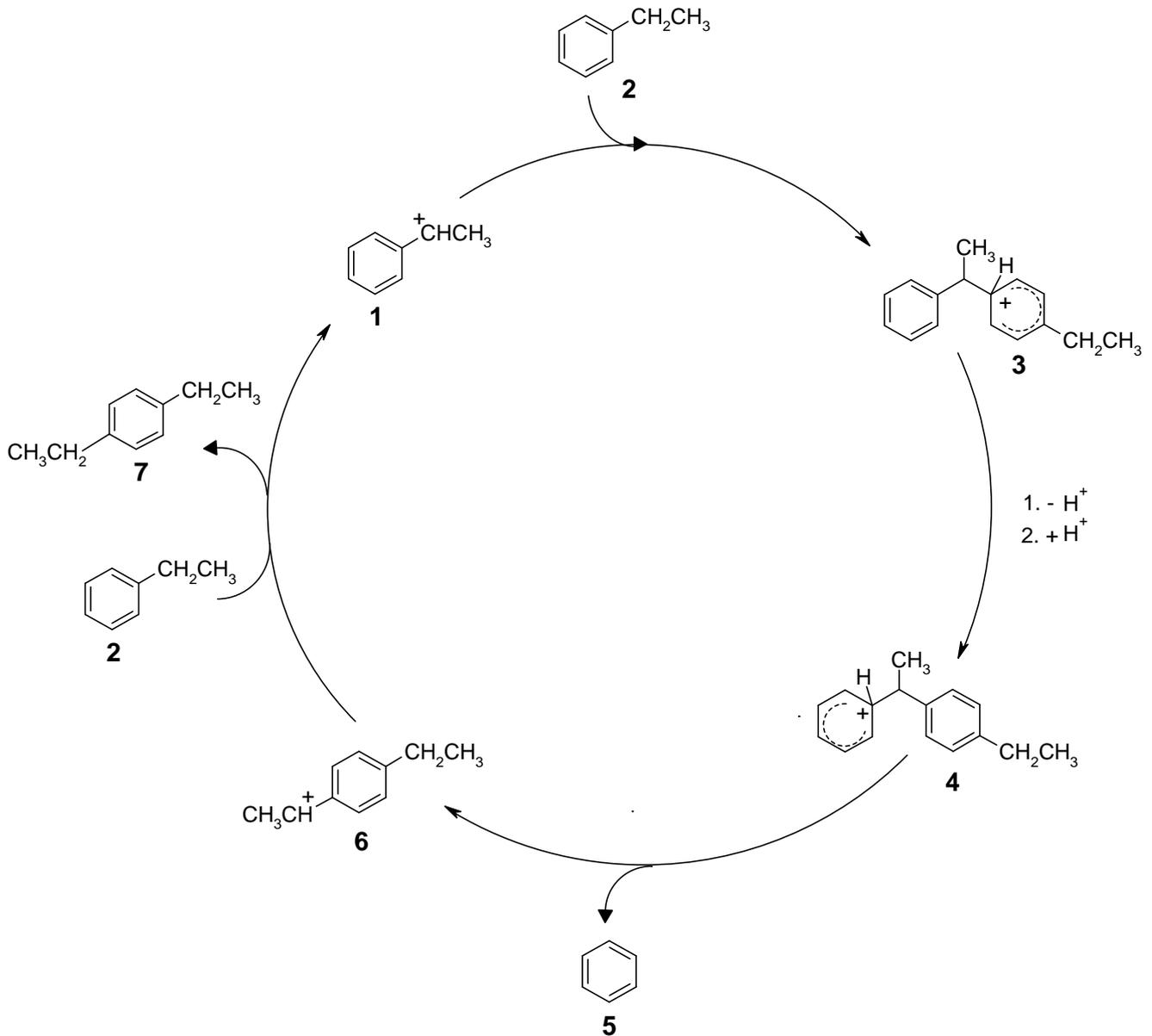
Übergangszustand resonanzstabilisiert wird. Die übertragene Alkylgruppe wird demnach durch Hyperkonjugation stabilisiert. Beide Arbeiten konnten aber den Mechanismus nicht endgültig klären. Besser beschreiben die nachfolgenden Arbeiten den Ablauf der Disproportionierung von Ethylbenzol.

### Streitwieser-Reif-Mechanismus

Streitwieser und Reif führten die Reaktion von Ethylbenzol an  $\text{GaBr}_3/\text{HBr}$  in der Flüssigphase [28,29] mit Benzol als Lösungsmittel durch. Für die kinetischen Untersuchungen der Reaktion verwendeten sie isotopenmarkiertes Ethylbenzol, das zum einen ein  $^{14}\text{C}$ -Atom im aromatischen Ring und zum anderen ein Deuteriumatom am  $\alpha$ -Kohlenstoff der Seitenkette aufwies. Es wurden die Veränderungen der Radioaktivität, der optischen Eigenschaften und des Deuteriumgehaltes der Ethylbenzolfraktion während der Reaktion untersucht. Durch den Einsatz von Benzol als Lösungsmittel wurde gewährleistet, dass ein Überschuss an Benzol vorliegt und dass das Ethylbenzol die Ethylgruppe an ein Benzol-Molekül überträgt. So entstehen nicht radioaktive Ethylbenzol-Moleküle und aus der Abnahme der  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität des Ethylbenzols konnten Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Transalkylierung gezogen werden. Mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit entsteht undeuteriertes und simultan auch zweifach am  $\alpha$ -Kohlenstoff deuteriertes Ethylbenzol. Dieses Phänomen erklärten die Autoren durch einen Hydrid-Transfer, der durch das  $\alpha$ -Phenylethylkation initiiert wird. Aus der Tatsache heraus, dass sowohl die Abnahme der Radioaktivität als auch die Bildung zweifach deuterierten Ethylbenzols ungefähr mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, schlugen Streitwieser und Reif den in Abbildung 11 gezeigten Reaktionsmechanismus für die Transalkylierung von Alkyaromaten vor.

Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Bildung des 1-Phenylethyl-Kations **1** durch eine Hydridabstraktion am Ethylbenzol. Dies kann unter anderem durch die Protonierung von im Ethylbenzol als Verunreinigung vorhandenem Styrol erfolgen. Das 1-Phenylethyl-Kation **1** reagiert mit einem weiteren Ethylbenzol-Molekül **2** zu einem Diphenylethan-Kation **3**. Über einen Deprotonierungs-Protonierungs-Schritt und die Bildung des Kations **4** spaltet sich der

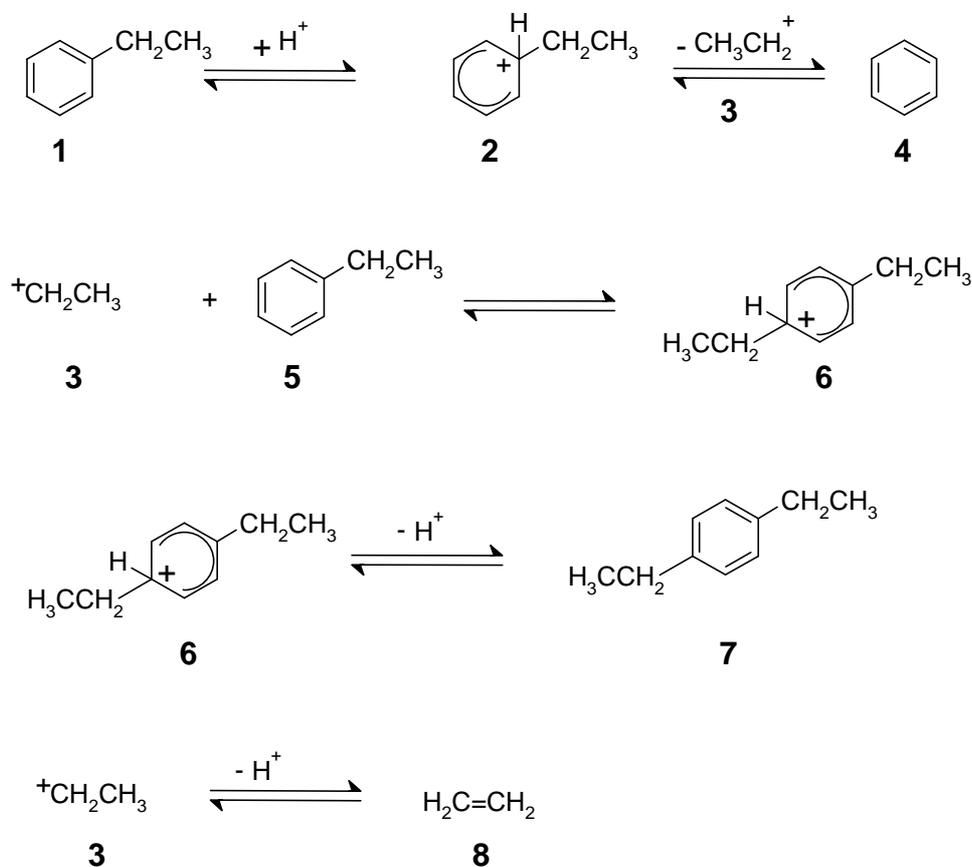
dealkylierte Aromat **5** als neutrales Molekül ab. Das entstandene Diethylbenzol Kation **6** überträgt eine Ethylgruppe auf ein Ethylbenzol-Molekül **2** und kommt unter Bildung des Diethylbenzols **7** zurück zum Ausgangspunkt des Reaktionszyklus.



**Abbildung 11:** Mechanismus der Disproportionierung von Ethylbenzol nach Streitwieser und Reif.

## Dealkylierung-Alkylierungs-Mechanismus

Für die heterogene Katalyse in der Gasphase unter Verwendung von zeolithischen Katalysatoren wurde ein weiterer Reaktionsweg für die Disproportionierung von Alkyларomaten vorgeschlagen [30,31]. Der sogenannte Dealkylierung-Alkylierungs-Mechanismus ist in Abbildung 12 dargestellt. Das insbesondere bei hohen Temperaturen auftretende Ethen im Produktgemisch kann durch diesen Mechanismus erstmals erklärt werden.



**Abbildung 12:** Disproportionierung von Ethylbenzol nach dem Dealkylierung-Alkylierungs-Mechanismus.

Durch Protonierung des Ethylbenzols **1** entsteht das Ethylbenzolkation **2**. Durch die Abspaltung des Ethyl-Kations **3** kommt es zur Rearomatisierung des Ringes und der Entstehung von Benzol **4**. Die darauf folgende Anlagerung des Ethyl-Kations **3** an ein

weiteres Ethylbenzol-Molekül **1** erfolgt über eine monomolekulare elektrophile Substitution ( $S_{E1}$ ). Das so entstandene Carbokation **6** liefert nach der Deprotonierung das Diethylbenzol **7**. Das intermediär gebildete Ethyl-Kation **3** kann durch Deprotonierung Ethen **8** bilden und würde so für eine Weiterreaktion zum Diethylbenzol **7** nicht zur Verfügung stehen [30,31].

#### Disproportionierung von Ethylbenzol an sauren Zeolithen

Die Disproportionierung von Ethylbenzol wurde von Karge et al. [24] an Zeolith Mordenit systematisch untersucht. Bei dieser Untersuchung wurden die Brønsted-Säurezentren eindeutig als die für die Katalyse aktiven Zentren identifiziert. Es wurde festgestellt, dass die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat. Bis zu einer Temperatur von 200 °C wurde eine Disproportionierung des Ethylbenzols nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus beobachtet. Auch konnte eine Desaktivierung des Katalysators nicht festgestellt werden. In diesem Temperaturbereich konnte eine Induktionsphase beobachtet werden. Innerhalb der ersten Stunden der Reaktion stieg der Umsatz an Ethylbenzol stetig bis zu einem Maximum an, gefolgt von einer quasi-stationären Phase in der der Umsatz nicht mehr anstieg oder geringfügig mit der Laufzeit abnahm. Gingen die Autoren über eine Reaktionstemperatur von 200 °C hinaus, stieg der Anteil der Dealkylierungsprodukte an. Zudem wurde der Katalysator durch Koksablagerungen zunehmend desaktiviert. Die Aktivität der Katalysatoren für die Disproportionierung von Ethylbenzol nahm mit der Anzahl der stark sauren Brønsted-Säurezentren zu. Deshalb sahen die Autoren diese Reaktion als geeignet, als Testreaktion zur Bestimmung der Anzahl der Brønsted-Säurezentren in Zeolithen eingesetzt zu werden.

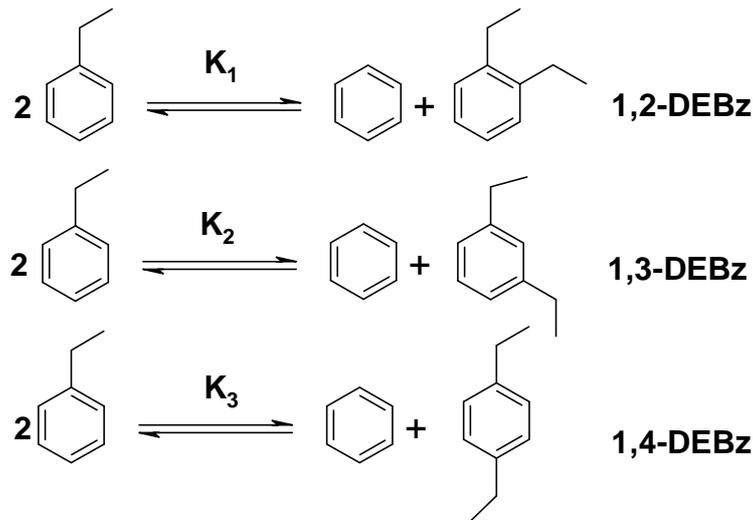
Weiterführende Experimente ergaben [32,33], dass auch die Struktur der eingesetzten Zeolithe einen Einfluss auf das Ausbeuteverhältnis und die Selektivität der Isomeren des Diethylbenzols hat. An weitporigen Zeolithen kam es bei dieser säurekatalysierten Reaktion zu einem typischen Reaktionsverlauf. Es wurde zunächst ein stetig ansteigender Umsatz beobachtet (Induktionsphase), der anschließend nach dem Durchschreiten eines Maximums in einen quasistationären

Zustand übergang. Der Umsatz in dieser Phase ist proportional zu den sauren Zentren des Katalysators. Die Isomeren-Verhältnisse der Diethylbenzole sind weitgehend unabhängig vom Umsatz. Weiterhin treten während der Induktionsphase Ausbeuteverhältnisse von Diethylbenzol zu Benzol  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  von ca. 0,8 - 0,9 auf. Dies wird auf das Einpendeln des Adsorptionsgleichgewichts zwischen den Edukten und Produkten zurückgeführt. Am Anfang der Reaktion werden die schwerflüchtigen Diethylbenzole bevorzugt adsorbiert [34,35].

Bei mittelporigen Zeolithen tritt dagegen keine Induktionsphase auf [35,36]. Dafür ist eine ausgeprägte Desaktivierung des Katalysators zu beobachten. Für die mittelporigen Zeolithe wurden Ausbeuteverhältnisse  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  von etwa 0,7 gefunden und damit deutlich geringer als bei weitporigen Zeolithen in der stationären Phase. Weiterhin wird das schlanke 1,4-Diethylbenzol-Isomer bevorzugt gebildet.

#### Das thermodynamische Gleichgewicht

Die Disproportionierung von Ethylbenzol liefert, wie aus der nachstehenden Abbildung 13 zu entnehmen ist, Benzol und die drei Diethylbenzole 1,2-Diethylbenzol (*ortho*), 1,3-Diethylbenzol (*meta*) und 1,4-Diethylbenzol (*para*) als Produkte. Um die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Katalysatoren bezüglich des Umsatzes und der Produktverteilung beurteilen zu können, sollte die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes vorher bekannt sein. Dieses kann wie folgt berechnet werden [37]:



**Abbildung 13:** Disproportionierung von Ethylbenzol (E-Bz) zu Benzol (Bz) und Diethylbenzol (DE-Bz) mit den Gleichgewichtskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ .

Der Stoffmengenbruch jeder an der Reaktion beteiligter Komponenten wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$x_{i,Gl} = \frac{x_i^{ein} + \frac{\nu_{i1}}{|\nu_{k1}|} x_k^{ein}(U_{k,1})_{Gl} + \frac{\nu_{i2}}{|\nu_{k2}|} x_k^{ein}(U_{k,2})_{Gl} + \frac{\nu_{i3}}{|\nu_{k3}|} x_k^{ein}(U_{k,3})_{Gl}}{1 + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)_1}{|\nu_{k1}|} x_k^{ein}(U_{k,1})_{Gl} + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)_2}{|\nu_{k2}|} x_k^{ein}(U_{k,2})_{Gl} + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)_3}{|\nu_{k3}|} x_k^{ein}(U_{k,3})_{Gl}}$$

- mit  $x_k^{ein}$  : Stoffmengenbruch des Ethylbenzols vor der Reaktion (=1)  
 $(U_{k,n})_{Gl}$  : Gleichgewichtsumsatz des Ethylbenzols für Reaktion  $n$   
 $\nu_i$  : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$   
 $\nu_k$  : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $k$  (Ethylbenzol)

Lässt man der Einfachheit halber die Indizes  $G$  und  $k$  weg, ergibt sich für die Stoffmengenbrüche der Edukte und der Produkte:

$$x_{E-Bz} = \frac{1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3}{1} = 1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3$$

$$x_{Bz} = \frac{\frac{1}{2}U_1 + \frac{1}{2}U_2 + \frac{1}{2}U_3}{1} = \frac{1}{2}U_1 + \frac{1}{2}U_2 + \frac{1}{2}U_3$$

$$x_{1,2-E-Bz} = \frac{\frac{1}{2}U_1}{1} = \frac{1}{2}U_1$$

$$x_{1,3-E-Bz} = \frac{\frac{1}{2}U_2}{1} = \frac{1}{2}U_2$$

$$x_{1,4-E-Bz} = \frac{\frac{1}{2}U_3}{1} = \frac{1}{2}U_3$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bis  $K_3$ :

$$K_1 = \frac{x_{Bz} \cdot x_{1,2-DE-Bz}}{(x_{E-Bz})^2}$$

$$K_2 = \frac{x_{Bz} \cdot x_{1,3-DE-Bz}}{(x_{E-Bz})^2}$$

$$K_3 = \frac{x_{Bz} \cdot x_{1,4-DE-Bz}}{(x_{E-Bz})^2}$$

Unter Verwendung der Standard-Bildungsenthalpien, die dem Standard-Tabellenwerk von Stull, Westrum und Sinke [38] entnommen wurden, können die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  wie folgt berechnet werden:

$$\ln K_1 = -\frac{1}{RT} \sum_1 v_i \Delta G_{B,i}^0$$

Somit erhält man für die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_1 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2}U_1}{\left(1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3\right)^2}$$

$$K_2 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2}U_2}{\left(1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3\right)^2}$$

$$K_3 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2}U_3}{\left(1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3\right)^2}$$

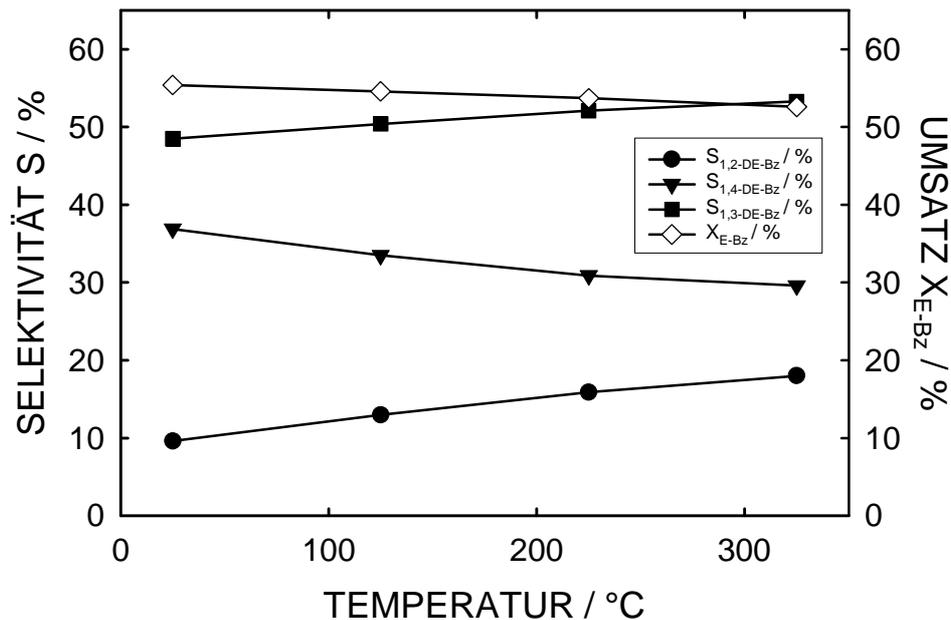
Die Gleichungen können zu

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{U_1}{U_2}, \quad \frac{K_1}{K_3} = \frac{U_1}{U_3} \quad \text{und} \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{U_2}{U_3}$$

vereinfacht und iterativ gelöst werden, wobei sich für den Gleichgewichtsumsatz folgendes ergibt:

$$U_{ges} = U_1 + U_2 + U_3$$

Durch das Einsetzen von  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  in die Gleichungen der Stoffmengenbrüche können die Isomeren-Selektivitäten ermittelt werden. Die berechneten Isomeren-Selektivitäten und der Umsatz sind in der nachstehenden Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Gleichgewichtsumsatz von Ethylbenzol und Isomerengemisch der drei Diethylbenzole in Abhängigkeit von der Temperatur.

## 1.7 Oxidation

Die selektive katalytische Oxidation ist ein weit verbreiteter Verfahrensschritt bei der Herstellung von Grund- und Feinchemikalien [39]. Traditionell werden bei Oxidationen stöchiometrische Mengen an anorganischen Oxidationsmitteln, wie z.B. Permanganate oder Dichromate, eingesetzt. Der Einsatz dieser Oxidationsmittel führt jedoch zu erheblichen Mengen an giftigen anorganischen Abfällen, die nur unter hohem Kostenaufwand entsorgt oder aufgearbeitet werden können [40].

Ein Beispiel hierfür ist die großtechnische Herstellung von Adipinsäure. Jährlich werden mehr als 2 Millionen Tonnen dieses Stoffes produziert, der eine Vorstufe zum Nylon-6,6 darstellt. Die Oxidation von Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon (so genanntes Keton-Alkohol-Öl [41]) durch Salpetersäure in der Flüssigphase ist die Grundlage vieler industrieller Prozesse zur Herstellung von Adipinsäure [42]. Bei diesem Syntheseweg entstehen jedoch stöchiometrische Mengen des Umweltgiftes  $N_2O$ .  $N_2O$  ist ein Gas, das den Treibhauseffekt begünstigt und das unter anderem

auch für die Entstehung von saurem Regen und von Smog verantwortlich gemacht wird. Allein bei der Herstellung von Adipinsäure werden jährlich 400.000 Tonnen dieses gefährlichen Umweltgiftes freigesetzt [43,44].

Hieraus wird ersichtlich, wie wichtig und dringend der Ersatz alter Technologien durch neue effizientere Verfahren ist. Auch im Zuge strenger werdender Umweltauflagen muss die Industrie zunehmend die Aufmerksamkeit auf die Verbesserung der bestehenden bzw. auf die Entwicklung wirtschaftlicherer Prozesse richten.

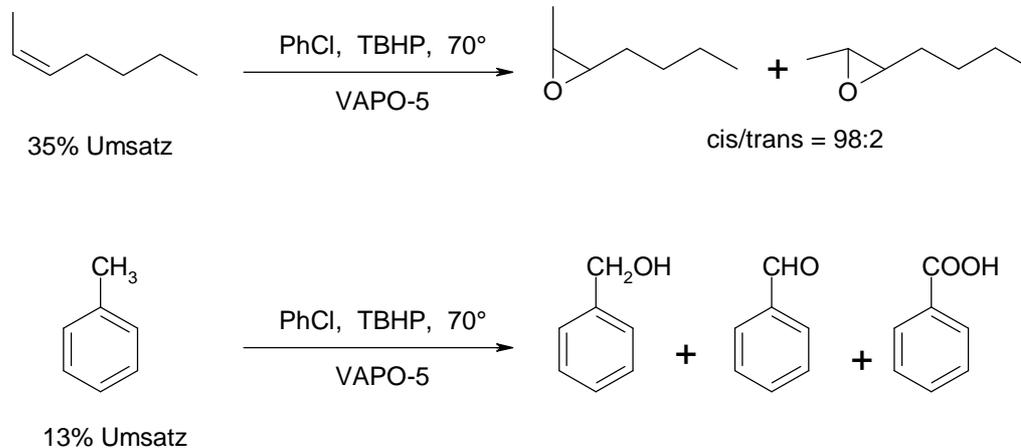
### 1.7.1 Alumophosphate in der Oxidation organischer Verbindungen

Die Modifizierung von Alumophosphaten führt zu Materialien mit einem hohen katalytischen Potential. Mikroporöse metallhaltige Alumophosphate werden bereits erfolgreich in der katalytischen Oxidation eingesetzt. Der überwiegende Teil der Applikationen für diese Katalysatoren liegt in der Flüssigphase. Sie können ebenfalls bei Gasphasenoxidationen eingesetzt werden. Der metallkatalysierten Oxidation von organischen Verbindungen mit Alkylhydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid kommt eine große Bedeutung zu. Insbesondere unter den Übergangsmetallen sind Katalysatoren mit Cr, V und Ti von größtem Interesse. Einige Beispiele werden im Folgenden vorgestellt.

#### Vanadiumhaltige Alumophosphate

VAPO-5 zeigte sich in einer großen Anzahl von Reaktionen als katalytisch aktiv. Dieses Alumophosphat wird erfolgreich bei der Epoxidation von Alkenen eingesetzt. Bei der Oxidation von cis-2-Hepten in Chlorbenzol mit *tert*-Butylhydroperoxid [TBHP] als Oxidationsmittel, kann selektiv und mit einer guten Ausbeute das cis-1,2-Heptanoxid erhalten werden (siehe Abbildung 15) [45]. Die Autoren führten weitergehende Experimente durch, bei denen Triethylamin und Triphenylamin der Reaktion zugegeben wurden. Das Triethylamin wurde bevorzugt abgebaut und erst nachdem das Triethylamin verbraucht war, wurde das Alken epoxidiert. Das sterisch aufwendige Triphenylamin konnte nicht in die Poren der VAPO-5 diffundieren und

spielte bei dieser Reaktion keine Rolle. Dies beweist, dass die Reaktion hauptsächlich an den aktiven Zentren in den Poren des Katalysators stattfindet und nur wenig an der Oberfläche umgesetzt wird.



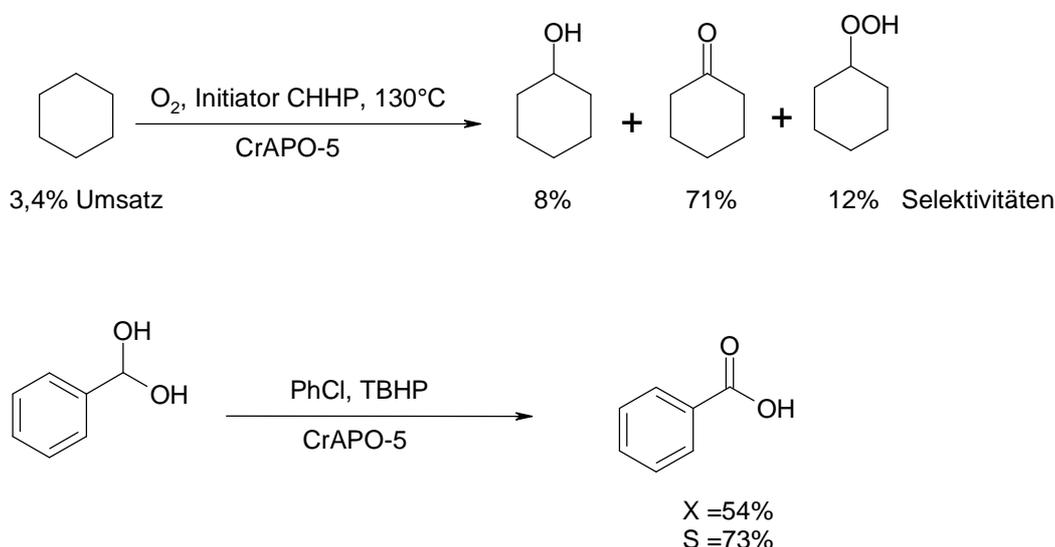
**Abbildung 15:** Oxidation von cis-2-Hepten und Toluol an VAPO-5.

VAPO-5 wurde auch bei der Oxidation von Alkyaromaten mit TBHP als Oxidationsmittel eingesetzt [45]. Hierbei wurde selektiv die Seitenkette des Aromaten oxidiert. Diese Reaktion konnte auch mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Das entstehende Benzaldehyd wird rasch zur Säure umgesetzt und liefert so die Benzoesäure als Hauptprodukt. Eine Oxidation von Toluol kann ebenfalls in der Gasphase durchgeführt werden. Die an VAPO-5, VAPO-11 und VAPO-31 von Zahedi-Niaki et al. [46] durchgeführte Reaktion mit O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel führte zu Benzaldehyd als Hauptprodukt.

### Chromhaltige Alumophosphate

Die Entwicklung von chromhaltigen Alumophosphaten mit AFI Struktur (CrAPO-5) durch Sheldon et al. [47] führte zu effizienten Katalysatoren, die in der Flüssigphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können. Wie in Abbildung 16 dargestellt ist, lässt sich durch die Autoxidation von Cyclohexan bei 130 °C und 5 bar O<sub>2</sub> in Anwesenheit von CrAPO-5 als Katalysator und Cyclohexanhydroperoxid (CHHP) als Initiator Cyclohexanon herstellen [47]. Während der Experimente konnte ein Leaching des Metalls aus dem Katalysator beobachtet werden. In Experimenten, bei denen der Katalysator aus der heißen Reaktionslösung

abfiltriert wurde, konnte festgestellt werden, dass der Katalysator etwa 0,3 % des eingebauten Chroms verliert [48]. Dies bedeutet dass der Katalysator im Prinzip mehrfach recycelt und wieder verwendet werden kann bis die Aktivität auf ein unakzeptables Maß abnimmt.



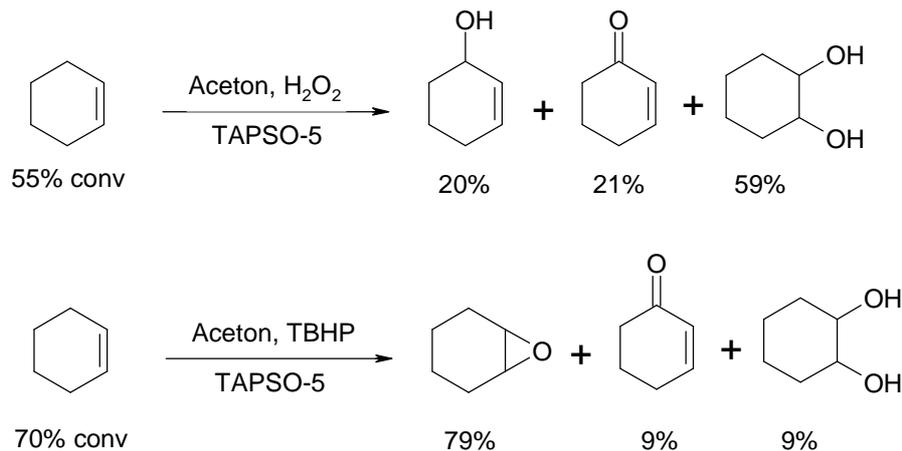
**Abbildung 16:** Oxidation von Cyclohexan und von 1-Phenyl-1,2-ethandiol an CrAPO-5.

CrAPO-5 erwies sich auch als guter Katalysator für die Oxidation sekundärer Alkohole. Die Oxidation von 1-Phenyl-1,2-ethandiol konnte, mit CrAPO-5 als Katalysator, mit einer guten Ausbeute und chemoselektiv durchgeführt werden. Als Oxidationsmittel konnten sowohl TBHP als auch O<sub>2</sub> erfolgreich eingesetzt werden. Auch bei diesen Reaktionen konnte der Katalysator mehrfach ohne Einbußen an Reaktivität eingesetzt werden. Jedoch war es notwendig, den CrAPO-5 vor dem nächsten Einsatz zu kalzinieren.

#### Titanhaltige Alumophosphate

Silicoalumophosphate des Typs TAPSO-5 wurden bereits erfolgreich in der Oxidation von Cyclohexen eingesetzt. Diese Reaktionen wurden sowohl unter Verwendung der Oxidationsmittel TBHP als auch von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt [49, 50]. Abhängig davon, welches Oxidationsmittel eingesetzt wurde, ergab sich ein unterschiedliches Produktspektrum (siehe Abbildung 17). Beim Einsatz des organischen

Oxidationsmittels TBHP erhielten die Autoren als Hauptprodukt das Cyclohexenoxid (7-Oxabicycl [4.1.0] heptan) und nur geringe Mengen des Hydrolyseproduktes 1,2-Cyclohexandiol. Eine mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  durchgeführte Oxidation von Cyclohexen ergibt ein anderes Produktgemisch. Hier ist das 1,2-Cyclohexandiol vorherrschend, während das Cyclohexenoxid nur in vernachlässigbaren Mengen auftritt. Der verwandte Katalysator TS-1 (Titansilicalit-1) erwies sich bei der Oxidation von Cyclohexen mit TBHP als nicht aktiv.



**Abbildung 17:** Oxidationen von Cyclohexen an TAPSO-5.

Dieser sehr auffallende Unterschied im Produktspektrum, bei der Verwendung von TBHP und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel, wurde bislang nur in diesem Fall beobachtet. Dies macht dieses Material für die selektive Oxidation von größeren Molekülen interessant.

