

Synthese, Charakterisierung und
katalytische Eigenschaften
von mikroporösen Molekularsieben
zur Dimerisierung von 1-Hexen

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

Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Dipl.-Ing. (FH) Thomas Hecht
aus Römerberg

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.12.2009

Synthese, Charakterisierung und
katalytische Eigenschaften
von mikroporösen Molekularsieben
zur Dimerisierung von 1-Hexen

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

Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Dipl.-Ing. (FH) Thomas Hecht
aus Römerberg

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.12.2009

für Claudi

*omnis mundi creatura
quasi liber et pictura
nobis est et speculum*

Umberto Eco

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretischer Teil	3
2.1.	Mikroporöse Molekularsiebe	3
2.1.1.	Zeolithe	3
2.1.2.	Alumophosphate und Silicoalumophosphate	4
2.1.3.	Strukturen der verwendeten Molekularsiebe	6
2.1.3.1.	Zeolithe	6
2.1.3.1.1.	Zeolith Y	6
2.1.3.1.2.	Zeolith L	7
2.1.3.1.3.	Zeolith ZSM-12	8
2.1.3.2.	Alumophosphate und Silicoalumophosphate	9
2.1.3.2.1.	SAPO-5	9
2.1.3.2.2.	SAPO-11	10
2.1.3.2.3.	SAPO-31	11
2.1.3.2.4.	SAPO-41	12
2.1.4.	Acidität von mikroporösen Molekularsieben	13
2.1.4.1.	Acidität von Zeolithen	13
2.1.4.2.	Acidität von Silicoalumophosphaten	15
2.1.5.	Nickel in mikroporösen Materialien	18
2.2.	Dimerisierung von Alkenen	20
2.2.1.	Allgemeines	20
2.2.2.	Thermodynamische Betrachtungen	20
2.2.2.1.	Dimerisierung von 1-Hexen	21
2.2.2.2.	Trimerisierung von 1-Hexen	24
2.2.2.3.	Nebenreaktionen	26
2.2.3.	Dimerisierung an sauren Zentren	28
2.2.4.	Dimerisierung an Nickel	29
2.2.5.	Einfluss des Trägers	32
2.3.	Temperaturprogrammierte Charakterisierungsmethoden	33
2.3.1.	Temperaturprogrammierte Desorption	33
2.3.2.	Temperaturprogrammierte Reduktion	34

3.	Experimenteller Teil	37
3.1.	Präparation der Katalysatoren	37
3.1.1.	Synthese der Zeolithe	37
3.1.1.1.	Synthese von Zeolith Y	37
3.1.1.2.	Synthese von Zeolith L	37
3.1.1.3.	Synthese von Zeolith ZSM-12	37
3.1.2.	Synthese der Alumophosphate und Silicoalumophosphate	38
3.1.2.1.	Molekularsiebe mit AFI-Struktur	38
3.1.2.1.1.	Synthese von SAPO-5	38
3.1.2.1.2.	Synthese von AlPO_4 -5	38
3.1.2.1.3.	Synthese von NiAPO-5	39
3.1.2.2.	Synthese von SAPO-11	39
3.1.2.3.	Molekularsiebe mit ATO-Struktur	39
3.1.2.3.1.	Synthese von SAPO-31	39
3.1.2.3.2.	Synthese von AlPO_4 -31	40
3.1.2.3.3.	Synthese von NiAPO-31	40
3.1.2.4.	Synthese von SAPO-41	40
3.1.3.	Modifikation der Katalysatoren	41
3.1.3.1.	Calcination	41
3.1.3.2.	Ammoniumaustausch	41
3.1.3.3.	Einbringen von Nickel	41
3.1.3.3.1.	Ionenaustausch	41
3.1.3.3.2.	Festkörperionenaustausch	41
3.1.3.3.3.	Imprägnierung	42
3.2.	Charakterisierungsmethoden	42
3.2.1.	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	42
3.2.2.	Chemische Analysen	42
3.2.2.1.	Atomabsorptionsspektroskopie	42
3.2.2.2.	Elementaranalyse	43
3.2.3.	Stickstoffadsorption	43
3.2.4.	Temperaturprogrammierte Desorption	43
3.2.5.	Temperaturprogrammierte Reduktion	45
3.2.6.	Thermogravimetrische Messungen	45

3.3.	Dimerisierung von 1-Hexen	45
3.3.1.	Durchführung der Reaktion	45
3.3.2.	Reaktionstechnische Größen und Auswertung	47
4.	Ergebnisse der Charakterisierung	49
4.1.	Charakterisierung der Zeolithe	49
4.1.1.	Charakterisierung von Zeolith Y	49
4.1.2.	Charakterisierung von Zeolith L	72
4.1.3.	Charakterisierung von Zeolith ZSM-12	85
4.2.	Charakterisierung der Alumophosphate und Silicoalumophosphate	89
4.2.1.	Molekularsiebe mit AFI-Struktur	89
4.2.1.1.	Charakterisierung von SAPO-5	89
4.2.1.2.	Charakterisierung von $\text{AlPO}_4\text{-5}$	100
4.2.1.3.	Charakterisierung von NiAPO-5	102
4.2.2.	Charakterisierung von SAPO-11	103
4.2.3.	Molekularsiebe mit ATO-Struktur	105
4.2.3.1.	Charakterisierung von SAPO-31	105
4.2.3.2.	Charakterisierung von $\text{AlPO}_4\text{-31}$	107
4.2.4.	Charakterisierung von SAPO-41	108
4.3.	Temperaturprogrammierte Reduktion	110
5.	Katalytische Dimerisierung von 1-Hexen	123
5.1.	Dimerisierung an sauren Katalysatoren	123
5.1.1.	Dimerisierung an sauren Zeolithen	123
5.1.2.	Dimerisierung an sauren Silicoalumophosphaten	129
5.2.	Dimerisierung an Nickel-haltigen Katalysatoren	132
5.2.1.	Dimerisierung an Nickel-haltigen Zeolithen	133
5.2.2.	Dimerisierung an Nickel-haltigen Silicoalumophosphaten	141
5.2.3.	Dimerisierung an Nickel-haltigen Alumophosphaten	149
5.2.4.	Weitere Untersuchungen mit Nickel-haltigem SAPO-5	150
6.	Zusammenfassung	155
7.	Symbole und Abkürzungen	159
8.	Literatur	161

1. Einleitung und Problemstellung

Olefine bilden eine wichtige Säule der petrochemischen Industrie. Sie sind einfach und billig verfügbar, reaktiv und finden in der Herstellung einer Vielzahl wichtiger Produkte Anwendung. In den letzten etwa 30 Jahren fanden lineare Olefine bis etwa C₂₀ zunehmende Verwendung als Rohstoffe für Polymere, Schmierstoffe, Weichmacher und waschaktive Substanzen [1].

Üblicherweise stehen aus FCC-Anlagen (FCC: Fluid Catalytic Cracking) und aus Steamcrackern lineare C₂- bis C₆-Olefine und deren Gemische in großtechnischem Maßstab zur Verfügung. Unter anderem eignen sie sich zur Herstellung von Dimeren und Oligomeren und werden insbesondere auch zur Produktion von Octenen und Dodecenen aus Butenen und Hexenen verwendet. Diese stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, welche durch Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu Nonanol und Tridecanol umgesetzt werden können und nach Veresterung zu Phthalaten vor allem als Weichmacher Anwendung finden. Alternativ werden die Alkohole beispielsweise zu Alkylbenzolsulfonaten umgesetzt und als anionaktive Tenside in Waschmitteln verwendet [2-6].

Für den Einsatz bei der Herstellung von Weichmacheralkoholen spielt der Verzweigungsgrad der Olefine eine entscheidende Rolle. Gewünscht ist eine niedrige Flüchtigkeit, also ein niedriger Dampfdruck des Weichmachers, und dieser ist umso geringer, je niedriger der Verzweigungsgrad des verwendeten Olefins ist.

Die Herstellung di- und oligomerer Olefine aus den entsprechenden niederen Olefinen bietet eine hohe Wertschöpfung und ist daher von großem wirtschaftlichen Interesse. Ein bevorzugter Einsatzstoff ist das sogenannte Raffinat II. Raffinat II ist ein aus Butenen und Butanen bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch. Es wird aus dem C₄-Schnitt von Crackern erhalten, aus dem zuvor mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere 1,3-Butadien und Acetylen sowie *i*-Buten, entfernt wurden. Das verbleibende Gemisch besteht aus 1-Buten, cis- und trans-2-Buten sowie etwa 25 % *n*- und *i*-Butan.

Basierend auf Raffinat II stehen derzeit drei technische Verfahren zur Dimerisierung und Oligomerisierung zur Verfügung: Bereits um 1935 wurde von UOP der kationisch katalysierte PolyGas-Prozess entwickelt. Hierbei handelt es sich um ein säurekatalysiertes Verfahren, bei dem auf Kieselgur immobilisierte Phosphorsäure als Katalysator eingesetzt wird. Aufgrund des

Hauptanwendungsgebietes für den PolyGas-Prozess, nämlich der Produktion von Motorkraftstoffen, wurde das Verfahren mit dem Ziel der Gewinnung überwiegend verzweigter Produkte optimiert. Zur Herstellung linearer und wenig verzweigter Produkte haben sich aktuell einige auf Nickel-haltigen Katalysatoren basierende homogene und heterogene Verfahren etabliert [7].

Unter den homogen katalysierten Verfahren ist vor allem die Dimersol-Technologie des IFP zu nennen. Hierunter fallen der Dimersol G-, der Dimersol X- und der Dimersol E-Prozess sowie das Alphabutol-Verfahren. „Dimersol“ steht für eine Dimerisationstechnologie für leichte Olefine in der flüssigen Phase an einem Nickel-haltigen, homogenen Katalysator [8-10]. Eine Verfahrensvariante stellt der Difasol-Prozess dar, bei dem ein Titan-haltiger Katalysator verwendet wird. Produkte, die mittels der homogenkatalytischen Verfahren hergestellt werden, enthalten etwa 60 % lineare und einfach verzweigte und 40 % mehrfach verzweigte Olefine, was gegenüber den sauer katalysierten Verfahren eine deutliche Erhöhung der Selektivität zu wenig verzweigten Produkten darstellt [7].

Die Verfahren mit den derzeit höchsten Ausbeuten an linearen und niedrig verzweigten Olefinen arbeiten mit heterogenen, Nickel-haltigen Katalysatoren. Hier sind der Octol-Prozeß der Oxeno Olefinchemie GmbH [11] und das Verfahren der BASF SE zu nennen [3, 4, 12, 13]. Mit diesen Verfahren ist es möglich, Selektivitäten zu linearen und einfach verzweigten Olefinen von bis zu 85 % zu erzielen und den Anteil mehrfach verzweigter Produkte auf etwa 15 % zu begrenzen. Um dies zu erreichen, wird die Reaktion bei niedrigen Umsätzen durchgeführt [3, 4, 7, 12, 13].

Der im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansatz besteht in der Verwendung von Zeolithen als spezieller Klasse von Feststoff-Katalysatoren [14, 15]. Diese können als Brønsted-acide Form oder mit Nickel funktionalisiert zur selektiven Dimerisierung von Olefinen eingesetzt werden und bieten aufgrund ihrer formselektiven Eigenschaften ein Potential zur Erhöhung der Ausbeuten an niedrig verzweigten Produkten. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Eignung von Molekularsieben als Katalysatoren für die Dimerisierung von 1-Hexen als Modellreaktion für die Oligomerisierung von Olefinen untersucht werden. Hierzu wurden Brønsted-acide und Nickel-haltige Zeolithe und Silicoalumophosphate verwendet, auf die im Folgenden detailliert eingegangen wird.

2. Theoretischer Teil

2.1. Mikroporöse Molekularsiebe

Molekularsiebe im weitesten Sinne sind alle Stoffe, die auf molekularer Ebene einen Siebeffekt aufweisen können. Die IUPAC unterscheidet 3 Klassen von porösen Feststoffen, die in *Tab. 1* aufgeführt sind [16].

Tab. 1: Einteilung poröser Feststoffe nach IUPAC [16].

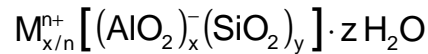
Klasse	Porendurchmesser / nm
mikroporös	< 2
mesoporös	$2 \leq d \leq 50$
makroporös	> 50

Gemäß dieser Einteilung versteht man unter mikroporösen Materialien Stoffe, die ein Porensystem mit Durchmessern unter 2 nm besitzen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren gehören zur Klasse der mikroporösen Molekularsiebe. Hierbei handelt es sich um Zeolithe, Alumophosphate und Silicoalumophosphate, deren Strukturen und Eigenschaften im Folgenden ausführlich beschrieben werden. Typisch für diese Stoffklassen ist, dass sie über ein einheitliches Porensystem, das heißt über ein Porensystem mit diskreter Porenradienverteilung verfügen.

2.1.1. Zeolithe

Für Zeolithe gibt es verschiedene Definitionen, die sich je nach Anwendungsgebiet unterscheiden. Eine für den in der Katalyse tätigen Chemiker zweckmäßige Definition lautet: Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Alumosilikate, deren anionische Kristallgitter regelmäßig geformte Kanäle bzw. Hohlräume aufweisen. Die Gitter sind aus eckenverknüpften, über gemeinsame Sauerstoffatome verbundene, $\text{SiO}_{4/2}^-$ - und $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraedern aufgebaut. Zum Ausgleich der negativen Ladungen befinden sich in den Hohlräumen des Gitters Kationen, zumeist Alkali-

oder Erdalkalimetallkationen. Weiterhin sind Wassermoleküle enthalten, die unter Erhalt des Gitters bei höheren Temperaturen desorbiert werden können [17-19]. Die allgemeine Formel eines hydratisierten Zeoliths lautet:



Diese allgemeine Formel erfährt eine Einschränkung durch die Löwensteinregel [20], wonach tetraedrisch koordinierte $AlO_{4/2}^-$ -Einheiten nicht direkt benachbart sein dürfen. Als Folge daraus muss y stets größer oder gleich x sein. Die Größe der Hohlräume ist über die Zahl der Si-O- bzw. Al-O-Einheiten einer Pore bestimmt. Man unterscheidet zwischen eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen, je nachdem, ob die Porenöffnungen von 8-, 10- oder 12-gliedrigen Ringen gebildet werden.

Mineralogisch gehören Zeolithe zu den Gerüst- bzw. Tektosilikaten. Natürlich vorkommende Zeolithe bilden eine eigene Gruppe innerhalb der Klasse der Tektosilikate. Die Klasse der Tektosilikate wird weiter unterteilt in als Tektosile bezeichnete SiO_2 -Modifikationen - Pyknosile und Porosile - sowie als Tektolithe bezeichnete Alumosilikate - Pyknolithe und Porolithe. Das Präfix „Pykno“ steht für dichte Phasen, das Präfix „Poro“ für poröse Phasen. Gemäß dieser Nomenklatur gehören Zeolithe zur Unterklasse der Porolithe [21].

Eine strukturchemische Einteilung erfolgt durch die Structure Commission der International Zeolite Association (IZA). Diese besteht in der Zuteilung eines aus drei Buchstaben bestehenden mnemonischen Codes, der einer bestimmten Struktur, nicht jedoch einer Zusammensetzung zugeordnet ist [22]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zeolithe Y, L und ZSM-12 mit den Codes FAU, LTL und MTW verwendet.

2.1.2. Alumophosphate und Silicoalumophosphate

Alumophosphate ($AlPO_4s$) und Silicoalumophosphate (SAPOs) bilden eine den Zeolithen verwandte Klasse mikroporöser, kristalliner Materialien [23-25]. In Zeolithen wird das Gerüst aus $SiO_{4/2}^-$ und $AlO_{4/2}^-$ -Tetraedern aufgebaut. Die Substitution von Aluminium oder Silicium durch Atome anderer Elemente führt zu Zeolithabkömmlingen, den so genannten Zeotypen, zu denen die Alumophosphate und Silicoalumophosphate zählen. Alumophosphate sind aus $AlO_{4/2}^-$ - und $PO_{4/2}^+$ -Tetraedern aufgebaut und verfügen über keine Nettoladung. Als Konsequenz

daraus verfügen sie über keine Ionenaustauschkapazität und ihre Verwendung zu katalytischen Zwecken erfordert eine geeignete Modifizierung. Silicoalumophosphate enthalten neben Aluminium und Phosphor auch Silicium als T-Atom. Sind im Gerüst eines SAPOs mehr $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder als $\text{PO}_{4/2}^+$ -Tetraeder vorhanden, so verfügt das Gerüst über eine negative Ladung und somit über die Fähigkeit zum Kationenaustausch [26].