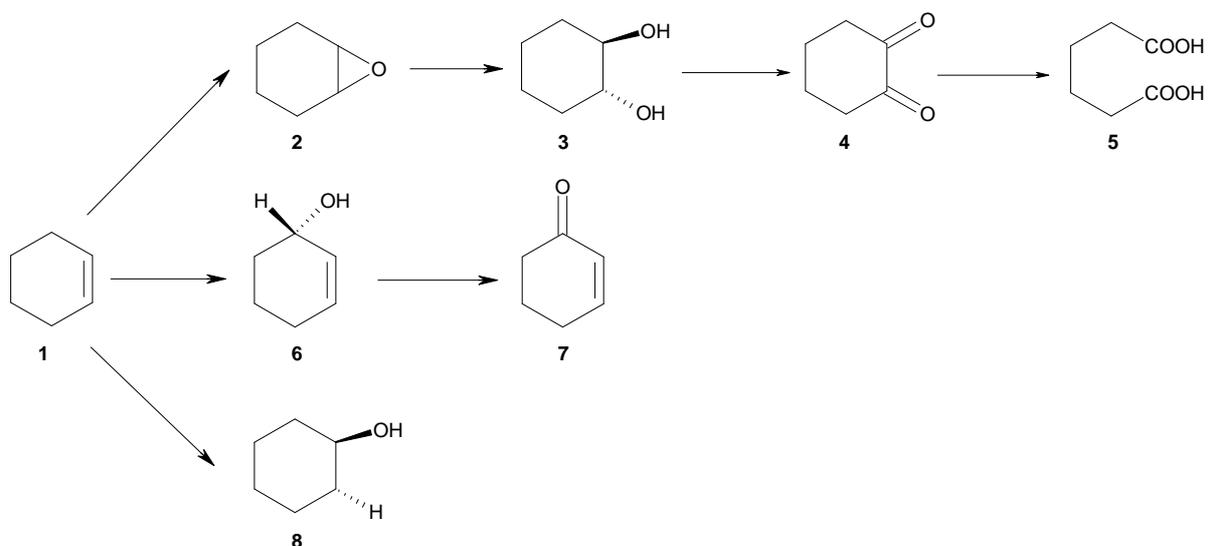
Das Silicoalumophosphat TAPSO-5 enthält die aktiven Zentren  $\text{Ti}(\text{SiO}_4)$  des bekannteren Katalysators TS-1, eingebettet in eine Alumophosphat-Umgebung. Der Einbau des Siliciums in das Alumophosphat-Gitter wiederum trägt dazu bei den hydrophilen Charakter des Materials zu senken. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, über die eingebaute Menge an Silicium direkt die Eigenschaften des Alumophosphates zu verändern. Es können somit die Absorptionseigenschaften des Materials für den jeweiligen Verwendungszweck maßgeschneidert werden.

Titanhaltige Alumophosphate mit AFI- und AEL-Topologie konnten ebenfalls in der Katalyse eingesetzt werden. Anders als bei den TAPSO-5 Materialien zeigten diese

Katalysatoren eine wesentlich geringere Aktivität. Die Hydroxylierung des Phenols mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  ergab mit den Katalysatoren TAPO-5 bzw. TAPO-11 lediglich einen Umsatz von max. 30 % [51]. Bei dieser Reaktion wurden ebenfalls keine Selektivitätseffekte beobachtet, wie sie für die oben beschriebenen TAPSO-5 Materialien erwähnt wurden.

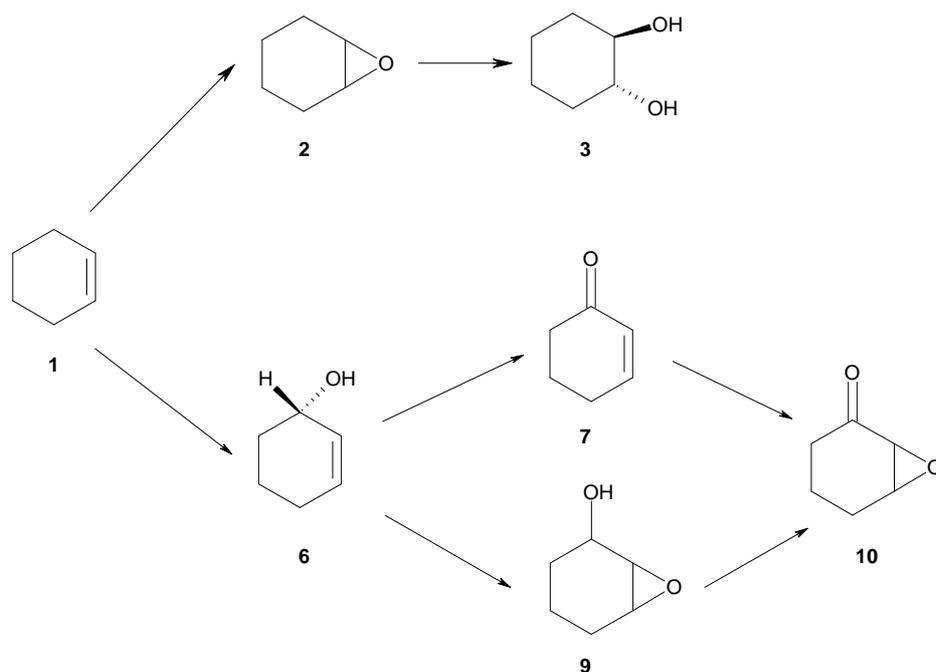
### 1.8 Cyclohexen-Oxidation

Die Oxidation von Cyclohexen wurde bereits von Knops-Gerrits et al. [52] mechanistisch untersucht. Für die Umsetzung von Cyclohexen wählten Sie den Zeolith Y mit immobilisierten Mangan-Bipyridin-Komplexen als Katalysator und Wasserstoffperoxid verwendeten sie als Oxidationsmittel. Knops-Gerrits beobachtete, dass als erstes die Epoxidierung des Cyclohexen **1** (vergl. Abbildung 18) am Metall-Salen-Komplex zum Epoxid **2** stattfindet. Durch das in der Reaktionslösung vorhandene Wasser kommt es zu einer Hydratisierung des Epoxids zum 1,2-Cyclohexandiol **3**. Die Oxidation der Hydroxylgruppen führt zum 1,2-Cyclohexandion **4** und mittels eines weiteren Oxidationsschrittes erhält man Adipinsäure **5**. Das Auftreten von 2-Cyclohexenol **6** und 2-Cyclohexenon **7** wird von Knops-Gerrits et al. durch allylische Oxidation an unkomplexierten Mangan(II)-Kationen erklärt. Bei der Reaktion von Cyclohexen mit Wasser entsteht das Cyclohexanol **8** als weiteres Nebenprodukt.



**Abbildung 18:** Reaktionsschema zur Oxidation von Cyclohexen nach Knops-Gerrits et al. [52].

Weitere Untersuchungen zur Oxidation von Cyclohexen wurden von Li [53] durchgeführt. Li führte unter anderem die Oxidation von Cyclohexen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (als Oxidationsmittel) an Zeolith Beta mit immobilisierten Mangan-Salen-Komplexen durch. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in der Abbildung 19 dargestellt. Hierbei wurde ebenfalls mit hoher Selektivität das Cyclohexandiol **3** gebildet. Der Hauptreaktionspfad verläuft nach den Erkenntnissen von Li et al. ausgehend vom Cyclohexen **1** über das Cyclohexenoxid **2** und durch die Öffnung des Oxiranringes, zum 1,2-Cyclohexandiol **3**. Das Cyclohexandiol kann durch Ringöffnung in die Adipinsäure weiter oxidiert werden. In einer zu der Epoxidierung von Cyclohexen **1** parallel verlaufenden Reaktion entstehen durch die Oxidation von 2-Cyclohexenol **6** die Produkte 2-Cyclohexenon **7** und Epoxycyclohexanol **9**. Die weitere Oxidation dieser Produkte führt zum Epoxycyclohexanon **10**.



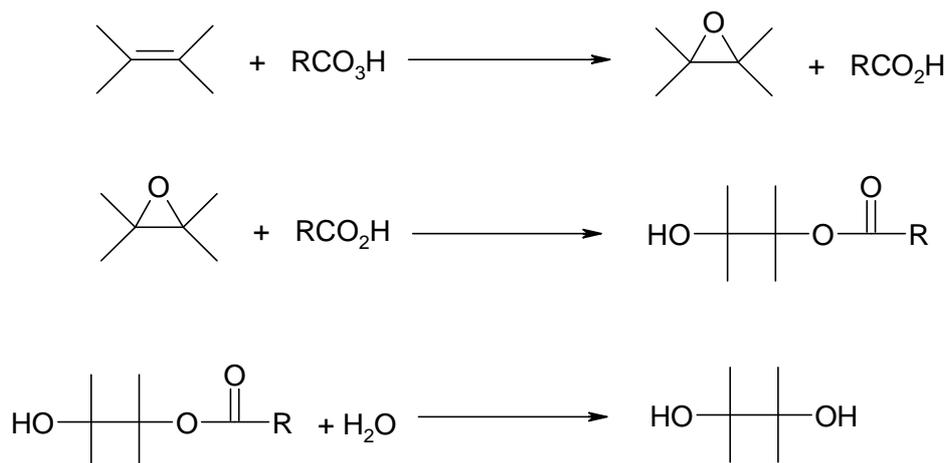
**Abbildung 19:** Reaktionsschema zur Oxidation von Cyclohexen nach Li [53].

Die Erkenntnisse von Knops-Gerrits und Li zur Oxidation von Cyclohexen konnten durch Experimente von Ma et al. [54] und Lau et al. [55] bestätigt werden. Während Ma et al. einen FeSalen-MCM-22 Katalysator testeten, verwendeten Lau et al. einen auf MCM-41-Mn(III)Komplex basierenden Katalysator. Unter Einsatz des Liganden 1,11-bis(2-Pyridyl)-2,6,10-triazaundec-1,10-dien gelang es Lau et al. einen

Katalysator einzusetzen, der eine wesentlich höhere Aktivität aufweist als die bis dahin eingesetzten Schiffschen-Basen.

### 1.8.1 Mechanismus sauer katalysierter Oxidationen von Alkenen

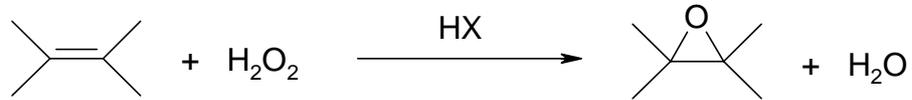
Isolierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen können mit Carbonsäureperoxiden reagieren. Die gebildeten Epoxide können durch bei dieser Reaktion gebildete Carbonsäure katalytisch umgesetzt werden, falls die Umsetzung in ungepufferten Medien (z.B.  $\text{NaH}_2\text{HPO}_4$ ) durchgeführt wird [56]. Eine Ringöffnungsreaktion führt zu den  $\alpha$ -Hydroxylestern, die jedoch bei Anwesenheit von Spuren an Wasser sogleich weiter reagieren zu den  $\alpha,\omega$ -Diolen.



**Abbildung 20:** Oxidation von Alkenen mit Carbonsäure-Peroxiden.

Das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermag es nicht immer, eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung anzugreifen. Die Autoren Sapunov und Lebedev zeigten jedoch, dass die Peroxide der Essigsäure, unter Verwendung einer Säure als Katalysator (z.B. *p*-Toluolsulfonsäure), Alkene zu den jeweiligen Epoxiden oxidieren können [57]. Sie berichteten weiterhin, dass die Stärke der bei der Reaktion verwendeten Säure einen direkten Einfluss auf die Ergebnisse der Katalyse hat. Dies legt den Schluss nahe, dass starke Säuren in der Lage sind,  $\text{H}_2\text{O}_2$  soweit zu aktivieren, dass eine Epoxidierung von Alkenen möglich wird. Diese Annahme wurde durch Alder und Whitting bestätigt, die ein hohes Oxidationspotential bei Umsetzungen von Alkenen

mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Verbindung mit einer starken Säure wie z.B. HF beobachteten [58]. Dieses Verhalten schrieben sie einer intermediär gebildeten protonierten Wasserstoffperoxid-Spezies ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) zu.



**Abbildung 21:** Oxidation von Alkenen mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Herstellung der Alumophosphate

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Alumophosphate wurden hauptsächlich durch eine Synthese unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Für die Synthese wurden Edelstahlautoklaven mit 250 ml Volumen, die mit einem Tefloneinsatz ausgerüstet werden konnten, eingesetzt. Die Autoklaven wurden zur Synthese in einen auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Die Synthesen von metallsubstituierten  $\text{AlPO}_4\text{-5-}$ ,  $\text{AlPO}_4\text{-11-}$ ,  $\text{AlPO}_4\text{-36-}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-41-}$  Materialien sind im Folgenden beschrieben.

#### 2.1.1 Synthese von MeAPO-5

Zur Synthese von MeAPO-5 werden 38,99 g Pseudoboehmit (Pural SB, 75 Gew-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Condea) in 100 g Wasser aufgeschlämmt und für eine Stunde gerührt. Danach werden unter Rühren 66,61 g *ortho*-Phosphorsäure (85 %, Merck) tropfenweise zugegeben. Zu diesem Synthesegel wird noch eine Lösung der gewünschten Menge des Metallsalzes in 15 ml Wasser (siehe Tabelle 2) langsam zugegeben und danach für eine Stunde gerührt. Die in der Synthese verwendeten Metallsalze waren unter anderem Kobaltacetat-, Magnesiumacetat-, Manganacetat-, oder Zinkacetat (99 % Fluka). Zuletzt werden noch 26,45 g Triethylamin (99 %, Acros) zugetropft. Nach zwei weiteren Stunden des Rührens wird das Synthesegel in einen Edelstahlautoklaven überführt und unter statischen Bedingungen für 36 Stunden auf 473 K erhitzt. Danach wird das kristalline Produkt von der Mutterlösung getrennt, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und filtriert. Das so erhaltene Material wird für 16 Stunden bei 373 K getrocknet.

Zur Kalzination werden die Materialien in einem Stickstoffstrom mit 2 K/min auf 463 K erhitzt. Nach 2 Stunden bei 463 K wird die Temperatur langsam mit 1 K/min auf 813K

erhöht und anschließend 36 Stunden unter Zufuhr von Luft/Sauerstoff bei dieser Temperatur zum Abbrennen des Templats belassen.

**Tabelle 2:** Bei der Synthese von MeAPO-5 eingesetzte Metallsalze.

	MeAPO-5 0,002	MeAPO-5 0,005	MeAPO-5 0,010
Cobaltacetat tetrahydrat / g	0,286	0,714	1,428
Magnesiumacetat tetrahydrat / g	0,246	0,615	1,229
Manganacetat tetrahydrat / g	0,281	0,703	1,405
Zinkacetat dihydrat / g	0,252	0,629	1,259
Chromchlorid dihydrat / g	0,306	0,764	1,527
Titanisopropylat / g	0,326	0,815	1,629
Vanadiumsulfat / g	0,187	0,467	0,934

### 2.1.2 Synthese von AlPO<sub>4</sub>-11

Bei der Synthese von MeAPO-11 werden 5,8 g Aluminiumhydroxid (98%, Aldrich) in einem 100 ml Becherglas vorgelegt und unter Rühren 13,3 g Wasser zugegeben. Die Aufschlämmung wird bis zur Homogenität gerührt. Zu dieser Mischung werden 9,6 g *ortho*-Phosphorsäure (85 %, Merck) tropfenweise zugegeben und zwei Stunden gerührt. Die Metallsalze werden gemäß Tabelle 3 in 3 g Wasser gelöst und tropfenweise zugegeben und es wird eine weitere Stunde gerührt. Es werden weitere 75,2 g Wasser zugegeben und zwei Stunden gerührt. Anschließend gibt man 8 g Dipropylamin (98 %, Aldrich) zu und rührt weitere 2 h. Danach wird eine Lösung aus 2,53 g Flusssäure (40 Gew.-%, Merck) in 7,5 ml Wasser tropfenweise zugegeben und weitere zwei Stunden gerührt. Das Synthesegel wird in einen Edelstahlautoklaven überführt und auf 423 K erhitzt. Die braune organische Phase wird mit einer Pipette vorsichtig abgehoben und der Restinhalt wird zwei Mal mit deionisiertem Wasser 1h lang gerührt und abfiltriert. Das erhaltene kristalline Produkt wird 3 Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet. Danach wird das noch Restfeuchte enthaltende Produkt bei 373 K 16 h lang getrocknet.

**Tabelle 3:** Bei der Synthese von MeAPO-11 eingesetzte Metallsalze.

	MeAPO-11 0,002	MeAPO-11 0,005	MeAPO-11 0,010
Cobaltacetat tetrahydrat / g	0,013	0,033	0,077
Magnesiumacetat tetrahydrat / g	0,015	0,038	0,066
Manganacetat tetrahydrat / g	0,015	0,039	0,076
Zinkacetat dihydrat / g	0,014	0,036	0,072
Chromchlorid dihydrat / g	0,079	0,199	0,397
Titanisopropylat / g	0,085	0,212	0,424
Vanadiumsulfat / g	0,049	0,122	0,243

### 2.1.3 Synthese von AlPO<sub>4</sub>-31

Zur Herstellung von AlPO<sub>4</sub>-31 Materialien wird eine Suspension aus 16,28 g Pseudoboehmit (Pural SB, 75 %, Condea) und 60 g Wasser hergestellt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 23,01 g *ortho*-Phosphorsäure (85 %, Merck) und 35 g Wasser langsam unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung wird 1 Stunde gerührt. Anschließend wird eine Lösung, bestehend aus 5 ml Wasser und einer geeigneten Menge an Metallsalz (siehe Tabelle 4), unter Rühren hinzugefügt und 2 h später werden 10,2 g di-n-Propylamin tropfenweise zum Synthesegel zugegeben. Nachdem das Synthesegel 2 h bis zur Homogenität gerührt wurde, wurden noch 250 mg SAPO-31-Kristalle als Impfkristalle hinzugefügt und das Synthesegel mittels verdünnter *ortho*-Phosphorsäure bzw. di-n-Propylamin auf pH 3.5 eingestellt. Das so hergestellte Synthesegel wird in einen Edelstahlautoklaven überführt und unter statischen Bedingungen 24 h bei 473 K erhitzt. Das erhaltene kristalline Produkt wird 3 Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet. Danach wird das so erhaltene Produkt bei 373 K 16 h lang getrocknet.

**Tabelle 4:** Bei der Synthese von MeAPO-31 eingesetzte Metallsalze.

	MeAPO-11 0,002	MeAPO-11 0,005	MeAPO-11 0,010
Cobaltacetat tetrahydrat / g	0,013	0,033	0,013
Magnesiumacetat tetrahydrat / g	0,015	0,038	0,015
Manganacetat tetrahydrat / g	0,015	0,039	0,015
Zinkacetat dihydrat / g	0,014	0,036	0,014
Chromchlorid dihydrat / g	0,127	0,317	0,634
Titanisopropylat / g	0,078	0,338	0,677
Vanadiumsulfat / g	0,136	0,194	0,388

#### 2.1.4 Synthese von AlPO<sub>4</sub>-36

Die Synthese der metallsubstituierten AlPO<sub>4</sub>-36-Materialien basiert auf der von uns modifizierten und verbesserten Prozedur von Akolekar und Kaliaguine [59]. Zur Herstellung der MeAPO-36 Materialien werden 22,667 g Pseudoboehmit (Pural SB, 75 %, Condea) in 110,91 g Wasser suspendiert und eine Stunde lang gerührt. Danach werden 38,82 g *ortho*-Phosphorsäure (85 %, Merck) langsam tropfenweise und unter ständigem Rühren zugegeben. Nach einer Stunde lang wird eine Lösung, bestehend aus 5 ml Wasser und der gewünschten Menge an Metallsalz (siehe Tabelle 5), zugegeben. Im Anschluss wird das Synthesegel bis zur Homogenität gerührt. Nun werden 45,37 g Tripropylamin (98 %, Fluka) sehr langsam unter Rühren zugetropft. Ein starkes Ansteigen der Temperatur im Synthesegel ist unbedingt zu vermeiden. Zuletzt wird nach einer weiteren Stunde die Synthesemischung durch die Zugabe von 3,31 g Essigsäure (99 %, Fluka) vervollständigt. Das Synthesegel wird für zwei Stunden gerührt und dann in einen Edelstahlautoklaven umgefüllt. Dieser verbleibt unter statischen Bedingungen für 4 Tage bei 373 K, gefolgt von 3 Tagen bei 423 K, im Trockenschrank. Danach wird das kristalline Produkt von der Mutterlösung getrennt, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und abfiltriert. Das so erhaltene Material wird 16 Stunden bei 373 K getrocknet.

Die Kalzination dieser Materialien wird wie folgt durchgeführt: Nach einem Anstieg der Ofentemperatur mit 2 K/min auf 463 K wird diese Temperatur für zwei Stunden gehalten. Danach wird die Temperatur mit einer Aufheizrate von 1 K/min auf 813 K erhöht. Zu diesem Zeitpunkt wird die bisher herrschende Stickstoffatmosphäre durch Druckluft ersetzt. Für weitere 12 Stunden werden die Materialien zum Abbrennen des Templats bei 813 K im Ofen belassen.

**Tabelle 5:** Bei der Synthese von MeAPO-36 eingesetzte Metallsalze.

	MeAPO-36 0,002	MeAPO-36 0,005	MeAPO-36 0,010
Cobaltacetat tetrahydrat / g	0,166	0,415	0,83
Magnesiumacetat tetrahydrat / g	-	0,409	0,817
Manganacetat tetrahydrat / g	-	-	0,714
Zinkacetat dihydrat / g	-	-	0,731
Chromchlorid dihydrat / g	-	-	0,445
Titanisopropylat / g	-	-	0,272
Vanadiumsulfat / g	-	-	0,476

### 2.1.5 Synthese von $\text{AlPO}_4\text{-41}$

Zu einer Suspension bestehend aus 8,98 g Pseudoboehmit (Pural SB, 75 Gew-%, Condea) und 15 g Wasser wird eine Lösung aus 17,3 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew-%, Merck) in 12,5 g Wasser langsam unter ständigem Rühren zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird eine Lösung bestehend aus 12,5 ml Wasser und einer geeigneten Menge an Metallsalz (siehe Tabelle 6) zugefügt. Daraufhin wird die Suspension 2 h gerührt bis eine homogene Masse entsteht, um im Anschluss das Templat 25,3 g Di-n-propylamin (99 %, Aldrich) tropfenweise hinzuzufügen. Das Synthesegel wird zwei weitere Stunden gerührt, mit 250 mg  $\text{AlPO}_4\text{-41}$  Kristallen geimpft, in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt und unter statischen Bedingungen für 24 h auf 473 K erhitzt. Das so erhaltene kristalline Produkt wird mehrmals in deionisiertem Wasser gewaschen und im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet. Anschließend wird das erhaltene Produkt bei 373 K 16 h lang getrocknet.

Die Kalzination erfolgt in vier Stufen. Zuerst werden die Materialien mit 2 K/min auf 443 K erhitzt. Dann 2 h isotherm gehalten und anschließend mit einer Heizrate von 1 K/min auf 853 K erhitzt. Die Materialien verbleiben 3 h bei 853 K im Ofen und werden daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gesamte Kalzination wird unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

**Tabelle 6:** Bei der Synthese von MeAPO-41 eingesetzte Metallsalze.

	MeAPO-41 0,002	MeAPO-41 0,005	MeAPO-41 0,010
Cobaltacetat tetrahydrat / g	0,393	0,197	0,078
Magnesiumacetat tetrahydrat / g	0,339	0,169	0,068
Manganacetat tetrahydrat / g	0,387	0,193	0,077
Zinkacetat dihydrat / g	0,346	0,173	0,069
Chromchlorid dihydrat / g	0,070	0,176	0,351
Titanisopropylat / g	0,070	0,176	0,351
Vanadiumsulfat / g	0,043	0,107	0,214

## 2.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung

### 2.2.1 Röntgenbeugung

Mit einem Röntgen-Pulver-Diffraktometer D5005 der Firma Siemens (Cu  $K\alpha$ -Strahlung, 40 kV, 40 mA) wurden standardmässig Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten Alumophosphate aufgenommen, um deren Phasenreinheit und Kristallinität beurteilen zu können.

### 2.2.2 Stickstoff-Adsorption

Die Aufnahme von Stickstoffadsorptionsisothermen wurde an einem Quantachrome Autosorb-1-Instrument bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Aktivierung der Alumophosphate erfolgte 12 h lang bei einer Temperatur von  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum ( $p \leq 10^{-4}\text{ Pa}$ ). Die spezifische Oberfläche der hergestellten Molekularsiebe wurde unter Anwendung der BET-Methode (*Brunauer-Emmett-Teller*) [60] bestimmt.

### 2.2.3 Thermogravimetrie

Eine Thermowaage Setsys 16/18 der Firma Setaram stand zur Verfügung, um den Wassergehalt (Wassermasse bezogen auf die Trockenmasse des eingesetzten Materials) der eingesetzten Katalysatoren zu bestimmen. Hierzu wurden 30 mg eines Katalysators mit 2 K/min im Stickstoffstrom auf 823 K aufgeheizt. Aus dem auftretenden Gewichtsverlust wurde der Wassergehalt der Proben bestimmt. Zudem wurde in der Thermowaage die Kalzination der Materialien verfolgt um den Kalzinationsvorgang im Stickstoffstrom zu optimieren.

### 2.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

Für Messungen der UV/Vis-Spektren in diffuser Reflexion wurde ein Lambda 18 UV/Vis-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer verwendet. Das Gerät war mit einer diffusen „Praying-Mantis“-Reflexionseinheit ausgestattet. Als Weißstandard diente Bariumsulfat. Der, von der quasi-unendlich dicken Probenschicht, diffus reflektierte

Lichtanteil  $R^\infty$  wurde mittels der Kubelka-Munk-Gleichung in die zum Absorptionskoeffizienten proportionale Größe  $F(R^\infty) = (1-R^\infty)^2 / 2R^\infty$  umgerechnet.

### 2.2.5 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopischen Untersuchungen der Alumophosphate erfolgten mit einem Nicolet Nexus Spektrometer in diffuser Reflexion (DRIFTS; *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) mit einer thermostatisierten *In-situ*-Zelle. Während der gesamten Messung wurde die IR-Messzelle von Stickstoff durchströmt. Die Auswertung der aufgenommenen FT-IR-Spektren erfolgte anschließend mit der Software OMNIC Version 5.1b der Firma Nicolet.

### 2.2.6 Atomabsorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren wurden der Aluminiumgehalt und die im Material befindliche Menge an Übergangsmetall analysiert. Die Proben wurden in einer Lösung aus 1 g Flußsäure und 29 g bidestilliertem Wasser aufgelöst und mit einem Flammen-Atomabsorptions-Spektrometer AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer analysiert.

### 2.2.7 Kopplung Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS)

Zur Analyse der bei den Katalysereaktionen anfallenden Produkte stand ein HP-6890-Gaschromatograph mit MS-Detektor 5973 und IR-Detektor IR II der Firma Biorad zur Verfügung. Die bei der Disproportionierung von Ethylbenzol anfallenden Produkte wurden in der Kühlfalle ausgefroren und analysiert. Bei der Oxidation von Cyclohexen wurde stets eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und analysiert. Dies erfolgte durch eine gaschromatographische Trennung und Detektion mit einem Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation (EI). Die zur Auswertung der Messung benötigte Software Chemstation verfügte über eine Bibliothek mit ca. 75000 Referenzspektren, die zur Identifizierung der Produkte herangezogen wurde.

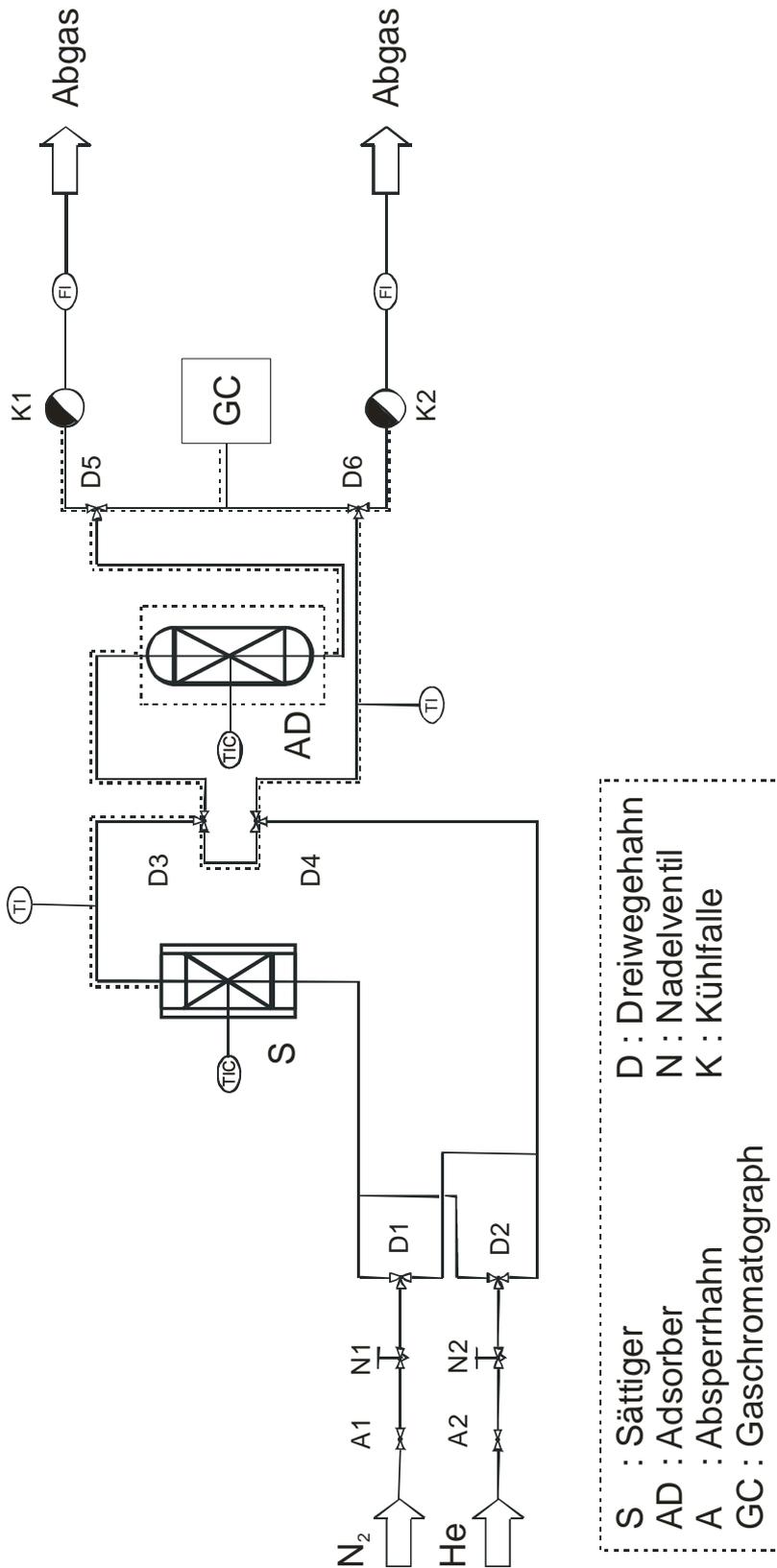
## 2.2.8 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

### Strömungsapparatur

Die temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin wurde bei Atmosphärendruck in einer Strömungsapparatur mit Quarzglasadsorber durchgeführt. Wie in Abbildung 22 dargestellt, besteht die Anlage im Wesentlichen aus drei Funktionseinheiten. Der Sättiger besteht aus einem temperierten Glasrohr mit Fritte, und ist mit pyridingetränktem Chromosorb W/AW (Fluka) befüllt. Beim Durchströmen der Feststoffschicht sättigt sich das Trägergas entsprechend der eingestellten Temperatur mit Pyridin. Der mit dem Katalysator befüllte Quarzglasadsorber befindet sich in einem temperaturprogrammierbaren Ofen und kann sowohl von pyridingesättigtem als auch von reinem Trägergas durchströmt werden. Anschließend wird das Abgas mit einem kontinuierlich betriebenen FID analysiert. Die ermittelten Signalstärken für die kontinuierlich im Abgas gemessene Konzentration an Pyridin werden in Intervallen von einer Minute registriert.

### Durchführung der TPD-Experimente

Die Aktivierung und die TPD-Messung wurden nacheinander in-situ durchgeführt. Hierzu wurden 10 mg trockener Katalysator im Stickstoffstrom (30 ml/min) mit 4 K/min auf 573 K aufgeheizt und diese Temperatur anschließend für 12 Stunden beibehalten. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurde die Probe 15 Minuten lang mit Pyridin (30 ml/min, Sättigertemperatur  $T_S = 15\text{ °C}$ ,  $p_{Py} = 1,3\text{ kPa}$ ) beladen. Nach 4 Stunden Spülen mit Stickstoff wurde die Probe ausgehend von 323 K mit 4 K/min langsam auf 873 K aufgeheizt.



**Abbildung 22:** Normaldruck-Strömungsapparatur zur Durchführung der TPD-Experimente.

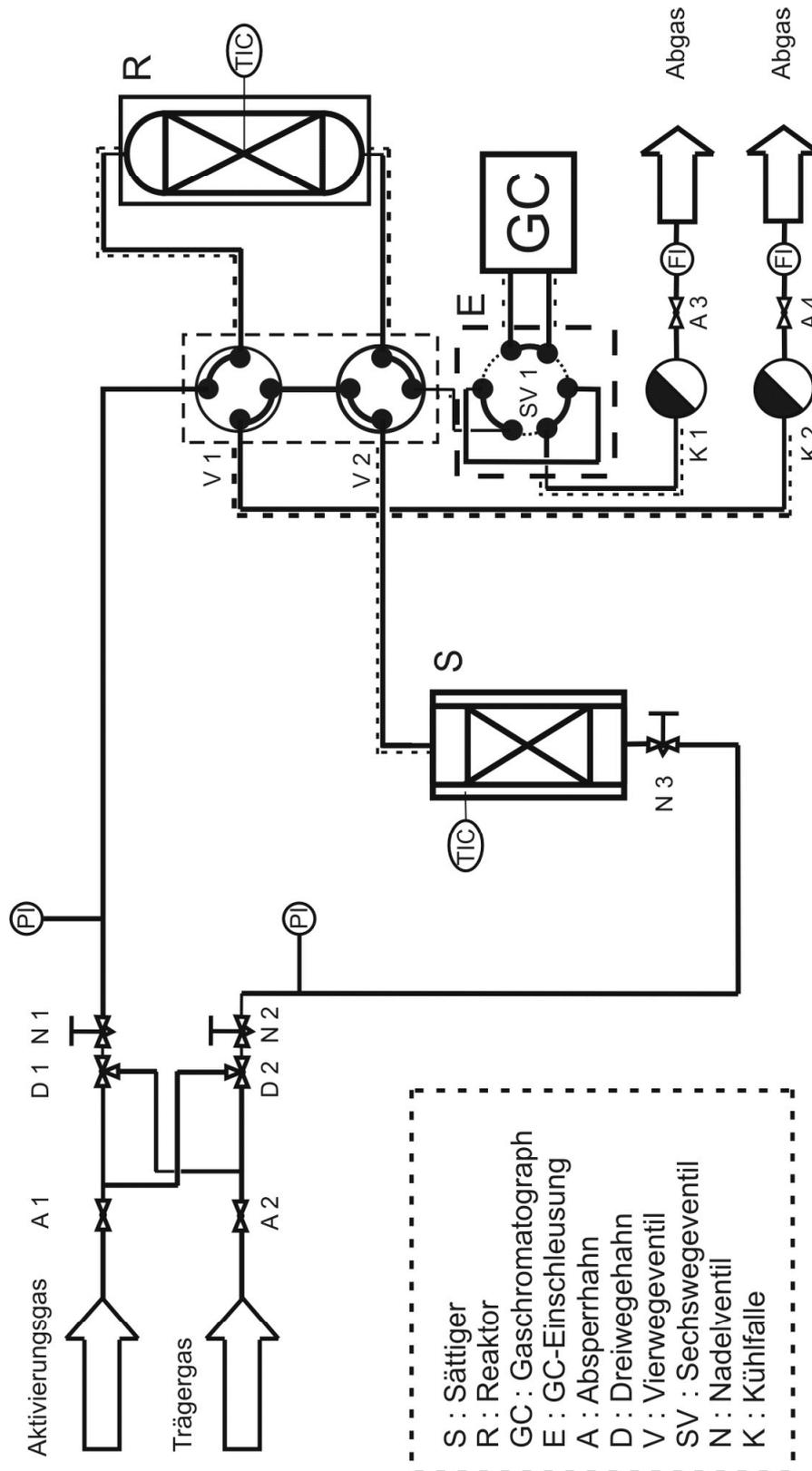
## 2.3 Disproportionierung von Ethylbenzol

### 2.3.1 Normaldruck-Strömungsapparatur

Die Durchführung der katalytischen Experimente erfolgte in einer Normaldruck-Strömungsapparatur, wie sie in Abbildung 23 dargestellt ist. Über einen thermostatierten Sättiger (gefüllt mit Chromosorb W/AW, Fluka) wurden die Edukte dem Trägergasstrom zugeführt. Dem Reaktor, der den Katalysator als Festbett enthält, ist ein Vierwegeventilsystem vorgeschaltet, das es ermöglicht, das Aktivierungsgas und den Eduktgasstrom wahlweise durch den Reaktor, zum Gaschromatographen oder direkt ins Abgas zu leiten. So können gleichzeitig die Analyse des Eduktes (so genannte Vorlaufanalyse) und die Aktivierung des Katalysators stattfinden. Das Einschleusen der Proben in den Gaschromatographen erfolgt automatisch über ein pneumatisches Sechswegenventil mit angeschlossener Probenschleife (250  $\mu$ l). Alle Rohrleitungen und Anlagenteile, die nach dem Sättiger durchströmt werden, sind beheizt, um das Auskondensieren des Eduktes und der Produkte zu verhindern.