Die Zusammenhänge zwischen den chemischen Zusammensetzungen von Alumophosphaten, Silicoalumophosphaten und Zeolithen lassen sich in einem Dreiecksdiagramm, wie in *Abb. 1* dargestellt, veranschaulichen.

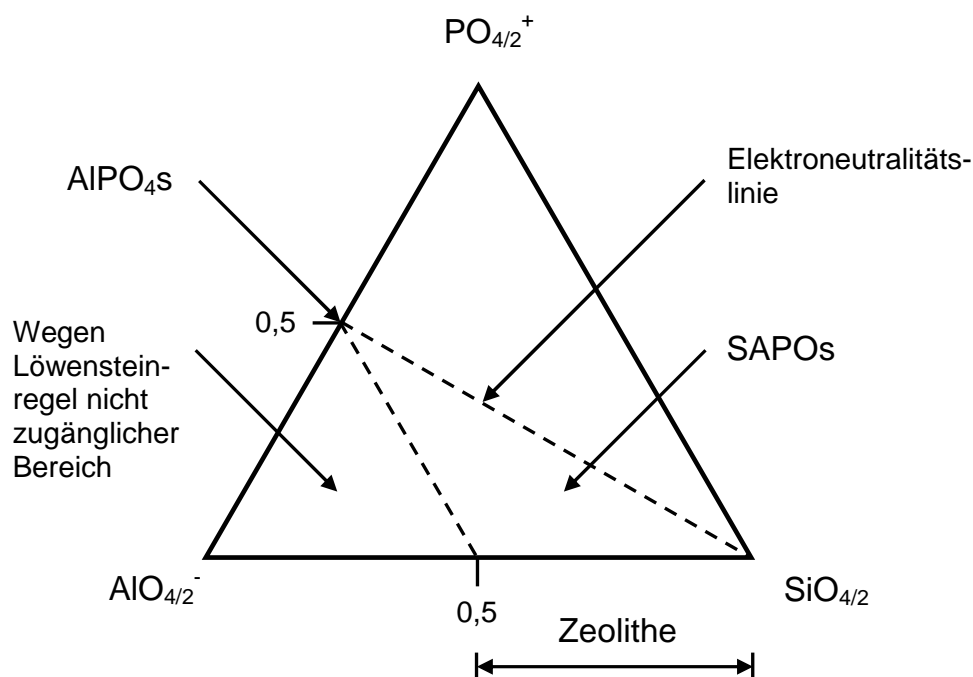


Abb. 1: Dreiecksdiagramm für Alumophosphate, Silicoalumophosphate und Zeolithe.

In diesem Diagramm liegen Zeolithe auf der Linie $\text{SiO}_{4/2} - \text{AlO}_{4/2}^-$. Der Bereich mit $x_{\text{Si}} < 0,5$ ist nicht zugänglich, da aufgrund der Löwensteinregel n_{Si} stets größer oder gleich n_{Al} sein muss. Die Alumophosphate stellen einen Punkt auf der Linie $\text{AlO}_{4/2}^- - \text{PO}_{4/2}^+$ dar. Damit bilden sie einen der Endpunkte der Elektroneutralitätslinie auf der alle Materialien liegen, die Aluminium und Phosphor in gleichen Mengen enthalten [26].

Für Silicoalumophosphate ist bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung prinzipiell der gesamte in *Abb. 1* gekennzeichnete Bereich zugänglich. Zusammen

mit der hohen Zahl an Gittertypen ergibt sich damit eine enorme Vielfalt an möglichen Verbindungen, die zur Klasse der SAPOs zu zählen sind.

Die Benennung von Alumophosphaten und Silicoalumophosphaten erfolgt durch anhängen einer ganzen Zahl an die Abkürzung gemäß „AlPO₄-n“ bzw. „SAPO-n“ wobei die Zahl n für einen bestimmten Gittertyp steht. Analog zu den Zeolithen wird auch den Alumo- und Silicoalumophosphaten ein aus drei Buchstaben bestehender mnemonischer Code zugeordnet, der von der Structure Commission der IZA vergeben wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Silicoalumophosphate SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 und SAPO-41 mit den Topologien AFI, AEL, ATO und AFO eingesetzt. Weiterhin fanden auch AlPO₄-5 und NiAPO-5 sowie AlPO₄-31 und NiAPO-31 Anwendung.

2.1.3. Strukturen der verwendeten Molekularsiebe

2.1.3.1. Zeolithe

2.1.3.1.1. Zeolith Y

Aus SiO_{4/2}⁻ und AlO_{4/2}⁻-Tetraedern, die auch als TO_{4/2}-Einheiten bezeichnet werden, kann man gedanklich eine größere Einheit, den so genannten Sodalith-Käfig (β-Käfig) aufbauen (Abb. 2). Verbindet man die Sechseckflächen verschiedener Sodalith-Käfige über T-O-T-Brücken analog einer kubisch dichtesten Kugelpackung zu einem Gitter, so gelangt man zur Faujasit-Struktur (FAU, Abb. 3).

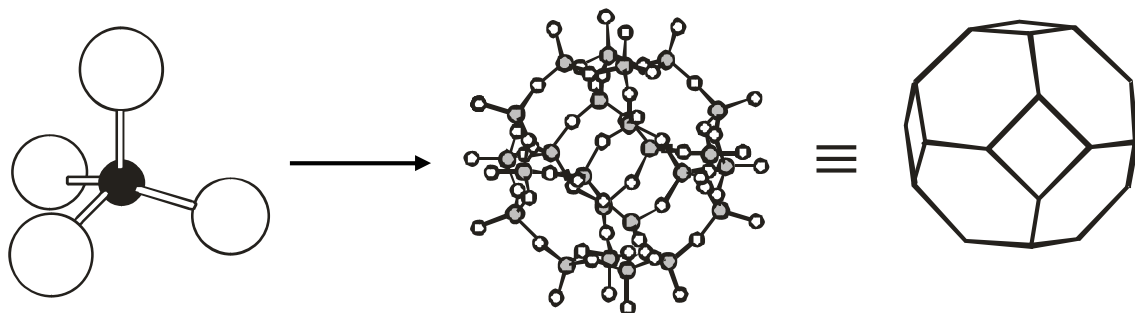


Abb. 2: Aufbau eines Sodalith-Käfigs aus TO_{4/2}-Einheiten.

In dem in *Abb. 3* gezeigten Ausschnitt der Faujasit-Struktur ist der so genannte „Superkäfig“ erkennbar, dessen Innendurchmesser 1,3 nm beträgt und der über vier tetraedrisch angeordnete Zwölfringfenster mit Durchmessern von 0,74 nm zugänglich ist. Zeolithe mit Faujasit-Topologie gehören zu den weitporigen Zeolithen mit dreidimensionalem Porensystem [27-29].

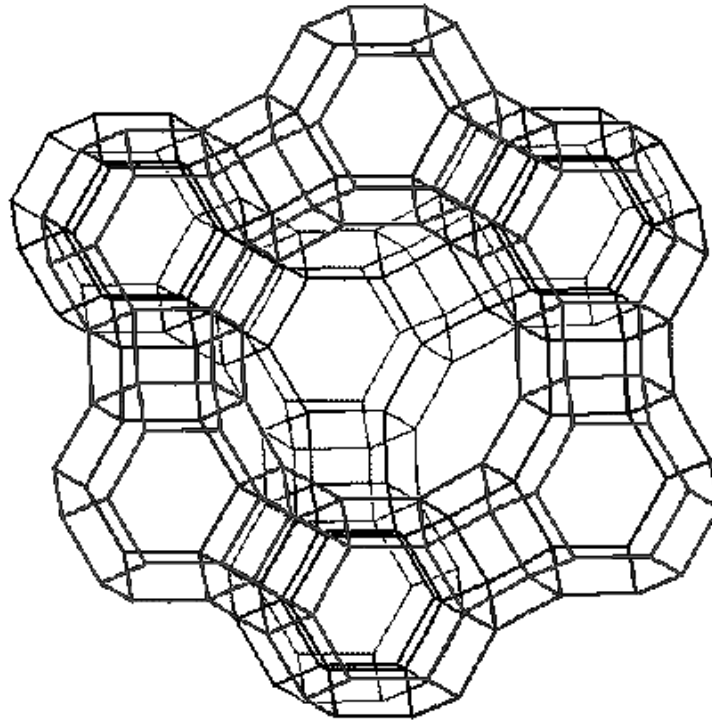


Abb. 3: Ausschnitt aus der Faujasit-Struktur [27].

In Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis Silicium zu Aluminium ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$) tragen Zeolithe mit FAU-Topologie verschiedene Namen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein modifizierter Zeolith Y mit dem Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ verwendet.

2.1.3.1.2. Zeolith L

Zeolith L ist ein eindimensionaler, weitporiger Zeolith mit dem Strukturcode LTL. Namen gebend hierfür ist der Zeolith Linde Typ L. Zeolith L verfügt über kreisförmige 12-Ring-Poren mit einem freien Durchmesser von 0,71 nm, diese sind damit etwas enger als die Poren von Faujasit [30-32]. Strukturelles Hauptmerkmal der LTL-Topologie ist der sogenannte ϵ -Käfig. Dieser besteht aus einem zentralen Doppel-6-Ring, an den oben und unten jeweils drei einfache 6-Ringe gebunden sind.

Diese Einheit wird durch zwei weitere, einfache 6-Ringe abgeschlossen. Jeweils sechs ϵ -Käfige sind kreisförmig angeordnet und formen so die eindimensionale 12-Ring-Pore.

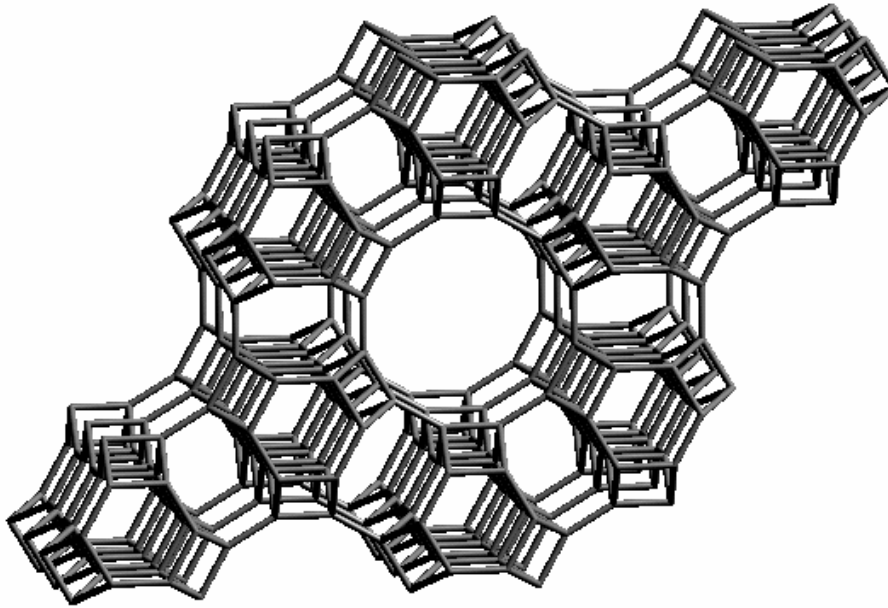


Abb. 4: Ausschnitt aus der LTL-Struktur [27].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kommerziell erhältlicher Zeolith L der Firma Zeolyst (Charge-Nr. 1958-22) mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 3 verwendet.

2.1.3.1.3. Zeolith ZSM-12

Zeolith ZSM-12 ist ein eindimensionaler, weitporiger Zeolith. Die Struktur ist aus eindimensionalen, parallel angeordneten Röhren mit nicht planaren 12-Ring-Porenöffnungen aufgebaut. Die Poren sind leicht elliptisch mit Durchmessern von 0,56 nm x 0,60 nm. In Abb. 5 ist schematisch der Blick auf diese Poren entlang der kristallographischen y-Achse dargestellt. Jede 12-Ring-Pore ist von 4-, 5-, und 6-gliedrigen Ringen umgeben. Die weitporigen Kanäle sind untereinander durch 6-Ring-Poren mit einem Durchmesser von 0,28 nm verbunden. Da eine Diffusion von Kohlenwasserstoffen durch diese Kanäle ausgeschlossen werden kann, wird

ZSM-12 trotz seines quasi zweidimensionalen Porensystems zu den eindimensionalen Zeolithen gezählt [33-35].

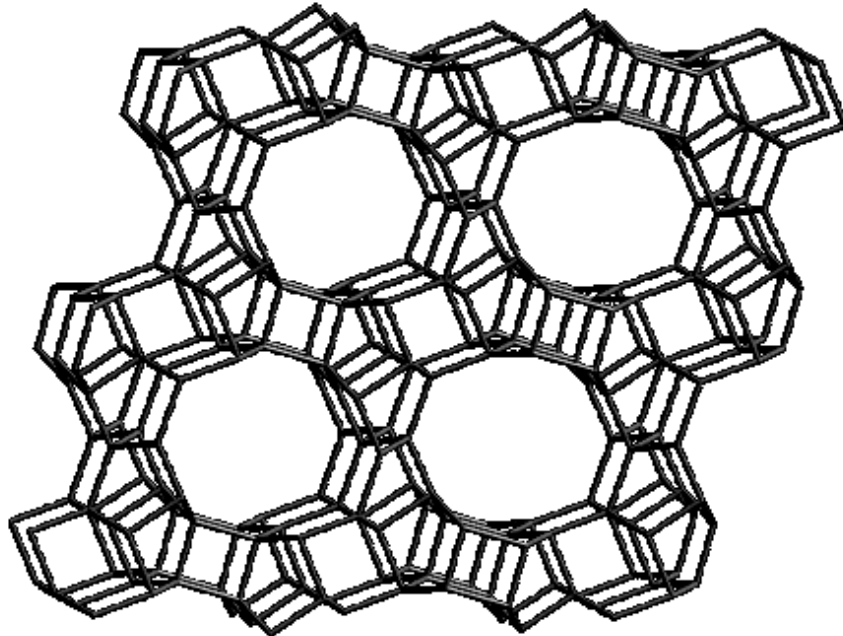


Abb. 5: Ausschnitt aus der MTW-Struktur [27].

Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe mit MTW-Topologie verfügen über n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisse von $n_{Si}/n_{Al} = 25, 35$ und 55 .

2.1.3.2. Alumophosphate und Silicoalumophosphate

2.1.3.2.1. SAPO-5

Das Silicoalumophosphat SAPO-5 verfügt über die AFI-Topologie. Namen gebend hierfür ist das Alumophosphat $AlPO_4-5$ (A lPO_4 -Five). Materialien mit AFI-Topologie sind aus linearen, kreisförmigen, zueinander parallelen 12-Ring-Kanälen mit Porendurchmessern von 0,73 nm aufgebaut. Diese sind untereinander nicht verbunden, es handelt sich also um ein eindimensionales Porensystem. In *Abb. 6* ist ein Ausschnitt aus der AFI-Struktur mit Blick auf die 12-Ring-Poren in Richtung der kristallographischen z-Achse dargestellt [25, 27, 36]. Wie in der

Abbildung zu erkennen ist, werden die 12-Ring-Poren aus 4- und 6-Ringen gebildet, die so angeordnet sind, dass jeder 6-Ring von drei 4-Ringen umgeben ist. Durch diese Anordnung ergibt sich, dass jeweils sechs 6-Ringe und sechs 4-Ringe eine 12-Ring-Pore bilden.

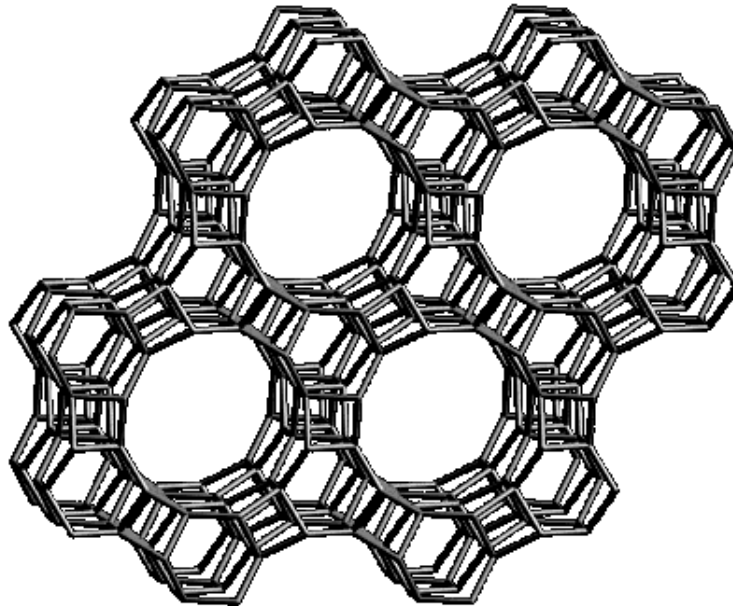


Abb. 6: Ausschnitt aus der AFI-Struktur [27].

In dieser Arbeit wurden Silicoalumophosphate mit AFI-Struktur und verschiedenen Siliciumanteilen verwendet, womit gezielt die Anzahl der aktiven Zentren eingestellt werden sollte. Weiterhin wurden die katalytischen Eigenschaften der Alumophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und NiAPO-5 in der Dimerisierung von 1-Hexen untersucht.

2.1.3.2.2. SAPO-11

SAPO-11 ist ein mikroporöses Silicoalumophosphat mit AEL-Topologie. Namen gebend für den Strukturcode ist das isostrukturelle Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (Aluminophosphate Eleven). In Abb. 7 ist ein Ausschnitt aus dieser Struktur dargestellt. Die AEL-Topologie besteht aus geraden, parallelen 4-, 6- und 12-Ring-Kanälen, die über 6-Ring-Fenster miteinander verbunden sind. Die Porenöffnungen in der AEL-Topologie sind elliptisch mit freien Porenweiten von 0,40 nm x 0,65 nm und enthalten 10 T-Atome. SAPO-11 wird somit den mittelporigen Molekularsieben zugeordnet [25, 27, 33]. Durch den Vergleich mit anderen eindimensionalen

Silicoalumophosphaten sollte der Einfluss von Porenweite und Porengeometrie auf die Produktverteilung in der Dimerisierung von 1-Hexen untersucht werden.

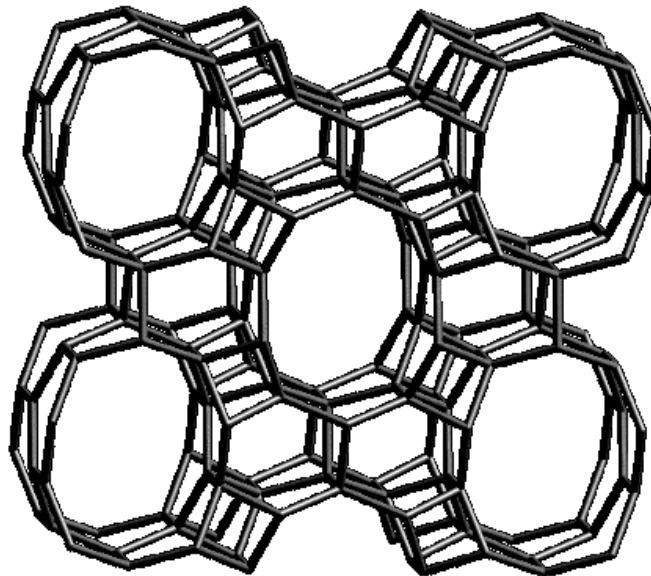


Abb. 7: Ausschnitt aus der AEL-Struktur [27].

Hierzu wurden neben SAPO-5 und SAPO-11 auch SAPO-31 und SAPO-41 verwendet. Da es sich bei all diesen Materialien um eindimensionale Silicoalumophosphate handelt, war eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Porenweite auf die katalytischen Eigenschaften möglich.

2.1.3.2.3. SAPO-31

SAPO-31 ist ein mikroporöses Silicoalumophosphat mit ATO-Topologie. Auch hier ist das isostrukturelle Alumophosphat Namen gebend (Aluminophosphate Thirty One). Ähnlich wie SAPO-11 besteht auch SAPO-31 aus geraden, parallelen 4-, 6- und 12-Ring-Kanälen. Ein Ausschnitt aus der Struktur ist in *Abb. 8* zu sehen. Im Gegensatz zu den ebenen, elliptischen 10-Ringen des SAPO-11 weist SAPO-31 annähernd kreisrunde, gewellte, aus 12-T-Atomen aufgebaute Ringe auf. Die Abbildung zeigt, dass die ATO-Struktur analog zur AFI-Struktur aus 4-Ringen und 6-Ringen aufgebaut ist, wobei auch hier jeweils ein 6-Ring von drei 4-Ringen umgeben ist. Diese Einheiten sind stark verzerrt, so dass sich für die ATO-Struktur eine deutlich geringere Porenweite (im Vergleich zur AFI-Topologie) ergibt. Obwohl SAPO-31 über 12-Ring-Poren verfügt, wird er den mittelporigen Molekularsieben

zugeordnet, da der Durchmesser der 12-Ring-Poren nur 0,54 nm beträgt [25, 27, 34, 35].

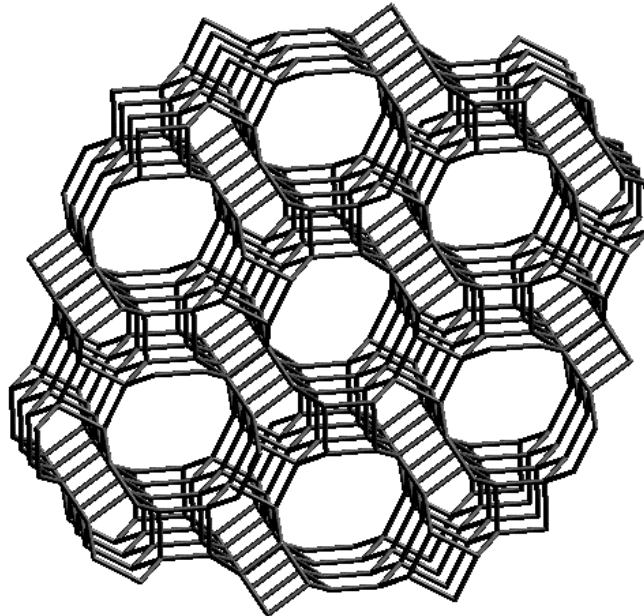


Abb. 8: Ausschnitt aus der ATO-Struktur [27].

2.1.3.2.4. SAPO-41

Das Silicoalumophosphat SAPO-41 besitzt die AFO-Topologie; der Buchstabencode stammt vom Silicium-freien Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-41}$ (Aluminophosphate Forty One). Molekularsiebe mit AFO-Topologie bestehen aus Schichten parallel angeordneter, elliptischer 10-Ring-Kanäle, die über jeweils vier gemeinsame T-Atome miteinander verbunden sind. Zwischen den einzelnen Schichten aus 10-Ring-Kanälen befinden sich 4- und 6-Ring-Kanäle, wobei die 10-Ring-Kanäle über die 6-Ringe miteinander verbunden sind. Aufgrund der Porenweite von 0,43 nm x 0,70 nm wird SAPO-41 zu den mittelporigen, eindimensionalen und mikroporösen Molekularsieben gezählt. Das Porensystem der AFO-Struktur ist verzerrt elliptisch und etwas größer als das Porensystem von SAPO-11, das eine Porenweite von 0,40 nm x 0,65 nm aufweist. Ein Ausschnitt aus der Struktur von SAPO-41 mit Blick entlang der kristallographischen z-Achse ist in *Abb. 9* dargestellt [27, 36-38].

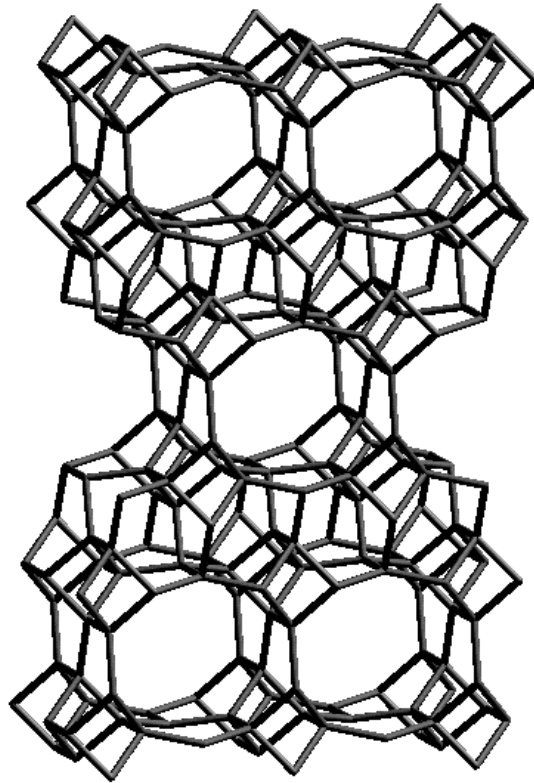


Abb. 9: Ausschnitt aus der AFO-Struktur [27].

2.1.4. Acidität von mikroporösen Molekularsieben

2.1.4.1. Acidität von Zeolithen

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Zeolithen für deren Anwendung in der Katalyse ist ihre Acidität. Um die Acidität von Zeolithen umfassend beschreiben zu können, sind Kenntnisse über die Natur, die Konzentration und die Stärke der aciden Zentren erforderlich [17-19, 39].

Das dreidimensionale Gerüst eines Zeoliths ist aus eckenverküpften $\text{SiO}_4/2^-$ - und $\text{AlO}_4/2^-$ -Tetraedern aufgebaut. Formal lässt sich dies, ausgehend von einem neutralen SiO_2 -Gerüst, als partielle isomorphe Substitution von Silicium durch Aluminium auffassen. Dies führt zu der oben bereits genannten allgemeinen Summenformel für Zeolithe, $M_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$, die ohne Kenntnis der Struktur eine Obergrenze für die Zahl der aciden Zentren angibt. Die negative Überschussladung ist proportional zur Zahl der $\text{AlO}_4/2^-$ -Tetraeder und damit, sofern ausschließlich tetraedrisch koordiniertes Aluminium vorliegt, gleich dem Anteil des

Aluminiums im Gerüst. Wird die negative Ladung durch Protonen ausgeglichen, so verfügt der Zeolith über Brønsted-acide Zentren, deren Zahl durch den Anteil des Aluminiums limitiert ist.

In dieser Arbeit erfolgte die Herstellung der sauren Form durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumsalzen in wässriger Suspension und anschließender thermischer Zersetzung der Ammonium-Ionen, wie in *Abb. 10* schematisch dargestellt [19, 39].

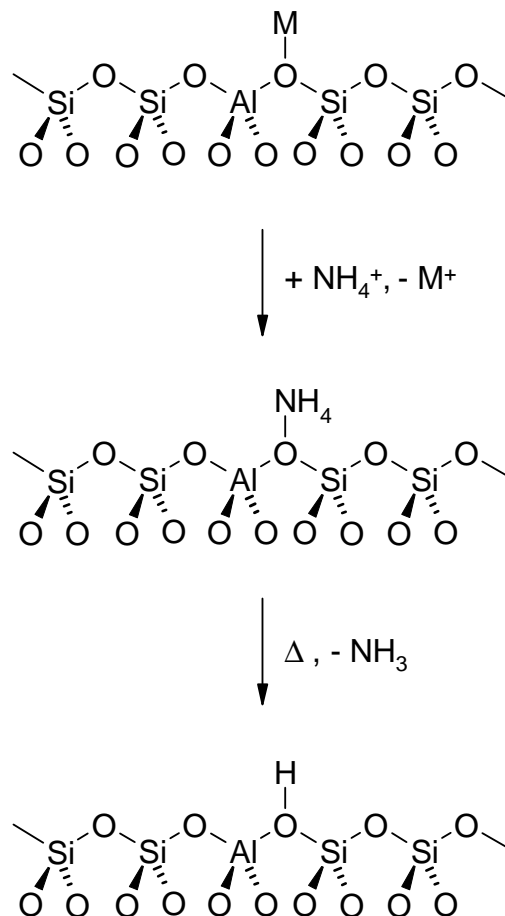


Abb. 10: Erzeugung saurer Zentren durch Austausch mit Ammonium-Ionen, gefolgt von thermischer Zersetzung am Beispiel eines einwertigen Kations.

Aus *Abb. 10* wird ersichtlich, dass prinzipiell jedes Aluminium im Gitter eines Zeoliths eine verbrückende Hydroxylgruppe erzeugen und somit ein Brønsted-acides Zentrum generieren kann. Die Möglichkeit des Ionenaustauschs von zum Beispiel Na⁺ gegen NH₄⁺ oder H⁺ legt intuitiv den Gedanken eines ionischen Charakters der Hydroxylfunktion nahe. Wie jedoch aufgrund von IR-Messungen gezeigt werden

konnte, ist eine kovalente Bindung wie in *Abb. 10* gezeigt wahrscheinlicher [39, 40]. Unabhängig von diesem Befund wird die Säurestärke in Zeolithen vor allem durch den Si-O-Al-Bindungswinkel, also durch strukturelle Merkmale, sowie die Anzahl der Aluminium-Atome in der ersten Koordinationssphäre eines Brønsted-aciden Zentrums bestimmt [41, 42].

2.1.4.2. Acidität von Silicoalumophosphaten

Während in Zeolithen durch jedes in das Gerüst eingebaute Aluminium-Atom eine negative Ladung erzeugt wird und als Folge davon ein Brønsted-acides Zentrum gebildet werden kann, stellt sich die Situation in Silicoalumophosphaten komplexer dar. Grund ist, dass das Gerüst eines Silicoalumophosphates formal aus negativ geladenen $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraedern, neutralen $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern und positiv geladenen $\text{PO}_{4/2}^+$ -Tetraedern aufgebaut ist.

Ausgehend von einem Alumophosphat AlPO_4 wurden drei verschiedene formale Möglichkeiten des Einbaus von Silicium vorgeschlagen, die als Substitutionsmechanismus 1, 2 und 3, kurz SM I, SM II und SM III bezeichnet werden.

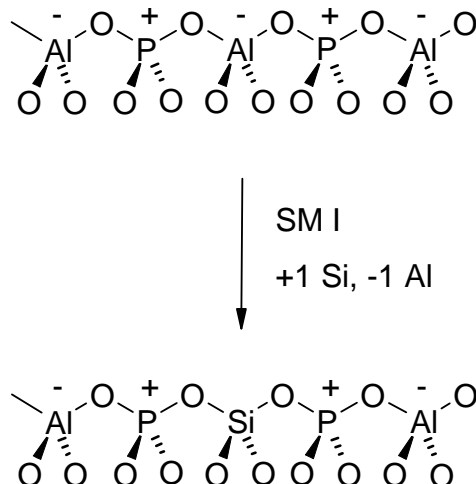


Abb. 11: Formaler Austausch eines Aluminium-Atoms in einer Alumophosphat-Struktur durch ein Silicium-Atom unter Bildung eines Silicoalumophosphates nach dem SM I-Mechanismus.

In einem mikroporösen Alumophosphat wird jede durch ein $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder verursachte negative Ladung durch die positive Ladung eines $\text{PO}_{4/2}^+$ -Tetraeders ausgeglichen, so dass ein nach außen hin neutrales Gerüst entsteht. Beim als SM I bezeichneten Mechanismus wird formal je ein Aluminiumatom durch je ein Siliciumatom ersetzt. Da $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder keine Überschussladung aufweisen, fällt die ladungsausgleichende Wirkung der $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder weg und in der Summe resultiert ein positiv geladenes Gitter. Wie aus *Abb. 11* ersichtlich ist, werden durch den Einbau von Silicium Si-O-P-Bindungen erzeugt. Diese Bindungen sind energetisch ungünstig, wie Rechnungen zur Minimierung von Gitterenergien gezeigt haben, und konnten auch bisher noch nicht nachgewiesen werden [43, 44].

Um ein Silicoalumophosphat mit Brønsted-aciden Zentren zu erhalten ist ein negativ geladenes Gerüst erforderlich, das formal nach dem als SM II bezeichneten Mechanismus gebildet werden kann. Hierbei wird, wie in *Abb. 12* dargestellt, je ein Phosphor durch je ein Silicium ersetzt. Dadurch fehlt nun pro ersetzttem Phosphoratom eine positive Ladung, so dass in der Summe eine negative Überschussladung resultiert. Wenn der Ladungsausgleich durch Protonen erfolgt, liegt ein Brønsted-acides Silicoalumophosphat vor.