### 2.3.2 Durchführung der katalytischen Experimente

Die hergestellten Materialien werden vor dem Einsatz in der Katalyse auf eine einheitliche Partikelgröße gebracht. Sie werden bei einem Druck von 7 t/cm<sup>2</sup> 10 min lang gepresst. Die resultierenden Alumophosphat-Tabletten werden im Anschluss daran zermörsert und gesiebt. Für die Katalyseexperimente kommt die Fraktion mit einer Korngröße zwischen 250  $\mu$ m und 355  $\mu$ m zum Einsatz. Die exakte Einwaagemenge an Trockenmasse wird nach der thermogravimetrischen Analyse des Wassergehaltes bestimmt. Bei niedrigen Katalysatorschüttungen kommt es häufig zur Rückvermischung der Produkte während der Reaktion und dies würde zu einer Verfälschung des Reaktionsverlaufs führen. Deshalb verdünnt man 290 mg des trockenen Katalysator mit 3 ml an inertem Quarz (Seesand p. a., Fluka), um das Katalysatorbett zu verlängern und den Rückvermischungseffekt zu minimieren.



**Abbildung 23:** Normaldruck-Strömungsapparatur zur Durchführung der Ethylbenzol-Disproportionierung.

Vor der Reaktion wurde der Katalysator in-situ aktiviert. Die Aktivierung wird durchgeführt, um das im Porensystem des Katalysators befindliche Wasser zu desorbieren. Sie erfolgte durch Aufheizen im Stickstoffstrom (50 ml/min) von 300 K auf 573 K innerhalb von 9 Stunden. Nach 12 Stunden bei 573 K wurde wieder auf die Reaktionstemperatur von 523 K abgekühlt.

Um Verunreinigungen im Ethylbenzol (99 %, Fluka) zu entfernen, wurde dieses vor der Verwendung über eine mit frisch kalziniertem und aktiviertem Aluminiumoxid gefüllte Säule unter Stickstoffatmosphäre geleitet.

Das so gereinigte Ethylbenzol wurde in den thermostatierten und kontinuierlich mit Stickstoff gespülten Sättiger (beladen mit Chromosorb W/AW, Fluka) gefüllt. Zur Durchführung der Katalysereaktion wurde auf dem mit Ethylbenzol gesättigten Stickstoffstrom umgeschaltet, der so eingestellt ist, dass eine modifizierte Verweilzeit von  $W/F_{E-Bz} = 580 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$  resultiert. Die eingesetzten Bedingungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7:** Verwendete Bedingungen bei der Ethylbenzol-Disproportionierung.

Katalysatormasse	0,290 g
Stickstoff-Volumenstrom	20 ml·min <sup>-1</sup>
Sättigertemperatur	21,1 °C
Partialdruck Ethylbenzol	1,0 kPa
Temperatur im Katalysatorbett	523 K
$W/F_{E-Bz}$	580 g·h·mol <sup>-1</sup>

### 2.3.3 Analyse der Produktzusammensetzung

Die Produktanalyse wurde mit von einem pneumatischen online-Sampler und einem HP-6890-Gaschromatographen, der mit einem split/splitless Einlasssystem, einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet ist, durchgeführt.

Über einen Zeitraum von 24 h wurden periodisch Proben des Produktstromes entnommen und analysiert. Die gaschromatographischen Bedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 8:** Gaschromatographische Bedingungen für die Auftrennung der Produktgemische bei der Ethylbenzol-Disproportionierung.

Probenvolumen	250 $\mu\text{l}$
Injektionstemperatur	573 K
Trägergas	Stickstoff
Säulenvordruck	179,7 kPa
Säule	CP-Sil 8 CB
Stationäre Phase	5% Phenylpolysiloxan 95% Dimethylpolysiloxan
Länge	25 m
Volumenstrom Trägergas	1,5 $\text{cm}^3/\text{min}$
Temperaturprogramm	8 min isotherm bei 373 K, gefolgt von einem Temperaturanstieg von 373 K auf 453 K mit einer Heizrate von 20 K/min. Die Temperatur wird bei 453 K 4,5 min lang gehalten.
Splitverhältnis	15:1
Volumenstrom Splitgas	30 $\text{cm}^3/\text{min}$
Detektor	FID
Detektortemperatur	598 K

#### 2.3.4 Auswertung

Die über den Gaschromatographen erhaltenen Peakflächen können über die folgende Gleichung in Stoffmengen umgerechnet werden:

$$n_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot C}{M_i}$$

- mit
- $n_i$  : Stoffmenge der Komponente i
  - $A_i$  : Peakfläche der Komponente i
  - $f_i$  : FID-Faktor der Komponente i
  - $M_i$  : molare Masse der Komponente i
  - $C$  : gerätespezifische Konstante

Die FID Faktoren  $f_i$  wurden auf Benzol ( $f_{Bz} = 1,000$ ) bezogen und mit der nachstehenden Formel berechnet, die die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Substanzen berücksichtigt.

$$f_i = f_j \cdot \frac{Z_j \cdot M_i}{Z_i \cdot M_j}$$

- mit
- $i$  : zu bestimmende Komponente
  - $j$  : Bezugskomponente
  - $M$  : molare Masse
  - $Z$  : Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül

In Tabelle 9 sind die berechneten FID-Faktoren für die bei der Ethylbenzol-Disproportionierung auftretenden Substanzen aufgezeigt.

**Tabelle 9:** Berechnete FID Faktoren  $f_i$ .

Substanz	FID-Faktor
Benzol	1,000
Toluol	1,011
Ethylbenzol, Xylol	1,019
Diethylbenzole	1,031
Triethylbenzole	1,039

Der Umsatz  $X_i$  des Eduktes  $i$  sowie die Ausbeute  $Y_j$  für das Produkt  $j$  sind in einem kontinuierlich betriebenen Strömungsreaktor wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz : } X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}}$$

$$\text{Ausbeute : } Y_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \cdot \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}}$$

mit

- Y: Ausbeute
- v: stöchiometrischer Koeffizient
- $\dot{n}$ : Stoffmengenstrom
- i, j: Eduktkomponente  $i$  bzw. Produktkomponente  $j$
- ein, aus: Reaktoreingang bzw. -ausgang

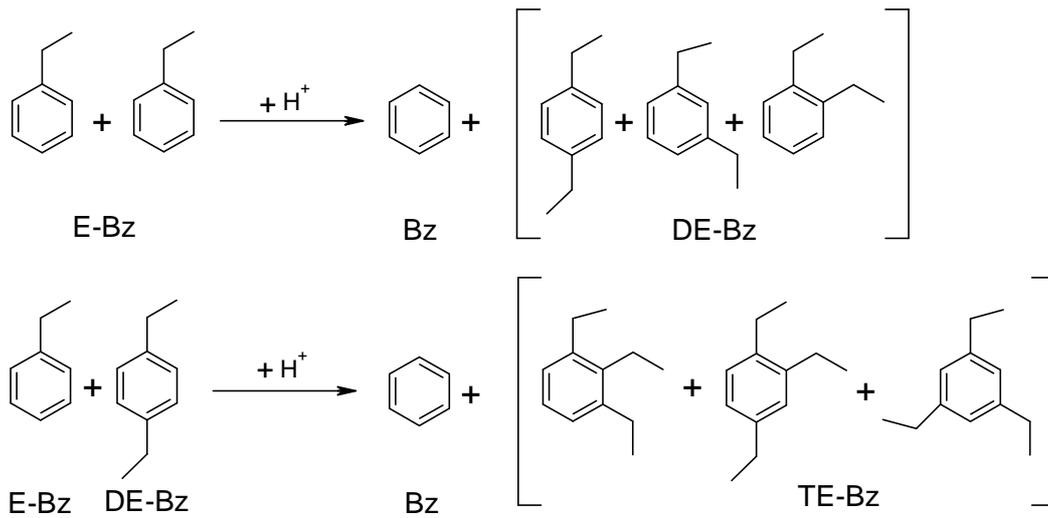
Da die in einer Probenschleife mit konstanter Temperatur und konstantem Volumen enthaltene Stoffmenge immer gleich ist, kann der Übergang von Stoffmengenströmen zu Stoffmengen vollzogen werden:

$$\text{Umsatz : } X_i = \frac{n_{i,\text{ein}} - n_{i,\text{aus}}}{n_{i,\text{ein}}}$$

mit

- X: Umsatz
- n: Stoffmenge
- i, j: Eduktkomponente  $i$  bzw. Produktkomponente  $j$
- ein, aus: Reaktoreingang bzw. -ausgang

Unter der Annahme, dass ausschließlich folgende Reaktionen (Abbildung 24) ablaufen und eine Koksbildung ausgeschlossen wird:



**Abbildung 24:** Disproportionierung von Ethylbenzol (E-Bz) zu Benzol (Bz), Diethylbenzol (DE-Bz) und Triethylbenzol (TE-Bz).

ergibt sich für den Umsatz und die Ausbeute bei der Disproportionierung von Ethylbenzol:

$$X_{E-Bz} = \frac{n_{E-Bz,ein} - n_{E-Bz,aus}}{n_{E-Bz,ein}}$$

$$Y_{Bz} = 2 \cdot \frac{n_{Bz}}{n_{Bz} + n_{DE-Bz} + n_{E-Bz} + n_{TE-Bz}}$$

$$Y_{DE-Bz} = 2 \cdot \frac{n_{DE-Bz}}{n_{Bz} + n_{DE-Bz} + n_{E-Bz} + n_{TE-Bz}}$$

$$Y_{TE-Bz} = \frac{n_{TE-Bz}}{n_{Bz} + n_{DE-Bz} + n_{E-Bz} + n_{TE-Bz}}$$

## 2.4 Cyclohexen-Oxidation

### 2.4.1 Durchführung der katalytischen Experimente

Die katalytischen Tests wurden bei 80 °C in einem 50-ml-Zweihalskolben mit einem Rückflußkühler (diskontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor) durchgeführt. Der Reaktionskolben war mit einem Septum ausgestattet, das es erlaubte, mit einer Spritze Proben des Reaktionsgemisches aus der verschlossenen Apparatur zu entnehmen. Das Reaktionsgemisch setzte sich jeweils aus dem Lösungsmittel Acetonitril, dem Edukt Cyclohexen, Toluol als internem Standard und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) oder Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) als Oxidationsmittel zusammen. Der Katalysator wurde zuletzt hinzu gegeben und nach kurzem Rühren wurde sofort eine Probe des flüssigen Reaktionsgemisches entnommen und analysiert. Weitere Proben aus diesem Reaktionsgemisch wurden über einen Zeitraum von 24 h genommen und analysiert. In der nachstehenden Tabelle 10 ist die genaue Zusammensetzung des eingesetzten Reaktionsgemisches angegeben.

**Tabelle 10:** Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oder *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP).

Cyclohexen	0,82 g (10 mmol)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %)	2,43 g (25 mmol)
oder	
TBHP (30 %)	3,21 g (25 mmol)
Acetonitril	25 ml
Toluol	1 g
Katalysatormasse	0,2 g

## 2.4.2 Analyse der Produktzusammensetzung

Die Produktanalyse erfolgte mit von einem HP-6890-Gaschromatographen, der mit einem split/splitless Einlasssystem, einer Kapillarsäule und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet war. Durch Einspritzen der reinen Edukt- und Produktkomponenten in bekannten Mengen wurde für jede einzelne Komponente eine Kalibrierung durchgeführt.

Über einen Zeitraum von 24 h wurden periodisch Proben des Reaktionsgemisches aus dem Reaktionskolben entnommen und manuell in den Injektorblock des Gaschromatographen injiziert. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde automatisch die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches berechnet. Die gaschromatographischen Bedingungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

**Tabelle 11:** Gaschromatographische Bedingungen für die Auftrennung der Reaktionsprodukte bei der Cyclohexen-Oxidation.

Probenvolumen	1,0 $\mu\text{l}$
Injektionstemperatur	573 K
Trägergas	Stickstoff
Säulenvordruck	179,7 kPa
Säule	CP-Sil 8 CB
Stationäre Phase	5% Phenylpolysiloxan 95% Dimethylpolysiloxan
Länge	25 m
Volumenstrom Trägergas	1,5 $\text{cm}^3/\text{min}$
Temperaturprogramm	8 min isotherm bei 333 K, gefolgt von einem Temperaturanstieg von 333 K nach 453 K mit einer Heizrate von 28 K/min. Die Temperatur wird bei 453 K 3,5 min lang gehalten.
Splitverhältnis	40:1
Detektor	FID
Detektortemperatur	598 K

## 2.4.3 Auswertung

Im diskontinuierlichen Reaktionsbetrieb lautet die allgemeine Formel für den Umsatz  $X_i$ :

$$X_i(t) = \frac{(n_i)_{t=0} - (n_i)_t}{(n_i)_{t=0}},$$

mit  $X_i(t)$ : Umsatz des Eduktes i zur Zeit t,  
 $(n_i)_{t=0}$ : Stoffmenge des Eduktes i bei Reaktionsbeginn,  
 $(n_i)_t$ : Stoffmenge des Eduktes i zur Zeit t.

Für die Ausbeute  $Y_j$  eines Produktes j gilt

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

mit  $Y_{j,i}(t)$ : Ausbeute des Produkts j bezogen auf das Edukt i zur Zeit t,  
 $(n_j)_t$ : Stoffmenge des Produkts j zur Zeit t,  
 $(n_j)_{t=0}$ : Stoffmenge des Produkts j zum Reaktionsbeginn,  
 $(n_i)_{t=0}$ : Stoffmenge des Eduktes i zum Reaktionsbeginn,  
 $v_i, v_j$ : stöchiometrischer Koeffizient des Eduktes i bzw. des Produktes j.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

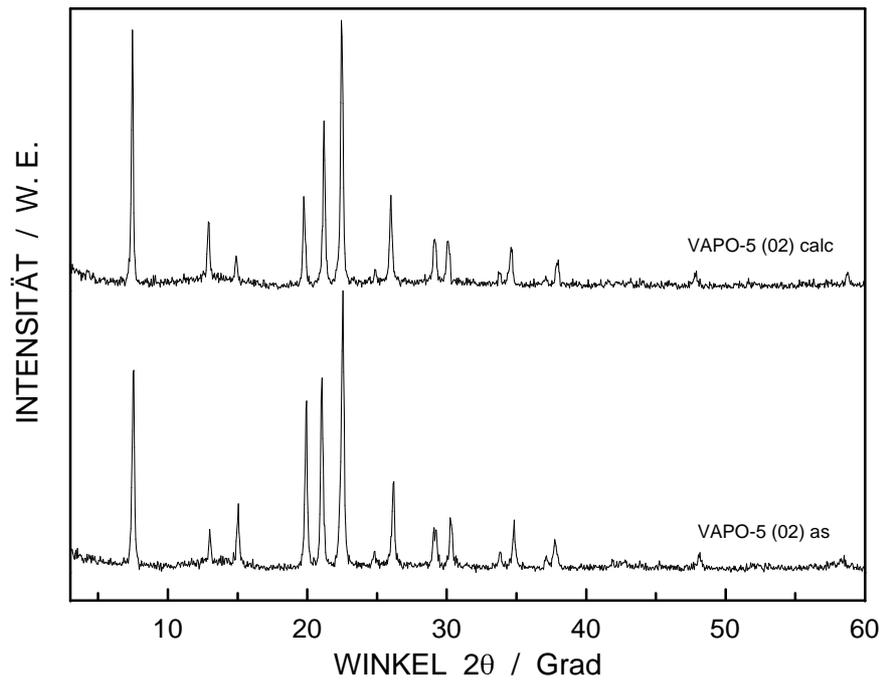
Die Synthese der Alumophosphate erfolgte nach der in Kapitel 2.1 beschriebenen Vorgehensweise. Mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurden Kristallinität und Phasenreinheit der hergestellten Materialien überprüft. Hierzu wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme der templathaltigen und der kalzinierten Alumophosphate im Bereich von  $2\theta = 3^\circ$  bis  $60^\circ$  aufgenommen und mit publizierten Referenzdiffraktogrammen verglichen [61].

##### 3.1.1 $\text{AlPO}_4$ -5 (AFI-Struktur)

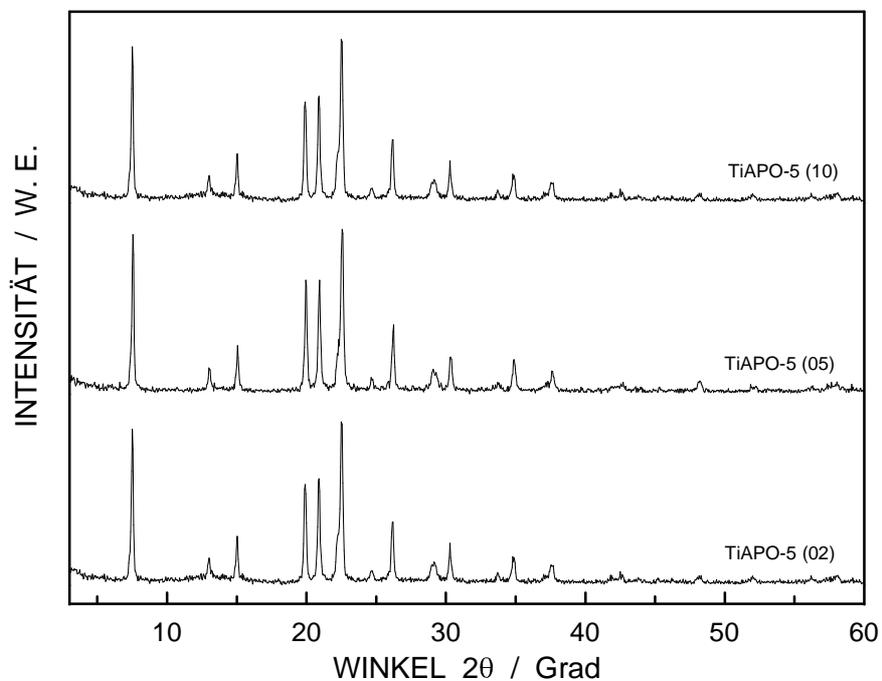
Die Synthese der Alumophosphate mit AFI-Struktur gelang bereits mit über 85 verschiedenen Templaten. Auch konnte ein Einbau verschiedener Metalle in das Kristallgitter erfolgreich durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Alumophosphate mit eingebauten Metallen mit einer hohen Qualität hergestellt. In Abbildung 25 sind die Diffraktogramme des Alumophosphats AFI mit einem Vanadiumgehalt von  $n_V/n_{\text{Al}} = 0,002$  im Synthesegel (VAPO-5 (02)) in der templathaltigen und kalzinierten Form dargestellt.

Aus dem Diffraktogramm für die unkalzinierte Probe ist zu ersehen, dass das hergestellte Material eine hohe Kristallinität und Phasenreinheit aufweist. Auch hat sich durch die Entfernung des Templates mittels Kalzination, die Intensität der einzelnen Peaks und deren Lage im Diffraktogramm von VAPO-5 (02) in Übereinstimmung mit den publizierten Referenzdiffraktogrammen [61] verändert. Die Struktur des synthetisierten Materials ist auch nach der Temperaturbehandlung noch intakt (Abbildung 25, oben).

In den titanhaltigen Alumophosphaten mit AFI-Struktur wurden verschiedene Mengen an Titan eingebaut. Die in Abbildung 26 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen  $\text{AlPO}_4$ -5-Proben mit verschiedenen Mengen an eingebautem Metall (Ti). In allen Fällen wurden Materialien mit hoher Kristallinität und Phasenreinheit erhalten.



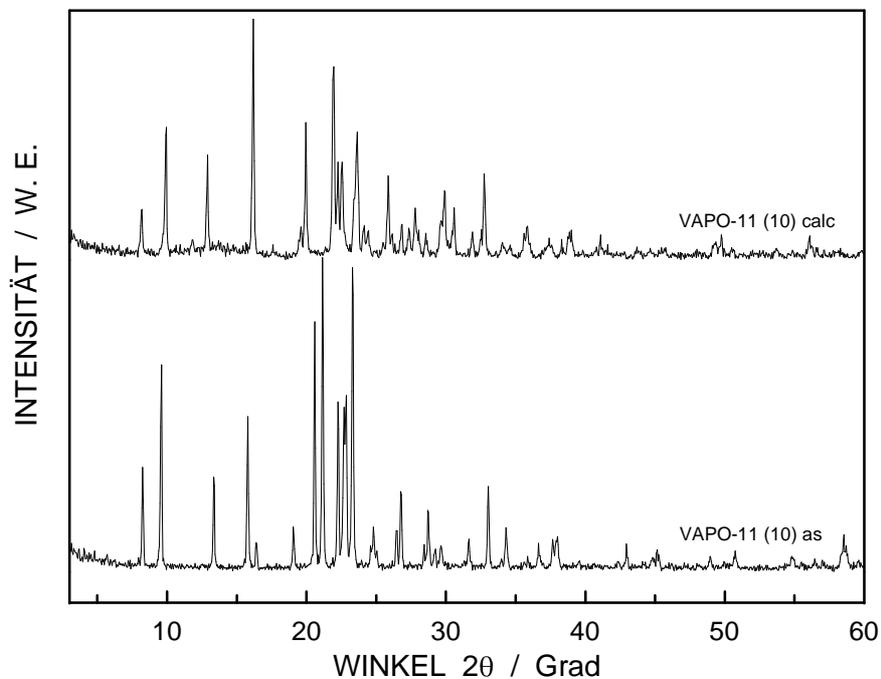
**Abbildung 25:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von synthetisiertem (as) und kalziniertem (calc) VAPO-5 (02).



**Abbildung 26:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von uncalcinierten Proben der Materialien TiAPO-5 (02), TiAPO-5 (05) und TiAPO-5 (10).

### 3.1.2 $\text{AlPO}_4$ -11 (AEL-Struktur)

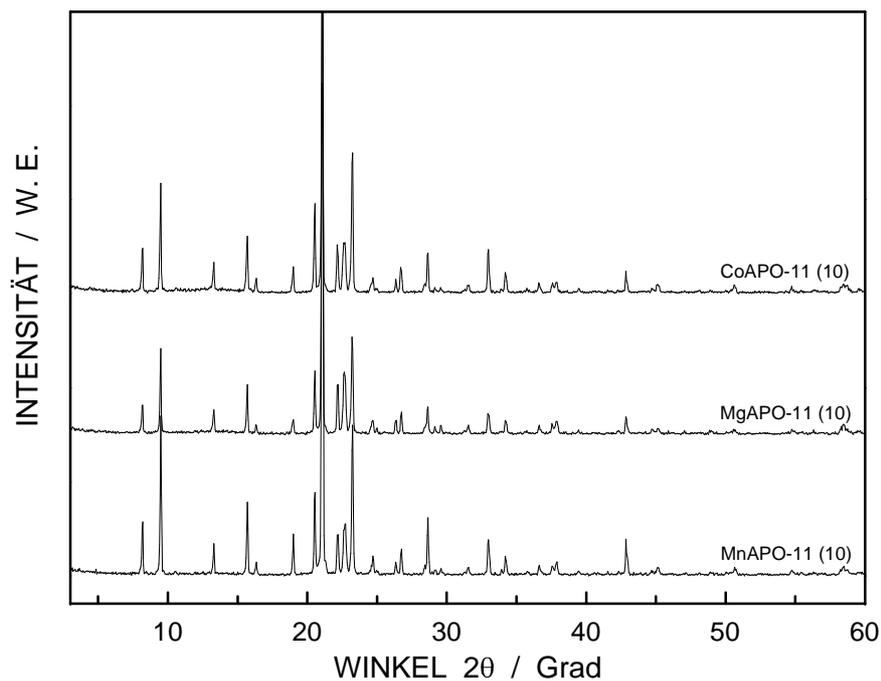
Die in Abbildung 27 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von VAPO-11 (10) in der synthetisierten und kalzinierten Form zeigen scharfe Signale und relativ geringes Grundrauschen. Die dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme des templathaltigen Alumophosphates weisen auf hohe Kristallinität hin. Beim Vergleich mit Röntgen-Pulverdiffraktogrammen aus der Literatur [62] zeigt sich, dass keine zusätzlichen Peaks vorhanden sind und somit das Vorhandensein einer Fremdphase wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 27:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von synthetisiertem (as) und kalziniertem (calc) VAPO-11 (10).

Um die in den synthetisierten Alumophosphaten verbliebenen Templatrete zu entfernen, wurden die hergestellten Materialien kalziniert. Nach der Kalzination weisen die Proben ein hinsichtlich der Peakpositionen und Peakintensitäten verändertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm auf. Während der Temperaturbehandlung des Materials tritt eine für dieses Material typische Phasenumwandlung

ein. Durch die Kalzination wird das Vanadium im Alumophosphat von V(IV) in V(V) oxidiert [63]. Gleichzeitig ändert sich auch die Koordination des Vanadiums im Alumophosphat-Gitter, welches ein verändertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Folge hat [62]. Die beobachteten Veränderungen stimmen mit den in der Literatur publizierten Daten gut überein. Darüber hinaus ist aus Abbildung 27 ersichtlich, dass die erhaltenen Materialien eine gute Qualität aufweisen.



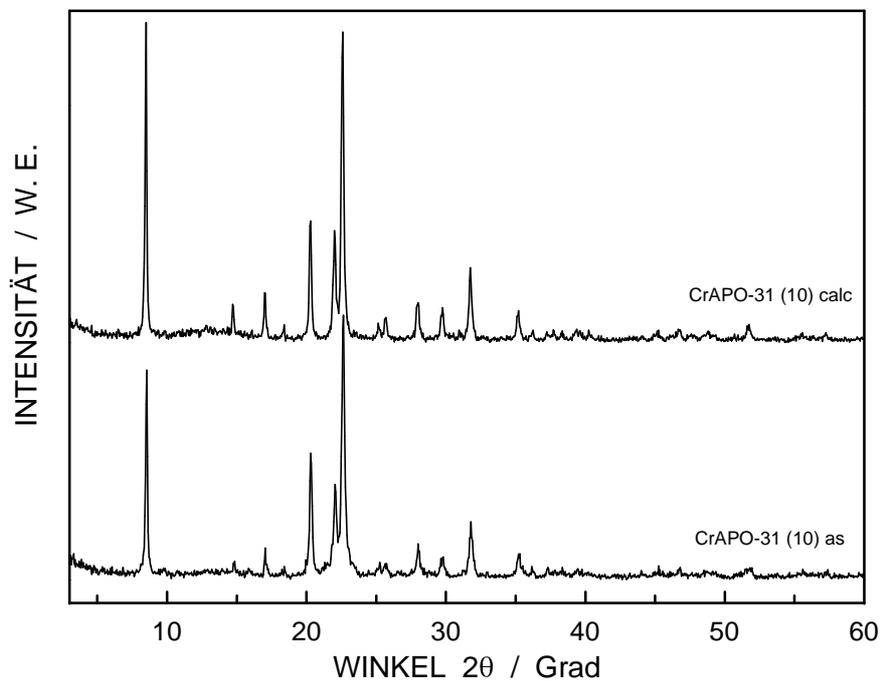
**Abbildung 28:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MeAPO-11 (10) mit Me = Co, Mg und Mn.

In Abbildung 28 sind Röntgen-Pulverdiffraktogramme von kalzinierten MeAPO-11-Proben mit den Metallen Kobalt, Magnesium und Mangan dargestellt. Die Substitution des Aluminiums durch ein Metall beeinflusst die Struktur bzw. die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Alumophosphates offenbar nur unwesentlich. Die geringen Mengen des eingebrachten Metalls reichen wahrscheinlich nicht aus, um signifikante Störungen in der Geometrie des Gitters (Bindungswinkel bzw. Bindungslängen) hervorzurufen. Die in Abbildung 28 dargestellten MeAPO-11-Proben weisen einen großen Peak bei einem Winkel von ca. 21  $\theta$  auf, der in der vorliegenden Intensität nicht mit den simulierten Spektren [61] übereinstimmt. Diese untenstehenden Spektren stimmen jedoch mit den in der Literatur [64,65] dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen für die

entsprechenden Materialien sehr gut überein. Die veränderten Spektren werden durch eine Vorzugsrichtung im Kristall hervorgerufen. Hierbei werden durch die Vorzugsrichtung der Alumophosphate im Kristall Peaks intensiviert während andere an Intensität verlieren.

### 3.1.3 $\text{AlPO}_4$ -31 (ATO-Struktur)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Alumophosphate mit AFO-Struktur mit unterschiedlichen Metallen und Metallgehalten hergestellt und charakterisiert. Die in Abbildung 29 dargestellten Diffraktogramme wurden mit chromhaltigen Materialien in der templathaltigen und der kalzinierten Form erhalten. Die Diffraktogramme für die templathaltigen Proben stimmen mit simulierten Diffraktogrammen [61] im Hinblick auf Intensität und Lage der Peaks sehr gut überein. Dies legt den Schluss nahe, dass Proben mit hoher Kristallinität und Reinheit erhalten wurden.



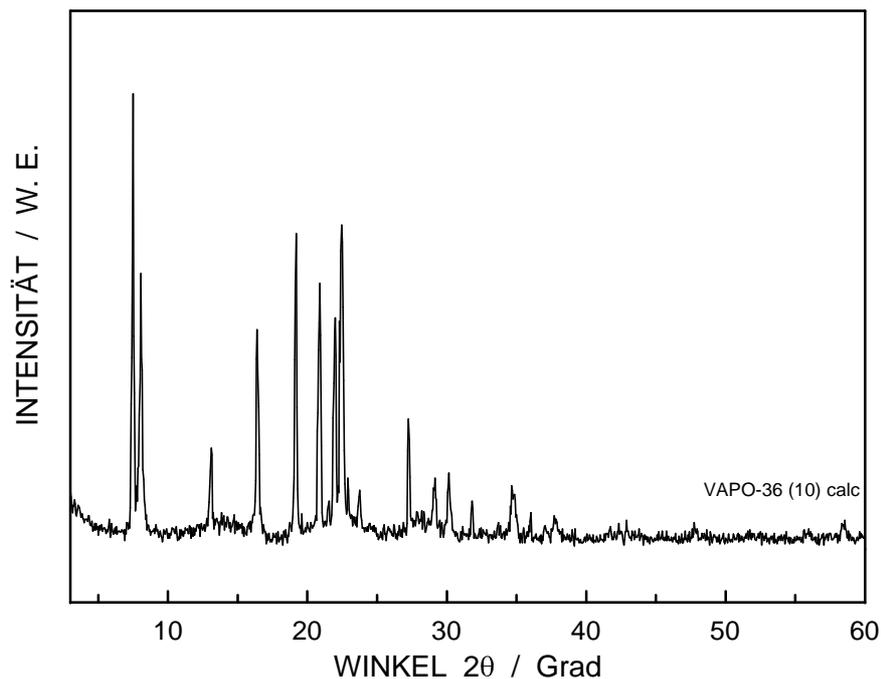
**Abbildung 29:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von synthetisiertem und kalziniertem CrAPO-31 (10).

Ein Vergleich der Diffraktogramme des templathaltigen und des kalzinierten Materials zeigt, dass sich die Lage und Intensitäten der charakteristischen Peaks nicht ändern und auch keine zusätzlichen Peaks entstehen.

Das Einbringen von verschiedenen Metallen in das Gitter der Alumophosphate mit AFO-Struktur erfolgt ohne Auswirkungen auf die Struktur des Materials zu nehmen. Unter der Annahme, dass beim Einbau des Metalls nur Aluminium ausgetauscht wurde, konnten bis zu 1% des Aluminiums im Alumophosphat durch ein anderes Metall ersetzt werden.

#### 3.1.4 $\text{AlPO}_4\text{-36}$ (ATS-Struktur)

Synthesen von Metall-Alumophosphaten mit ATS Struktur sind in der Literatur bislang nur für relativ hohe Gehalte (ab ca. 1,5 mol %) an Übergangsmetallen beschrieben. Durch die Modifikation der Synthese konnten nunmehr auch Materialien mit  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$  – Verhältnissen von 0,1 bis ca. 0,05 hergestellt werden. Im Falle des niedrigsten Metallgehalts waren jedoch auch hier deutlich erkennbare Anteile an amorphem Material im Produkt enthalten. Noch geringere Konzentrationen an Metall führten zu vollständig amorphen Produkten. In Abbildung 30 ist als Beispiel das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von  $\text{VAPO-36}$  (10) gezeigt. Wie bei den bisher beschriebenen Alumophosphaten hatte die Verwendung unterschiedlicher Metalle (im Gegensatz zu unterschiedlichen Mengen) keinen nennenswerten Einfluss auf die Struktur der hergestellten Materialien.