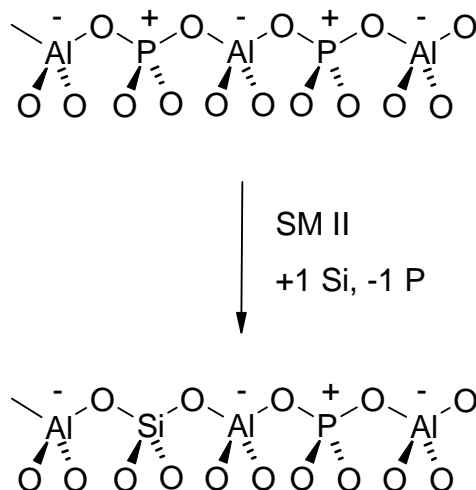


Abb. 12: Formaler Austausch eines Phosphor-Atoms in einer Alumophosphat-Struktur durch ein Silicium-Atom unter Bildung eines Silicoalumophosphates nach dem SM II-Mechanismus.

Wie in *Abb. 12* zu erkennen ist, führt der SM II-Mechanismus unter Vermeidung der Bildung von Si-O-P- und von Si-O-Si-Bindungen zu isolierten

Silicium-Spezies. In diesem Fall kann pro im Gerüst vorhandenem Silicium ein Brønsted-acides Zentrum erzeugt werden.

Das Gitter eines SAPOs ist aus eckenverknüpften $TO_{4/2}$ -Tetraedern aufgebaut. Jede $TO_{4/2}$ -Einheit ist also in einer ersten Koordinationssphäre mit vier weiteren $TO_{4/2}$ -Einheiten verknüpft. Diese werden als $TO_{4/2}$ -Einheiten „der ersten Schale“ bezeichnet. Jede $TO_{4/2}$ -Einheit dieser ersten Schale ist mit weiteren $TO_{4/2}$ -Einheiten einer zweiten Schale verbunden. Topologische Überlegungen zeigen, dass ab einer bestimmten (vom Strukturtyp abhängigen) Grenzkonzentration an Silicium ein isolierter Einbau von weiterem Silicium nicht mehr möglich ist. Zur Berechnung dieser Grenzkonzentration, $x_{Si, Grenz}$, ist das von Barthomeuf [45-47] entwickelte Konzept der topologischen Dichte (TDC, topological density concept) geeignet. Danach gilt:

$$x_{Si, Grenz} = \frac{2,26 \cdot 10^{-2}}{TD_{2-5}}, \quad \text{mit} \quad TD_{2-5} = \frac{\sum_{n=2}^5 \text{Anzahl Tetraeder in Schale } n}{480}$$

wobei 480 gleich der maximalen Anzahl der $TO_{4/2}$ -Einheiten in den Schalen 2 bis 5 ist. Für SAPO-5 ergibt sich z.B. eine Grenzkonzentration von $x_{Si} = 0,09$. Weiteres Silicium kann nun nicht mehr isoliert nach dem SM II-Mechanismus eingebaut werden.

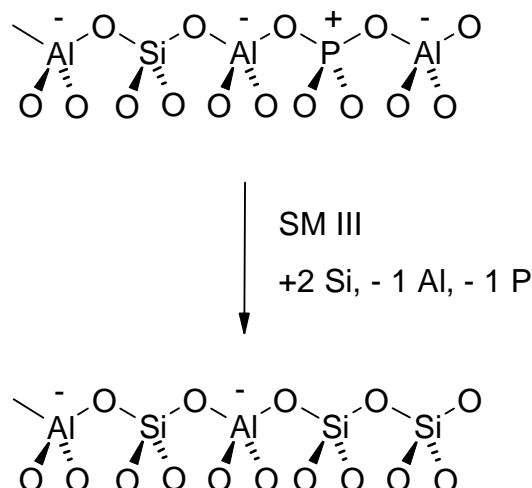


Abb. 13: Formaler Austausch eines Phosphor- und eines Silicium-Atoms in einer Silicoalumophosphat-Struktur durch zwei Silicium-Atome nach dem SM III-Mechanismus.

Ein Siliciumgehalt oberhalb der Grenzkonzentration führt zur Bildung von Silicium-Nestern, für deren Bildung ein als SM III bezeichneter Mechanismus vorgeschlagen wurde. In *Abb. 13* ist der Einbau von Silicium nach diesem Mechanismus dargestellt, ausgehend von einem SAPO, der bereits nach SM II eingebautes Silicium enthält. Rechnungen haben gezeigt, dass diese Art der Substitution günstiger ist als der direkte Einbau von Silicium in ein reines Alumophosphat. Dies stimmt mit experimentellen Befunden überein, wonach Silicium zunächst isoliert nach dem SM II eingebaut wird und der zu Silicium-Nestern führende SM III-Mechanismus erst bei höheren Konzentrationen zum Tragen kommt. Ab welcher Konzentration dies der Fall ist hängt sowohl vom Strukturtyp als auch von den Synthesebedingungen, insbesondere vom eingesetzten Templat, ab [48, 49].

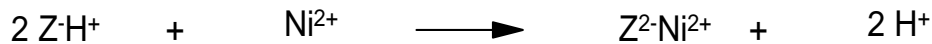
2.1.5. Nickel in mikroporösen Materialien

Zum Einbringen von Übergangsmetallen im Allgemeinen oder Nickel im Speziellen in Alumophosphate, Silicoalumophosphate oder Zeolithe stehen im Wesentlichen drei Methoden zur Verfügung: Imprägnierung, Ionenaustausch und Isomorphe Substitution [50]. Die Imprägnierung und der Ionenaustausch sind postsynthetische Methoden, bei denen zunächst das Trägermaterial hergestellt und in einem nachfolgenden Schritt Nickel eingebracht wird.

Das Einbringen von Nickel mittels Imprägnierung wird durch Eindampfen einer Suspension des Trägermaterials in einer wässrigen Lösung eines Salzes des aufzubringenden Elementes erreicht. Hierzu ist keine Ionenaustauschkapazität erforderlich, so dass die Imprägnierung ein prinzipiell immer anwendbares Verfahren ist. Verfügt das Trägermaterial jedoch über eine Ionenaustauschkapazität, wie es bei Zeolithen und Silicoalumophosphaten in der Regel der Fall ist, so lässt sich bei der Imprägnierung ein zumindest partieller Ionenaustausch nicht vermeiden. Entscheidend ist in einem solchen Fall die Austauschkapazität des Trägers unter den vorherrschenden experimentellen Bedingungen.

Der Ionenaustausch erfordert ein negativ geladenes Gerüst, so dass diese Methode bei Silicoalumophosphaten und Zeolithen, nicht jedoch bei Alumophosphaten, anwendbar ist. Die so eingebrachten Nickel-Ionen befinden sich auf Kationenpositionen, die vor dem Eintausch meist durch Protonen besetzt sind.

Aufgrund der zweifach positiven Ladung des Nickel-Kations erfolgt der Ionenaustausch im Fall eines sauren Zeolithen nach folgender Stöchiometrie:



Hierbei steht Z^{n-} für die Anzahl der beteiligten negativen Ladungen des Zeolith-Gerüsts. Soll Nickel durch Ionenaustausch in ein Silicoalumophosphat eingetauscht werden, erfolgt der Austausch nach einem analogen Mechanismus. In beiden Fällen liegt Nickel zunächst als hydratisiertes Ni(II)-Kation vor.

Die Dehydratisierung des $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Kations kann unter geeigneten Bedingungen einen Wechsel der Oxidationsstufe von Nickel verursachen. Wird die Dehydratisierung unter oxidierenden Bedingungen, also in Sauerstoff oder in Luft durchgeführt, so erfolgt kein Wechsel der Oxidationszahl. Diese Spezies ist für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelten Zwecke nicht von Bedeutung und soll daher nicht weiter behandelt werden.

Verantwortlich für die katalytische Aktivität von Nickel in der Dimerisierung von Olefinen ist, wie weiter unten besprochen, wahrscheinlich Ni(I). Diese Spezies kann unter nicht oxidierenden Bedingungen aus hydratisiertem Ni(II) gebildet werden. Entscheidend hierbei ist, dass die Dehydratisierung in Inertgas oder Vakuum unter Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff durchgeführt wird. Für die Bildung von Ni(I) wird eine Autoreduktion verantwortlich gemacht, bei der Wasser aus der Hydrathülle als Reduktionsmittel dient. Üblicherweise erfolgt diese Reduktion durch Erhitzen des hydratisierten Materials im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom. Diese Autoreduktion erfolgt bei der Durchführung im Wasserstoffstrom bei niedrigeren Temperaturen als bei der Durchführung in Stickstoff. Bei Verwendung von Wasserstoff kann auch der Wasserstoff selbst als Reduktionsmittel wirken, was in der Regel eine Reduktion bis zu elementarem Nickel bewirkt. Neben dem verwendeten Gas spielt auch die Art des Co-Kations im Zeolith eine Rolle, wie an Zeolith Y eingehend untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass in Nickel-haltigem Zeolith H-Y nur eine mäßige Konzentration an Ni(I) durch Autoreduktion erzeugt werden konnte, in Nickel-haltigem Na-Y eine hohe und in Nickel-haltigem Ca-Y eine sehr hohe. Lepetit und Che schlossen daraus, dass ein großes Co-Kation eine leichte Reduzierbarkeit von Ni(II) verursacht. Für die Reduktion in Silicoalumophosphaten wird ein analoger Mechanismus vermutet. In beiden Fällen wird neben der Autoreduktion angenommen, dass das anorganische

Gerüst des umgebenden Molekularsiebes eine Stabilisierung von Nickel in der jeweiligen Oxidationsstufe verursacht, wie mittels ESR-Messungen eingehend untersucht wurde [50-57].

Durch Ionenaustausch und Imprägnierung kann Nickel prinzipiell nicht in das Gerüst eingebaut werden. Um dies zu erreichen, ist die Methode der isomorphen Substitution geeignet. Die sich für Zeotype ergebende Situation ist in *Abb. 14* am Beispiel eines Alumophosphats dargestellt.

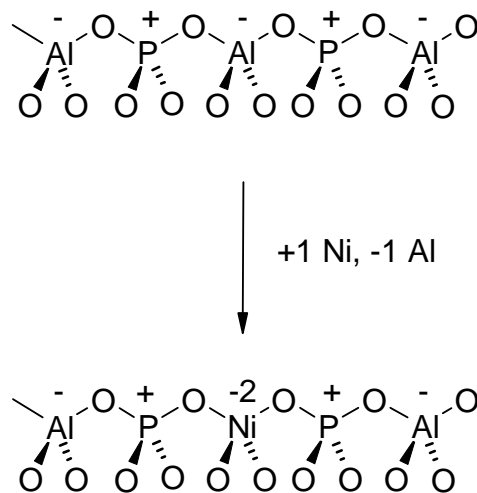


Abb. 14: Einbau von Nickel in das Gerüst eines Alumophosphats unter Bildung eines NiAPO.

2.2. Dimerisierung von Alkenen

2.2.1. Allgemeines

Reaktionen an mikroporösen Katalysatoren werden von vielen Faktoren beeinflusst. Hierunter fallen vor allem thermodynamische Effekte, kinetische Einflüsse und formselektive Effekte. Diese Faktoren werden im Folgenden diskutiert.

2.2.2. Thermodynamische Betrachtungen

Da die treibende Kraft und der Umsatz einer chemischen Reaktion durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt werden, ist es aufschlussreich, zunächst den Einfluss der Thermodynamik auf die angestrebte Reaktion zu bestimmen. Bei der Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen kommt zudem eine Fülle

unerwünschter Nebenreaktionen in Betracht. Darunter fallen vor allem die Isomerisierung und andere Folgereaktionen wie Trimerisierung und Oligomerisierung. Es existieren 18 isomere Hexene und 7307 isomere Dodecene, somit ergibt sich bereits bei Beschränkung auf die Dimerisierung eine sehr hohe Anzahl möglicher Reaktionen. Eine exakte Gleichgewichtsberechnung ohne einschränkende Annahmen scheitert nicht an der ungeheureren Fülle aufzustellender Reaktionsgleichungen, sondern in erster Linie an den nicht vorhandenen thermodynamischen Daten. Verschiedene Autoren [58-61] konnten jedoch zeigen, dass eine Beschränkung auf bestimmte Isomere aufgrund der formselektiven Eigenschaften von Zeolithen zu vernünftigen Ergebnissen führt. Demnach ist es ausreichend nur diejenigen Isomeren zu berücksichtigen, für die das Porensystem des mikroporösen Katalysators zugänglich ist. Da die generelle Richtigkeit dieser Annahme experimentell bestätigt wurde, soll für die folgenden Berechnungen die Bildung verzweigter Produkte ausgeschlossen und nur die Bildung linearer Produkte zugelassen werden. Dies bedeutet, dass bei Auswahl eines formselektiven Katalysators mit geeigneter Porengeometrie die im Folgenden angenommene „ideale“ Stöchiometrie zumindest prinzipiell auch im Experiment erreicht werden kann.

2.2.2.1. Dimerisierung von 1-Hexen

Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes der Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen gemäß



erfolgt über die chemischen Potentiale und über die freien Standard-Reaktionsenthalpien. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i \mu_i^\circ + RT \cdot \ln \prod a_i^{v_i} = 0$$

Mit

$$\sum v_i \mu_i^\circ = \Delta_R G^\circ$$

und

$$\prod a_i^{v_i} = K_a$$

folgt:

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K_a$$

K_a ist die thermodynamisch wahre Gleichgewichtskonstante für ideale Systeme. Mit der Korrektur

$$a_i = x_i \cdot f_i$$

für reale Systeme folgt:

$$K_a = K_x \cdot K_f$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten f_i erfolgt mittels der Theorie der regulären Lösungen [62]. Für das System 1-Hexen / 1-Dodecen lauten die Bestimmungsgleichungen der Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln f_{\text{Hx}} = \frac{V_{m,1-\text{Hx}} \cdot \Phi_{\text{Do}}^2 \cdot (\delta_{\text{Hx}} - \delta_{\text{Do}})^2}{R \cdot T}$$

$$\ln f_{\text{Do}} = \frac{V_{m,1-\text{Do}} \cdot \Phi_{\text{Hx}}^2 \cdot (\delta_{\text{Hx}} - \delta_{\text{Do}})^2}{R \cdot T}$$

wobei

f_i : Aktivitätskoeffizient der Komponente i

$V_{m,i}$: molares Volumen der Komponente i

$$(V_{m,1-\text{Hx}} = 125 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, V_{m,1-\text{Do}} = 222 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

Φ_i : Volumenanteil der Komponente i

δ_i : Löslichkeitsparameter der Komponente i

R : allgemeine Gaskonstante ($1,98721 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : Temperatur in K

Die Löslichkeitsparameter berechnen sich zu:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_{v,i} - R \cdot T}{V_{m,i}} \right)$$

wobei

$\Delta H_{v,i}$: Verdampfungsenthalpie der Komponente i

$$(\Delta H_{v,1-\text{Hx}} = 7,32 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_{v,1-\text{Do}} = 7,32 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Die Aktivitätskoeffizienten liegen über den gesamten Mischungsbereich sehr nahe bei 1, die maximale Abweichung beträgt etwa 3 %. Daher wird im Folgenden die Abweichung des realen Systems vom idealen Verhalten vernachlässigt. Mit

$$a_i = x_i$$

folgt

$$K_a = K_x$$

und somit

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K_x.$$

Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ($v_{1-Hx} = -2$, $v_{1-Do} = 1$) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen zu

$$K_x = \frac{x_{1-Do,GG}}{x_{1-Hx,GG}^2}.$$

Die Summe der Stoffmengenanteile ist

$$x_{1-Do,GG} + x_{1-Hx,GG} = 1,$$

damit folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K_x = \frac{1 - x_{1-Hx,GG}}{x_{1-Hx,GG}^2}.$$

Umgestellt ergibt sich für den Stoffmengenanteil an 1-Hexen im Gleichgewicht

$$x_{1-Hx,GG} = \frac{\sqrt{1 + 4 \cdot K_x} - 1}{2 \cdot K_x}.$$

Mit

$$n_i = x_i \cdot n_{\text{ges}}$$

und

$$X_{1-Hx,GG} = \frac{n_{1-Hx,0} - n_{1-Hx,GG}}{n_{1-Hx,0}}$$

ergibt sich zwischen dem Gleichgewichtsumsatz an 1-Hexen und den Stoffmengenanteilen an Edukten und Produkten folgender Zusammenhang:

$$X_{1-Hx,GG} = \frac{x_{1-Hx,0} - x_{1-Hx,GG}}{x_{1-Hx,0}}.$$

Liegt zu Beginn der Reaktion reines Edukt vor ($x_{1-Hx,0} = 1$), so vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$X_{1-Hx,GG} = 1 - x_{1-Hx,GG}.$$

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes an 1-Hexen bei der Dimerisierung zu 1-Dodecen ist in *Abb. 15* dargestellt.

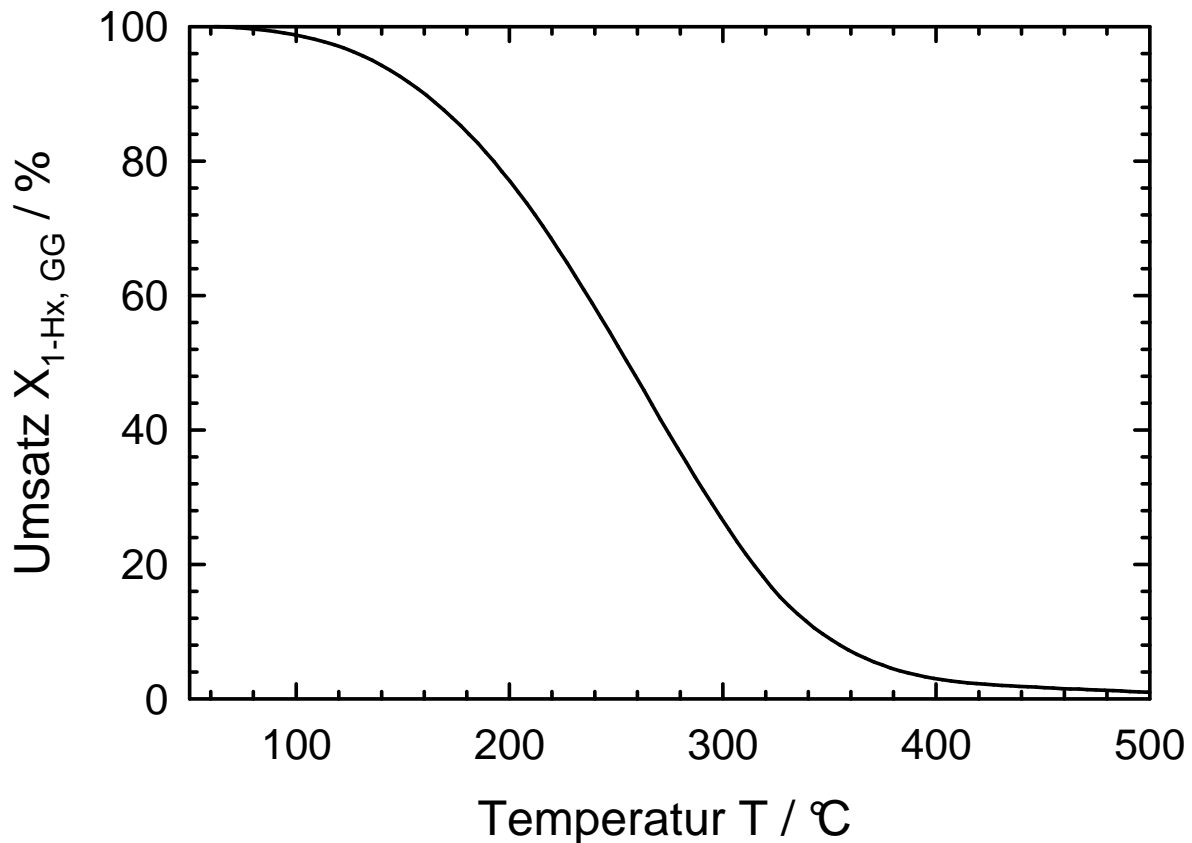


Abb. 15: Gleichgewichtsumsatz von 1-Hexen bei der Dimerisierung zu 1-Dodecen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wie die Abbildung zeigt, ist bei Temperaturen bis etwa 100 °C ein nahezu vollständiger Umsatz möglich. Im Bereich von 100 °C bis 200 °C kann noch ein Umsatz von etwa 80 % erreicht werden. Oberhalb einer Reaktionstemperatur von 200 °C fällt der Umsatz rasch ab und beträgt bei 300 °C nur noch etwa 20 %. Aus thermodynamischen Gesichtspunkten ist daher eine Reaktionstemperatur von maximal 200 °C wünschenswert. Temperaturen unter 200 °C sind akzeptabel, da zum einen ein noch zufrieden stellender Umsatz erreicht werden kann und zum anderen die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes noch nicht sehr stark ist.

2.2.2.2. Trimerisierung von 1-Hexen

Die Trimerisierung von 1-Hexen lässt sich als Folgereaktion der Dimerisierung auffassen, das heißt als Addition von Hexen an Dodecen gemäß:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion lautet

$$K_x = \frac{x_{1-Oc,GG}}{x_{1-Hx,GG} \cdot x_{1-Do,GG}},$$

wobei auch hier die Abweichung vom idealen Verhalten vernachlässigt wird. Die Summe der Stoffmengenanteile im Gleichgewicht ist

$$x_{1-Hx,GG} + x_{1-Do,GG} + x_{1-Oc,GG} = 1,$$

damit folgt

$$K_x = \frac{1 - x_{1-Hx,GG} - x_{1-Do,GG}}{x_{1-Hx,GG} \cdot x_{1-Do,GG}}.$$

Unter der Annahme einer stöchiometrischen Mischung von 1-Hexen und 1-Dodecen, das heißt

$$x_{1-Hx} = x_{1-Do} = x_E,$$

wobei

x_E : Stoffmengenanteil des Edukts,

vereinfacht sich der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante zu

$$K_x = \frac{1 - 2 \cdot x_{E,GG}}{x_{E,GG}^2}.$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung ergibt die Stoffmengenanteile der Edukte im Gleichgewicht:

$$x_{1-Hx,GG} = x_{1-Do,GG} = x_E = \frac{\sqrt{1 + 4 \cdot K_x}}{K_x}$$

In *Abb. 16* sind die Gleichgewichtsumsätze der Dimerisierung zu Dodecen und der Trimerisierung zu Octadecen zusammen dargestellt. Hierbei zeigt sich klar, dass bei isolierter Betrachtung der Dimerisierung bis etwa 200 °C ein hoher Umsatz möglich ist. Unter der Annahme, dass genügend 1-Hexen zu Verfügung steht, wird jedoch das einmal gebildete Dimer weiter reagieren zum Trimeren. Die Folgereaktion ist nicht auf eine Trimerisierung beschränkt, allgemein gilt, dass Oligo- bzw. Polymerisierungen thermodynamisch begünstigt sind [62, 63]. Ein Unterdrücken dieser Folgereaktionen ist thermodynamisch nicht möglich und kann nur auf kinetischem Wege, das heißt durch Verwendung eines geeigneten Katalysators, erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierfür als Strategie die Kombination zweier Effekte herangezogen. Durch die Verwendung von formselektiven Katalysatoren soll die Bildung verzweigter Isomere unterdrückt und durch die Verwendung von Nickel

als katalytisch aktiver Komponente die Bildung höhermolekularer Komponenten verhindert werden (vgl. Kap. 2.2.4. „Dimerisierung an Nickel“). Thermodynamische Aspekte der Bildung verzweigter Isomere werden im nächsten Kapitel besprochen.

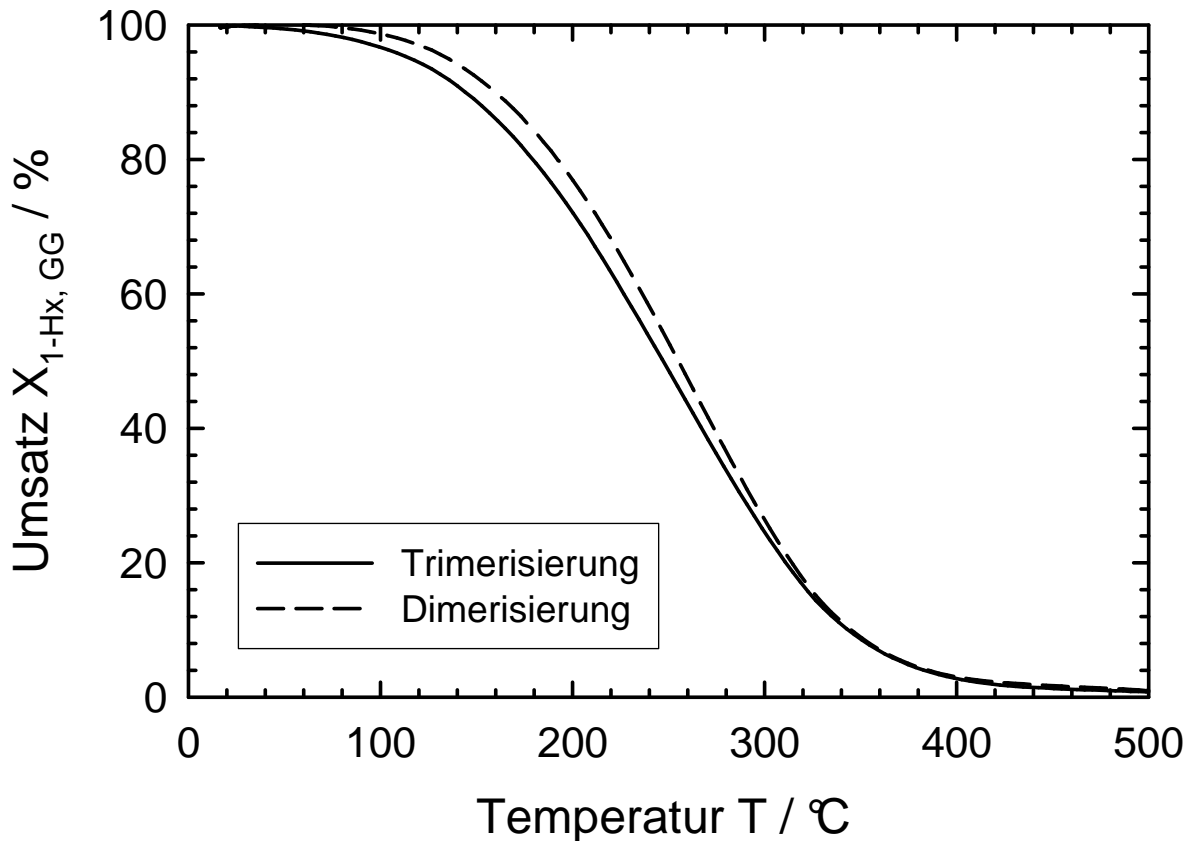


Abb. 16: Gleichgewichtsumsätze der Dimerisierung von 1-Hexen zu 1-Dodecen und der Trimerisierung zu 1-Octadecen in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.2.2.3. Nebenreaktionen

Neben der oben diskutierten Trimerisierung ist eine Vielzahl von weiteren unerwünschten Nebenreaktionen möglich. Darunter fallen Oligomerisierungen, Disproportionierungen, Crackreaktionen und Isomerisierungen [59].

Oligomerisierungen stellen die wichtigsten Nebenreaktionen dar, da sie vor allem als Folgereaktionen, das heißt als Addition von Hexen an bereits gebildete Alkene, auftreten können. Da Dimerisierungen bzw. Oligomerisierungen Gleichgewichtsreaktionen sind, gewinnen Crackreaktionen vor allem bei höheren

Temperaturen an Bedeutung. Bereits bei niedrigeren Temperaturen müssen vor allem Isomerisierungen in Betracht gezogen werden.

Eine genaue Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ist für Alkene mit mehr als etwa sechs Kohlenstoffatomen kaum mehr durchführbar. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der sehr großen Anzahl möglicher isomerer Verbindungen, vor allem jedoch in den nicht vorhandenen thermodynamischen Daten. Eine Möglichkeit zur Abschätzung thermodynamischer Daten isomerer Verbindungen wurde von Alberty [59] vorgeschlagen. Ausgehend von den für alle isomeren Hexene bekannten Daten schlug er eine lineare Extrapolation gemäß

$$\Delta_B G^\circ = A + B \cdot n$$

vor, wobei $\Delta_B G^\circ$ die freie Standard-Bildungsenthalpie darstellt, A und B temperaturabhängige Konstanten sind und n die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verzweigung ist. Mittels dieser Gleichung lassen sich für Alkene die freien Standard-Bildungsenthalpien abschätzen.

Garwood et al. [61] berechneten auf Basis des Vorschlags von Alberty die Anteile linearer 1-Alkene für Olefine verschiedener Kettenlängen, die im Gleichgewicht mit Ihren verzweigten Isomeren stehen. Dieser Anteil nimmt mit steigender Kettenlänge, das heißt mit steigender Anzahl isomerer Verbindungen schnell ab. Während 1-Penten noch zu etwa 42 % in einem im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Gemisch mit 2-Penten vorliegt, liegt dieser Anteil für 1-Hexen bei etwa 16 % und für 1-Dodecen bei unter 1 %.

Aus diesen Überlegungen und aus den oben durchgeführten Berechnungen ergibt sich für die experimentellen Bedingungen die Forderung, Reaktionstemperaturen von 200 °C nicht zu überschreiten, um einen genügend hohen Umsatz an 1-Hexen zu dem Zielprodukt 1-Dodecen zu ermöglichen. Gleichzeitig wurde dargelegt, dass die Dimerisierung zum linearen Produkt thermodynamisch nicht favorisiert ist, so dass Methoden entwickelt werden müssen, um die Selektivität zum linearen Dimer zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das durch die Verwendung eines mikroporösen Katalysators mit geeigneter Porengeometrie erreicht werden. Der Ablauf der Dimerisierung an verschiedenen Katalysatorsystemen ist im Folgenden beschrieben. Hierbei werden nicht alle derzeit industriell wichtigen Methoden erwähnt, es erfolgt eine Beschränkung auf die für

diese Arbeit relevanten Mechanismen. Dies sind die an sauren und an Nickelhaltigen mikroporösen Materialien katalysierten Dimerisierungen. Im Falle von Nickel wird sowohl auf die homogene als auch auf die heterogene Variante eingegangen, um Gemeinsamkeiten zu erkennen und Unterschiede herauszuarbeiten.

2.2.3. Dimerisierung an sauren Zentren

Der Ablauf der Dimerisierung von 1-Hexen an sauren Zeolithen bzw. Silicoalumophosphaten ist in *Abb. 17* dargestellt. Erster Schritt der Reaktion ist die Protonierung der Doppelbindung des Alkens **1** am Brønsted-sauren Zentrum **2** des Katalysators. In das so gebildete σ -Addukt **3** insertiert anschließend ein weiteres Monomer-Molekül **4**, was zu dem um eine Monomereinheit verlängerten σ -Addukt **5** führt. Abschließender Schritt der Dimerisierung ist die Wiederherstellung des Brønsted-sauren Zentrums **6** unter Abspaltung von Dodecen **7** [14, 58, 65].