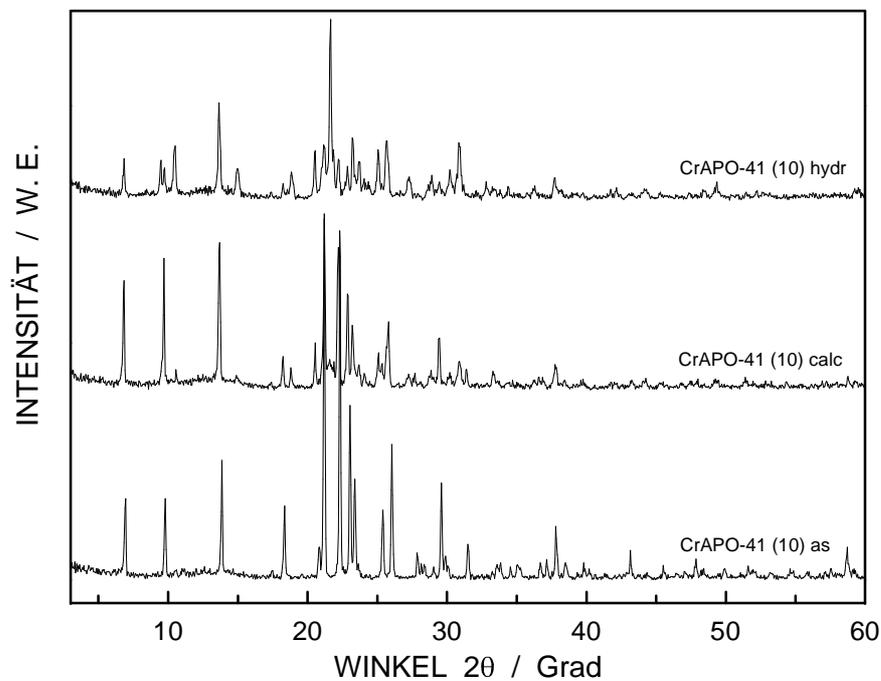
**Abbildung 30:** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von kalziniertem VAPO-36 (10).

### 3.1.5 $\text{AlPO}_4$ -41 (AFO-Struktur)

Das bei der Synthese von  $\text{AlPO}_4$ -41 verwendete Templat (Di-n-propylamin) kann auch bei der Herstellung von  $\text{AlPO}_4$ -11 und  $\text{AlPO}_4$ -31 eingesetzt werden. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei einer angestrebten Synthese von  $\text{AlPO}_4$ -41-Materialien auch  $\text{AlPO}_4$ -11- und  $\text{AlPO}_4$ -31-Fremdphasen gebildet wurden. Durch Optimierung der Synthesebedingungen konnten jedoch, wie in Abbildung 31 zu sehen ist, Materialien mit einer hohen Kristallinität gewonnen werden, die frei von jeglichen Fremdphasen waren. Ein Vergleich von Diffraktogrammen der hergestellten Materialien mit simulierten Diffraktogrammen für die AFO-Struktur ergibt eine sehr gute Übereinstimmung bei Lage und Intensität der Reflexe. Sowohl die Menge als auch die Art des in der Synthese eingesetzten Metalls hatten im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die entstandene Struktur.

Vor der weiteren Verwendung als Katalysatoren wurden die nach der Synthese erhaltenen Materialien kalziniert. Es konnten nach der Kalzination zwei Formen der

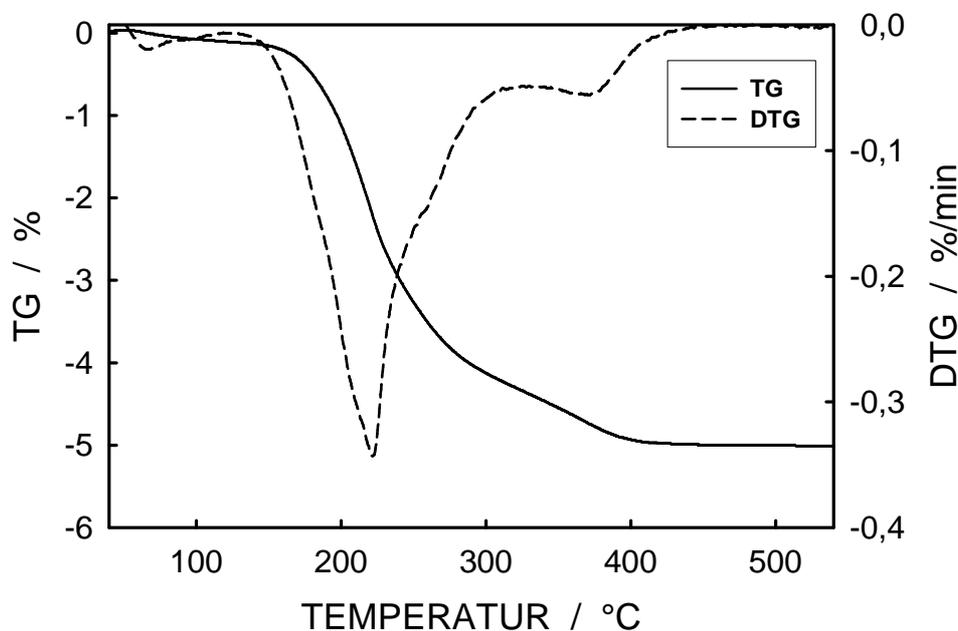
AFO-Struktur erhalten werden. Die Diffraktogramme der kalzinierten CrAPO-41 (10) - Proben mit relativ scharfen Peaks sind in Übereinstimmung mit Literaturdaten und deuten auf die Bildung qualitativ hochwertiger Materialien hin. Die zweite Modifikation unterscheidet sich, wie in Abbildung 31 zu sehen, sehr stark von den simulierten Daten. Clark et al. [66] stellten fest, dass abhängig von der Behandlung der Proben, hinsichtlich Temperatur und Gegenwart von Wasser, sich zwei unterschiedliche Modifikationen der AFO-Topologie ausbilden können. Beide Modifikationen sind durch Trocknung bzw. Hydratisierung problemlos ineinander überführbar. Die unterschiedlichen Formen des Alumophosphates mit AFO-Topologie weisen vergleichbare katalytische Eigenschaften auf.



**Abbildung 31:** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von hydratisiertem (hydr), kalziniertem (calc) und synthetisiertem (as) CrAPO-41 (10).

### 3.2 Thermogravimetrie

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der templathaltigen Alumophosphate gibt Aufschluss über die bei der Kalzination stattfindenden Prozesse. Eine optimale Anpassung der Kalzinationsbedingungen wird durch die daraus gewonnenen Ergebnisse möglich. In Abbildung 32 ist das Ergebnis einer thermogravimetrischen Analyse der Kalzination von templathaltigem CrAPO-11 (10) wiedergegeben. Die bei der Kalzination entstehenden Abgase wurden hierbei mittels eines angeschlossenen Massenspektrometers analysiert.

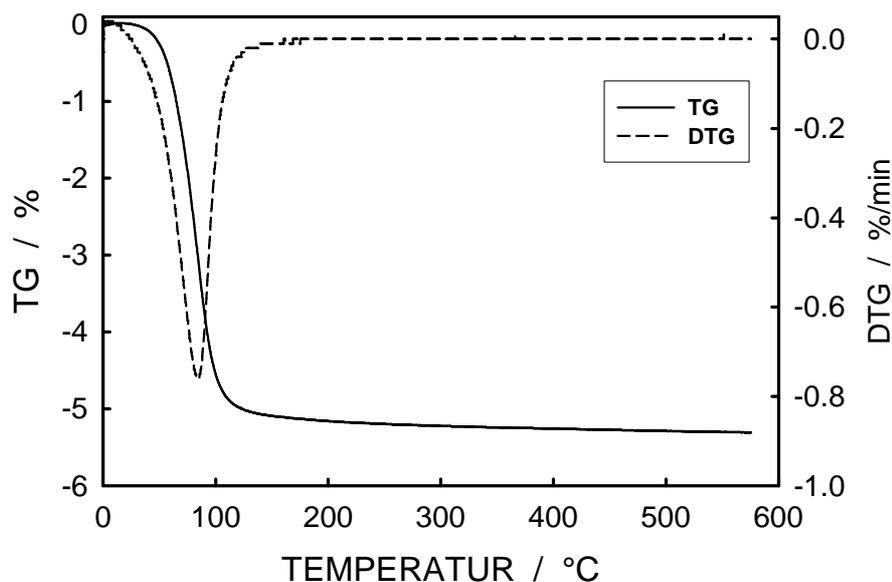


**Abbildung 32:** Thermogravimetrische Untersuchung von templathaltigem CrAPO-11 (10). Darstellung von Massenverlust (TG) und differentiellem Massenverlust (DTG) im Stickstoffstrom.

Man erkennt, dass im Wesentlichen drei Prozesse ablaufen. Im Bereich um 75 °C beobachtet man einen geringen Massenverlust, der eindeutig der Desorption von Wasser aus den Poren des Alumophosphats zugeordnet werden kann. Dieses ist durch die Synthese im wässrigen Medium und auch durch das anschließende Waschen noch im Material vorhanden. Den größten Massenverlust erleidet das untersuchte Material bei Temperaturen im Bereich um 225 °C. In diesem Bereich findet die Desorption des in die Poren des Alumophosphats eingebauten Templats

statt. Eine vollständige Entfernung der organischen Bestandteile findet jedoch nicht statt. Das wird durch einen nachfolgenden Massenverlust bei 380 °C deutlich. Die massenspektrometrische Untersuchung der in diesem Bereich von der Probe abgegebenen Substanzen ergab, dass überwiegend Propen und Ammoniak gebildet werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich um Zersetzungsprodukte der als Templat verwendeten Aminverbindung (Di-n-propylamin) handelt [67]. Im Bereich von 225 °C werden nur Templatmoleküle an der äußeren Oberfläche der Probenkristallite oder solche die sich in den leicht zugänglichen Teilen des Kristallgitters befinden, desorbiert. Das Templat kann an aktiven Zentren der Alumophosphate koordiniert oder an unzugänglichen Stellen des Gitters eingeschlossen sein. Erst bei höheren Temperaturen gelingt es, diese Templatmoleküle zu entfernen. Entweder geschieht dies durch Desorption oder wie im vorliegenden Fall durch Zersetzung.

Die thermogravimetrische Untersuchung bereits kalzinierter Proben dient zur Bestimmung des im Material adsorbierten Wassers. Die Bestimmung des Wassergehaltes der jeweiligen Probe ist eine Voraussetzung für die exakte Einwaage der trockenen Katalysatormenge bei den katalytischen Umsetzungen. In Abbildung 33 wird die Wasserbestimmung am Beispiel von VAPO-36 (05) gezeigt. In diesem Beispiel tritt ein einziger scharfer Peak im Bereich um 100 °C auf, der auf die Desorption von Wasser zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 33:** Thermogravimetrische Untersuchung von VAPO-36 (05). Darstellung von Massenverlust (TG) und differentiellem Massenverlust (DTG).

### 3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV/VIS-Spektren der hergestellten Materialien ermöglicht es, eine Aussage über den Bindungszustand der in die Materialien eingebrachten Metalle zu treffen. Die UV/VIS-Spektren können somit einen Hinweis auf den erfolgreichen Einbau der Metalle in das Gitter der Alumophosphate geben. Jedoch absorbieren nicht alle bzw. nicht alle Modifikationen der substituierten Alumophosphate im UV/VIS-Bereich. Übergangsmetalle können durch äußere Einflüsse ihre Oxidationszahl ändern. Dies wird besonders bei V-, Mn- und Co-ausgetauschten Proben in einer eindeutigen Farbänderung durch die bei der Kalzination eintretende Oxidation deutlich.

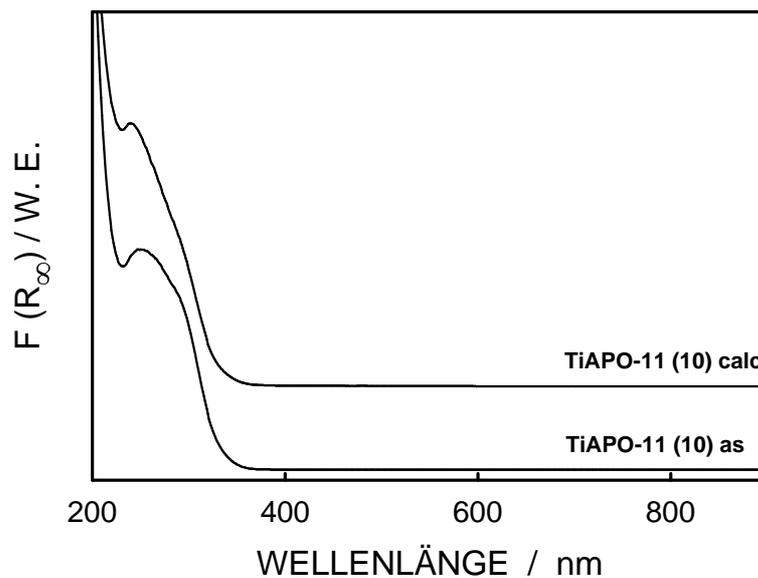
**Tabelle 12:** Farbänderungen der Alumophosphate vor und nach der Kalzination.

Material	Vor der Kalzination	Nach der Kalzination	
TiAPO	weiß	weiß	UV/VIS aktiv
VAPO	grün	gelb	UV/VIS aktiv
CrAPO	grün	gelb	UV/VIS aktiv
MnAPO	weiß	lila	UV/VIS aktiv
CoAPO	blau	grün/gelb	UV/VIS aktiv
ZnAPO	weiß	weiß	-
MgAPO	weiß	weiß	-

Eine erfolgreiche Substitution von Aluminium durch das Übergangsmetall Titan im Gitter von Alumophosphaten wurde unter anderem bereits für Materialien mit AFI- [68], AEL- [69] und ATS-Topologie [70] beschrieben.

Materialien mit eingebautem Titan haben zwar keine Eigenfarbe (weiß), zeigen jedoch Absorptionsbanden im UV-Bereich. Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, zeigen die templathaltigen Proben eine Bande bei einer Wellenlänge von ca. 245 nm. Eine solche Bande deutet auf das Vorhandensein von tetraedrisch koordiniertem Ti(IV) hin [71]. Das Fehlen einer ausgeprägten Bande bei 350 nm legt den Schluss nahe, dass sich während der Synthese keine Anatase-Phase des Titandioxids gebildet hat. Die Ergebnisse stimmen mit Erkenntnissen von Zahedi-Niaki et al. [72] überein. Die

Autoren berichten für titansubstituierte Alumophosphate eine Bande im UV/VIS-Spektrum bei 230-240 nm. Diese Bande konnten Zahedi-Niaki et al. mit dem Vorliegen von tetraedrisch koordiniertem Ti(IV) erklären. Nach der Kalzination beobachtet man bei den Proben eine leichte Verschiebung der Ti(IV) Bande hin zu 235 nm. Bedingt durch das Fehlen von Wasser- und Templatmolekülen ist die elektronische Umgebung des Titans nun leicht verändert.

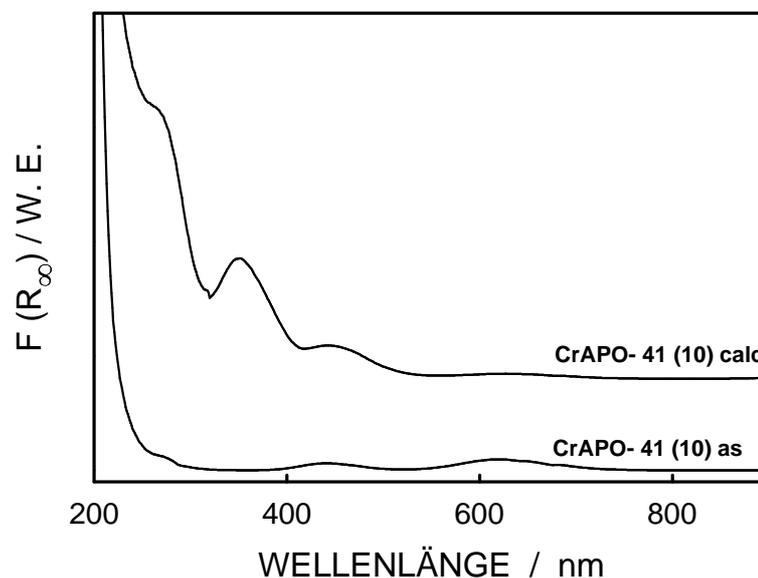


**Abbildung 34:** UV/VIS-Spektren von TiAPO-11 (10) in synthetisierter (as) und kalzinierter (calc) Form.

Im Gegensatz zu titansubstituierten Alumophosphaten ist die Koordination des Chroms in den chromhaltigen Alumophosphaten noch weitgehend umstritten. Die leicht grünlichen Proben weisen in UV/VIS-Spektren in diffuser Reflexion zwei Banden bei 430 nm und 610 nm auf. Diese Banden können den d-d-Übergängen des Cr(III) zugeordnet werden. Die isomorphe Substitution des Chroms in das Alumophosphat-Gitter wäre bei tetraedrisch koordiniertem Chrom möglich. Doch ein Vergleich der Kristallfeld-Stabilisierungsenergien für oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertes Chrom legt den Schluss nahe, dass es sich bei dem in Abbildung 35 beobachteten Cr(III) um oktaedrisch koordiniertes Chrom handelt. Weckhuysen et al. [73] fanden bei Chrom enthaltenden Proben Banden bei 440 nm und 622 nm. Vergleichbare Banden wurden von diesen Autoren auch mit Cr(III)-imprägnierten

AlPO<sub>4</sub>-5-Proben gefunden. Dies legt den Schluss nahe, dass diese Banden dem oktaedrisch koordinierten Chrom zugewiesen werden können.

Die Kalzination der CrAPOs führt zu Materialien mit einer leicht gelben Eigenfarbe. Die in Abbildung 35 dargestellten UV/VIS-Spektren verändern deutlich zwischen der synthetisierten und kalzinierten Form des CrAPO-41 sich. Es kommt zu einer Verringerung der Intensität der Bande bei 640 nm nach der Kalzination. Dafür treten zwei neue intensive Banden bei 270 nm und 340 nm auf. Dies ist ein Hinweis darauf, dass während der Kalzination Cr(III) zu Cr(IV) oxidiert wird. Die Oxidation ist jedoch unvollständig, wie anhand der weiterhin vorhandenen Bande bei 420 nm sichtbar wird. Ähnliche Ergebnisse berichteten auch Vuurman et al. [74]. Sie fanden darüber hinaus auch Hinweise darauf, dass Cr(IV) in den Alumophosphaten tetraedrisch koordiniert ist. Die genaue Koordination des Chroms im Alumophosphat bleibt bis heute sehr umstritten und kann für die in dieser Arbeit hergestellten Molekularsiebe nicht eindeutig geklärt werden.

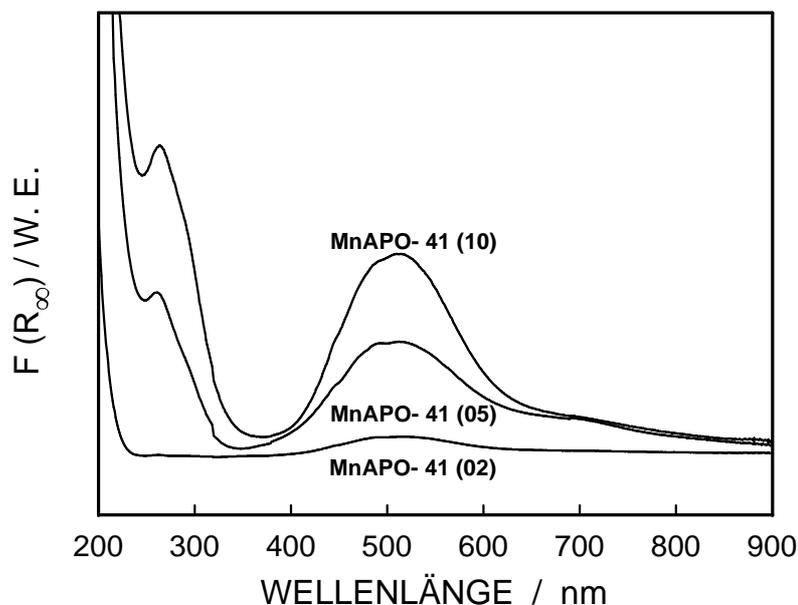


**Abbildung 35:** UV/VIS-Spektren von CrAPO-41 in synthetisierter (as) und kalzinierten (calc) Form.

Mangan ist eines der Metalle, die mit großer Wahrscheinlichkeit isomorph in das Alumophosphat-Gerüst eingebaut werden können. Die hergestellten manganhaltigen

Proben wurden routinemäßig mit UV/VIS charakterisiert. Die templathaltigen Proben sind weiß und weisen keine Signale im UV/VIS auf.

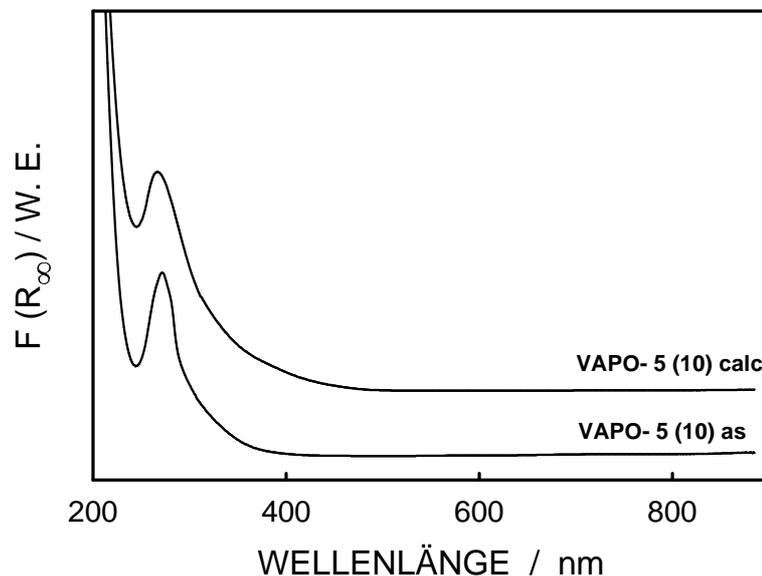
Bei der Kalzination der manganhaltigen Proben kommt es zu einer deutlichen Farbveränderung der Materialien. Die Farbe der Proben ändert sich von weiß nach lila. Des Weiteren sind nun im UV/VIS-Spektrum zwei Banden bei 260 nm und 510 nm sichtbar. Durch die Kalzination wird offenbar Mn(II) in Mn(III) überführt. Die Veränderung der elektronischen Struktur des Metalls führt auch zu der beobachteten Farbveränderung. In Abbildung 36 sind die UV/VIS-Spektren in diffuser Reflexion für die kalzinierten MnAPO-11-Proben zu sehen. Mit zunehmendem Gehalt an eingebautem Metall nimmt wie erwartet auch die Intensität der Banden zu.



**Abbildung 36:** UV/VIS-Spektren des kalzinierten MnAPO-41 mit verschiedenen Metallgehalten.

Die leicht grün gefärbten vanadiumhaltigen Alumophosphate weisen eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 270 nm im UV/VIS-Spektren auf. Diese Bande kann dem in der Probe enthaltenen V(IV) zugeschrieben werden. Die Entfernung des Templats durch Kalzination führt zur Oxidation des Vanadiums zu V(V). Hierdurch

kommt es zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande und einer Verschiebung des Maximums zu 260 nm im UV/VIS-Spektrum der Probe.

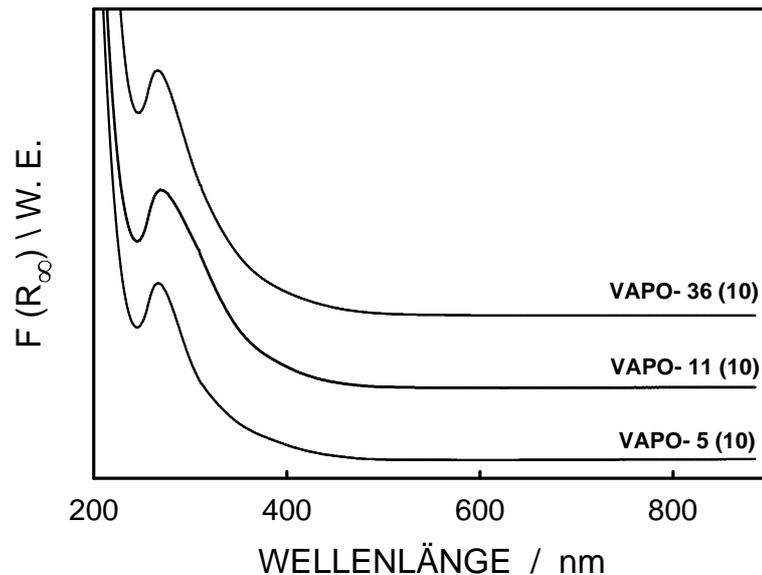


**Abbildung 37:** UV/VIS-Spektren von VAPO-5 (10) in synthetisierter (as) und kalzinierter (calc) Form.

In Abbildung 38 werden UV/VIS-Spektren vanadiumhaltiger Proben mit verschiedenen Strukturen dargestellt. Die Lage und die Form der bei ca. 270 nm sichtbaren Bande stimmen für alle Strukturen sehr gut überein. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei allen Alumophosphaten das Vanadium in der gleichen Oxidationsstufe vorliegt.

Weckhuysen et al. [75] verglichen VAPO-5-Materialien mit unterschiedlichem Vanadiumgehalt mit Referenzproben aus  $V_2O_5$  oder  $NH_4VO_3$ . Sie fanden im UV/VIS-Spektrum der Alumophosphate eine Absorptionsbande bei 270-290 nm, die charakteristisch ist für isolierte tetraedrisch koordinierte V(V) Zentren. Auch eine breite Absorptionsbande bei 350 - 450 nm wurde in den Referenzproben beobachtet. Diese breite Bande wird einer polymeren Vanadium-Spezies zugeschrieben [76]. Blasco et al. [77] beobachteten für ihre vanadiumhaltigen Alumophosphate ebenfalls eine Bande bei 410 nm. Dieses Signal wurde von den Autoren dem Vorliegen einer polymeren Vanadium-Spezies zugeschrieben, wie z.B.  $V_2O_5$ .

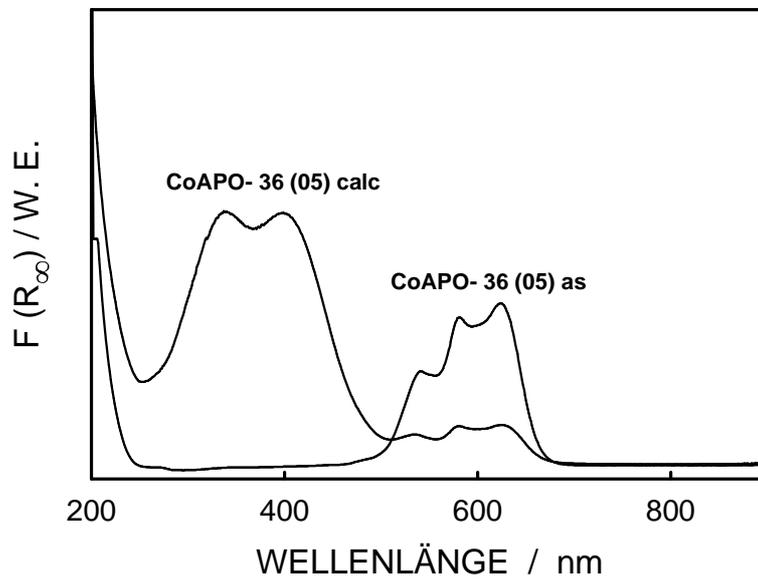
Für keine der in dieser Arbeit hergestellten Proben wurde eine Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum im Bereich von 350-450 nm beobachtet. Dies deutet auf das Fehlen von polymeren Vanadium-Komplexen hin. Vanadium ist bei den hier untersuchten Materialien also wahrscheinlich praktisch vollständig in das Alumophosphat-Gerüst eingebaut.



**Abbildung 38:** UV/VIS-Spektren von kalzinierten VAPO-Proben mit unterschiedlicher Struktur.

Die elektronische Struktur des Kobalts in Alumophosphaten war bereits Gegenstand vieler Untersuchungen. Die vorliegenden kobalthaltigen Materialien weisen eine typische Blaufärbung in ihrer templathaltigen Form auf. Darüber hinaus besitzen sie ein charakteristisches UV/VIS-Spektrum mit Absorptionsbanden bei 540 nm, 580 nm und 620 nm. Diese Signale werden durch tetraedrisch koordiniertes Co(II) im Alumophosphat-Gitter hervorgerufen. Die standardmäßig durchgeführte Kalzination der Proben führte zu einem gelbgrünen Material. Wie bereits Iton et al. [78] feststellten, erfolgt während der Kalzination eine Oxidation des vorliegenden Co(II) zu Co(III). Das in Abbildung 39 dargestellte UV/VIS-Spektrum des kalzinierten Alumophosphats zeigt nun zwei weitere Banden bei 340 nm und 400 nm. Weiterhin erfolgt eine starke Abschwächung der zuvor für die unkalzinierten Proben beschriebenen drei Maxima. An den noch vorhandenen drei Banden ist zu ersehen,

dass die Oxidation nur unvollständig abläuft und in den kalzinierten Proben sowohl Co(III) als auch noch geringe Mengen an Co(II) vorhanden sind.



**Abbildung 39:** UV/VIS-Spektren von CoAPO-5 (10) in synthetisierter (as) und kalziniert (calc) Form.

### 3.4 Chemische Analyse

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurden die Alumophosphate auf ihre Metallanteile hin untersucht. Dazu wurden die Alumophosphate in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst. Die nach der Synthese der Alumophosphate zurückbleibende flüssige Phase wies zum Teil eine Eigenfarbe ähnlich der des Synthesegels auf. Es war daher zu erwarten, dass nicht das gesamte im Synthesegel gelöste Metallsalz in die Produkte eingebaut wurde. Diese Erwartung wurde durch die chemische Analyse bestätigt. Der Phosphorgehalt kann mittels Atomabsorptionsspektroskopie nicht ermittelt werden und wurde daher photometrisch bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse für chrom- und vanadiumhaltige Alumophosphate sind in der nachstehenden Tabelle 13 zusammengefasst.

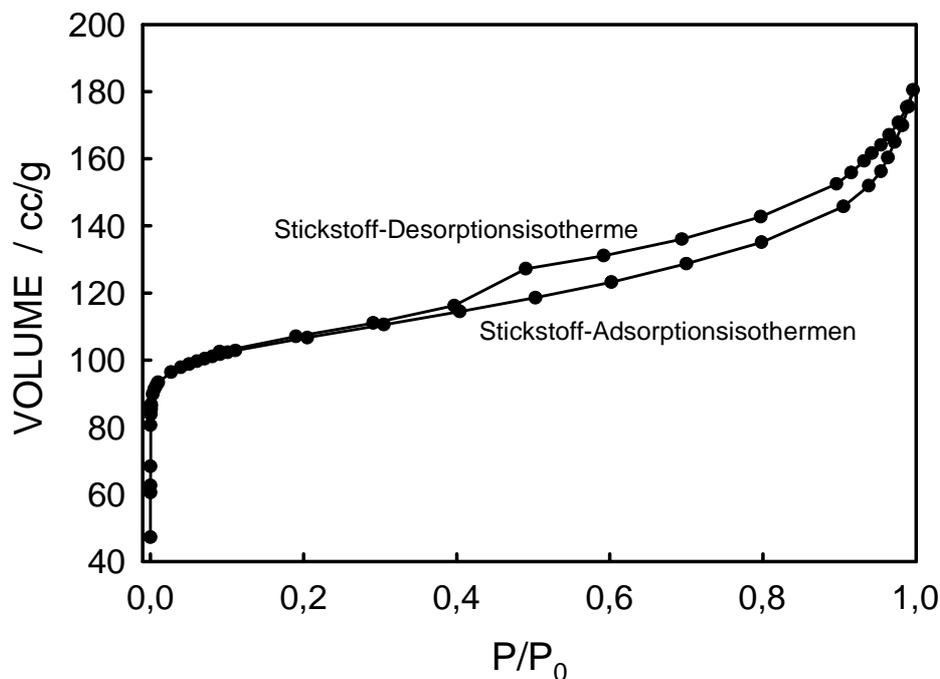
**Tabelle 13:** Ergebnisse der Chemischen Analyse der hergestellten Alumophosphate.

Me	$(n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}})_{\text{gel}}$	MeAPO-5	MeAPO-11	MeAPO-31	MeAPO-36	MeAPO-41
Cr	0,01	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
	0,005	0,004	0,005	0,005	-	0,004
	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,002
V	0,01	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
	0,005	0,005	0,004	0,005	-	0,004
	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,002

Aus den dargestellten Ergebnissen wird eine geringe Diskrepanz zwischen dem  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel und im synthetisierten Alumophosphat deutlich. Ungefähr 10 % des eingesetzten Metalls wurden bei der Synthese nicht in die Alumophosphate eingebaut.

### 3.5 Stickstoff-Adsorption

Durch die Aufnahme von Stickstoff-Adsorptionsisothermen können die spezifischen Oberflächen von Alumophosphaten bestimmt werden. Hierzu verwendet man die nach Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Methode. Das BET-Modell beruht auf der Adsorption von Sondenmolekülen, wie z.B. Stickstoff, in mehreren Schichten unter der Abgabe von geringen Wärmemengen. Des Weiteren wird bei diesem Modell eine glatte Oberfläche vorausgesetzt, an der die Sondenmoleküle adsorbiert werden. In mikroporösen Materialien, wie im Falle der hier eingesetzten Alumophosphate, kann allerdings die BET-Methode aufgrund der geringen Porendimensionen nur unter Einschränkungen eingesetzt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind zwar nicht exakt, d.h. sie geben nicht den absoluten Wert der spezifischen Oberflächen wieder, sie können jedoch für einen Vergleich der untersuchten Materialien untereinander herangezogen werden. Die Stickstoff-Adsorptionsisotherme der Probe ZnAPO-5 (02) ist in Abbildung 40 dargestellt. Es handelt sich um Isothermen des Typs 2. Deutlich ist auch eine auftretende Hysterese bei der Desorption des Stickstoffes zu erkennen, die typisch für die zylindrischen Poren der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Alumophosphate ist.



**Abbildung 40:** Stickstoff-Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme von ZnAPO-5 (02).

Die spezifischen Oberflächen ausgewählter Alumophosphate wurden nach dem BET-Modell berechnet und sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die größte spezifische Oberfläche besitzen die Alumophosphate mit ATS-Topologie sowie solche mit AFI-Topologie. Diese Strukturen besitzen 12-Ring-Porensysteme mit 0,65 nm x 0,75 nm bzw. 0,73 nm Porendurchmesser und besitzen somit die größten Porenabmessungen unter den in dieser Arbeit untersuchten Alumophosphaten. Wie erwartet, zeigen die Ergebnisse für Proben mit  $\text{AlPO}_4$ -31-Struktur die geringste spezifische Oberfläche. Dieses 12-Ring-Alumophosphat weist eine Porenöffnung von nur 0,54 nm und damit die kleinsten Porenweiten der hier verwendeten Strukturen auf.

Wie aus Tabelle 14 zu ersehen ist, hat die Art des eingesetzten Metalls keinen direkten Einfluss auf die spezifische Oberfläche der hergestellten Materialien. Die einzelnen Metalle besitzen zwar einen unterschiedlichen Ionenradius, durch das geringe  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Alumophosphat kommt es jedoch zu keinem signifikanten Einfluss auf das Alumophosphat-Gerüst. Weiterhin lässt sich aus der Tabelle kein eindeutiger Trend bei der Größe der spezifischen Oberfläche mit unterschiedlich hohem  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ersehen da nur geringe Mengen an Aluminium durch ein anderes Metalls substituiert wurden.

**Tabelle 14:** Spezifische Oberfläche der kalzinierten Alumophosphate in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

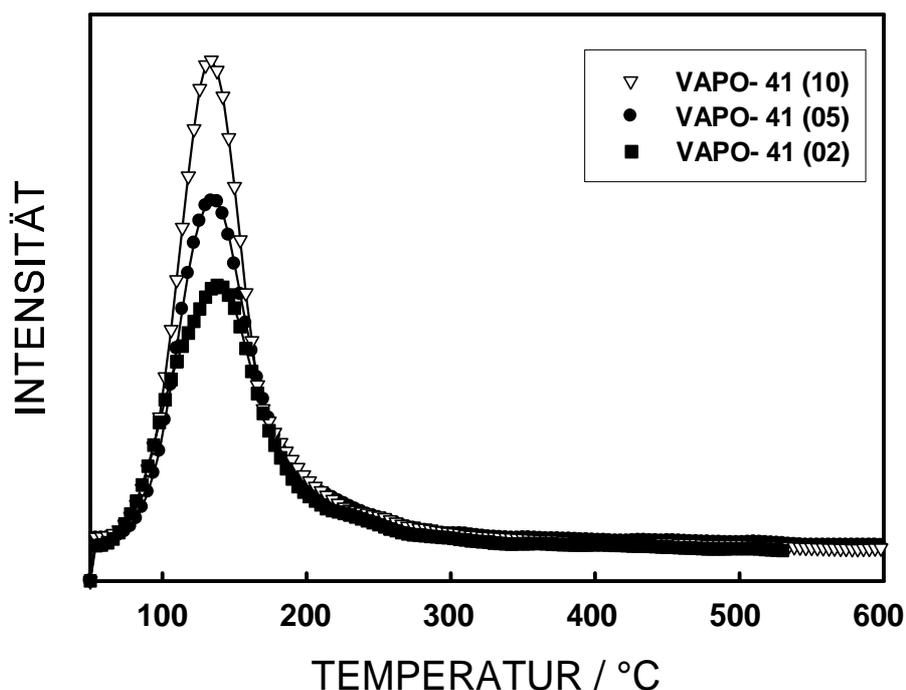
Me	$(n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}})_{\text{gel}}$	MeAPO-5	MeAPO-11	MeAPO-31	MeAPO-36	MeAPO-41
Cr	0,01	396	255	258	396	281
	0,005	376	263	248	-	283
	0,002	382	264	251	-	275
Ti	0,01	351	282	245	398	286
	0,005	346	276	254	-	278
	0,002	366	274	249	-	284
V	0,01	365	262	251	389	268
	0,005	383	265	253	-	271
	0,002	371	263	254	-	269

### 3.6 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Diese Methode wird zur genaueren Charakterisierung der Stärke und mittels der Intensität der gemessenen Signale auch der Anzahl bzw. Dichte der Säurezentren verwendet. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt und die Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden vorgestellt.

#### 3.6.1 TPD-GC/FID

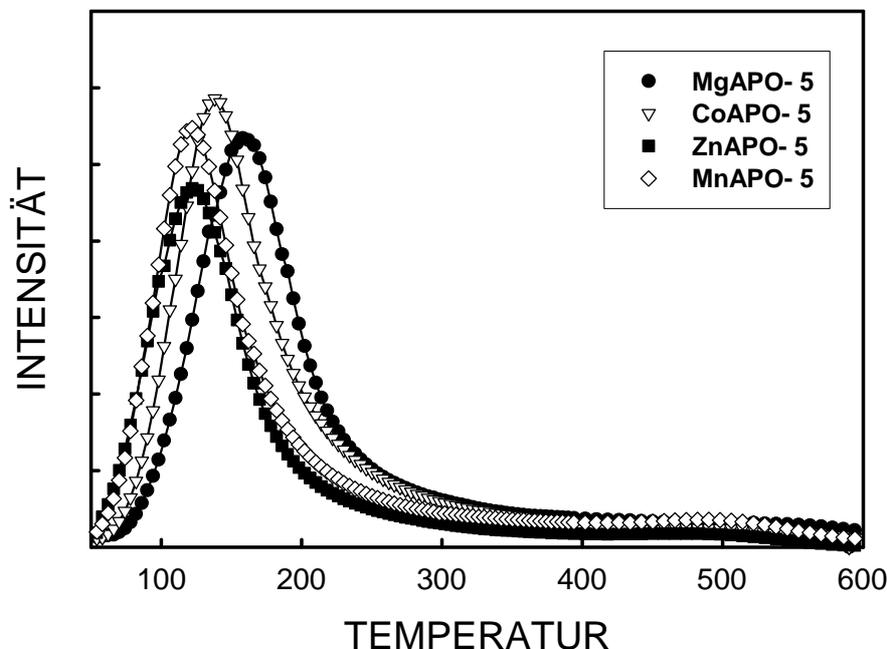
Die temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin stellt eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Säureeigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Alumophosphate dar. Bei dieser Analysemethode werden die vorbereiteten Proben mit Pyridin beladen und anschließend das Pyridin durch kontinuierliches Steigern der Temperatur wieder desorbiert. Die Ergebnisse der Messungen mit unterschiedlichen Proben von VAPO-41 sind in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41:** TPD von VAPO-41 mit  $n_{Me}/n_{Al} = 0,01, 0,005$  und  $0,002$  im Gel.

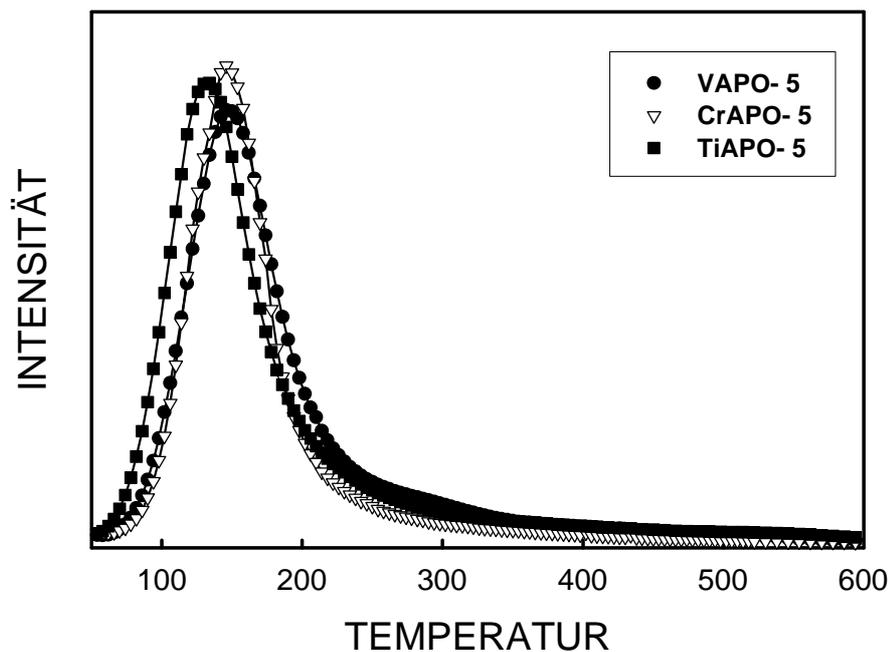
Durch den Einbau des Metalls in das Gerüst des Alumophosphats entstehen Defektstellen mit endständigen P-OH Gruppen [79]. An diesen Brønsted-Säurezentren wird das Pyridin adsorbiert. Der typische Verlauf der desorbierten Pyridin-Menge als Funktion der Temperatur zeigt einen Peak mit einem Maximum bei 150 °C (vergl. Abbildung 41). Die Fläche unterhalb der Kurve ist ein Maß für die adsorbierte Menge an Pyridin bzw. für die Anzahl der vorhandenen Säurezentren. Mann erkennt einen deutlichen Unterschied in den Peak-Flächen für die verschiedenen Proben. Diese Peak-Flächen korrelieren mit der Menge an eingebautem Metall. Mit zunehmendem Metallgehalt nimmt wie erwartet auch die Peak-Fläche zu.

Die Temperatur des Peak-Maximums gibt Auskunft über die Säurestärke der aciden Zentren. Je stärker die Säurezentren sind desto stärker ist ihre Wechselwirkung mit dem Pyridin. Das Pyridin wird dann erst bei einer höheren Temperatur desorbiert und das Peak-Maximum verschiebt sich zu höheren Temperaturen. In Abbildung 42 werden die Ergebnisse für die MeAPO-5 Materialien mit Me = Co, Mg, Mn und Zn aufgezeigt.



**Abbildung 42:** TPD von MeAPO-5 mit  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}} = 0,01$ , Me= Co, Mg, Mn und Zn.

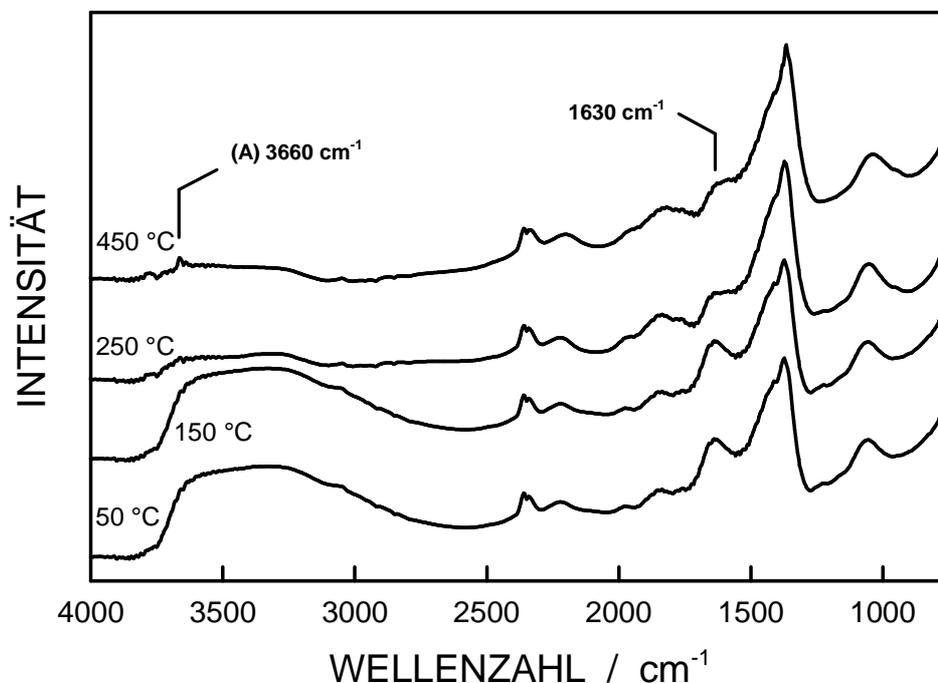
In Abbildung 42 ist erkennbar, dass die Temperatur des Peak-Maximums von der Art des eingebauten Metalls abhängt. Das MgAPO-5 weist die höchste Temperatur des Peak-Maximums und hat somit die stärkste Wechselwirkung mit dem Pyridin. Die anderen getesteten Alumophosphate sind in der Reihenfolge Mg > Co > Mn ~ Zn schwächer. Weiterhin fällt auf, dass die Verteilung der Peak-Maxima in einen kleinen Temperaturbereich von 125-175 °C fällt. Dieser Temperaturbereich fällt bei den vanadium-, chrom- und titanhaltigen Alumophosphaten, die in der nachstehenden Abbildung 43 dargestellt sind, noch enger aus. Aufgrund von Readsorptionseffekten bzw. Diffusionseinflüssen, die die Lage des Peak-Maximums erheblich beeinflussen können, ist eine Feinunterscheidung der Säurestärke in so einem engen Temperaturbereich, wie bei den dargestellten Alumophosphaten mit AFI-Topologie, nur bedingt möglich [80].



**Abbildung 43:** TPD von MeAPO-5 mit  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}} = 0,01$ , Me= Cr, Ti und V.

### 3.6.2 TPD-FT-IR (DRIFT)

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine häufig angewandte und vielseitige Methode zur Untersuchung der Acidität von Alumophosphaten. Insbesondere bietet die FT-IR-Spektroskopie zusammen mit der Adsorption von Sondenmolekülen die Möglichkeit, simultan das Vorhandensein von Lewis- und Brønsted-Säurezentren nachzuweisen. Die durch die adsorbierten Pyridinmoleküle im Infrarotspektrum auftretenden Signale geben durch ihre Intensität und Lage Aufschluss über Zahl und Stärke der im Alumophosphat vorhandenen Säurezentren.



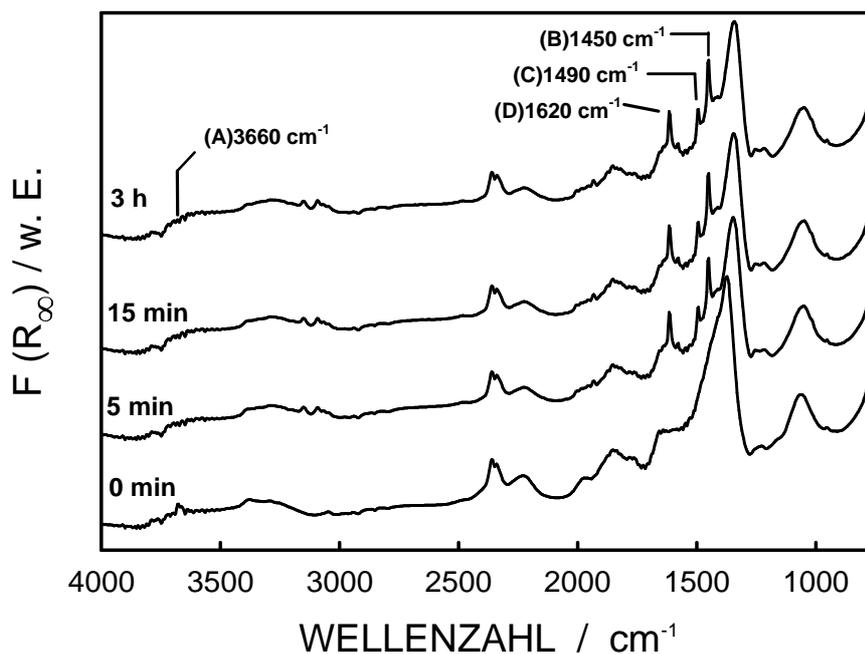
**Abbildung 44:** DRIFT-Spektren von CrAPO-11 (05) im Vakuum bei einer Temperatur von a) 50 °C, b) 150 °C, c) 250 °C und d) 450 °C.

Die Spektren wurden während der Aktivierung der Probe im Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C, 150 °C, 250 °C und 450 °C aufgenommen. Das Ausgangsmaterial (bei 50 °C) zeigt eine breite Bande im Bereich von 2600 cm<sup>-1</sup> bis 3700 cm<sup>-1</sup>. Diese Bande verliert im Verlauf der Aktivierung mit steigender Temperatur an Intensität und ist bei 450 °C nicht mehr sichtbar. Dieselbe Beobachtung trifft auf eine weitere Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup> zu. Auch diese Bande nimmt während des

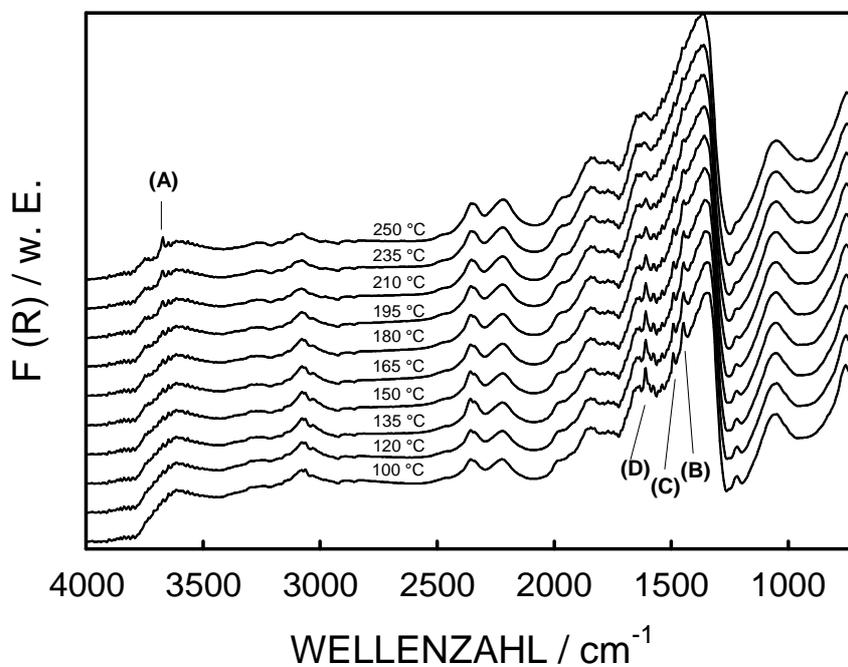
Aufheizens an Intensität stark ab. Beide Banden können am Alumophosphat gebundenem Wasser zugeordnet werden, das während des Aktivierungsprozesses desorbiert wird [81] wobei die Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  für die Deformationsschwingung des Wassermoleküls charakteristisch ist [82]. Bei rehydratisierten CrAPO-11 (05) Proben treten beide Banden wieder in ihrer vorherigen Intensität auf.

Das Spektrum des in Abbildung 44 dargestellten Alumophosphats CrAPO-11 (05) zeigt bei einer Temperatur von  $450\text{ °C}$  im Bereich der OH-Streckschwingungen eine schwache Bande bei  $3660\text{ cm}^{-1}$ . Diese charakteristische Bande wird durch terminale P-OH Gruppen hervorgerufen, die an Fehlstellen im Gerüst des Alumophosphats, auftreten können [83, 84] oder die durch den Einbau von Metallen in das Gitter erzeugt werden [79].

Die für die DRIFT-Spektroskopie zur Verfügung stehende Messzelle ermöglichte es auch, die zu messenden Materialien durch einen Pyridin enthaltenden Gasstrom mit dem Sondenmolekül Pyridin zu beladen. Die Adsorption des Pyridins konnte in-situ beobachtet werden und ist für das zuvor aktivierte CrAPO-11 (10) in Abbildung 45 dargestellt. Im ersten Spektrum bei 0 min, welches das Spektrum für das Alumophosphat CrAPO-11 (10) nach der Aktivierung (bzw. nach der darauf folgenden Abkühlung auf  $50\text{ °C}$ ) zeigt, erkennt man in der linken Hälfte die OH-Streckschwingungen der P-OH-Gruppe bei  $3660\text{ cm}^{-1}$ . Nach der Adsorption des Pyridins verschwindet die Bande bei  $3660\text{ cm}^{-1}$  und es entstehen drei neue Banden bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der Wechselwirkung des Sondenmoleküls Pyridin mit Lewis- und Brønsted-Säurezentren. Das basische Pyridin wird chemisorbiert und bildet mit dem Proton des Brønsted-Säurezentrums ein Pyridium-Ion [85]. Dieses zeigt bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische Bande. Die Pyridin-Moleküle die koordinativ an Lewis-Säurezentren gebunden werden, zeigen im FT-IR Spektrum eine charakteristische Bande bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  [86]. Weiterhin ist in Abbildung 45 eine Bande bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Diese Bande wird sowohl von Lewis- als auch von Brønsted-Säurezentren hervorgerufen.



**Abbildung 45:** DRIFT-Messungen der Adsorption von Pyridin an aktiviertem CrAPO-11 (10) bei 50°C.



**Abbildung 46:** DRIFT-Messungen für die Pyridin Desorption von CrAPO-11 (10).

Durch Evakuierung und langsame Erhöhung der Temperatur bis auf 400 °C kann die Desorption des Pyridins beobachtet werden. In Abbildung 46 ist das Ergebnis der Desorptionsexperimente am Beispiel des Alumophosphats CrAPO-11 (10) dargestellt.

Bei der Erhöhung der Temperatur kann eine Abnahme in der Intensität der drei charakteristischen Banden bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 210 °C sind diese nicht mehr sichtbar. Dafür nimmt ab 210 °C die Bande der P-OH- Streckschwingung bei  $3660\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zu. Ab einer Temperatur von 250 °C nimmt diese Bande nicht weiter an Intensität zu, was auf eine vollständige Desorption des Pyridins schließen lässt.

## 4 Katalytische Umsetzung von Cyclohexen an Metall-substituierten Alumophosphaten

Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Alumophosphate in der Oxidation von Cyclohexen wurden unter Atmosphärendruck in der Flüssigphase mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP 35 % in H<sub>2</sub>O) oder Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % in H<sub>2</sub>O) als Oxidationsmittel in einem satzweise betriebenen Rührkesselreaktor untersucht.

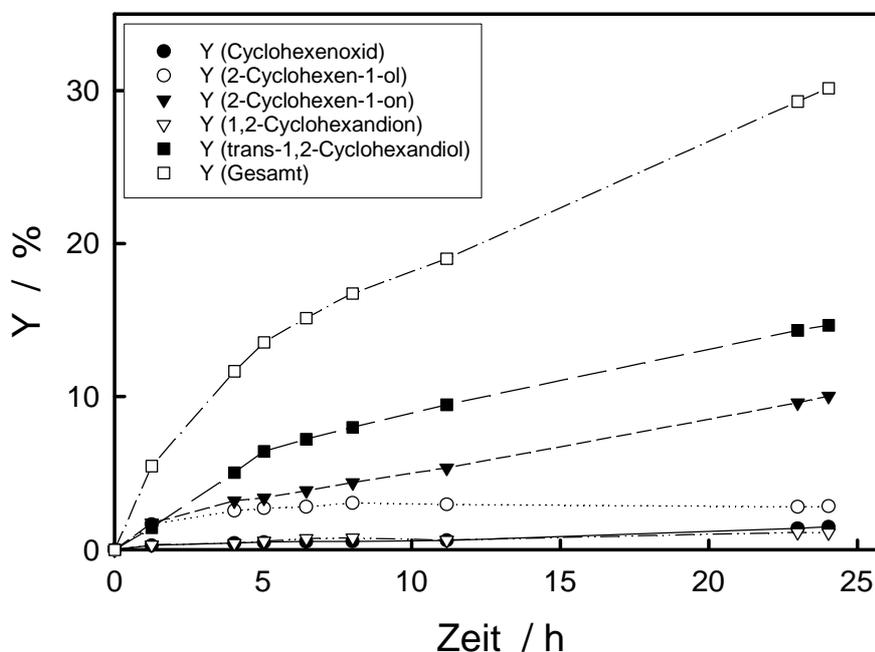
Die Standard-Reaktionsbedingungen waren:

Reaktionstemperatur:	80 °C
Stoffmenge an Cyclohexen:	0,82 g (10 mmol)
Stoffmenge an H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oder TBHP:	2,43 g oder 3,21 g (25 mmol)
Lösungsmittel:	Acetonitril (25 ml)
Katalysatormasse:	0,2 g

Die gesamte Stoffmenge des Oxidationsmittels wurde dem Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion zugegeben. Als Katalysatoren kamen Alumophosphate der Struktur AFI, AEL, ATO, ATS und AFO mit eingebautem Chrom, Vanadium und Titan zum Einsatz. Die Alumophosphate wurden mit  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von ca. 0,010, 0,005 und 0,002 hergestellt. Die Produktausbeuten bei der katalytischen Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-36 (10) sind in Abbildung 47 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer dargestellt.

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-36 (10) mit ATS-Struktur weisen einen für die Oxidation von Cyclohexen typischen Verlauf auf. Sie sollen daher exemplarisch für alle Experimente, bei denen Katalysatoren mit ATS-Struktur eingesetzt wurden, besprochen werden. In Abbildung 47 ist der zeitliche Verlauf der Ausbeuten für die verschiedenen Reaktionsprodukte sowie die Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten dargestellt. Mit dem getesteten Katalysator nimmt die Gesamtausbeute stetig zu. Gegen Ende der Reaktion verläuft die Umsatzkurve flacher was auf eine mögliche Desaktivierung des eingesetzten Katalysators hindeutet. Dies könnte durch die Adsorption von stark polaren Bestandteilen des Produktgemisches in den Poren des Alumophosphats hervorgerufen werden [53]. Eine parallel durchgeführte Reaktion ohne Katalysator

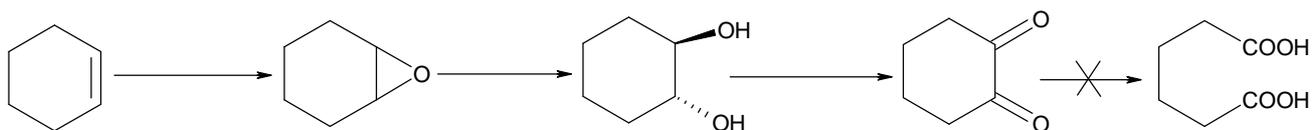
zeigte, wie bereits bei Oberlinger [87] beschrieben, nach 20 h eine Gesamtausbeute von nur ca. 1%. Daher ist bei der vorliegenden Reaktion von einer katalytischen Aktivität des eingesetzten Alumophosphats auszugehen.



**Abbildung 47:** Ausbeuten bei der Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-36 (10) mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).

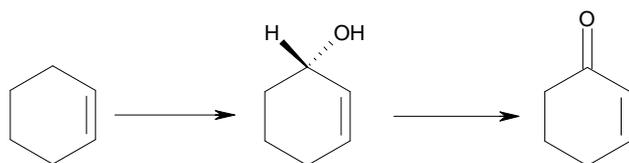
Die in Abbildung 48 dargestellte Reaktion verläuft vom Cyclohexen ausgehend über die Cyclohexenoxid-Zwischenstufe und durch Öffnung des Oxiranrings weiter zum *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Dieses wird anschließend zu einem geringen Teil weiter zu 1,2-Cyclohexandion oxidiert. 1,2-Cyclohexandion könnte durch eine Oxidation der Ketogruppen zur Adipinsäure weiter oxidiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch mit keinem der verwendeten Katalysatoren Adipinsäure als Produkt erhalten. Da das Oxidationsmittels *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) im Überschuss zugegeben wurde und während der Reaktion noch gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte, lag zu jedem Zeitpunkt der Reaktion genügend Oxidationsmittel vor. Es liegt daher der Schluss nahe, dass die verwendeten Katalysatoren nicht in der Lage sind die Oxidation bis zur Adipinsäure zu katalysieren.

Die bei der Katalyse potentiell auftretende stark polare Adipinsäure kann in dem Porensystem der eingesetzten Alumophosphate adsorbiert werden. Durch die Adsorption der Adipinsäure im Katalysator kommt es in dem gaschromatographisch analysierten Produktgemisch zu einem Minderbefund an Adipinsäure und so zu einer Verfälschung der Analyseergebnisse. Durch den Einsatz des Lösungsmittels Acetonitril, in dem sich die Adipinsäure sehr gut löst, wird kann dies verhindert werden.



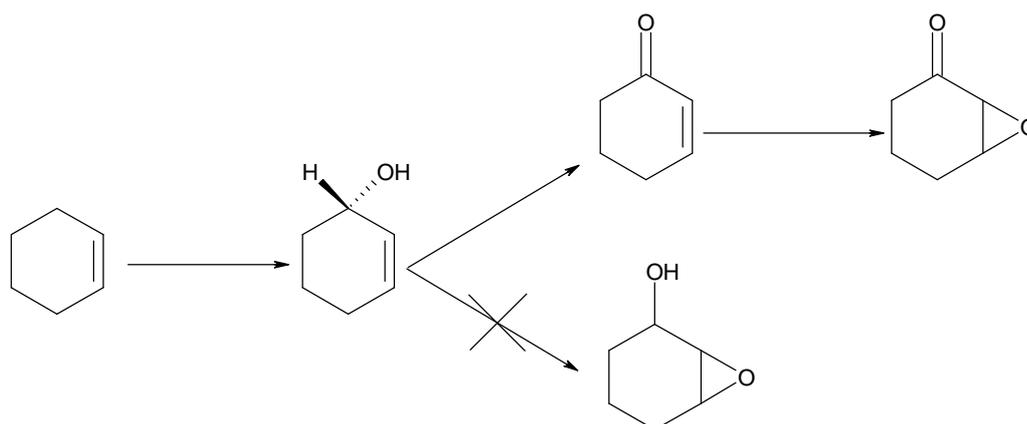
**Abbildung 48:** Reaktionsschema für die Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-36 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel.

Als Nebenreaktion wird auch die allylische Oxidation des Cyclohexens zum 2-Cyclohexen-1-ol beobachtet. Die Reaktion wird durch Metallionen auf Nichtgerüst-Positionen des Alumophosphats begünstigt. In einem Folgeschritt erfolgt zudem die Umsetzung zum 2-Cyclohexen-1-on. Diese parallel verlaufende Reaktion wurde bereits von den Autoren Knops-Gerrits [52] und Li [53] beschrieben.



**Abbildung 49:** Reaktionsschema für die allylische Oxidation von Cyclohexen an VAPO-36 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  und TBHP wurden als wässrige Lösungen eingesetzt. Die von Knops-Gerrits [52] beschriebene Nebenreaktion zum Cyclohexenol im Beisein von Wasser und sauren Zentren konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden.



**Abbildung 50:** Reaktionsschema zur Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-36 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel.

In einer weiteren Nebenreaktion kam es, nach vorheriger Bildung von Cyclohexenol, zur Epoxidierung des Cyclohexenringes. Allerdings erzeugten nur Katalysatoren mit hohem Metallgehalt das Epoxy-cyclohexanon in geringen Mengen. In eigenen Experimenten konnte die Bildung des Epoxy-cyclohexanols, wie sie bei Li [53] für ähnliche Katalysatorsysteme beschrieben wird, nicht beobachtet werden.

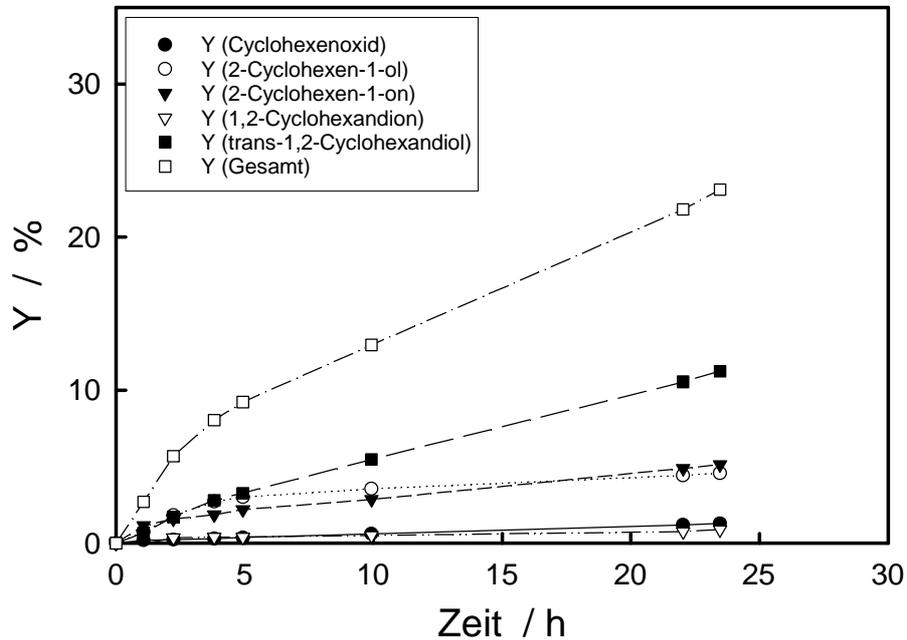
Im Folgenden wird auf mögliche Faktoren, die einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung haben, eingegangen.

#### *Einfluss der Struktur auf die Produktzusammensetzung*

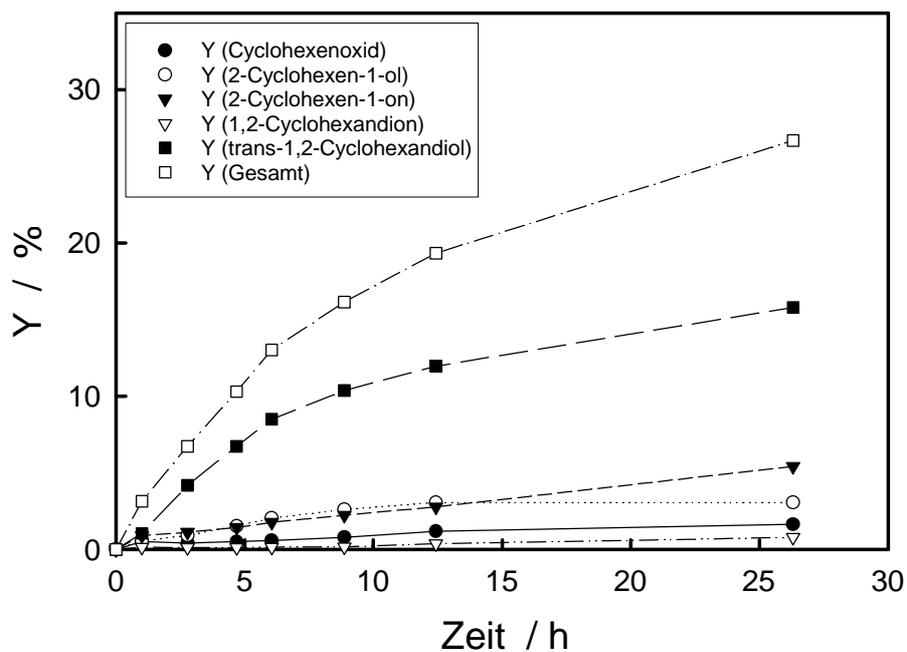
Die in Abbildung 47 gezeigte Reaktion für das vanadiumhaltige Alumophosphat mit ATS-Struktur wird im Folgenden mit den Ergebnissen der Katalysatoren mit VAPO-41-Struktur (Abbildung 51) und VAPO-31-Struktur (Abbildung 52) verglichen. Durch den Vergleich soll der Einfluss der Alumophosphat-Struktur bzw. der Porengeometrie auf die Produktzusammensetzung gezeigt werden.