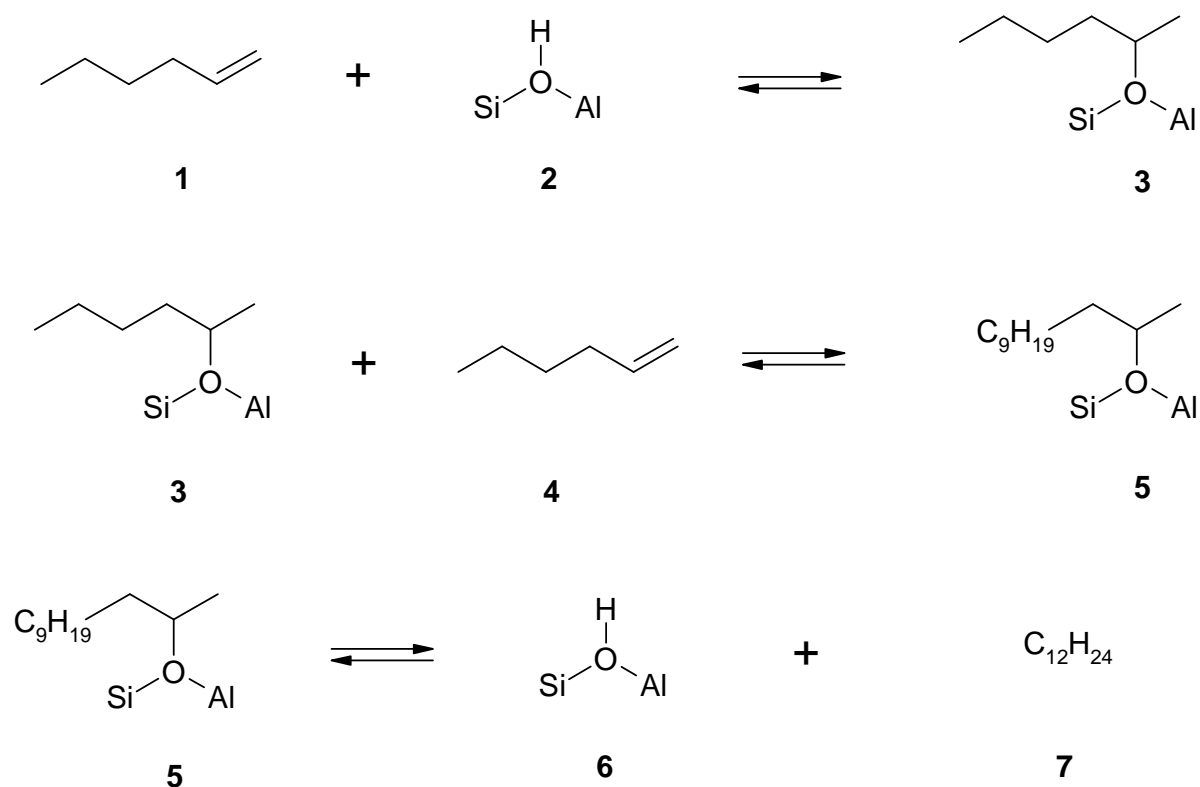


Abb. 17: Mechanismus der Dimerisierung von 1-Hexen an einem heterogenen, Brønsted-aciden Molekularsieb.

Wie bereits erwähnt, sind die Tri- bzw. Oligomerisierung von 1-Hexen als Folgereaktionen der Dimerisierung aufzufassen. Dies ergibt sich zwanglos durch die Annahme, dass (vgl. *Abb. 18*) an das Addukt **5** ein weiteres Molekül 1-Hexen **8** addieren kann, wodurch sich wahrscheinlich zunächst ein π -Komplex bildet, der nach Insertion in die σ -Bindung von **5** den σ -Komplex **9** bildet. Verbindung **9** kann nun unter Abspaltung von Octadecen das Brønsted-saure Zentrum **6** wieder freisetzen.

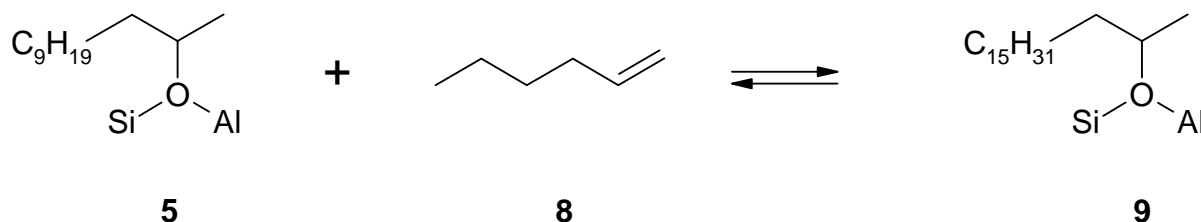


Abb. 18: Kettenwachstumsschritt der Trimerisierung von 1-Hexen an einem heterogenen, sauren Katalysator.

Alternativ kann die Kettenlänge von **9** durch Addition von Alkenen weiter zunehmen, was zur Bildung oligomerer Produkte führt.

2.2.4. Dimerisierung an Nickel

Seit langem ist bekannt, dass Olefine unter erhöhter Temperatur bei Kontakt mit Nickeloxid dimerisieren. Die starke Bevorzugung der Bildung dimerer Produkte gegenüber der Bildung oligo- oder polymerer Produkte wurde bereits früh als typisch für Nickel erkannt und, zunächst ohne nähere Kenntnis der zugrunde liegenden Mechanismen, als „Nickel-Effekt“ bezeichnet. Nicht zuletzt aufgrund der hohen industriellen Relevanz der Ausnutzung dieses Effektes zur Dimerisierung von Olefinen, wurden intensive Forschungen bezüglich der Natur der katalytisch aktiven Spezies unternommen [15, 66].

Einen Schwerpunkt der Katalysatorentwicklung zur Dimerisierung bildeten zunächst die homogenen Katalysatoren, woraus großtechnische Verfahren entstanden. Hierbei ist in erster Linie der Dimersol-Prozess des Institut Français du Pétrole zu nennen, dessen verschiedene Verfahrensvarianten Dimersol E, Dimersol G und Dimersol X zur Umsetzung von Ethen, Propen, Butenen und Hexenen dienen [9-11]. Zwischen der homogen und der heterogen katalysierten Dimerisierung an

Nickel-haltigen Katalysatoren bestehen einige mechanistische Analogien, so dass hier auch die homogene Variante beschrieben wird [7].

Die Dimerisierung niederer Olefine wird in der Flüssigphase unter Verwendung eines Ziegler-Katalysators durchgeführt. Dieser enthält eine Nickelkomponente, welche mittels einer organometallischen Verbindung aktiviert wird.

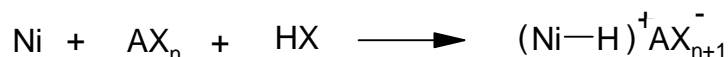


Abb. 19: Bildung der aktiven Nickelspezies bei der homogen katalysierten Dimerisierung [9].

Zunächst wird aus Nickel, einer Lewis-aciden Komponente (AX_n , z.B. AlCl_3) und einer Brønsted-Säure (HX) die aktive einfach positive Nickelspezies gebildet. Der anionische Teil dieser Spezies ist in *Abb. 19* nicht explizit dargestellt, da er für die Beschreibung des Dimerisierungsmechanismus hier nicht von Bedeutung ist. Es sei jedoch nachdrücklich erwähnt, dass dieser die Umgebung des Nickels dominierende Teil ganz entscheidenden Einfluss auf Aktivität und Selektivität des Katalysators besitzt [9]. Der erste Schritt der Dimerisierung besteht in einer Koordination eines Olefinmoleküls an das Nickel-Hydrid-Zentrum des Katalysators (vgl. *Abb. 20*). Anschließend insertiert das Olefin in die Ni-H-Bindung, was eine cis-Migration des Hydrid-Wasserstoffs an das koordinierte Ethen darstellt und als Kettenstart-Reaktion einer klassischen Polymerisation angesehen werden kann. Nähert sich ein weiteres Olefinmolekül, so kann dieses nach Ausbildung eines π -Komplexes in die Nickel-Kohlenstoff-Bindung insertieren. Dies stellt den Kettenwachstumsschritt dar. Auf dieser Stufe erfolgt nun bei der Dimerisierung eine β -Hydrid-Eliminierung unter Freisetzung des Dimeren und Regeneration der Nickel-Hydrid-Spezies.

Sowohl bei der homogenen als auch bei der heterogenen Dimerisierung wird eine einwertige Nickelspezies als aktive Komponente vermutet. Während im homogenen Fall die Natur der Liganden Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusst, übernimmt im Fall der heterogenen Katalyse der Träger diese Funktion.

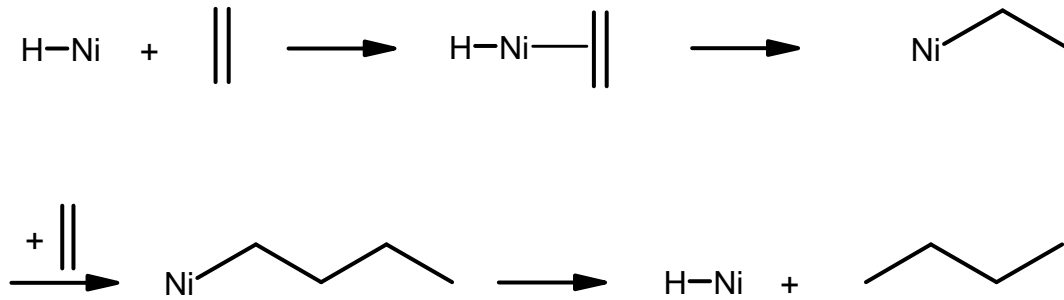


Abb. 20: Mechanismus der Dimersol-Verfahren am Beispiel von Ethen

In mikroporösen Materialien wie Zeolithen und Silicoalumophosphaten kann Nickel auf zwei prinzipiell unterschiedliche Arten vorliegen, nämlich auf Kationenpositionen („extra framework sites“ oder „ion exchange sites“) oder auf Gitterplätzen („framework sites“). Das Einbringen von Nickel auf Kationenplätzen erfolgt durch Ionenaustausch mit Nickelsalzen, so dass Nickel zunächst als Ni(II) vorliegt und zu Ni(I) reduziert werden muss. Die Reduktion kann photochemisch durch γ -Strahlung, durch partielle Reduktion mit Wasserstoff oder durch Autoreduktion der hydratisierten Molekularsiebe erfolgen. Hierbei ist zu beachten, dass Ni(I) instabil ist und unter reduzierenden Bedingungen zum stabileren Ni(0) weiterreagieren kann. Messungen mittels ESR-Spektroskopie haben jedoch gezeigt, dass Zeolithe und Silicoalumophosphate das paramagnetische Ni(I) stabilisieren und die Bildung des superferromagnetischen Ni(0) unterdrücken können. Diese Ergebnisse werden durch UV-spektroskopische Messungen an mit Nickel ausgetauschten Zeolithen gestützt.

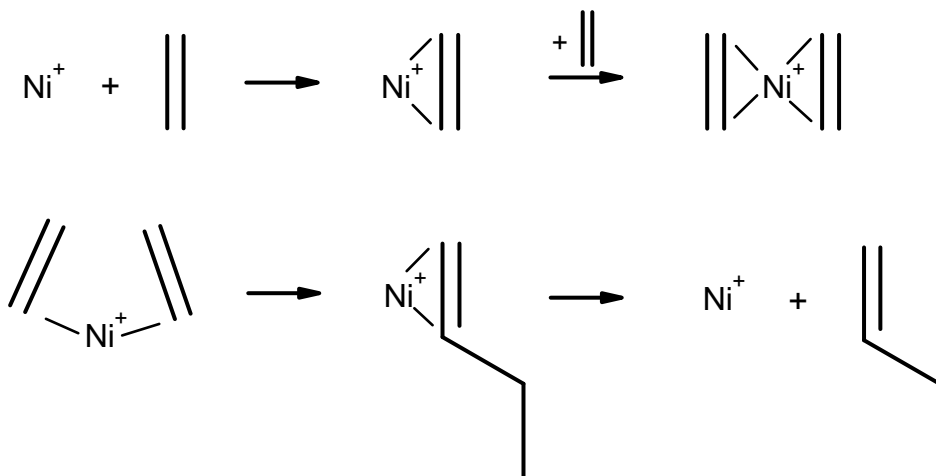


Abb. 21: Mechanismus der heterogen katalysierten Dimerisierung von Ethen an Ni(I).

Der Ablauf der heterogen katalysierten Dimerisierung an Nickel ist in *Abb. 21* am Beispiel von Ethen erläutert. Die aktive Spezies ist im Falle der heterogenen Katalyse ein Ni(I)-Teilchen, an das ein Eduktmolekül assoziiert. Nach Anlagerung eines zweiten Olefinmoleküls kann dieses in die Doppelbindung des zuerst angelagerten Alkens insertieren, wodurch die Kohlenwasserstoffkette um eine Monomereinheit verlängert und gleichzeitig eine Koordinationsstelle am aktiven Zentrum frei wird. An dieser Stelle der Reaktionsfolge kann nun entweder unter Regeneration des aktiven Zentrums das Dimere freigesetzt werden oder durch Anlagerung einer weiteren Monomereinheit Kettenwachstum erfolgen.

2.2.5. Einfluss des Trägers

Wie bereits erwähnt, hat der Träger einen bedeutenden Einfluss auf die Aktivität des aktiven Zentrums. Als Träger werden in dieser Arbeit saure Zeolithe und Alumophosphate verwendet, so dass diese Diskussion sich vor allem mit deren sauren Zentren und Porengeometrie befasst.

Saure Zeolithe wie H-ZSM-5 sind aktive Katalysatoren und werden industriell beispielsweise für die Umwandlung leichter Alkene in Treibstoffe und Schmiermittel verwendet. Die Verwendung eines solchen Katalysators bedingt aufgrund der sauren Katalyse zunächst die Bildung oligomerer, verzweigter Produkte. Um die Ablagerung höherer Oligomerer im Porensystem des Katalysators zu verhindern, sind Prozesstemperaturen oberhalb von 200 °C erforderlich. Stark verzweigte Produkte können das Porensystem des Katalysators nicht verlassen und werden zu weniger verzweigten Produkten isomerisiert, so dass ein Gemisch linearer und verzweigter Oligomere erhalten wird. Als prominentes Beispiel ist das MOGD-Verfahren (Mobil Olefine to Gasoline and Distillate) zu nennen, das mit einem sauren ZSM-5-Katalysator arbeitet.

Wird die Reaktion bei Temperaturen deutlich oberhalb von 200 °C an geeigneten Katalysatorsystemen durchgeführt, kann die Bildung höhermolekularer Oligomerer weitgehend unterdrückt werden. Dies wurde am Beispiel von Zeolithen mit FAU-Topologie eingehend untersucht. Aufgrund des dreidimensionalen, weitporigen Aufbaus des Porensystems dieser Zeolithe tritt jedoch kein formselektiver Effekt auf und es wird im Falle der Oligomerisierung von Propen ein Produktgemisch erhalten, welches überwiegend verzweigte Dimere enthält.

Nickel in Kombination mit einem mikroporösen Material ergibt ebenfalls aktive Katalysatoren. Als Beispiele sind hier die Nickel-haltigen Zeolithe X und Y sowie das Silicoalumophosphat SAPO-5 zu nennen. Das Einbringen von Nickel in das Porensystem hat dabei verschiedene Auswirkungen. Um eine aktive Nickelspezies zu erhalten, ist eine ausreichende Dispersion von Ni(I) erforderlich. Unter Reaktionsbedingungen, das heißt unter dem Einfluß reduzierend wirkender Alkene, neigen die aktiven Ni(I)-Spezies jedoch zur Reduktion unter Bildung inaktiver Ni(0)-Cluster. Dies zu verhindern ist eine Funktion des Trägers. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass Zeolithe und Silicoalumophosphate dazu geeignet sind, Ni(I) zu stabilisieren und die Clusterbildung zu unterdrücken. Ein weiterer Effekt ist, dass durch die einschränkende Geometrie des Porensystems die Bildung verzweigter Isomere unterdrückt werden kann. Das Ziel, überwiegend lineare und wenig verzweigte Produkte zu erzeugen, sollte durch Kombination der Eigenschaften von Nickel, der Porengeometrie und der stabilisierenden Wirkung des Trägers erreicht werden [66-69].

2.3. Temperaturprogrammierte Charakterisierungsmethoden

2.3.1. Temperaturprogrammierte Desorption

Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) ist eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung saurer oder basischer Zentren durch Desorption von zuvor adsorbierten basischen oder sauren Sondenmolekülen. Mittels temperaturprogrammierter Desorption ist es möglich, Aussagen über Stärke und Anzahl aktiver Zentren in Zeolithen, Silicoalumophosphaten oder anderen Festkörpern zu machen. Über die Natur der Zentren selbst können nur indirekte Aussagen durch Vergleich mit anderen, direkten Methoden wie beispielsweise der Infrarotspektroskopie getroffen werden. Es sind jedoch Aussagen über Zahl und Stärke der aktiven Zentren möglich. Als Maß für die Stärke der aciden Zentren dient die zur Desorption nötige Temperatur, die mit zunehmender Acidität ansteigt. Eine Aussage über die Zahl der Zentren ist aufgrund der Menge der desorbierten Sondenmoleküle möglich, die proportional zur Anzahl der zugänglichen sauren Zentren ist. Bei der Auswahl der zur Messung verwendeten Sondenmoleküle sind einige Punkte zu beachten. Wichtig ist, dass die Diffusion der desorbierten

Sondenmoleküle in den mikroporösen Poren nicht geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Weiterhin soll eine Base gewählt werden, die nicht mit sich selbst reagiert und es soll gewährleistet sein, dass alle adsorbierten Sondenmoleküle wieder desorbiert werden können. Hinsichtlich der Wahl der Base zur Bestimmung acider Zentren sind demnach vor allem deren Größe und deren Basizität von Bedeutung. Durch geeignete Wahl des Sondenmoleküls kann zwischen Brønsted- und Lewis-Acidität unterschieden werden.