Die mit der AFO- bzw. der ATO-Strukturen erhaltenen Produkte sind mit der Produktzusammensetzung der Cyclohexan-Oxidation an Alumophosphaten der ATS-Struktur vergleichbar. In allen Fällen entsteht als Hauptprodukt das *trans*-1,2-Cyclohexandiol. Daneben werden Cyclohexen-1-on und 2-Cyclohexen-1-ol gebildet wobei stets mehr Cyclohexen-1-on vorliegt. Dies zeigt, dass der Porendurchmesser

der eingesetzten Alumophosphate keinen signifikanten Einfluss auf die Oxidation von Cyclohexen hat.



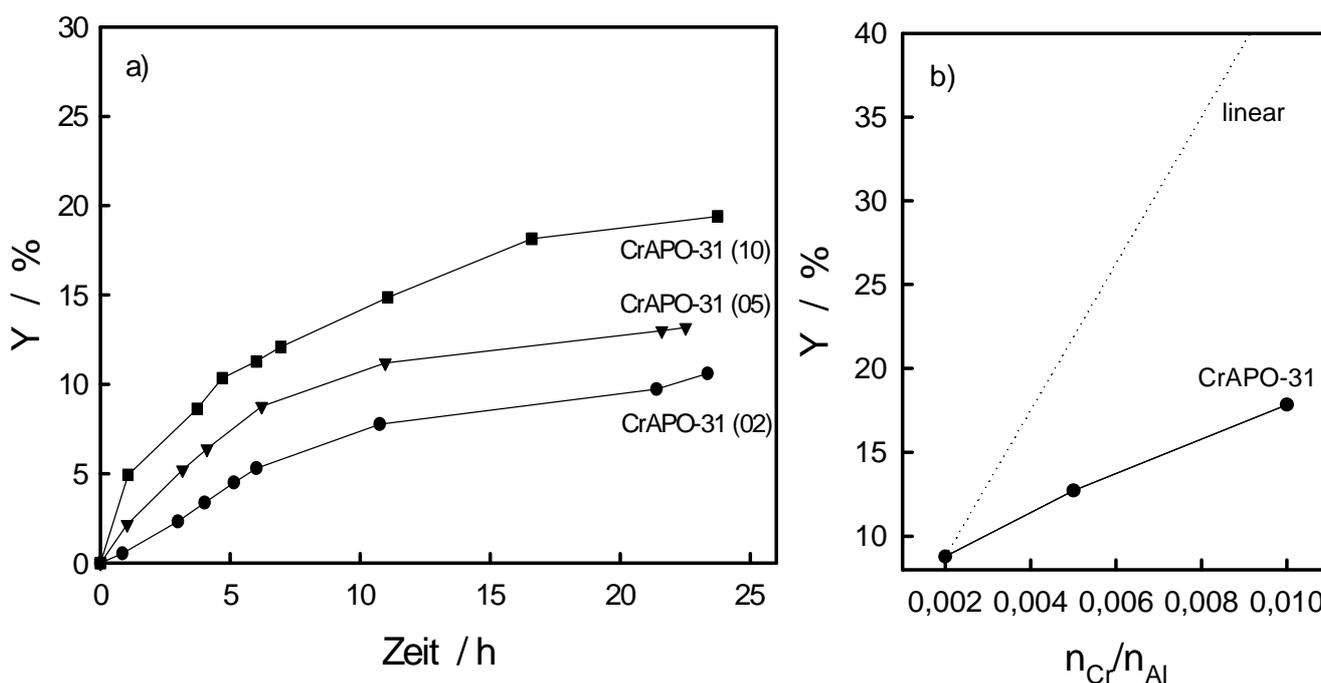
**Abbildung 51:** Ausbeuten bei der Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-41 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).



**Abbildung 52:** Ausbeuten bei der Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-31 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel ( $T_R = 80\text{ °C}$ ).

*Einfluss des  $n_{Me}/n_{Al}$ -Verhältnisses*

Die Aktivität des Katalysators ist entscheidend von der Menge des in das Alumophosphat-Gerüst eingebauten Metalls abhängig. Abbildung 53 zeigt eine zunehmende Katalysatoraktivität in der Oxidation von Cyclohexen mit steigendem Chromgehalt in CrAPO-31.



**Abbildung 53:** a) Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Oxidation von Cyclohexen an CrAPO-31 mit unterschiedlichen  $n_{Cr}/n_{Al}$ -Verhältnissen; b) Summe der Ausbeuten nach 20 h bei den unterschiedlichen  $n_{Cr}/n_{Al}$ -Verhältnissen in CrAPO-31 als Katalysator.

Aus Abbildung 53 wird eine Korrelation zwischen dem Chromgehalt und der Aktivität des Alumophosphats ersichtlich. Die Katalysatoraktivität steigt jedoch nicht im gleichen Maße wie der Metallgehalt im Gerüst des Alumophosphats an. Die Ergebnisse der Cyclohexen-Oxidation, die unter Verwendung der unterschiedlichen Alumophosphat-Topologien nach 20 Stunden erzielt wurden, sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Ein linearer Zusammenhang der Gesamtausbeuten ist bei keiner Reaktionsfolge gegeben. Dies kann darauf hinweisen, dass besonders bei höheren

Metallgehalten nicht alle in das Alumophosphat eingebauten Metall-Zentren an der Katalyse beteiligt sind.

Aus den Daten in Tabelle 15 ist keine Korrelation zwischen Gesamtausbeuten und Porendurchmesser ersichtlich. CrAPO-5 hat mit 0,73 nm die größten Poren der eingesetzten Alumophosphate und weist die höchste Gesamtausbeute auf. Gegen die Erwartung steht CrAPO-31, der Alumophosphaten mit dem engsten Porensystem, als nächstes in dieser Reihung. Der Porendurchmesser der eingesetzten Alumophosphate liegt in derselben Größenordnung, wie die Moleküldurchmesser von Cyclohexen und dessen Reaktionsprodukten. Somit sollte sich eine geringe Änderung der Porenstruktur des Alumophosphates auf die Diffusion des Cyclohexens und dessen Produkte auswirken und letztendlich auch Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen.

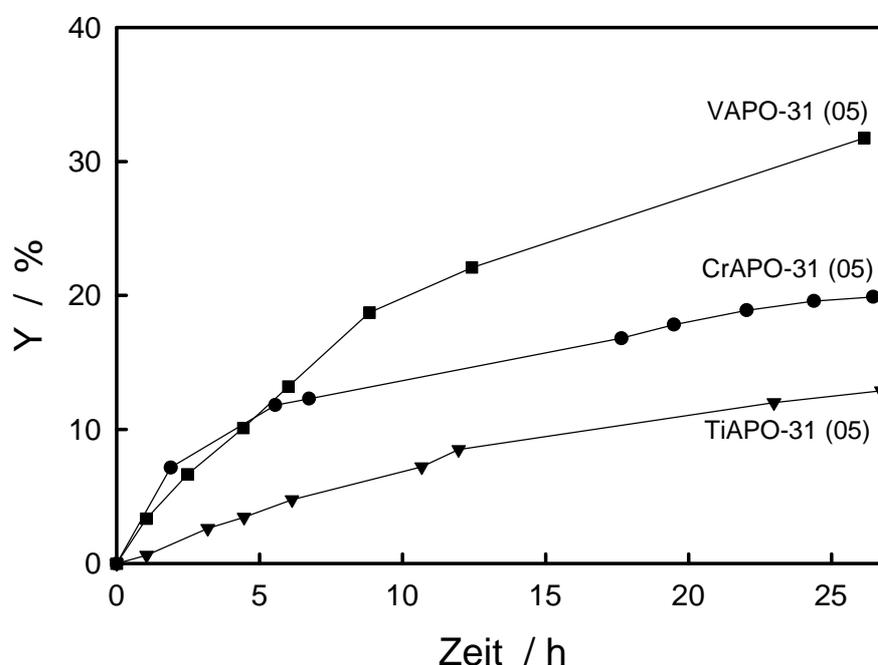
**Tabelle 15:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an chromhaltigen Alumophosphaten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel nach 20 h.

$n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$	CrAPO-5 Y [%]	CrAPO-11 Y [%]	CrAPO-31 Y [%]	CrAPO-41 Y [%]
0,01	22,53	15,99	17,83	11,31
0,005	18,84	7,33	12,71	9,83
0,002	12,99	6,68	8,78	4,78

#### *Einfluss des eingebauten Metalls*

Sowohl chrom-, vanadium- und titanhaltige Alumophosphate haben sich in dieser Arbeit als geeignete Katalysatoren für die Oxidation von Cyclohexen erwiesen. Unter Verwendung der jeweils gleichen Alumophosphat-Topologie (AFI, AEL, ATO, ATS und AFO) wurde der Einfluss des in dem Kristallgitter eingebauten Metalls, auf die Oxidation des Cyclohexens hin untersucht. Der Vergleich von VAPO-31, CrAPO-31 und TAPO-31 mit einem Metallgehalt von  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}} = 0.005$  zeigt eine Abnahme der katalytischen Aktivität in der Reihenfolge V > Cr > Ti (Abbildung 54). Die in

Abbildung 26 dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogramme des titanhaltigen Alumophosphates weisen eine leichte Schulter bei einem Winkel von  $24\ 2\theta$  auf, welche auf das Vorhandensein von geringen Spuren an amorphen Titandioxid hinweisen. Das amorphe Titandioxid könnte die Diffusion der Reaktionsprodukte durch das Porensystem behindern und so die katalytische Aktivität der eingesetzten titanhaltigen Alumophosphate einschränken. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die beobachtete geringe Aktivität aller hier eingesetzten titanhaltigen Alumophosphaten sein.



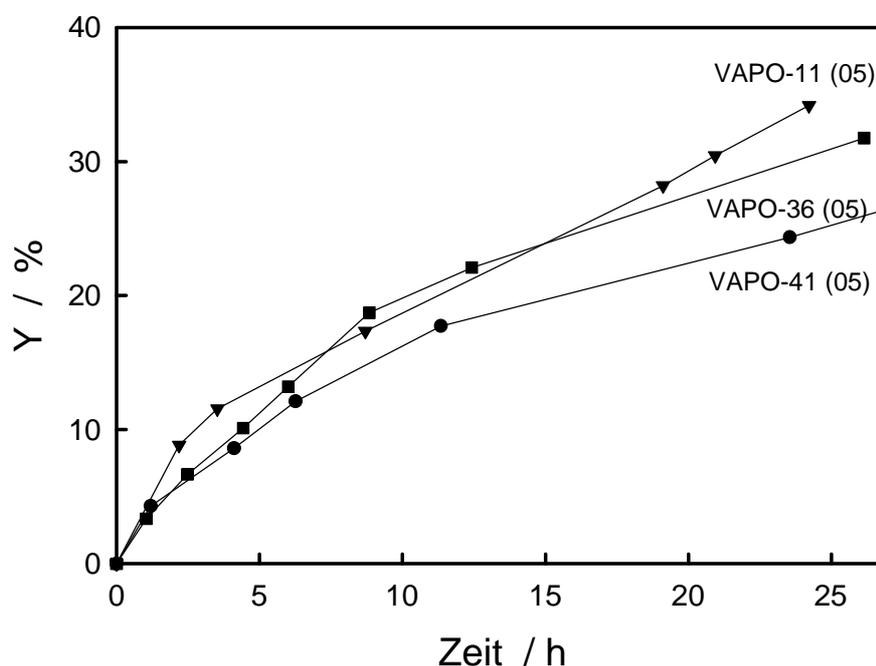
**Abbildung 54:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an vanadium-, chrom- und titanhaltigem  $\text{AlPO}_4\text{-31}$  mit TBHP als Oxidationsmittel.

Weiterhin wird aus Abbildung 54 ersichtlich, dass mit VAPO-31 eine höhere Gesamtausbeute erzielt wird als mit der chromhaltigen Variante. Diese Reihenfolge der katalytischen Aktivität ist nicht auf die AFO-, AEL- und ATS-Topologie übertragbar. Die Aktivität dieser beiden Metalle ist in den verwendeten Strukturtypen verschieden. Nur die vanadiumhaltigen Alumophosphate mit ATO und AFO-Struktur sind katalytisch aktiver als ihre Chrom-Analoga. Die untersuchten chromhaltigen

Katalysatoren mit AFI, AEL und ATS-Topologie zeigen die höchste katalytische Aktivität. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Metall in den unterschiedlichen Strukturtypen der hergestellten Alumophosphate mit unterschiedlicher Koordination vorliegen kann [88]. Die jeweilige Koordination des eingebauten Metallzentrums beeinflusst die katalytische Aktivität des Metall-Alumophosphats. Diese uneinheitliche Aktivität der Katalysatoren könnte der unterschiedlichen Koordination der Metalle im Kristallgitter zugeschrieben werden, die von der Alumophosphat-Struktur abhängt.

#### *Einfluss von Porenradius und Porengeometrie auf die Gesamtausbeuten*

Der Einfluss von Porenradius und Porengeometrie für vanadiumhaltige Alumophosphate mit unterschiedlichen Topologien wird in Abbildung 55 dargestellt.

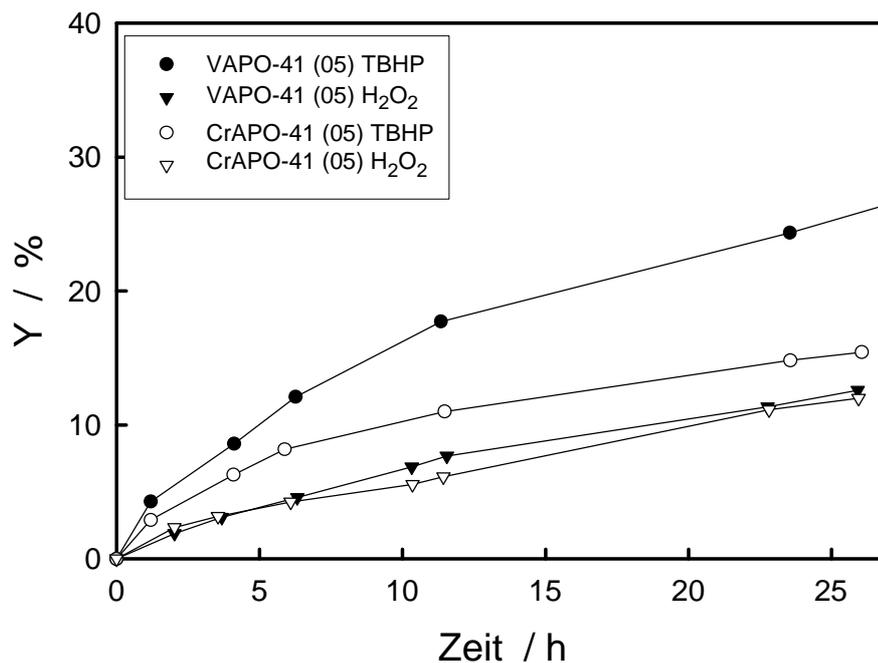


**Abbildung 55:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an vanadiumhaltigen  $\text{AlPO}_4$ -11,  $\text{AlPO}_4$ -36 und  $\text{AlPO}_4$ -41 mit TBHP als Oxidationsmittel.

Die dargestellten Katalysatoren weisen einen vergleichbaren Reaktionsverlauf auf. Allein die Höhe der Gesamtausbeuten erlaubt eine leichte Abstufung der Alumophosphate. Diese kann dabei nicht direkt mit den Porendimensionen der eingesetzten Strukturen in Verbindung gebracht werden. Alumophosphate mit ATS-Topologie haben die weitesten Poren der hier dargestellten Katalysatoren. Jedoch liegt die Summe aller Ausbeuten hinter dem Katalysator mit den engsten Poren (AEL) zurück. Die dargestellten Ergebnisse können auch als Nachweis dafür gelten, dass die unterschiedlichen geometrischen bzw. elektronischen Umgebungen im Kristallgitter die katalytische Aktivität der Metallzentren in komplexer Weise beeinflussen.

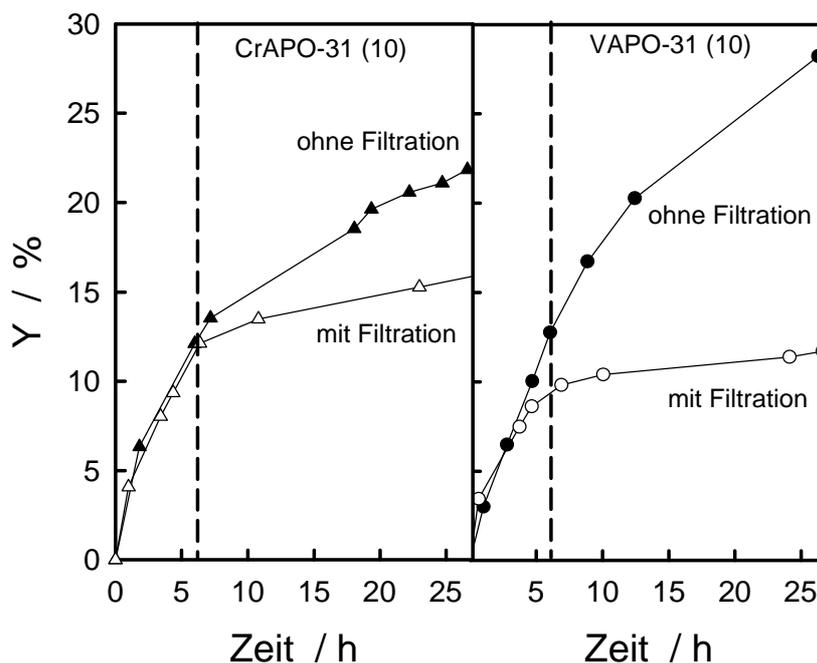
#### *Einfluss des Oxidationsmittels*

Nachdem gezeigt werden konnte, dass das Porensystem keinen wesentlichen Einfluss auf die Katalyse zeigt, soll im Folgenden untersucht werden ob die Verwendung verschiedener Oxidationsmittel einen größeren Einfluss auf die Oxidation von Cyclohexen hat. Zum Vergleich wurden Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und das sperrigere *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als wässrige Lösung eingesetzt. In Abbildung 56 ist erkennbar, dass der Einsatz von TBHP als Oxidationsmittel unter gleichen Reaktionsbedingungen zu erhöhter Produktausbeute führt. Dies wird auf die Eigenschaft von TBHP, nicht nur als Oxidationsmittel sondern auch selbst als Katalysator bei radikalisch verlaufenden Reaktionen zu fungieren, hervorgerufen [89].



**Abbildung 56:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an CrAPO-41 und VAPO-41 mit TBHP und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel.

Dass die katalytische Wirkung auf den im Alumophosphat-Material befindlichen Metall-Zentren beruht und nicht auf die radikalische Katalysewirkung im Beisein von TBHP zurückzuführen ist, wurde durch die Abtrennung des Katalysators aus der Reaktionslösung nach ca. 6 h überprüft. Hierzu wurde die Reaktionslösung für 15 min ohne Rühren weiter erhitzt, damit sich der Katalysator absetzt und anschließend die noch heiße Lösung über eine mit einem Filter besetzte Spritze abgesaugt. Diese Lösung wurde in eine bereitstehende und vorgewärmte Reaktionsapparatur überführt und die Reaktion wurde unter vergleichbaren Bedingungen weitergeführt. Abbildung 57 zeigt den Verlauf der Reaktion nach dem Abfiltrieren des Katalysators im Vergleich zu der ununterbrochen betriebenen Umsetzung mit Katalysator.

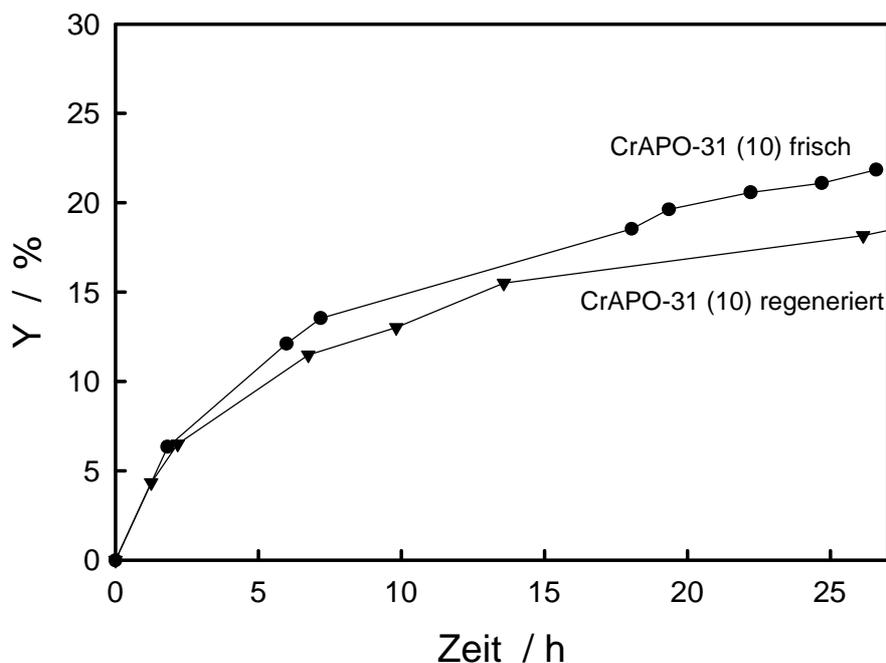


**Abbildung 57:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an CrAPO-31 und VAPO-31 mit TBHP als Oxidationsmittel vor und nach dem Abtrennen des Katalysators durch Filtration.

Bei der Umsetzung an CrAPO-31 findet nach der Abtrennung des Katalysators von der Reaktionslösung weiterhin, aber deutlich verlangsamt, eine Reaktion statt. In den nachfolgenden 20 h wächst die Gesamtausbeute bei dieser Reaktion noch um ca. 6,5 % an. Im Vergleich zur nicht unterbrochenen Reaktion verläuft die Ausbeutekurve jedoch deutlich flacher. Bei der Umsetzung an VAPO-31 kommt die Reaktion nach der Katalysatorabtrennung nahezu vollständig zum Erliegen. In den nachfolgenden 20 h nach der Katalysatorabtrennung nimmt die Gesamtausbeute an Reaktionsprodukten lediglich um ca. 2 % zu.

Ein weiterer Grund für die fortgesetzte Reaktion nach dem Abtrennen des Katalysators könnte das Herauslösen der eingebauten Metalle aus dem Kristallgitter der Alumophosphate sein. Lempers et al. [90] und Chen et al. [91] stellten fest, dass geringe Mengen an Metall durch TBHP aus dem eingesetzten Katalysator

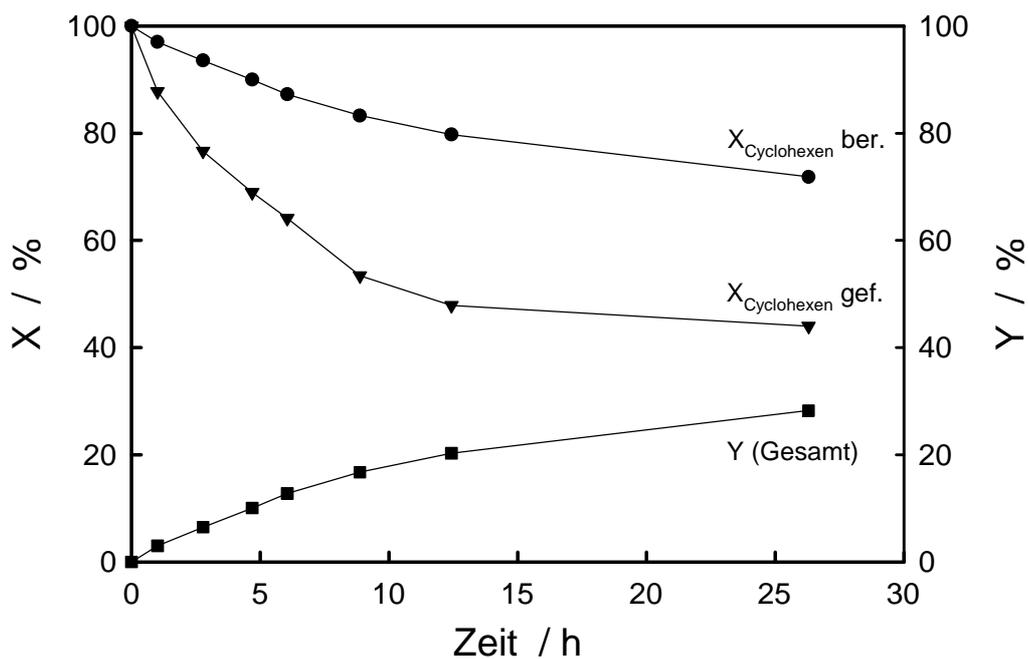
herausgelöst werden können. Insbesondere chromhaltige Alumophosphate sind von diesem sogenannten "*Leaching*" betroffen. Durch das Leaching kann nicht sichergestellt werden, dass die Reaktion ausschließlich "heterogen" stattfindet. Der Anstieg der Ausbeute um ca. 6,5 % könnte somit der homogen stattfindenden Katalyse an dem aus CrAPO-31 herausgelösten Chrom zugeschrieben werden. Eine Analyse der Reaktionslösung auf Chrom mittels der Atomabsorptionsspektroskopie, lieferte keinen eindeutigen Nachweis auf Chrom. Die Messempfindlichkeit des eingesetzten AAS-Messgerätes reichte nicht aus, um das in die Lösung freigesetzte Chrom nachzuweisen. Chen et al. [91] berichten in ihrer Arbeit, dass nur 0,5 % des vorhandenen Chroms aus den eingesetzten Alumophosphaten herausgelöst wurden.



**Abbildung 58:** Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Cyclohexen an frischem und regeneriertem CrAPO-31 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel.

Der eingesetzte Katalysator CrAPO-31 (10) wurde nach dem Beenden der Reaktion abfiltriert und anschließend kalziniert. Durch die Kalzination konnte die ursprünglich hellgelbe Farbe wieder erhalten werden. Der Katalysator, der auf diese Weise

erhalten wurde, wurde in einer weiteren Reaktion eingesetzt. Abbildung 58 zeigt eine leichte Abnahme der katalytischen Aktivität des regenerierten im Vergleich zum frisch eingesetzten Katalysator. Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, dass es durchaus zu einem Verlust kleinerer Mengen an Metall aus dem Alumophosphat-Gerüst gekommen sein kann. Auch kann die erneute Kalzination des Katalysators die Struktur des Alumophosphats geschädigt haben.



**Abbildung 59:** Umsatz an Cyclohexen sowie Summe der Ausbeuten an Reaktionsprodukten bei der Umsetzung und Umsatz an Cyclohexen bei der Umsetzung von Cyclohexen an VAPO-31 (10) mit TBHP als Oxidationsmittel.

Bei den Umsetzungen von Cyclohexen an metallsubstituierten Alumophosphaten entsprach der Umsatz des Cyclohexens nie der Ausbeute aller Reaktionsprodukte, die bei der Katalyse erhalten wurden. In Abbildung 59 wird dies am Beispiel einer Reaktion mit VAPO-31 (10) als Katalysator dargestellt. Durch die Addition der gaschromatographisch gefundenen Reaktionsprodukte wurde der theoretisch vorliegende Umsatz ( $X_{\text{Cyclohexen gef.}}$ ) ermittelt. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Differenz zwischen dem gaschromatographisch beobachteten Umsatz an

Cyclohexen ( $X_{\text{Cyclohexen gef.}}$ ) und dem berechneten Umsatz ( $X_{\text{Cyclohexen ber.}}$ ) bis zu 30 % beträgt. Dies kann auf der Adsorption des Cyclohexens im Alumophosphat beruhen. Ein weiterer Verlust an Cyclohexen ist durch die Bildung von Polymeren möglich, die in Form von dunkelbraunen Ablagerungen am Reaktionsgefäß bzw. Rührer beobachtet wurden. Die Ablagerungen waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln und konnten nicht weiter analysiert werden.

## 5 Disproportionierung von Ethylbenzol an metallhaltigen Alumophosphaten

Die sauren Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten metallhaltigen Alumophosphate wurden mittels der Ethylbenzol-Disproportionierung als Testreaktion charakterisiert. Diese Reaktion wurde erstmals von Karge et al. zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften saurer Zeolithe mit Modernit – [92] bzw. mit Faujasit-Struktur [93] eingesetzt. Ziel dabei war es, ein Maß für die Anzahl der im Katalysator vorhandenen aktiven (sauren) Zentren zu erhalten. Weitere Erkenntnisse, besonders über die Porengeometrie der Zeolithe, können aus dem Reaktionsverlauf gewonnen werden, denn es wurde herausgefunden, dass der zeitliche Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit von der Poren-Architektur einen unterschiedlichen Verlauf nimmt [94,95]. Aufbauend auf den Arbeiten von Karge et al. wurden die Kriterien zur Charakterisierung von Zeolithen wie folgt zusammengefasst:

Reaktionsverlauf bei mittelporigen Zeolithen:

- Vergleichsweise schnelle Desaktivierung des Katalysators.
- Während der Katalysator-Laufzeit ändert sich die Selektivität zu den Diethylbenzol-Isomeren. Mit zunehmender Laufzeit wird eine bevorzugte Bildung des *para*-Isomeren beobachtet.
- Das Verhältnis der Ausbeuten an Diethylbenzolen und an Benzol ( $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$ ) liegt bei ca. 0,75.

Reaktionsverlauf bei weitporigen Zeolithen:

- Zu Beginn der Reaktion tritt eine „Induktionsperiode“ auf, bei dem der Ethylbenzolumsatz zunächst bis zu einem Maximum ansteigt und dann in einen quasi-stationären Zustand übergeht.
- Im Reaktionsverlauf wird ein quasi-stationärer Zustand erreicht, bei dem sich der Umsatz des Katalysators nur geringfügig mit der Laufzeit ändert.
- Im Bereich des quasi-stationären Zustandes sind die Selektivitäten der gebildeten Isomere nahezu konstant und liegen nahe bei den berechneten Werten für das thermodynamische Gleichgewicht.
- Das Verhältnis ( $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$ ) liegt bei ca. 0,9-1,0.

Die beobachtete Induktionsperiode kann nach neueren Erkenntnissen [35] mit einer höheren Adsorptionskonstanten des Diethylbenzols bei weitporigen Zeolithen erklärt werden. Zu Beginn der Testreaktion wird das bei der Disproportionierung entstehende Diethylbenzol im eingesetzten Zeolithen gegenüber dem Ethylbenzol bevorzugt adsorbiert.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Alumophosphaten handelt es sich um mittel- und auch weitporige Molekularsiebe. In die Kristallstrukturen dieser Molekularsiebe wurden unterschiedliche Mengen an Mg, Co, Mn und Zn eingebaut, um katalytisch aktive Zentren zu erzeugen. Die erhaltenen Materialien wurden auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht und die Ergebnisse mit dem für Zeolithen typischen Verhalten verglichen.

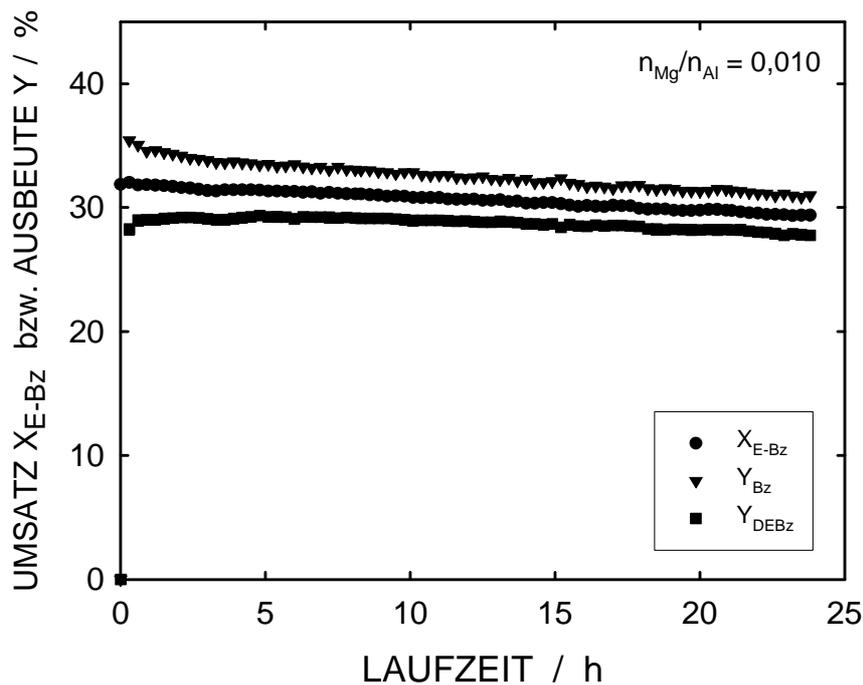
### 5.1 Weitporige Alumophosphate

Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen weitporigen Alumophosphate wurden unter Standardbedingungen in der Katalyse eingesetzt.

**Tabelle 16** : Bei der Disproportionierung von Ethylbenzol eingesetzte Katalysatoren.

	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Mn}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Al}}$
MeAPO-5	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,002	0,002	0,002	0,002
MeAPO-31	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,002	0,002	0,002	0,002
MeAPO-36	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,005	0,005	-	0,005

Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C wurde ein mit Ethylbenzol beladener Stickstoffstrom über ca. 290 mg Katalysator (Trockenmasse) geleitet. Die eingestellte modifizierte Verweilzeit betrug 580 g·h/mol. Diese Werte entsprechen den von der IZA vorgeschlagenen Bedingungen zur Durchführung der Ethylbenzol-Disproportionierung für katalytische Tests [96].



**Abbildung 60:** Umsatz an Ethylbenzol und Ausbeuten an Diethylbenzolen bzw. Benzol bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an MgAPO-5 (10) bei 250 °C Reaktionstemperatur ( $W = 290$  mg,  $W/F_{E-Bz} = 580$  g·h/mol).

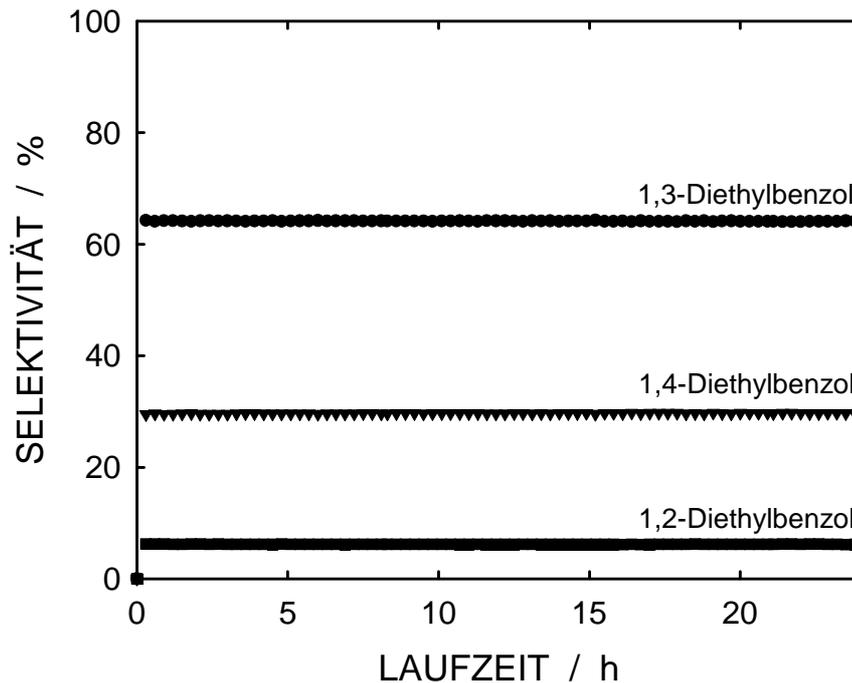
In Abbildung 60 ist das Ergebnis der Ethylbenzol-Umsetzung an MgAPO-5 (10) exemplarisch dargestellt. Aufgetragen sind sowohl die Ausbeuten für die Reaktionsprodukte Benzol und Diethylbenzole als auch der Umsatz an Ethylbenzol. Der mit MgAPO-5 (10) erzielte Umsatz liegt am Anfang der Reaktion bei 32 %. Im weiteren Verlauf fällt der Umsatz nur langsam ab und der Katalysator weist auch nach 24 h eine nur geringe Desaktivierung auf. Verglichen mit dem in Kapitel 1.6.1 berechneten thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz, liegt der erzielte Umsatz

von Ethylbenzol, in der in Abbildung 60 dargestellten Reaktion, deutlich unter dem berechneten Wert von 50 %.

Wie aus Abbildung 60 ersichtlich ist, zeigt MgAPO-5 (10) nur eine geringe Desaktivierung im Verlauf der Reaktion und es bildet sich daher wahrscheinlich nur eine geringe Menge an Koks in den Poren des Katalysators. Dies wird unter anderem durch die Farbänderung des eingesetzten Materials von reinem weiß nach nur hellgrau deutlich. Die Poren bleiben weitgehend frei und die aktiven Zentren während der Laufzeit des Katalysators für das Ethylbenzol zugänglich.

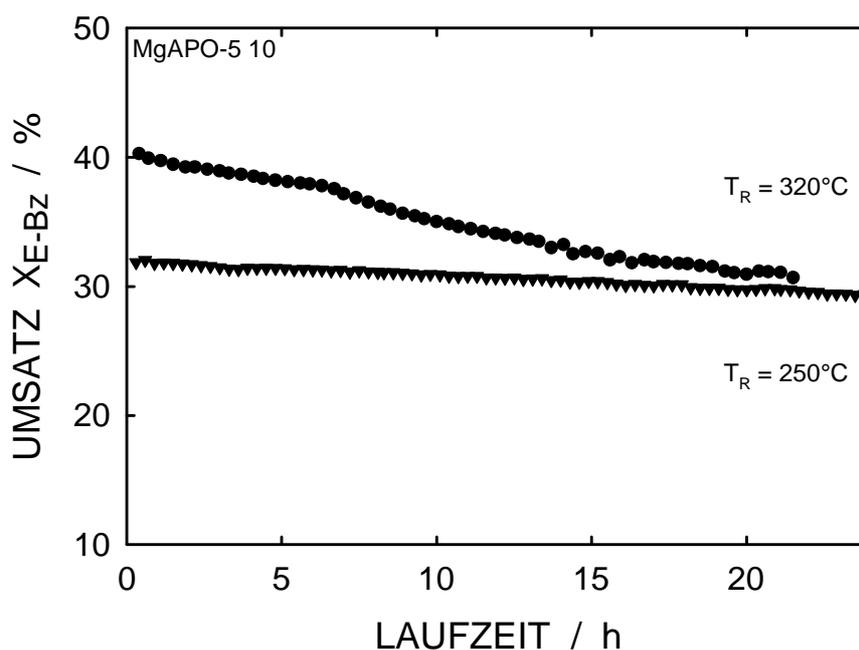
Abbildung 61 zeigt die Selektivitäten in Bezug auf die drei Diethylbenzol-Isomeren in Abhängigkeit der Laufzeit des Katalysators. Bei genauerer Betrachtung der Isomeren-Verteilung fallen der konstante Anteil des 1,3-Diethylbenzols mit 64 % und auch die für *para*- und *ortho*-Diethylbenzol-Isomeren gleich bleibenden Anteile auf, die bei 30 % bzw. 6 % liegen. Die Berechnung der Isomeren-Verteilung im Gleichgewicht liefert eine Verteilung von 54 % an 1,3-Diethylbenzol, 31 % an 1,4- und 15 % an 1,2-Diethylbenzolisomeren. Die gemessenen Selektivitäten des 1,3-Diethylbenzols und 1,2-Diethylbenzols unterscheiden sich von denen für das thermodynamische Gleichgewicht berechneten (Selektivität zu 1,2-Diethylbenzol geringer, Selektivität zu 1,3-Diethylbenzol höher als im thermodynamischen Gleichgewicht). Dieser Effekt wurde auch schon von Weitkamp et al. [36] und Klemm [99] beobachtet, jedoch nicht weiter kommentiert. Durch den Mechanismus der elektrophilen Substitution werden, kinetisch gesteuert, zuerst die 1,4- und 1,2-Diethylbenzol-Isomere gebildet. Jedoch wird die Bildung des 1,2-Diethylbenzol-Isomers durch den sterisch ungünstigen Angriff der Ethylgruppe in 2-Position und das geringe Raumangebot in den Poren der Alumophosphate behindert. Durch Isomerisierung des 1,4-Diethylbenzols entsteht im Verlauf der Reaktion das thermodynamisch stabilere 1,3-Diethylbenzol-Isomer.

Mit ca. 2 % Ausbeute entstehen während der Reaktion auch das 1,3,5-Triethylbenzol und das 1,2,4-Triethylbenzol. Das sterisch ungünstigere 1,2,3-Triethylbenzol-Isomer hingegen, konnte zu keinem Zeitpunkt gaschromatographisch nachgewiesen werden.



**Abbildung 61:** Isomeren-Verteilung bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an MgAPO-5 (10) bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C.

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Verlauf der Ethylbenzol-Disproportionierung zu untersuchen, wurden ausgewählte metallhaltige Alumophosphate bei 180 °C, 250 °C und 320 °C in der Katalyse eingesetzt. Die mit MgAPO-5 (10) bei den unterschiedlichen Temperaturen erzielten Umsätze sind in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit in Abbildung 62 dargestellt. Der Umsatz an Ethylbenzol steigt bei der Erhöhung der Temperatur von 180 °C auf 250 °C stark an, jedoch ist der Unterschied im Umsatz bei einer Temperaturerhöhung von 250 °C auf 320 °C nicht mehr so stark. Die Erhöhung der Temperatur auf 320 °C führt nur zu Beginn der Reaktion zu einem gesteigerten Umsatz. Der Umsatz nimmt jedoch rasch ab und hat nach 22 h das Niveau der Reaktion bei 250 °C erreicht.



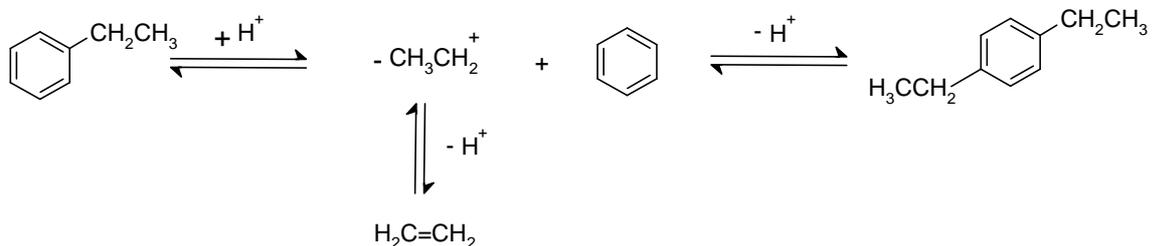
**Abbildung 62:** Disproportionierung von Ethylbenzol an MgAPO-5 (10) bei Reaktionstemperaturen von 250 °C und 320 °C ( $W = 290$  mg,  $W/F_{E-Bz} = 580$  g•h/mol).

Weiterhin ist ein großer Unterschied zwischen den Ausbeuten an Benzol und den erhaltenen Di- und Triethylbenzolen zu beobachten. Im idealen Fall sollten nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus aus zwei Ethylbenzolmolekülen ein Benzol- und ein Diethylbenzol-Molekül gebildet werden und somit das Verhältnis  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  bei 1.0 liegen. Für die Reaktionen bei 180 °C und 250 °C trifft dies, wie aus Tabelle 17 hervorgeht, auch näherungsweise zu. Wird die Temperatur jedoch auf 320 °C erhöht, nimmt das Verhältnis  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  ab.

**Tabelle 17:** Ausbeuteverhältnisse  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an MgAPO-5 (10) und CoAPO-5 (10) bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C, 250 °C bzw. 320 °C.

Katalysator	$Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$		
	( $T_R = 180^\circ\text{C}$ )	( $T_R = 250^\circ\text{C}$ )	( $T_R = 320^\circ\text{C}$ )
MgAPO-5 (10)	0.97	0.94	0.77
CoAPO-5 (10)	-	0.97	0.79

Die Erhöhung der Temperatur führt sehr wahrscheinlich zu einer Änderung des Reaktionsmechanismus. Bei tiefen Temperaturen ist die Disproportionierung von Ethylbenzol über den Streitwieser-Reif-Mechanismus dominierend. Eine Erhöhung der Temperatur führt jedoch zu einer Verschiebung hin zum Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus. In diesem Fall entsteht aus einem protonierten Ethylbenzol unter Deprotonierung ein Ethyl-Kation und Benzol. Dies trägt zwar zum Umsatz an Ethylbenzol und der Ausbeute an Benzol, aber nicht zwangsläufig zur Ausbeute an Diethylbenzol bei. Das entstandene Ethyl-Kation kann zwar mit einem weiteren Ethylbenzol zu Diethylbenzol weiterreagieren (Alkylierung), häufig aber treten weitere Nebenreaktionen, auf bei dem das Ethyl-Kation deprotoniert wird. Dadurch wird der Reaktionszyklus unterbrochen und es entsteht kein Diethylbenzol mehr. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Alkylierung eines bereits gebildeten Diethylbenzols zu Triethylbenzols. Als Folge dessen stellt sich ein niedrigeres Verhältnis von  $Y_{DE-BZ}/Y_{BZ}$  ein. Das entstehende Ethen konnte bei der vorliegenden Reaktion bei 320 °C gaschromatografisch nachgewiesen werden.

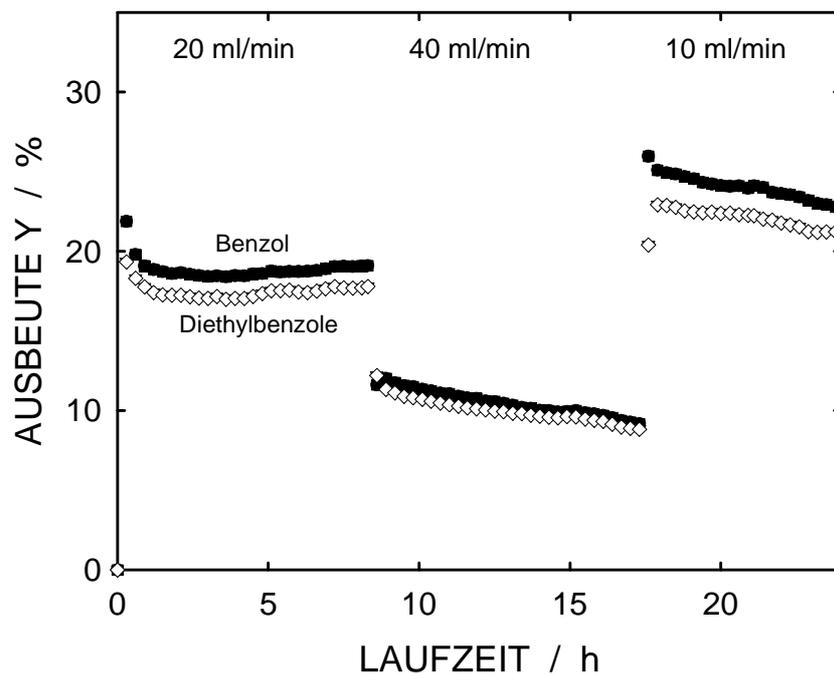


**Abbildung 63:** Disproportionierung von Ethylbenzol nach dem Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus.

Bedingt durch unerwünschte Nebenreaktionen des Ethyl-Kations kann im Katalysator Koks entstehen. Besonders deutlich wurde dies bei den Katalysatoren, die in Reaktionen bei 320 °C eingesetzt wurden. Diese zeigten eine Farbänderung von reinem weiß vor der Reaktion bis hin zu schwarz nach der Reaktion. Durch die Anreicherung von Koks im Katalysator tritt eine Blockierung der aktiven Zentren oder eine Verstopfung der Kanäle des Molekularsiebes auf. Der Katalysator verliert an Aktivität, wie dies in Abbildung 62 deutlich ersichtlich wird. Thermogravimetrische Messungen ergaben einen Gewichtsverlust von 3,3 % bei Katalysatoren, die bei

320 °C eingesetzt wurden, gegenüber einem Verlust von 0,35 % bei gebrauchten Katalysatoren, die bei 250 °C zum Einsatz gekommen waren.

Für die nachfolgenden katalytischen Experimente wurde eine Reaktionstemperatur von 250 °C gewählt, um den Einfluss des Dealkylierung-Alkylierungs-Mechanismus auf die Ergebnisse der Reaktion zu minimieren.



**Abbildung 64:** Ausbeuten an Benzol und an Diethylbenzolen bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an CoAPO-5 (10) für verschiedene Trägergasvolumenströme.

Vor den weitergehenden Untersuchungen wurde noch der Einfluss der Geschwindigkeit des Trägergases analysiert. Diese Untersuchungen erfolgten unter anderem mit dem Alumophosphat CoAPO-5 (10) als Katalysator. Während der Reaktion wurde hierfür der Trägergasstrom von 20 ml/min auf 40 ml/min erhöht und anschließend wieder auf 10 ml/min verringert. Die hierbei gemessenen Ausbeuten sind in Abbildung 64 dargestellt.

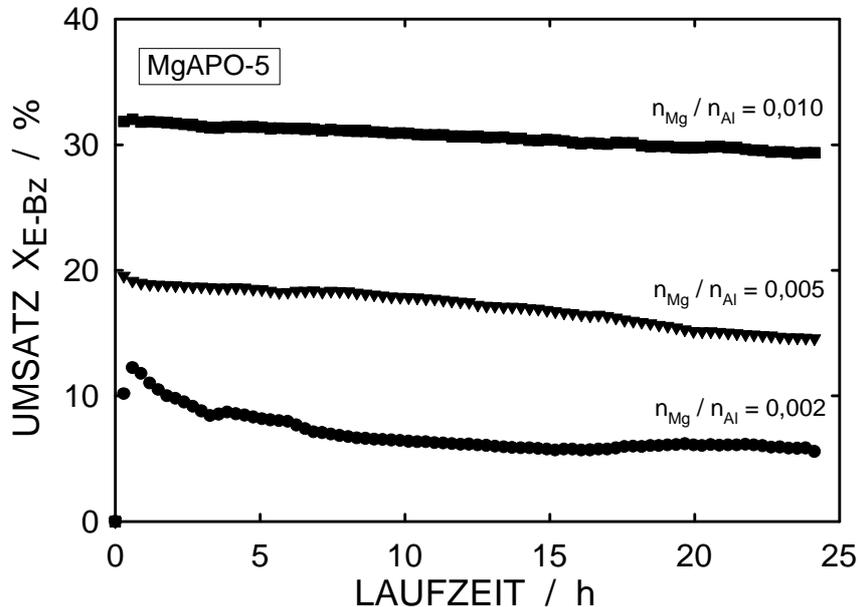
Bei Vergrößerung des Trägergasstromes von 20 ml/min auf 40 ml/min wurde die Verweilzeit halbiert und dies hat wie erwartet einen eindeutigen Rückgang des Umsatzes zur Folge. Die Ausbeute nimmt durch diesen Schritt nahezu linear von 17 % auf 9 % ab. Durch die Verringerung des Trägergasstromes auf 10 ml/min erhalten wir eine höhere Verweilzeit. Die Ausbeute an Diethylbenzol steigt erwartungsgemäß an. Jedoch deutet der Anstieg von nur 23 % an, dass wir uns mit dieser Einstellung nicht mehr im linearen Bereich dieses Strömungs-Reaktors befinden.

In Abbildung 64 ist deutlich eine Differenz zwischen den Ausbeuten an Diethylbenzolen und an Benzol zu erkennen. Im vorliegenden Fall, d.h. mit CoAPO-5 liegt das Verhältnis  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz}$  im Bereich von 0,9 und damit für ein Molekularsieb mit 12-Ring-Struktur in der erwarteten Größe [97,98]. Jedoch wird deutlich, dass dieses Verhältnis mit steigendem Trägergasstrom abnimmt. Während bei der Reaktion mit einem Trägergasstrom von 40 ml/min ein Ausbeuteverhältnis von  $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} = 0,97$  auftritt, sinkt dieses bei 10 ml/min auf 0,91 ab. Durch die langsame Strömungsgeschwindigkeit bzw. die höhere Verweilzeit (W/F) werden weitere unerwünschte Folgereaktionen begünstigt. Dies äußert sich in einer verstärkten Koks-Bildung im Katalysator und einer damit einhergehenden Desaktivierung des Katalysators.

Die Durchführung der Reaktion bei einem Trägergasstromes von 20 ml/min und einer Reaktionstemperatur von 250 °C erwies sich als geeignet und wurde für die nachfolgenden Experimente ausgewählt. Die hier ausgearbeiteten und letztendlich auch verwendeten Reaktionsbedingungen sind an die von der IZA-Katalyse-Kommission vorgeschlagenen Werte [96] angelehnt. Sie weichen nur im Falle der modifizierten Verweilzeit geringfügig davon ab.

Die katalytische Aktivität des reinen Alumophosphates (d.h. ohne Metall) wurde ebenfalls ermittelt, um sicher zu stellen, dass die beobachtete Aktivität tatsächlich auf den durch das eingebaute Metall generierten Zentren beruht. Durch Defektstellen im Kristallgitter des Alumophosphates entstehen nämlich terminale Hydroxylgruppen, die ebenfalls zur Aktivität des Katalysators beitragen könnten. Dies kann ein Grund dafür sein, dass auch bei metallfreien Alumophosphaten mit AFI- und ATS- Struktur

eine geringe katalytische Aktivität zu beobachten war. Der Ethylbenzol-Umsatz an solchen Materialien lag jedoch immer unter 1,5 %



**Abbildung 65:** Umsatz bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an MgAPO-5 Proben mit unterschiedlichem Magnesiumgehalt.

Karge et al. [93] stellten in ihrer Arbeit fest, dass die Höhe des Umsatzes bei der Disproportionierung von Ethylbenzol in erster Linie von der Anzahl der vorhandenen stark sauren Brønsted-Säurezentren in den Zeolithen abhängt. Eine solche Abhängigkeit kann auch im Falle der Alumophosphate beobachtet werden. In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Umsetzung von Ethylbenzolen an magnesiumhaltigen  $AlPO_4$ -5-Proben dargestellt. Es ist ein deutlicher Einfluss des Metallgehaltes auf die Höhe des Umsatzes zu beobachten. Eine Erhöhung des Metallgehaltes im Alumophosphat geht mit einer Erhöhung des Umsatzes an Ethylbenzol einher.

Aus Abbildung 65 geht auch hervor, dass mit steigendem Umsatz bzw. mit zunehmender Aktivität des eingesetzten Katalysators eine Verkürzung der Induktionsphase auftritt. Während bei MgAPO-5 mit  $n_{Mg}/n_{Al} = 0,002$  noch eine einstündige Induktionsphase zu beobachten ist, ist diese bei dem Katalysator mit dem höchsten Magnesiumgehalt nicht mehr vorhanden. Wie bereits bei den

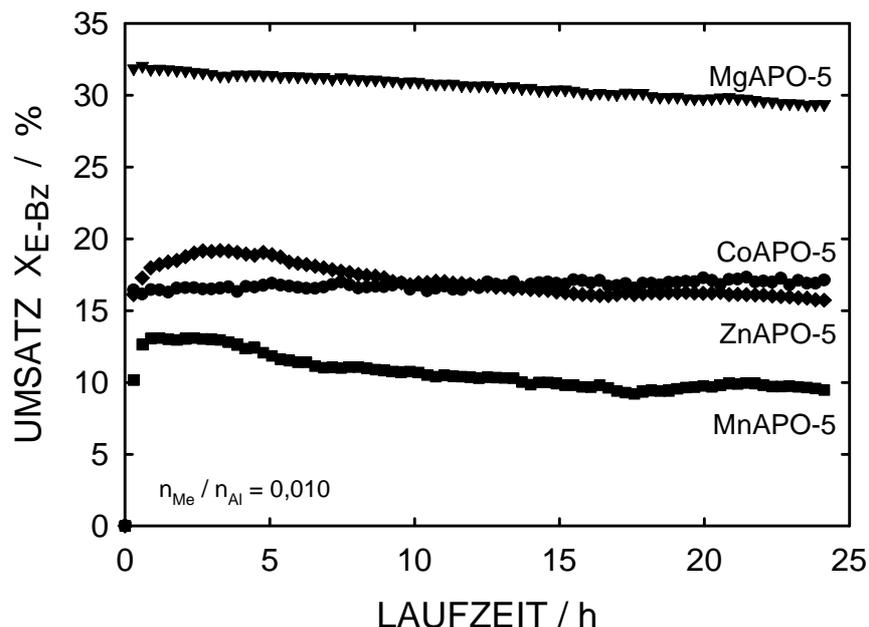
zeolithischen Materialien beobachtet wurde, stellt sich bei einem höheren Umsatz ein quasi-stationärer Bereich schneller ein.

In der nachstehenden Tabelle werden die Ergebnisse aus den durchgeführten Experimenten mit metallhaltigen Materialien der AFI-Topologie zusammengefasst. Die angegebenen Umsätze wurden nach einer Katalysator-Laufzeit von 20 Stunden ermittelt.

**Tabelle 18:** Ergebnisse der Disproportionierung von Ethylbenzol an Katalysatoren mit AFI-Topologie. Umsatz (in %) an Ethylbenzol nach 20 h Katalysator-Laufzeit.

angestrebter $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}}$	MgAPO-5	CoAPO-5	ZnAPO-5	MnAPO-5
0,010	29,9	17,3	16,2	9,8
0,005	15,2	12,2	11,4	8,2
0,002	7,1	4,8	8,0	3,8

Aus der oben stehenden Tabelle wird ein deutlicher Einfluss des Metallgehaltes im Alumophosphat auf den Umsatz ersichtlich. Durch die Erhöhung der Metallmenge im Alumophosphat-Gerüst wird so auch eine größere Anzahl an Säurezentren gebildet. Die höchste Aktivität bei der Disproportionierung von Ethylbenzol weisen die Molekularsiebe mit eingebautem Magnesium auf. Die Aktivität der Katalysatoren lässt sich in der folgenden Reihe zusammenfassen  $\text{Mg} > \text{Co} \cong \text{Zn} > \text{Mn}$ . Die Disproportionierungsaktivität folgt der Dichte und Stärke der sauren Zentren, wie sie bereits bei der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin und der IR-Spektroskopie beschrieben wurde. Die Aktivitätsunterschiede der unterschiedlichen metallhaltigen Molekularsiebe gehen aus der nachfolgenden Abbildung 66 deutlich hervor.



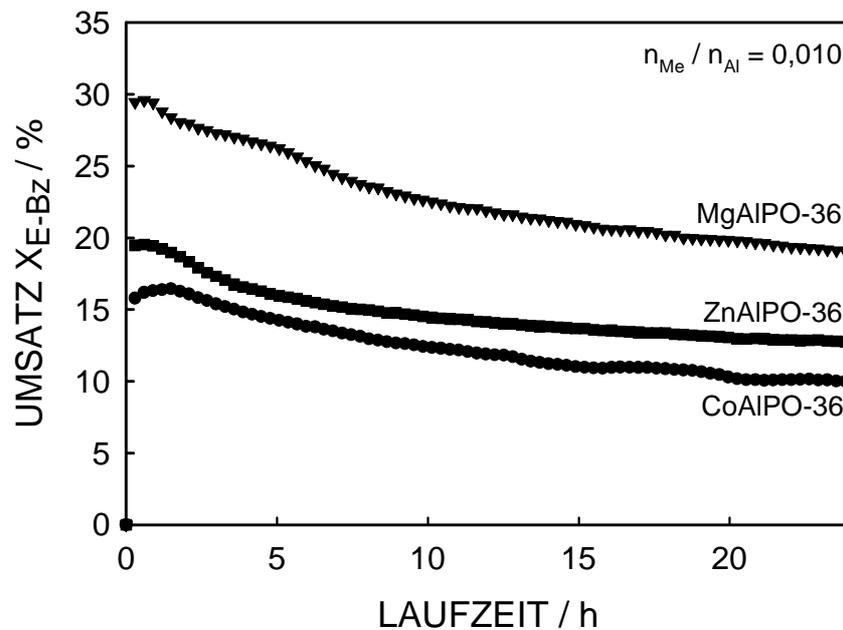
**Abbildung 66:** Umsatz bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an Alumophosphaten der AFI-Struktur mit unterschiedlichen eingebauten Metallen.

Bei den Umsetzungen an MnAPO-5 und ZnAPO-5 ist die zuvor beschriebene charakteristische Induktionsperiode am Reaktionsbeginn zu beobachten. Diese Induktionsperiode ist beim Einsatz von MgAPO-5 nur äußerst abgeschwächt zu beobachten ist. Das Ausbleiben der Induktionsperiode ist vergleichbar mit dem in Kapitel 1.6 beschriebenen Verhalten weitporiger Zeolithe.

Die Disproportionierung von Ethylbenzol wurde auch an Katalysatoren des ATS- und ATO-Strukturtyps durchgeführt. Die Ergebnisse für Katalysatoren mit einem Metallgehalt von  $n_{\text{Me}}/n_{\text{Al}} = 0,01$  sind in Abbildung 67 dargestellt. Zu Beginn der Reaktion tritt bei den verwendeten metallhaltigen Alumophosphaten eine Induktionsphase auf. Wie erwartet ist die Dauer der Induktionszeit umso kürzer, je höher die Aktivität des Metall-Aluminiumphosphats im quasi-stationären Bereich ist.

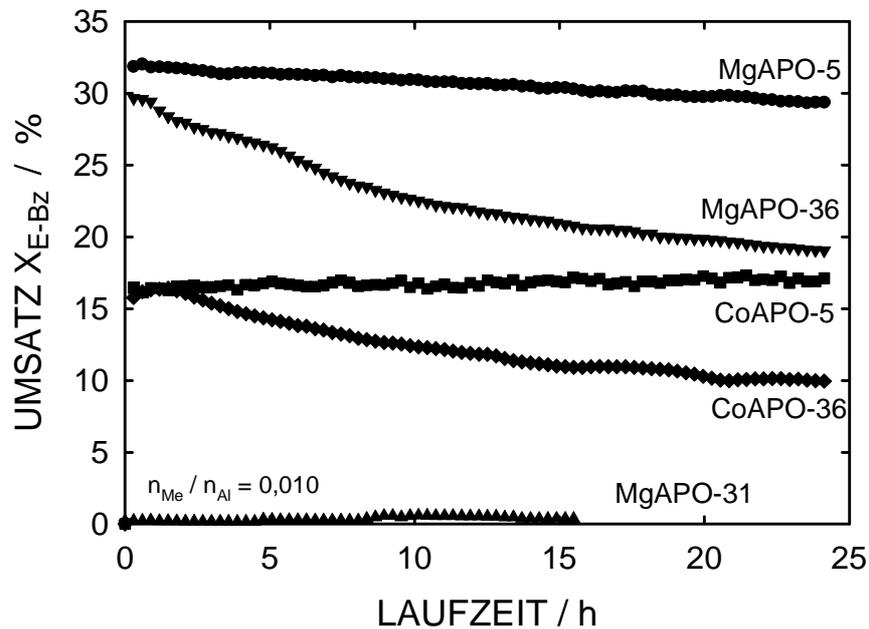
Auffällig ist auch ein rasch abnehmender Umsatz, der auf eine Desaktivierung der Katalysatoren zurückzuführen ist. Während bei MgAPO-5 (10) innerhalb von 20 h der Umsatz nur von 32 % auf 30 % abnimmt, tritt mit MgAPO-36 (10) ein Rückgang von

30 % auf 20 % auf. Dies kann auf eine schnellere Verkokung der Probe zurückgeführt werden. Katalysatoren mit ATS-Topologie sind nach 24 h intensiv schwarz gefärbt, während Materialien mit AFI-Struktur nach der gleichen Zeit nur leicht grau sind.



**Abbildung 67:** Ethylbenzol-Disproportionierung an Metall-Alumophosphaten mit ATO-Struktur (mit Me = Mg, Zn, Co).

Ein direkter Vergleich der Aktivitäten von Metall-Alumophosphaten mit AFI-, ATS- und ATO-Struktur ist in Abbildung 68 zu sehen. Der beschriebene Aktivitätsverlust bei AlPO<sub>4</sub>-36 Materialien kommt hier sehr deutlich zum Vorschein. Insbesondere wird das totale Ausbleiben einer Disproportionierungsaktivität von MgAPO-31 deutlich. Auch vermögen Zink und Kobalt substituierte Alumophosphate mit ATO-Topologie die Disproportionierung von Ethylbenzol nicht zu katalysieren. Bei den Standardbedingungen werden lediglich maximal 0,5 % Umsatz beobachtet. Auch die Änderung der Verweilzeit von  $W/F_{E-Bz} = 580 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$  auf  $2320 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$  lieferte keinen höheren Umsatz an Ethylbenzol. AlPO<sub>4</sub>-31 besitzt eindimensionale Kanäle mit einem Porendurchmesser von nur 0,54 nm. Diese Kanäle sind zu eng um einen bimolekularen Übergangszustand, wie er für die Disproportionierung von Ethylbenzol notwendig ist, zu ermöglichen.



**Abbildung 68:** Ethylbenzol-Disproportionierung an Magnesium- und Cobalt-Alumophosphaten mit AFI-, ATO- und ATS-Struktur.

Die Disproportionierung von Ethylbenzol liefert als Produkte Benzol und die drei Isomeren 1,2-, 1,3- und 1,4-Diethylbenzol. Die drei Diethylbenzol-Isomeren können bei der Reaktion an einem sauren Molekularsieb, in Abhängigkeit von dessen Porengeometrie, in einer vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichenden Selektivität auftreten. In Tabelle 19 sind die Moleküldurchmesser der drei Diethylbenzol-Isomeren aufgeführt. Diese wurden mit einem kommerziell erhältlichen Programm zur Ermittlung von Molekülgeometrien (PCMODEL 4.0) ermittelt [99]. Ihnen sind die Porendurchmesser (nach [23]) der hier besprochenen Alumophosphate gegenüber gestellt.

**Tabelle 19:** a) Kleinste Molekülabbmessungen der Diethylbenzol-Isomeren

b) Porendurchmesser der Alumophosphate AEL, AFI, AFO, ATS und ATO.

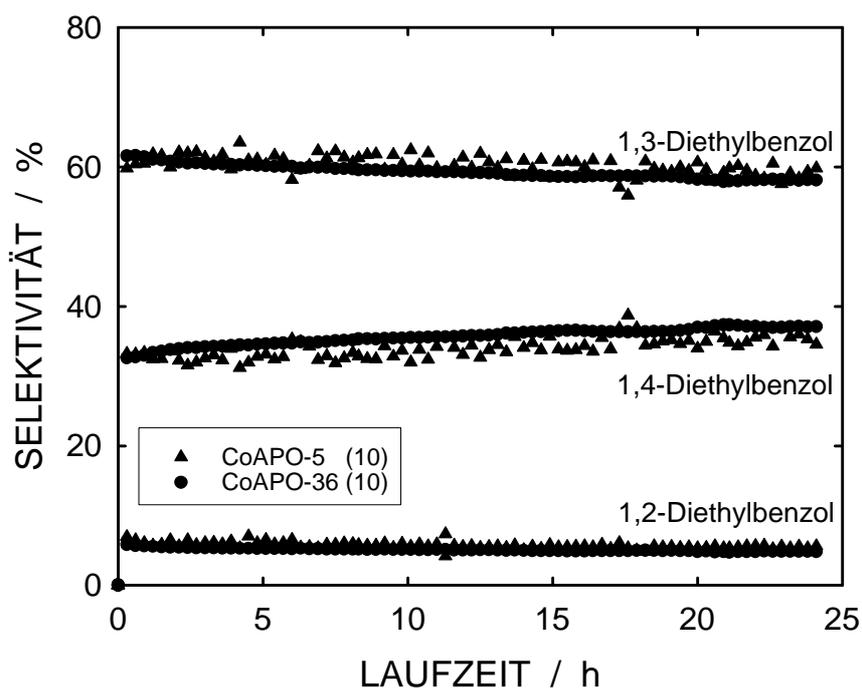
a)

Diethylbenzol-Isomere	Moleküldurchmesser / nm
1,2-DE-Bz	0,63
1,3-DE-Bz	0,64
1,4-DE-Bz	0,55

b)

Alumophosphat	Porendurchmesser / nm
AlPO <sub>4</sub> -5 (AFI)	0,73 x 0,73
AlPO <sub>4</sub> -36 (ATS)	0,65 x 0,75
AlPO <sub>4</sub> -31 (ATO)	0,54 x 0,54
AlPO <sub>4</sub> -11 (AEL)	0,40 x 0,65
AlPO <sub>4</sub> -41 (AFO)	0,43 x 0,70

Das 1,4-Diethylbenzol-Isomere ist das schlankste Molekül der drei Ethylbenzol-Isomeren. Die Abmessungen dieses Moleküls sind in derselben Größenordnung, wie die Porendurchmesser der Alumophosphate mit ATO-Topologie. Es wird deutlich, dass sich in so einem relativ engen eindimensionalen Porensystem sperrige Übergangszustände nur schwierig ausbilden können. Dennoch ist bei MgAPO-31 (10) ein geringer Umsatz an Ethylbenzol zu beobachten (siehe Abbildung 68). Dieser Umsatz kann durch eine Reaktion des Ethylbenzols an aktiven Zentren an der Oberfläche der Kristallite erklärt werden. Das Fehlen von Diethylbenzolen im Gasstrom deutet darauf hin, dass keine Disproportionierung sondern nur eine Dealkylierung des Ethylbenzols stattfindet.