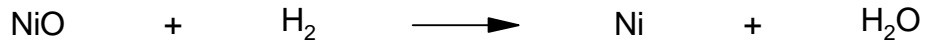
Für die konkrete Problemstellung dieser Arbeit, die Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Dimerisierung von Alkenen am Beispiel von Hexen, lässt sich noch ein weiteres Kriterium formulieren, nämlich dass die Base so gewählt werden soll, dass sie eine ähnliche Größe wie 1-Hexen besitzt.

Aufgrund der formulierten Kriterien wurden 1-Aminopentan und Ammoniak als Sondenmoleküle ausgewählt. 1-Aminopentan ist ein lineares Molekül, welches eine aus sechs Atomen bestehende Kette aufweist und somit von vergleichbarer Größe wie das als Edukt verwendete 1-Hexen ist. Somit kann vernünftigerweise davon ausgegangen werden, dass an für 1-Hexen zugängliche saure Zentren auch 1-Aminopentan adsorbieren kann. Zur Bestimmung der Gesamtmenge saurer Zentren wurden zusätzlich Messungen mit Ammoniak als Sondenmolekül durchgeführt [6, 70-73].

2.3.2. Temperaturprogrammierte Reduktion

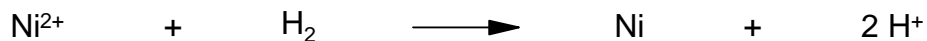
Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ist eine häufig angewandte Methode zur Charakterisierung von Katalysatoren, die reduzierbare Metalle oder Übergangsmetalle enthalten. Typischerweise liegt der Katalysator hierbei als Feststoff vor und wird von einem reduzierend wirkenden Gas, meist von mit Argon verdünntem Wasserstoff, durchströmt, während die Temperatur der Probe mit konstanter Rate erhöht wird. Diese Methode erlaubt durch Messung der Menge des verbrauchten Wasserstoffs die Bestimmung der Menge an reduzierbaren Spezies. Die zur Reduktion erforderliche Temperatur lässt im Falle von geträgerten Metallkatalysatoren Aussagen über den Einfluss des Trägers durch Vergleich mit dem ungeträgerten Metall zu [74].

Für Nickel, das in dieser Arbeit als aktive Metallkomponente verwendet wurde, zeigen sich klare Unterschiede zwischen geträgertem und ungeträgertem Metall. Nickeloxid, in dem Nickel als Ni(II) vorliegt, wird durch Wasserstoff gemäß



reduziert. Diese Reduktion verläuft in einem einstufigen Prozess, eine Reduktion zu Ni(I) wird nicht beobachtet [79].

Wird Nickel, das durch Ionenaustausch in einen Zeolith oder in ein Silicoalumophosphat eingebracht wurde, einer temperaturprogrammierten Reduktion unterworfen, so verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



Die hierbei erzeugten Protonen ersetzen die nun nicht mehr zum Ladungsausgleich zur Verfügung stehenden Nickel-Kationen unter Bildung von sauren Hydroxylgruppen. Bei Nickel-haltigen Zeolithen treten in Abhängigkeit vom Austauschgrad zwei Reduktionstemperaturen auf. Es konnten hierbei keine Ni(I)-Spezies nachgewiesen werden. Das Auftreten mehrerer Reduktionsmaxima wird daher durch unterschiedliche Koordination bzw. unterschiedliche Positionen des Nickels im Zeolith begründet. Demzufolge wird zunächst Nickel reduziert, das sich auf einfach zugänglichen Positionen befindet und erst bei höheren Temperaturen Nickel auf schwerer zugänglichen Positionen. Den beiden Reduktionsmaxima ist gemeinsam, dass sie bei im Vergleich zu reinem, ungeträgertem Nickeloxid erhöhten Temperaturen auftreten. Es liegt ein stabilisierender Effekt des Trägers vor, begründet durch Wechselwirkungen mit dem Träger in Abhängigkeit von der Kationenposition [74-80].

3. Experimenteller Teil

3.1. Präparation der Katalysatoren

Zunächst werden die Synthesen der Zeolithe aufgeführt (*Kap. 3.1.1.*), dann die der Alumo- und Silicoalumophosphate (*Kap. 3.1.2.*). Die Durchführung der Modifikationen erfolgte nach standardisierten Verfahren, welche in *Kap. 3.1.3.* beschrieben sind.

3.1.1. Synthese der Zeolithe

3.1.1.1. Synthese von Zeolith Y

Zur Gewinnung der sauren Form von Zeolith Y wurde ein kommerziell erhältlicher Zeolith Y (LZ Y-52, UOP Molecular Sieves, Charge Nr. 96808706 1020-S-1) zunächst in wässriger Suspension in die Ammoniumform überführt. Die saure Form H-Y wurde durch thermische Zersetzung der Ammoniumform im Inertgasstrom gewonnen. Die Nickel-haltige Form wurde durch Ionenaustausch des LZ Y-52 mit einer wässrigen Lösung von Nickelacetat hergestellt.

3.1.1.2. Synthese von Zeolith L

Zur Gewinnung der aciden Form von Zeolith Y wurde ein kommerziell erhältlicher Zeolith L (ZD 97021, Zeolyst, Charge Nr. 1958-22) zunächst aus der Kalium- in die Ammoniumform überführt. Die saure Form H-L wurde durch thermische Zersetzung der Ammoniumform im Inertgasstrom hergestellt. Die Nickel-haltige Form Ni-L wurde durch Ionenaustausch von Zeolith K-L mit einer wässrigen Lösung von Nickelacetat gewonnen.

3.1.1.3. Synthese von Zeolith ZSM-12

Gemäß der Literaturvorschrift [81, 82] wurde in einem Becherglas zu einer Lösung von 33,4 g Natriumwasserglas (27 Gew.-% SiO₂) in 40,0 g Wasser unter Rühren eine Lösung von 12,0 g Triethylmethylammoniumbromid in 40,0 g Wasser gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 0,80 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat

in 10,0 g Wasser zugetropft. Das Gel wurde dann in einen Autoklaven überführt und unter starkem Rühren wurden 3,0 g H₂SO₄ (98 Gew.-%), verdünnt mit 20,0 g H₂O, zugetropft. Die Kristallisation von ZSM-12 erfolgte innerhalb von 96 h unter statischen Bedingungen. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im vorliegenden Fall betrug 25, zur Synthese von ZSM-12 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 35$ (bzw. 55) wurden anstelle von 0,80 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat 1,46 g (bzw. 2,0 g) verwendet.

3.1.2. Synthese der Alumophosphate und Silicoalumophosphate

3.1.2.1. Molekularsiebe mit AFI-Struktur

3.1.2.1.1. Synthese von SAPO-5

Die Synthese von SAPO-5 mit $x_{\text{Si}} = 0,20$ erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift, die auf Chen und Kevan [83] bzw. entsprechende Patente zurückgeht [84-85] zurückgeht. Zunächst wurden 37,3 g Pural SB (hydratisiertes Aluminiumoxid, entsprechend 70 Gew.-% Al₂O₃) in 80,0 g Wasser suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension wurden 48,1 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄) so zugetropft, dass die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Nach 1 h Rühren wurde eine Suspension von 28,8 g Levasil (30 Gew.-% SiO₂ in 0,2 % NH₄OH) in 20 g Wasser innerhalb von 30 min zugegeben und 30 min nachgerührt. Abschließend erfolgte langsames Zutropfen von 26,4 g Triethylamin. Nach zweistündigem Nachrühren wurde das Synthesegel in einen Edelstahlautoklaven überführt, die Kristallisation erfolgte bei 200 °C in 36 h unter Rotation (50 min⁻¹). Das feinkristalline Produkt wurde mittels Zentrifugation von der Mutterlauge abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Zur Synthese von SAPO-5 mit anderen Siliciumanteilen wurden die Mengen an Levasil und an Phosphorsäure entsprechend angepasst.

3.1.2.1.2. Synthese von AlPO₄-5

Die Synthese von AlPO₄-5 erfolgte aus einem Synthesegel, das 37,3 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃), 100 g Wasser, 66,6 *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-%

H₃PO₄) und 26,4 g Triethylamin enthielt. Die weitere Synthese und die Aufarbeitung erfolgten wie für SAPO-5 beschrieben.

3.1.2.1.3. Synthese von NiAPO-5

Die Synthese von NiAPO-5 erfolgte aus einem Synthesegel, das 37,3 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃), 100 g Wasser, 66,6 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄), eine Lösung von 7,2 g Nickelacetat-Tetrahydrat in 40,0 g Wasser und 26,4 g Triethylamin enthielt. Die Vorgehensweise erfolgte weitgehend wie bei der Synthese von SAPO-5 beschrieben. Die wässrige Lösung von Nickelacetat-Tetrahydrat wurde innerhalb von 30 min zu dem Gel, das bereits Pural SB, Wasser und *ortho*-Phosphorsäure enthielt, zugetropft.

3.1.2.2. Synthese von SAPO-11

Zur Synthese von SAPO-11 [84-86] wurden 32,6 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃) in 115 g Wasser suspendiert und 1 h gerührt. Danach wurden 36,0 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄), verdünnt mit 80 g Wasser, innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 1 h Rühren wurden 41,7 g Levasil (30 Gew.-% SiO₂) innerhalb von 30 min zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren wurden 20,5 g Di-*n*-propylamin zugetropft. Anschließend wurde das Synthesegel in einen Edelstahlautoklaven überführt. Die Kristallisation erfolgte bei 200 °C in 24 h unter Rotation (50 min⁻¹). Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

3.1.2.3. Molekularsiebe mit ATO-Struktur

3.1.2.3.1. Synthese von SAPO-31

Zur Synthese von SAPO-31 [84-86] wurden 30,9 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃) in 100 g Wasser suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von 46,1 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄) in 70,0 g Wasser innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 1 h Rühren wurden 5,5 g Nickelacetat-Tetrahydrat, gelöst in 20,0 g Wasser, innerhalb von 30 min

zugetropft, 1 h nachgerührt und 20,4 g Di-*n*-propylamin innerhalb von 30 min zugegeben. Nach Zugabe von 50 mg AlPO₄-31 wurde nochmals für 2 h gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 190 °C unter statischen Bedingungen in 50 h. Nach Ablauf der Kristallisationszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

3.1.2.3.2. Synthese von AlPO₄-31

Die Kristallisation von AlPO₄-31 erfolgte aus einem Gel, das aus 32,6 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃), 46,1 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄), 70,0 g Wasser und 20,4 g Di-*n*-propylamin bestand. Die Durchführung der Synthese erfolgte analog zu der bei SAPO-31 beschriebenen Vorgehensweise.

3.1.2.3.3. Synthese von NiAPO-31

Die Kristallisation von NiAPO-31 erfolgte aus einem Synthesegel, in dem eine Suspension von 30,9 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃) in 100 g Wasser, eine Lösung von 66,6 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄) in 70,0 g Wasser, eine Lösung von 5,5 g Nickelacetat-Tetrahydrat in 20,0 g Wasser und 26,4 g Triethylamin enthalten waren. Die Vorgehensweise erfolgte weitgehend analog zur Synthese von SAPO-31. Die wässrige Lösung von Nickelacetat-Tetrahydrat wurde innerhalb von 30 min zu dem Gel, das bereits Pural, Wasser und *ortho*-Phosphorsäure enthielt, zugetropft.

3.1.2.4. Synthese von SAPO-41

Zur Synthese von SAPO-41 wurden zunächst 32,6 g Pural SB (70 Gew.-% Al₂O₃) in 110 g Wasser suspendiert. Nach 1 h Nachrühren wurden 41,6 g *ortho*-Phosphorsäure (85 Gew.-% H₃PO₄), die mit 72,0 g Wasser verdünnt wurden, langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch für 1 h nachgerührt. Anschließend wurden 4,48 g Levasil (30 Gew.-% SiO₂) rasch zugetropft. Nach 30 min Nachrühren wurden 24,4 g Di-*n*-propylamin innerhalb von 30 min zugetropft und das Synthesegel für 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Kristallisation von SAPO-41 erfolgte im Edelstahlautoklaven bei 200 °C innerhalb von 24 h unter

Rotation. Nach Ablauf der Kristallisationszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

3.1.3. Modifikation der Katalysatoren

3.1.3.1. Calcination

Zur Calcination wurden die Materialien im Stickstoffstrom mit $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 125 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 2 h gehalten, danach mit $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 540 °C erhitzt und anschließend für 36 h im Luftstrom bei 540 °C gehalten.

3.1.3.2. Ammoniumaustausch

Zur Herstellung der Ammoniumform der Katalysatoren wurden diese pro Gramm Feststoff mit 100 g einer Ammoniumnitratlösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für 3 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Filtration abgetrennt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die Prozedur wurde drei Mal durchgeführt; abschließend wurde die Ammoniumform bei 110 °C an Luft getrocknet [87].

3.1.3.3. Einbringen von Nickel

3.1.3.3.1. Ionenaustausch

Zum Einbringen von Nickel mittels Ionenaustausch wurde 1,0 g auszutauschendes Material drei Mal in 100 g einer Lösung von Nickelacetat-Tetrahydrat ($c = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bei 80 °C für 3 h gerührt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C an Luft getrocknet [87].

3.1.3.3.2. Festkörperionenaustausch

Zur Durchführung des Festkörperionenaustauschs wurde die Ammoniumform des Katalysators zusammen mit der zur Einstellung des erwünschten Nickelgehalts erforderlichen Menge an Nickelacetat-Tetrahydrat in einem Achatmörser homogenisiert, in einen Strömungsreaktor aus Quarzglas überführt, im

Stickstoffstrom ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Heizrate von $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, nach 18 h auf Raumtemperatur abgekühlt und ohne Lagerung sofort in der Katalyse eingesetzt [87].

3.1.3.3.3. Imprägnierung

Zum Aufbringen von Nickel mittels Imprägnierung wurde die aufzubringende Menge an Nickelacetat-Tetrahydrat in 100 g Wasser gelöst. In dieser Lösung wurden 1,0 g Katalysator suspendiert und die Suspension anschließend bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockene gerührt.

3.2. Charakterisierung

3.2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Identifizierung und Überprüfung von Phasenreinheit und Kristallinität wurden mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer D 5005 der Firma Siemens routinemäßig Röntgen-Pulverdiffraktogramme der synthetisierten bzw. modifizierten Katalysatoren mit Kupfer- K_α -Strahlung (40 kV , 30 mA , $2\theta = 3^\circ$ bis 60° ; Schrittweite $0,05^\circ$; Messdauer 2 s / Schritt) aufgenommen [88].

3.2.2. Chemische Analysen

3.2.2.1. Atomabsorptionsspektroskopie

Die Aluminium-, Phosphor-, Silicium- und Nickelgehalte ausgewählter Proben wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Hierzu wurde die Probe mit Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-% HF) in einer PTFE-Flasche gelöst und mit Wasser verdünnt. Die Konzentration des zu bestimmenden Elementes wurde dabei so gewählt, dass der in *Tab. 2* angegebene Wert für den linearen Messbereich nicht überschritten wurde. Die Analysen wurden mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Tab. 2: Maximale Elementkonzentrationen für AAS-Probenlösungen [89].

Element	$c_{\max} / (\text{mg}\cdot\text{l}^{-1})$
Al	100
Ni	20
P	10000
Si	150

3.2.2.2. Elementaranalyse

Die Untersuchungen der hergestellten Katalysatoren auf ihren Kohlenstoff- und ihren Stickstoffgehalt wurden mit einem ElementAnalyser 2400 CHN der Firma Perkin-Elmer von der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

3.2.3. Stickstoffadsorption

Die Tieftemperatur-Stickstoffadsorption erfolgte mit einem Autosorb Automated Gas Sorption System 1 der Firma Quantachrome. Hierzu wurden routinemäßig etwa 90 mg des Katalysators bei 250 °C für 5 h im Vakuum ($p \leq 10^{-4}$ Pa) aktiviert und anschließend 32 Messpunkte aufgenommen. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode bestimmt [90, 91].