**Abbildung 69:** Produktverteilung bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an CoAPO-5 (10) und CoAPO-36 (10).

Die Porenstrukturen von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  und  $\text{AlPO}_4\text{-36}$  sind zwar vom Aufbau her unterschiedlich, beide besitzen jedoch ähnliche Porendurchmesser. Wie aus Abbildung 69 hervorgeht, beeinflussen die nur geringfügig schmälere Kanäle des CoAPO-36 (10) die Produktverteilung bei der Disproportionierung von Ethylbenzol. Die Produktzusammensetzung bei der Reaktion an CoAPO-36 (10) weist eine Verschiebung hin zum sterisch günstigeren 1,4-Diethylbenzol auf. Geringere Mengen des 1,3-Diethylbenzoles werden zugunsten des schlankeren *para*-Isomers gebildet. Ein solches Verhalten kann bei allen synthetisierten Molekularsieben mit ATS-Topologie ebenfalls beobachtet werden.

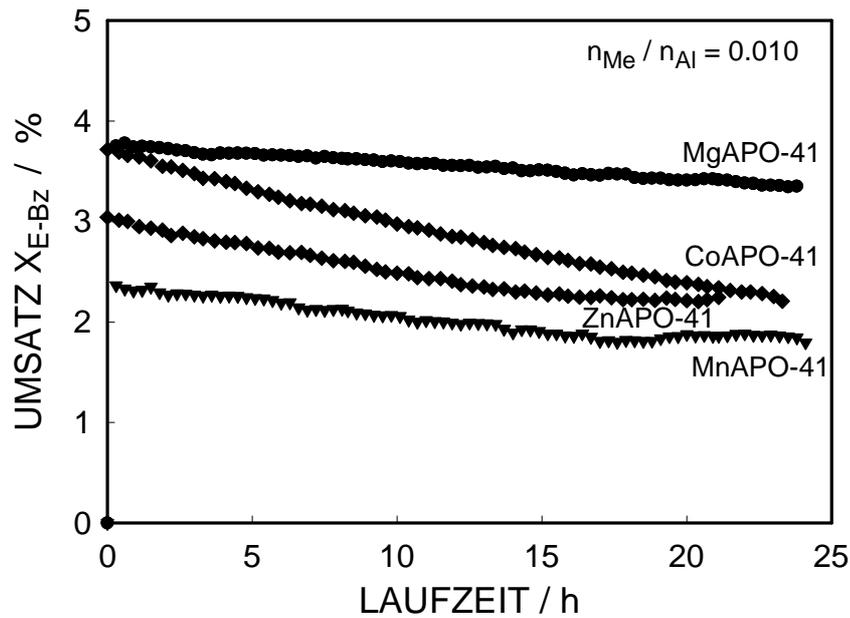
## 5.2 Mittelporige Alumophosphate

Um einen weiteren Einfluss der Porenstruktur auf die Produkte bei der Ethylbenzol-Disproportionierung studieren zu können, wurden Materialien hergestellt und untersucht, deren Porenabmessungen zwischen denen der ATO- und der ATS-Struktur liegen. Hierzu wurden 10-Ring-Alumophosphate mit AEL- und mit AFO-Topologie eingesetzt. Die in der Ethylbenzol-Disproportionierung untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

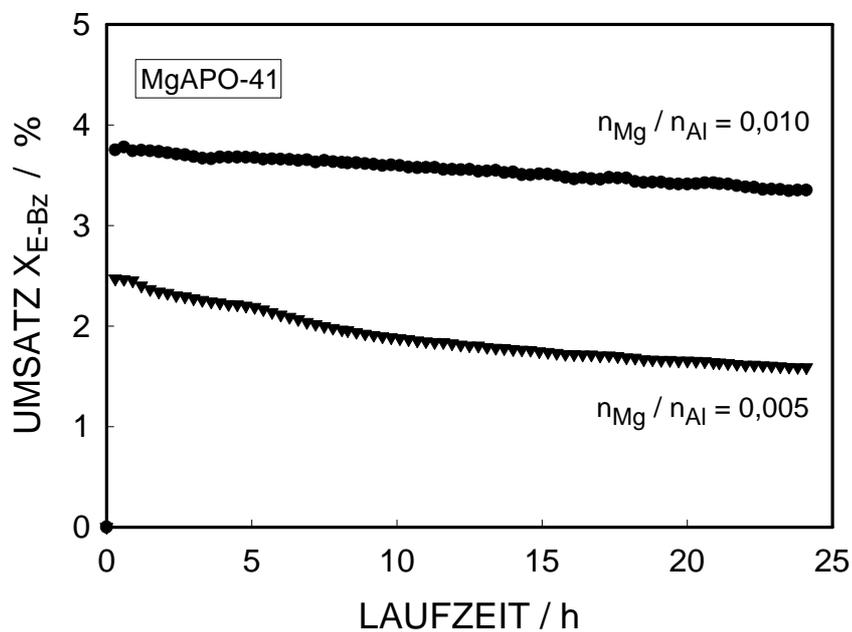
**Tabelle 20:** Bei der Disproportionierung von Ethylbenzol eingesetzte Katalysatoren mit 10-Ring-Porensystemen.

	$n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Mn}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Zn}}/n_{\text{Al}}$
MeAPO-11	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,005	0,005	0,005	0,005
MeAPO-41	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,005	0,005	0,005	0,005
	0,002	0,002	0,002	0,002

Die angegebenen Katalysatoren zeigten bei der Disproportionierung von Ethylbenzol unter den bisher verwendeten Standardbedingungen ( $T_{\text{R}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 20 \text{ ml/min}$ ;  $W/F_{\text{E-Bz}} = 580 \text{ g}\cdot\text{h/mol}$ ) keinen Umsatz. Die hergestellten Molekularsiebe besitzen ein 10-Ring-Porensystem mit Porendurchmessern in derselben Größenordnung wie die Molekülabmessungen der entstehenden Diethylbenzole. Jedoch kann die Bildung der Reaktionsprodukte die über einen bimolekularen Mechanismus verläuft, in den engen Kanälen der vorliegenden 10-Ring-Alumophosphate behindert sein. Durch die Herabsetzung des standardmäßig eingestellten Stickstoff-Stromes von 20 ml/min auf 10 ml/min bzw. 5 ml/min wurde die Verweilzeit variiert. Erst durch diese Maßnahme konnten geringe Umsätze des Ethylbenzols beobachtet werden. Die erhaltenen Ergebnisse für die Materialien mit AFO-Topologie werden in Abbildung 70 vorgestellt. Hier zeigt sich ein Einfluss des eingebauten Metalls auf den Umsatz.



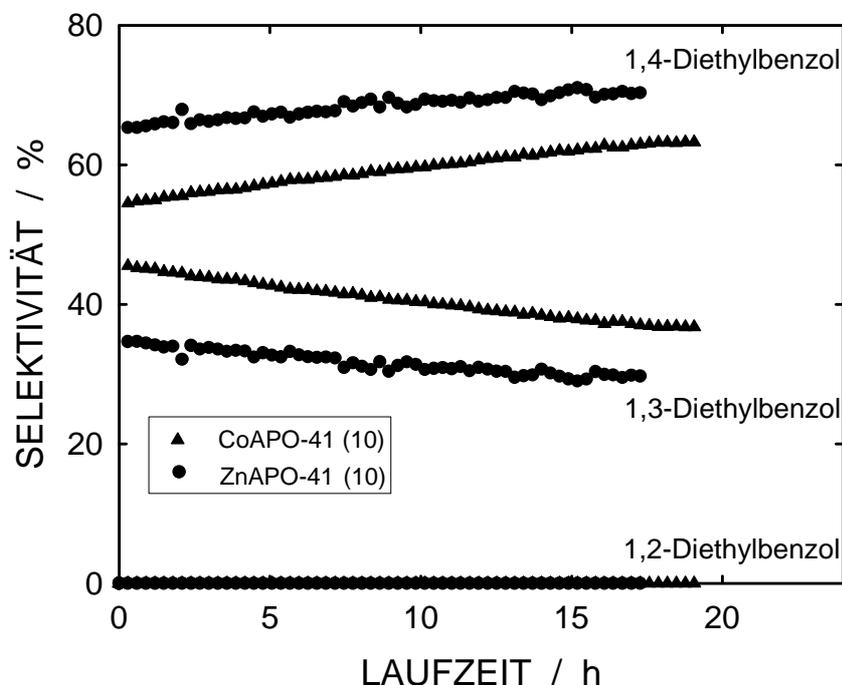
**Abbildung 70:** Ethylbenzol-Disproportionierung an Metall-Alumophosphaten mit AFO-Struktur.



**Abbildung 71:** Ethylbenzol-Disproportionierung an Magnesium-Alumophosphaten mit AFO-Struktur und unterschiedlichen Gehalten an Magnesium.

Auch die Natur der in das Molekularsieb eingebrachten Metalle beeinflusst die Aktivität der hergestellten Materialien. Trotz der geringen Umsätze unter den angewandten Reaktionsbedingungen werden nur geringe Mengen an Ethylbenzol umgesetzt (vgl. Abbildung 70). Obwohl nur geringe Ethylbenzolumsätze beobachtet werden kann dennoch eine folgende Reihung der katalytischen Aktivitäten aufgestellt werden: MgAPO-41 > CoAPO-41 > ZnAPO-41 > MnAPO-41. Eine vergleichbare Reihenfolge trat auch bei den zuvor besprochenen weitporigen Materialien auf.

Wie erwartet wurde, nehmen bei der Disproportionierung von Ethylbenzol die Umsätze zu, wenn die Menge an Metall im Alumophosphat erhöht wird. Dies geht eindeutig aus den in Abbildung 71 dargestellten Experimenten mit magnesiumhaltigen  $\text{AlPO}_4$ -41 Katalysatoren hervor. Das Verdoppeln des Metall-Gehaltes im Alumophosphat hat nahezu eine Verdoppelung des Umsatzes an Ethylbenzol zur Folge.



**Abbildung 72:** Isomeren-Selektivität bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an CoAPO-41 (10) und ZnAPO-41 (10).

Beim Einsatz der mittelporigen Alumophosphate galt das besondere Augenmerk auf der Selektivität der Ethylbenzol-Disproportionierung. So wurde bei den weitporigen Alumophosphaten hauptsächlich das thermodynamisch günstigere, aber auch sperrigere Produkt 1,3-Diethylbenzol gebildet. Die Reaktion konnte durch das hohe Platzangebot in den 12-Ring-Alumophosphaten ohne äußere Zwänge ablaufen. In der vorliegenden 10-Ring-Porenstruktur von z.B.  $\text{AlPO}_4\text{-41}$  ist das Raumangebot für die Reaktion begrenzt. Wie aus Tabelle 19 zu entnehmen ist, liegen die Durchmesser der  $\text{AlPO}_4\text{-41}$ -Kanäle im Bereich der kritischen Moleküldurchmesser der Reaktionsprodukte. Die in der Abbildung 72 dargestellten Ergebnisse aus den Umsetzungen an Katalysatoren mit AFO-Topologie weisen darauf hin, dass Formselektivitäts-Effekte auftreten. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist das 1,4-Diethylbenzol. Das sperrige 1,2-Diethylbenzol, das bereits bei den weitporigen Katalysatoren nur in geringen Mengen gebildet wurde, konnte bei den Umsetzungen an  $\text{AlPO}_4\text{-41}$  nicht beobachtet werden. Die Produktverteilung änderte sich während der Reaktion zu Gunsten des schlankeren 1,4-Diethylbenzol-Isomers.

Der Katalysator verliert im Laufe der Reaktion zunehmend an Aktivität. Bedingt durch die relativ engen Poren im Bereich der kritischen Moleküldurchmesser der Reaktionsprodukte stellt der Katalysator ein „single file systems“ [100,101] dar. Die Diffusion der Reaktanden durch die Poren wird durch die zunehmende Blockierung der Kanalöffnungen mit Koksablagerungen behindert. Dies hat einen abnehmenden Umsatz an Ethylbenzol zur Folge. Weiterhin kann durch die Verengung der Porenmünder die verstärkte *para*-Selektivität erklärt werden.

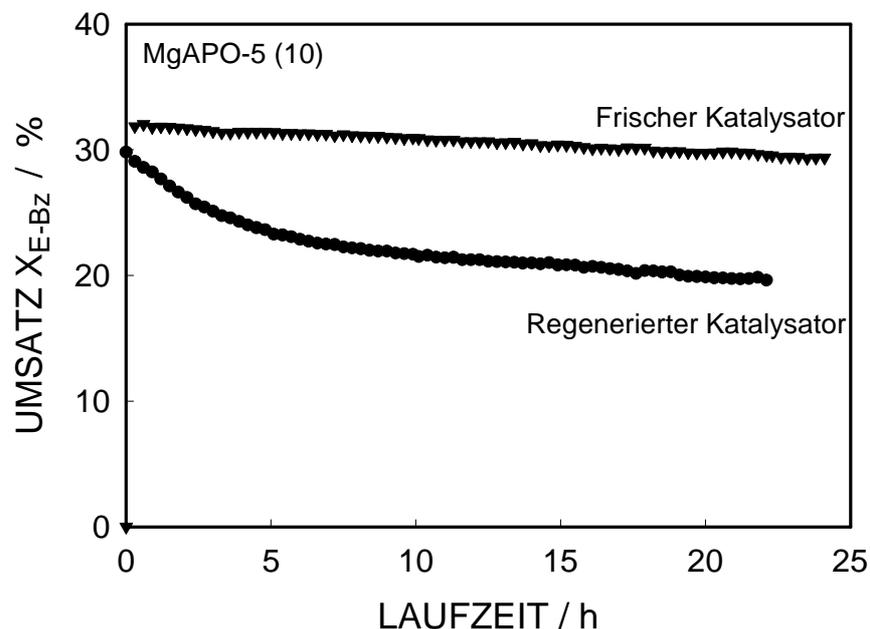
Eine weitere mögliche Ursache für die beobachteten Effekte können deutliche Unterschiede in der Kristallit-Größe für die verschiedenen Alumophosphat-Strukturen sein. Mit den unterschiedlich großen Kristalliten verändert sich ebenfalls der Diffusionsweg der Reaktanden im Katalysator. Dies wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht

Die Kanäle in der Kristallstruktur des  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  sind nur geringfügig enger, als die der bisher besprochenen Alumophosphate mit AFO-Topologie. Die bei  $\text{AlPO}_4\text{-41}$  auftretenden formselektiven Effekte sollten durch die Verwendung dieses Materials verstärkt werden. Jedoch konnte unter denselben Bedingungen keine Umsetzung

des Ethylbenzols beobachtet werden. Die Reaktionsführung bei einer erhöhten modifizierten Verweilzeit von  $W/F_{E-Bz} = 2320 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$  lieferte ebenfalls keine Diethylbenzole.

### 5.3 Katalysator-Regeneration

Alle verwendeten Katalysatoren erfuhren im Laufe der Reaktion eine Desaktivierung. Diese wurde durch unerwünschte Kohlenstoff-Ablagerungen in den Kanälen der eingesetzten Materialien bzw. an deren aktiven Zentren verursacht. Durch Kalzination wurde versucht, den Katalysator zu regenerieren. Das gesamte Katalysatorbett wurde hierfür unter den in Kapitel 2.1.1 angegebenen Standardbedingungen wieder kalziniert.



**Abbildung 73:** Ethylbenzol-Disproportionierung an frischem und regeneriertem MgAPO-5 (10).

Wie aus Abbildung 73 hervorgeht, gewinnt der Katalysator nach einer Kalzination nahezu die ursprüngliche Aktivität zurück, jedoch desaktiviert der so behandelte

MgAPO-5 (10) schneller während der nachfolgenden Reaktion. Durch die Kalzination wird Magnesium aus dem Alumophosphat-Gitter heraus gelöst und damit auch die Anzahl der aktiven Zentren im Katalysator verringert. Bedingt durch die geringere Anzahl an aktiven Zentren verstärkt sich der Einfluss der Koksablagerungen. Der Katalysator desaktiviert im Verlauf der Reaktion schneller als der mit einer größeren Anzahl an aktiven Zentren ausgestattete frische Katalysator.

## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Alumophosphate sowohl mit sauren Eigenschaften als auch solche mit oxidierendem Charakter herzustellen. Die katalytischen Zentren wurden durch den Einbau von Metallen in das Alumophosphat-Gitter erzeugt. Dies erfolgte durch die Zugabe von Metallsalzen zum Synthesegel der zu synthetisierenden Alumophosphate. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Metalle Mg, Co, Zn, Mn, Cr, V und Ti gerichtet. Der Einbau der Metalle erfolgte an 10-Ring und 12-Ring Alumophosphaten. Die metallhaltigen 10-Ring Alumophosphate mit AEL und ATO Strukturen und 12-Ring Alumophosphate der AFI, ATS und AFO-Topologie sollten anschließend mittels physikalisch-chemischer Methoden charakterisiert werden. Hierzu gehörten:

- Röntgen-Pulverdiffraktometrie,
- Temperaturprogrammierte Desorption (TPD),
- Stickstoff-Adsorption,
- UV/Vis-Spektroskopie,
- IR-Spektroskopie.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellte die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der hergestellten und charakterisierten Proben dar. Ausgewählte Cr-, V- und Ti-haltige Katalysatoren wurden in der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexen mit wässriger Wasserstoffperoxid- oder *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung (TBHP) getestet. Die eingesetzten metallhaltigen Alumophosphate wiesen eine katalytische Aktivität für die Cyclohexen-Oxidation bei 80 °C auf. Während der Reaktion entstanden 1,2-Cyclohexandiol, 2-Cyclohexenol, 2-Cyclohexenon, Cyclohexenoxid und Cyclohexandion als Hauptprodukte. Die aus technischen Gesichtspunkten interessante Adipinsäure konnte zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden. Die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren wird durch die unterschiedlichen in die Alumophosphate eingebauten Metalle beeinflusst. Auch die Topologie der hergestellten Materialien beeinflusste den Verlauf der Reaktion. Der Einsatz von TBHP und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel führte teilweise zu einem unterschiedlichen Produktbild. Nach mehreren Stunden wurde eine Desaktivierung der Katalysatoren beobachtet. Durch eine erneute Kalzination der in der Katalyse einsetzen Proben konnte die Aktivität fast vollständig wieder hergestellt werden.

In der Disproportionierung von Ethylbenzol erwiesen sich die Co-, Mn-, Mg- und Zn-haltigen Alumophosphate als aktive Katalysatoren. Bei den Umsetzungen an Alumophosphaten mit unterschiedlichem Metallgehalt entstanden ortho-, meta- und para-Diethylbenzol als Hauptprodukte. Hierbei wiesen Mg-haltige Katalysatoren die höchste Aktivität auf. Bei einem Metallgehalt von  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}} = 0,01$  entstanden neben den bisher erwähnten Hauptprodukten auch Triethylbenzole. Die Aktivität der eingesetzten Alumophosphate nimmt in der Reihenfolge  $\text{MgAPO} > \text{CoAPO} > \text{ZnAPO} > \text{MnAPO}$  ab. Diese Reihenfolge steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den Aciditäts-Untersuchungen mittels TPD. Die Porengeometrie der verwendeten Alumophosphate übt einen entscheidenden Einfluss auf das Produktbild aus. Weitporige Alumophosphate mit der AFI und ATS Topologie weisen die höchsten Umsätze an Ethylbenzol auf. Alumophosphate des AFO und AEL besitzen einen geringeren Porendurchmesser und zeigen eine geringere Aktivität in der Disproportionierung von Ethylbenzol. Zudem treten wegen des geringeren Porendurchmessers formselektive Effekte auf. So wird das schlankere para-Diethylbenzol bevorzugt gebildet. Katalysatoren auf Basis des ATO Alumophosphates zeigten keine signifikante Aktivität. Die Porengeometrie bei diesem Alumophosphat ist bereits zu klein um Ethylbenzol Moleküle aufzunehmen.

## 7 Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Ad.	Adsorption
$A_i$	Peakfläche der Komponente i
BET	Brunauer, Emmett, Teller
Bz	Benzol
CHHP	Cyclohexanhydroperoxid
DE-Bz	Diethylbenzol
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DTA	Differential-Thermoanalyse
E-Bz	Ethylbenzol
exp.	experimentell
FAU	Faujasit
$f_i$	FID-Faktor der Komponente i
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph
GC/MS	gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie
Gew.	Gewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
K	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
Lit.	Literatur
m	Molare Masse in g/mol
$m_i$	Masse der Komponente i in g
n	Stoffmenge in mol
$p_i$	Partialdruck der Komponente i in kPa
S	Isomere Selektivität in %
SBU	Secondary Building Unit
T	Temperatur in °C
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TE-Bz	Triethylbenzol

---

TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
U	Gleichgewichtsumsatz
UV/VIS	Ultraviolett/visible (ultraviolett)sichtbar
W.E.	willkürliche Einheiten
$W/F_i$	Modifizierte Verweilzeit der Komponente i in g·h/mol
$X_i$	Umsatz der Komponente i in %
x	Stoffmenge
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
$y_i$	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase
$Y_i$	Ausbeute der Komponente i in %
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient
$\Theta$	Winkel in °

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [1] A.F. Cronstedt, *Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm* **17**, 120-123 (1756).
- [2] R. M. Milton in M. L. Occelli, H. E. Robson (Hrsg.) in: "Zeolite Synthesis" ACS Symp. Ser. 398, Washington (1989).
- [3] R.M. Dessau und G.T. Kerr, *Zeolites* **4**, 315-318 (1984).
- [4] S. Senkan, *Angew. Chem* **113**, 322-341 (2001).
- [5] K. Tanabe und W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General* **181**, 399-434 (1999).
- [6] C. Marcilly in: "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 135, S. 37-60, Elsevier, Amsterdam (2001).
- [7] US Patent 5149421.
- [8] S.J. Miller, *Microporous Mater.* **2**, 439-450 (1994).
- [9] J.N. Armor, *Appl. Catal.* **78**, 141-173 (1991).
- [10] US Patent 6166282.
- [11] E. Fiedler, G. Grossmann, B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, Hrsg., 5. Aufl., Bd. A16, S. 465-487, VCH Weinheim (1990).
- [12] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92-96 (1954).
- [13] Ch. Baerlocher, W.M. Meier D.H. Olson in: „Atlas of Zeolite Framework Types" 5. Ausg., Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [14] S.T. Wilson, B.M. Lock, C.A. Messina, T.R. Cannan und E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146-1147 (1982).
- [15] W.M. Meier, D.H. Olson und Ch. Baerlocher in: "Atlas of Zeolite Structure Types" Elsevier, Amsterdam (1996).

- 
- [16] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, j. Garces und C. Crowder, *Nature* **331**, 698-699 (1988).
- [17] B.M. Lock, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan und E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc* **106**, 6092-6093 (1984).
- [18] L. Maistriau, N. Dumont, J.B. Nagy, Z. Gabelica und E.G. Derouane, *Zeolites* **10**, 243-256 (1990).
- [19] E. Jahn, D. Müller, K. Becker, *Zeolites* **10**, 151-156 (1990).
- [20] E.M. Flanigen, B.M. Lock, R.L. Patton und S.T. Wilson; in Y. Murakami, A. Ijima und J.W. Ward in: "New Developments in Zeolite Science and Technology" Proc. 7<sup>th</sup> Intl. Zeolite Conf., S. 103-112, Tokyo, Kodansha Ltd. Tokyo und Elsevier Amsterdam (1986).
- [21] C.V. Hildago, M. Kato, T. Hattori, M. Niwa und Y. Murakami, *Zeolites*, **4** 175-180 (1984).
- [22] S. Kowalak und K.J. Balkus, Jr., *Collect. Czech. Chem. Commun* **57**, 774-780 (1992).
- [23] <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/>.
- [24] H.G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarback und K. Hatada, *Zeolites* **2**, 94-102 (1982).
- [25] Report of the IZA Catalysis Commision, IZA Newsletter No. 4, *Zeolites* **14** (1994)
- [26] D.A. McCaulay und A.P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2411-2413 (1953).
- [27] H.C. Brown und C.R. Smoot, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2176-2181 (1956).
- [28] A. Streitwieser Jr. und L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1509-1515 (1960).
- [29] A. Streitwieser Jr. und L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1988-1993 (1964)
- [30] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth und D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 840-846 (1989).
- [31] J.F. Haw, R.R. Richardson, I.S. Oshiro, N.D. Laso und J.A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2052-2058 (1989).

- 
- [32] U. Weiß, M. Weihe, M. Hunger, H.G. Karge und J. Weitkamp in: "*Progress in Zeolite and Microporous Materials*" H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 105, S. 973-980, Elsevier, Amsterdam (1997).
- [33] Ulrike Weiß, *Dissertation*, Stuttgart (1998).
- [34] N. Arsenova-Härtel, H. Bludau, W.O. Haag und H.G. Karge, *Microporous and Mesoporous Mater.* **23**, 1-10 (1998).
- [35] N. Arsenova, H. Bludau, W.O. Haag und H.G. Karge, *Microporous and Mesoporous Mater.* **35-36**, 113-119 (2000).
- [36] J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs und H.G. Karge, *Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem.* **39**, 13-18 (1998).
- [37] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig in: "*Technische Chemie – Einführung in die chemische Reaktionstechnik*", 4. Aufl., S. 133-135, Springer Verlag (1994).
- [38] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, „*The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*“, John Wiley & Sons, New York (1969).
- [39] E. Klemm, H. Döring, A. Geißelmann und S. Schirrmeister, *Chem. Ing. Tech.* **79**, 697-706 (2007).
- [40] J.M. Thomas und R. Raja, *Ann. Rev. of Mater. Res.* **35**, 315-350 (2005).
- [41] K. Weissermel und H.J. Arpe in: "*Industrielle Organische Chemie*", 4. Auflage, VCH, Weinheim, S. 375-379, (1994).
- [42] D.D. Davis und D.R. Kemp in: "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*" Bd. 1, J.I. Kroschwitz, M. Grand, Hrsg., S. 466-493, Wiley, New York (1991).
- [43] S. Perkins, *Science News* **158**, 45-47 (2000).
- [44] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, X. Xu und J.A. Moulijn, *Catal. Today* **76**, 55-74 (2002).
- [45] M.S. Rigutto und H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* **81**, 77-98 (1993).

- 
- [46] M. Zahedi-Niaki, S.M. Javaid Zaidi und S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: General* **196**, 9-24 (2000).
- [47] J.D. Chen und R.A.Sheldon, *J. Catal.* **153**, 1-8 (1995).
- [48] J.S. Rafelt und J.H. Clark, *Catal. Today* **57**, 33-44 (2000).
- [49] A. Tuel und Y. Ben Taârit, *J. Chme. Soc. Chem. Commun.* **2**, 1667-1668(1994).
- [50] A. Tuel, *Zeolites* **15**, 228-235 (1995).
- [51] N. Ulagappan und V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **3**, 373-374 (1995).
- [52] P.P. Knops-Gerrits, F. Thibault-Starzyk und P.A. Jacobs in: „*Zeolites and related Microporous Materials: State of the Art*“ J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer und W. Hölderich, Hrsg., *Studies in Surface Sciene and Catalysis*, Bd. 84, Teil B, S. 1411-1418, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (1994).
- [53] R. Li, *Dissertation*, Universität Stuttgart (1997).
- [54] J. Ma, R. Li und K. Xie, *J. Fuel Chem. Technol.* **29**, 116-118 (2001).
- [55] S.H. Lau, V. Caps, K.W. Yeung K.Y. Wong und S.C. Tsang, *Microporous Mesoporous Mater.* **32**, 279-285 (1999).
- [56] S.N. Lewis in: “*Peracid and Peroxide Oxidations*“, R.L. Augustine, Hrsg., Bd 1, S. 213-258, M. Dekker, New York (1969).
- [57] V.N. Sapunov und N.N. Lebedev, *Zh. Org. Khim. (Engl.)* **2**, 217-221 (1966).
- [58] R.W. Alder und M.C. Whitting, *J. Chem.* **43**, 1689-1697 (1978).
- [59] D.B. Akolekar und K. Kaliaguine, *Zeolites* **14**, 620-624, (1994).
- [60] S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [61] <http://www.iza-structure.org>
- [62] M.H. Zahedi-Niaki, S.M.J. Zaidi und S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: General* **196**, 9-20 (2000).

- 
- [63] B.M. Weckhuysen, I.P. Vannijvel und R.A. Schoonheydt, *Zeolites* **15**, 482-489 (1995).
- [64] P.S. Singh, K. Kosuge, V. Ramashwamy und B.S. Rao, *Appl. Catal. A: General* **177**, 149-159 (1999).
- [65] P. Meriaudeau, Vu.A. Tuan, F. Lefebvre, Vu.T. Nghiem und C. Naccache, *Microporous Mesoporous Mater.* **22**, 435-449 (1998).
- [66] H.W. Clark, W.J. Rievert und M.M. Olken, *Microporous Materials* **6**, 115-124 (1996).
- [67] D.B. Akolebar und S. Kaliaguine, *Zeolites* **14**, 620-624 (1994).
- [68] A. Tuel, *Zeolites* **15**, 228-235 (1995).
- [69] N. Ulagappan und V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc., Chem Comm.* **105**, 1667-1668 (1994).
- [70] M.H. Zahedi-Niaki; P.N. Joshi und S. Kaliaguine in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials" (H. Chong, S.-K. Ihm, Y.S.Uh.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 105, Teil B; S. 1013-1020, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [71] M.H. Zahedi-Niaki, P.N. Joshi und S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 47-48 (1996).
- [72] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor und S. Kaliaguine, *J. Catal.* **177**, 231-239 (1998).
- [73] B. Weckhuysen und R. Schoonheydt, *Zeolites* **14**, 360-366 (1994).
- [74] M.A. Vuurman und I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **96**, 5008-5016 (1992).
- [75] B.M. Weckhuysen, I.P. Vannijvel und R.A. Schoonheydt, *Zeolites* **15**, 482-489 (1995).
- [76] M.H. Zahedi-Niaki, S.M. Javaid Zaidi, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: General* **196**, 9-24 (2000).
- [77] T. Blasco, P. Concepcion, J.M. López Nieto und J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1**, 1-17 (1995).

- 
- [78] L.E. Iton, I. Choi, J.A. Desjardin und V.A. Maroni, *Zeolites* **9**, 535-538 (1989).
- [79] L. Gielgens, I. Veestra, V. Ponec, M. Haanepen und J. van Hoof, *Catal. Lett.* **32**, 195-203 (1995).
- [80] R.J.Gorte, *J. Catal.* **75**, 164-174 (1982).
- [81] V.P. Shiralkar, C.H. Saldarriaga, J.O. Perez und A. Clearfield, *Zeolites* **9**, 474-482 (1989).
- [82] J.W. Ward, *J. Catal.* **9**, 225-236 (1967).
- [83] G.Lischke, B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier und R. Fricke, *Appl. Catal. A: General* **166**, 351-361 (1998).
- [84] J.P. Lourenco, M.F. Ribeiro und F. Ramôa, *Zeolites* **18**, 398-407 (1997).
- [85] E. Brunner, *Catal Today* **38**, 361-376 (1997).
- [86] H.G. Karge in: "Catalysis and Adsorption by Zeolites" G. Öhlmann, H. Pfeifer und R. Fricke, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 65, S. 133-156, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [87] M. Oberlinger, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern (2002).
- [88] M. Hartmann und L. Kevan, *Res. Chem. Interm.* **28**, 635-695 (2002).
- [89] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. Cruz, M. Guerreiro, D. Mandelli, E. Spinace und E. Pires, *Appl. Catal. A: General* **211**, 1-17 (2001).
- [90] H.E.B. Lempers und R.A. Sheldon, *J. Catal.* **175**, 62-69 (1998).
- [91] J.D. Chen und R.A. Sheldon, *J. Catal.* **153**, 1-8 (1995).
- [92] H.G. Karge, J. Ladenbeck, Z. Sarbak und K. Hatada, *Zeolites* **2**, 94-102 (1982).
- [93] H.G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang und R. Fiedorow, *Zeolites* **3**, 13-31 (1983).
- [94] J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs und H.G. Karge, *Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem.* **39**, 13-18 (1986).
- [95] J.A. Martens und P.A. Jacobs, *Zeolites* **6**, 334-3348 (1986).

- 
- [96] D.E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C.T. O'Connor und M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Mater.* **56**, 185-192 (2002).
- [97] N. Arsenova-Härtel, *Dissertation*, Freie Universität Berlin (1998).
- [98] A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves" John Wiley & Sons, New York (1988).
- [99] E. Klemm, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg (1995).
- [100] H. Jovic, K. Hahn, J. Kärger, M. Bee, A. Tuel, M. Noack, I. Girnus und G.J. Gamble, *J. Phys. Chem.* **101**, 5834-5841 (1997).
- [101] V. Gupa, S.S. Nivarthi, D. Keller, A.V. McCormick und H.T. Davis, *Science* **274**, 164-165 (1996).

# Lebenslauf

**Name:** Jose Manuel Teixeira Florencio

## Schulbildung:

1978 – 1982            Grundschule Kottenschule Kaiserslautern  
1982 – 1984            Hauptschule Goetheschule Kaiserslautern  
1984 – 1988            Staatliche Kurpfalz Realschule Kaiserslautern  
1988 – 1991            Berufsbildende Schule I – Technik – Technisches  
Gymnasium Kaiserslautern

## Hochschulbildung

10/1991 – 08/1998    Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern  
08/1998 – 05/2003    Promotionsstudium an der Technischen Universität  
Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

## Berufstätigkeit

01/1996 – 05/1996    Mitarbeit als Aushilfe für PC-Eingaben in der Firma Keiper  
Recaro  
09/1998 – 04/2002    Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie,  
Arbeitsgruppe Technische Chemie an der Universität  
Kaiserslautern  
seit 05/2003            Chemiker am Center for Health Promotion and Preventive  
Medicine Europe in Landstuhl