3.2.4. Temperaturprogrammierte Desorption

Die Experimente zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) von 1-Aminopentan und von Ammoniak wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur mit thermostatisierbarem Sättiger, Quarzglas-Adsorber und zwei über Nadelventile regelbare Gaszuleitungen durchgeführt. Im Falle der TPD von 1-Aminopentan wurde der Sättiger verwendet, im Falle der TPD von Ammoniak das Ammoniak unter Umgehung des Sättigers direkt in den Reaktor geleitet. Der aus dem Reaktor austretende Gasstrom wurde durch einen Gaschromatographen

Varian 3300 ohne Trennsäule in einen Flammenionisationsdetektor geleitet. Die erhaltenen Signale wurden in Abständen von einer Minute mit einem Integrator SP 4270 der Firma Spectra Physics integriert. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in *Abb. 22* dargestellt.

Für die TPD-Messungen wurden je etwa 10 mg Katalysator der Korngröße 250 μm - 500 μm in den Reaktor eingefüllt, mit einer Aufheizrate von 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Stickstoffstrom (40 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) auf 500 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt und *in situ* für die Dauer von 12 h aktiviert. Bei der TPD von 1-Aminopentan wurde anschließend der Katalysator bei 60 $^{\circ}\text{C}$ im Stickstoffstrom (40 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit 1-Aminopentan ($T_{\text{Sättiger}} = 15^{\circ}\text{C}$, $p_{1\text{-Aminopentan}} = 1,3 \text{ kPa}$) beladen. Ammoniak als Sondenmolekül wurde mit einem Volumenstrom von 40 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ bei 40 $^{\circ}\text{C}$ adsorbiert.

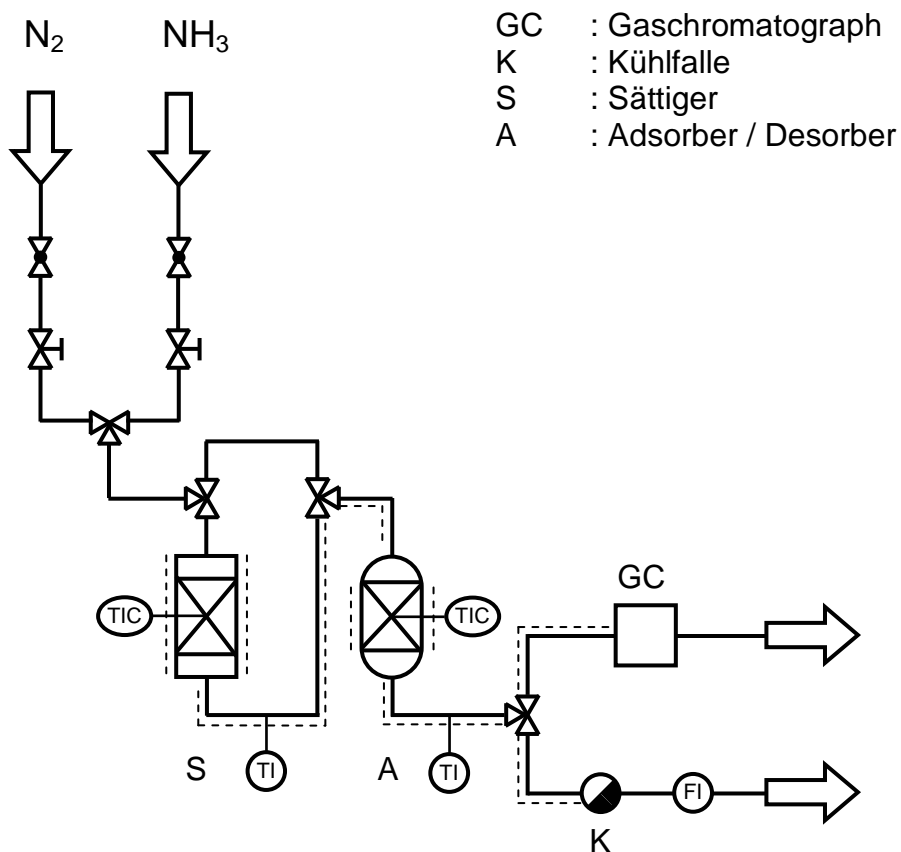


Abb. 22: Normaldruck-Strömungsapparatur zu Durchführung der temperaturprogrammierten Desorptionsexperimente.

Nach Beladung für 15 min wurde so lange mit Stickstoff (40 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) gespült, bis im Abgasstrom des Adsorbers kein 1-Aminopentan bzw. Ammoniak mehr

detektiert werden konnte. Anschließend erfolgte die Desorption mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.5. Temperaturprogrammierte Reduktion

Für die TPR-Messungen wurden etwa 100 mg Probe zusammen mit ca. 0,5 g Quarz in ein Probenrohr aus Quarzglas gefüllt und in ein Altamira AMI-1 TPR/TPO-Gerät mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingebaut.

Die Probe wurde zunächst im Argonstrom ($30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und bei dieser Temperatur für 1 h gehalten. Danach wurde auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und auf das Reduktionsgas (5 % Wasserstoff in Argon) umgeschaltet. Nach einer Äquilibrationszeit von 10 min wurde die Reduktion mit einer Aufheizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einem Fluss von $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ im Bereich von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

3.2.6. Thermogravimetrische Messungen

Die thermogravimetrischen Messungen erfolgten mit einer Thermogravimetrie-Apparatur des Typs SETSYS der Firma Setaram, gekoppelt mit einem Massenspektrometer. Jeweils etwa 40 mg Probe wurden im Stickstoffstrom mit $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Sollte die Messung unter oxidierenden Bedingungen stattfinden, wurde der Inertgasstrom mit 20 % Luft verdünnt.

3.3. Dimerisierung von 1-Hexen

3.3.1. Durchführung der Reaktion

Die Durchführung der Dimerisierung von 1-Hexen erfolgte in Glasautoklaven mit einem Nennvolumen von 50 ml, die mit einer Druckanzeige versehen waren und mittels eines Ölbades temperiert wurden. Ein vereinfachtes Schema der Dimerisierungsapparatur ist in *Abb. 23* dargestellt. Die Apparatur verfügte über zwei Glasautoklaven, die einzeln betrieben werden konnten.

In einem typischen Experiment wurden, sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt, 500 mg Katalysator in einem Normaldruck-Strömungsreaktor bei 500 °C im Stickstoffstrom ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) 16 h aktiviert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Glasautoklav wurde in einem Glove-Bag unter Stickstoffatmosphäre mit 5,0 g 1-Hexen befüllt, der aktivierte Katalysator zugegeben und der Autoklav verschlossen. Anschließend wurden 10 bar Stickstoff aufgepresst. Das eingesetzte 1-Hexen wurde vor Verwendung in der Katalyse über Molekularsieb 3Å getrocknet.

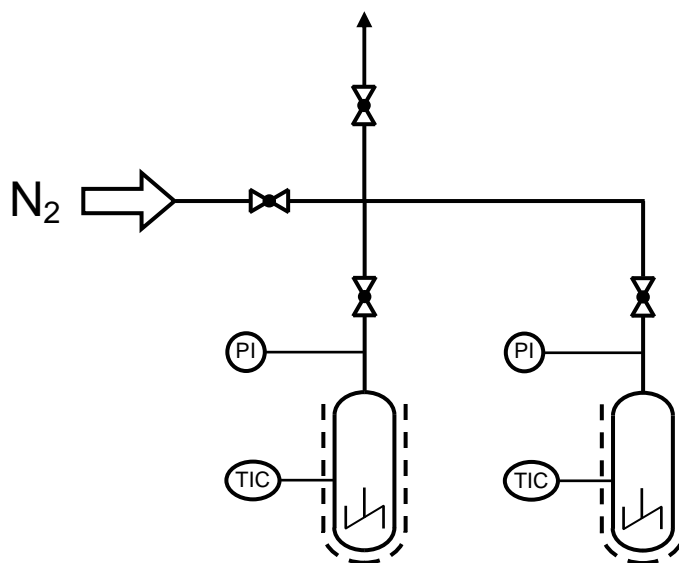


Abb. 23: Schematischer Aufbau der zur Durchführung der Dimerisierungsexperimente eingesetzten Apparatur.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Heizquelle entfernt, der Autoklav mit einem Eisbad gekühlt und anschließend entspannt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 2,5 g *n*-Nonan als interner Standard gegeben und anschließend der Katalysator über ein Filter abgetrennt. Die Analytik des Reaktionsgemischs erfolgte mit einem Gaschromatographen HP-6890 der Firma Agilent, der mit einer Kapillarsäule CP Sil PONA SB und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet war. Das Inlet des Gaschromatographen enthielt einen Hydrierkatalysator (Kieselsäure mit 1 % Pt und 1 % Fe), der die Alkene der Reaktionsmischung in die entsprechenden Alkane umwandelte. Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Bedingungen der gaschromatischen Analyse der Produkte bei der Dimerisierung von 1-Hexen.

Säule	CP Sil PONA SB, Länge 100 m, Durchmesser 250 µm, Filmdicke 0,5 µm
Trägergas	Wasserstoff
Säulenvordruck	200 kPa
Volumenstrom, Splitverhältnis	1,7 ml·min ⁻¹ , 10 : 1
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Ofentemperaturprogramm	110 °C $\xrightarrow{33 \text{ min}}$ 110 °C $\xrightarrow{50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}}$ 275 °C $\xrightarrow{40 \text{ min}}$ 275 °C

3.3.2. Reaktionstechnische Größen und Auswertung

Im diskontinuierlichen Reaktionsbetrieb gelten für Umsatz X_i , Ausbeute $Y_{j,i}$ und Selektivität $S_{j,i}$ folgende Definitionen [92]:

$$X_i = \frac{n_{i,t=0} - n_{i,t}}{n_{i,t=0}},$$

$$Y_{j,i} = \frac{n_{j,t} - n_{j,t=0}}{n_{i,t=0}} \cdot \left| \frac{v_i}{v_j} \right|, \text{ und}$$

$$S_{j,i} = \frac{n_{j,t} - n_{j,t=0}}{n_{i,t=0} - n_i} \cdot \left| \frac{v_i}{v_j} \right|,$$

mit

- v: stöchiometrischer Koeffizient
- n: Stoffmenge
- i,j: Indices für Edukt i bzw. Produkt j
- t=0, t: Indices für Reaktionsbeginn bzw. -ende.

Die Bestimmung von Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten erfolgte über die Methode des internen Standards. Die Ausbeute $Y_{j,i}$ der Komponente j ergab sich zu

$$Y_{j,i} = RF_j \cdot \frac{pA_j}{pA_{\text{Std.}}}$$

mit RF_j : Responsefaktor der Komponente j
 pA_j : Peakfläche der Komponente j
 $pA_{\text{Std.}}$: Peakfläche des internen Standards n -Nonan

Der Umsatz an 1-Hexen, X_{1-Hx} , wurde als Summe der Ausbeuten $Y_{j,i}$ bestimmt zu

$$X_{1-Hx} = \sum_{j=1}^n Y_{j,i}$$

Die Selektivität $S_{j,i}$ ergab sich definitionsgemäß als Quotient aus Ausbeute und Umsatz.

4. Ergebnisse der Charakterisierung

4.1. Charakterisierung der Zeolithe

4.1.1. Charakterisierung von Zeolith Y

Zeolith Y wurde in der sauren Form H-Y durch Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat in wässriger Suspension, gefolgt von thermischer Behandlung im Stickstoffstrom zu NH_3 und H^+ zur Bildung von Brønsted-aciden Zentren hergestellt. Ausgangsmaterial war ein kommerzieller Na-Y, dessen Röntgen-Pulverdiffraktogramm in *Abb. 24* zusammen mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Ammoniumform $\text{NH}_4\text{-Y}$ und der sauren Form H-Y dargestellt ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modifikationen unter Erhalt der Struktur durchgeführt werden konnten.

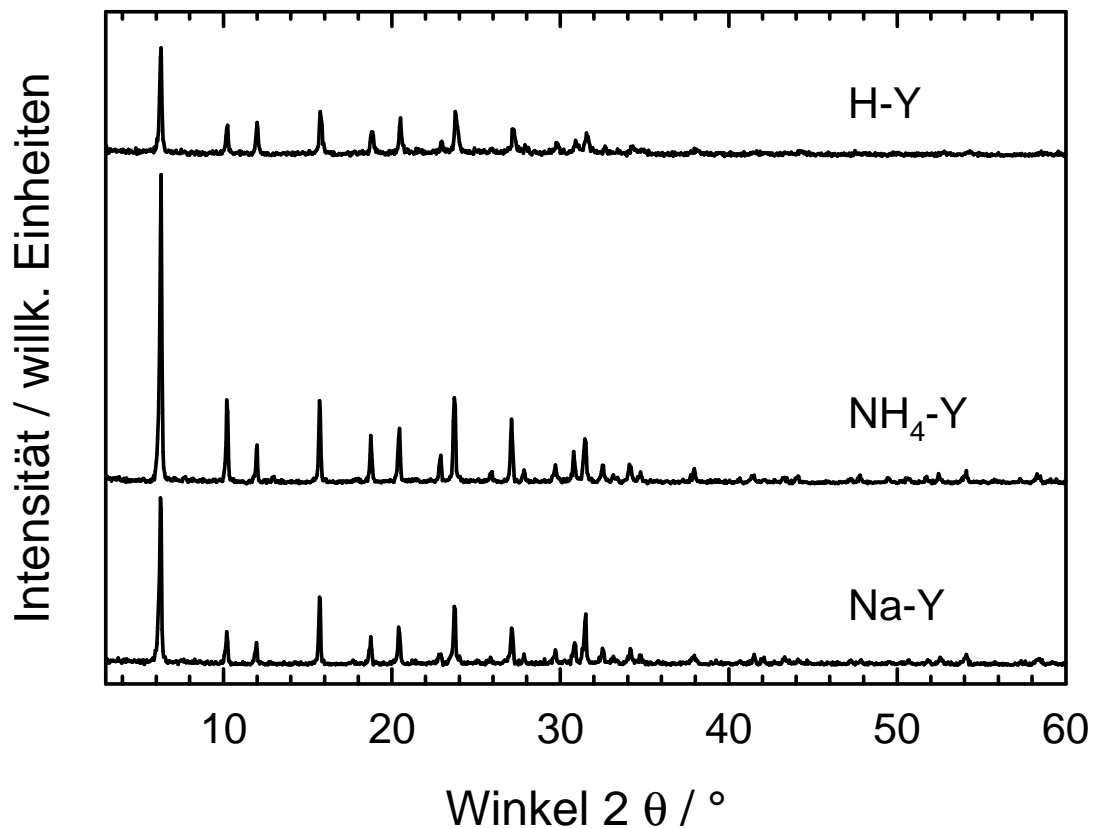


Abb. 24: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith Y in der Natrium-haltigen Form (Na-Y), der Ammonium-Form ($\text{NH}_4\text{-Y}$) und der Brønsted-aciden Form (H-Y).

Dies legen auch die Ergebnisse der Bestimmungen der spezifischen Oberflächen mittels Tieftemperatur-Stickstoffadsorption nahe. Wie in *Tab. 4* zu sehen ist, nahm die nach der BET-Methode berechnete spezifische Oberfläche durch die Modifikationen im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial Na-Y nicht signifikant ab.

Tab. 4: Spezifische Oberflächen der Zeolithe Na-Y und H-Y.

Zeolith	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Na-Y	730
H-Y	710

Ausgangsstoff für den durch Ionenaustausch mit Nickelacetat in wässriger Suspension hergestellten Nickel-haltigen Zeolith Ni-Y war ebenfalls Zeolith Na-Y. In *Abb. 25* (nächste Seite) sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Materialien zusammen mit dem des calcinierten Ni-Y dargestellt. Die Calcination diente dem Entfernen von Verunreinigungen, die durch den Ionenaustausch mit Nickelacetat eingebracht wurden (vgl. hierzu auch *Tab.6*). Das Einbringen von Nickel durch Ionenaustausch und die daran anschließende Calcination gelangen unter weitgehendem Erhalt der FAU-Struktur, was sich aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und den Ergebnissen der Bestimmungen der spezifischen Oberflächen (vgl. *Tab. 5*) ergibt.

Tab. 5: Spezifische Oberflächen der Zeolithe Na-Y, Ni-Y und von calciniertem Ni-Y.

Zeolith	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Na-Y	730
Ni-Y	680
Ni-Y, calc.	550

Die geringe Abnahme der spezifischen Oberflächen nach dem Einbringen von Nickel kann durch die hydrothermale Beanspruchung während des Austauschvorgangs verursacht worden sein. Ursachen für die weitere Abnahme nach der Calcination könnte die thermische Beanspruchung oder auch die Bildung amorpher Nickel-Agglomerate sein, welche die Poren teilweise blockieren.

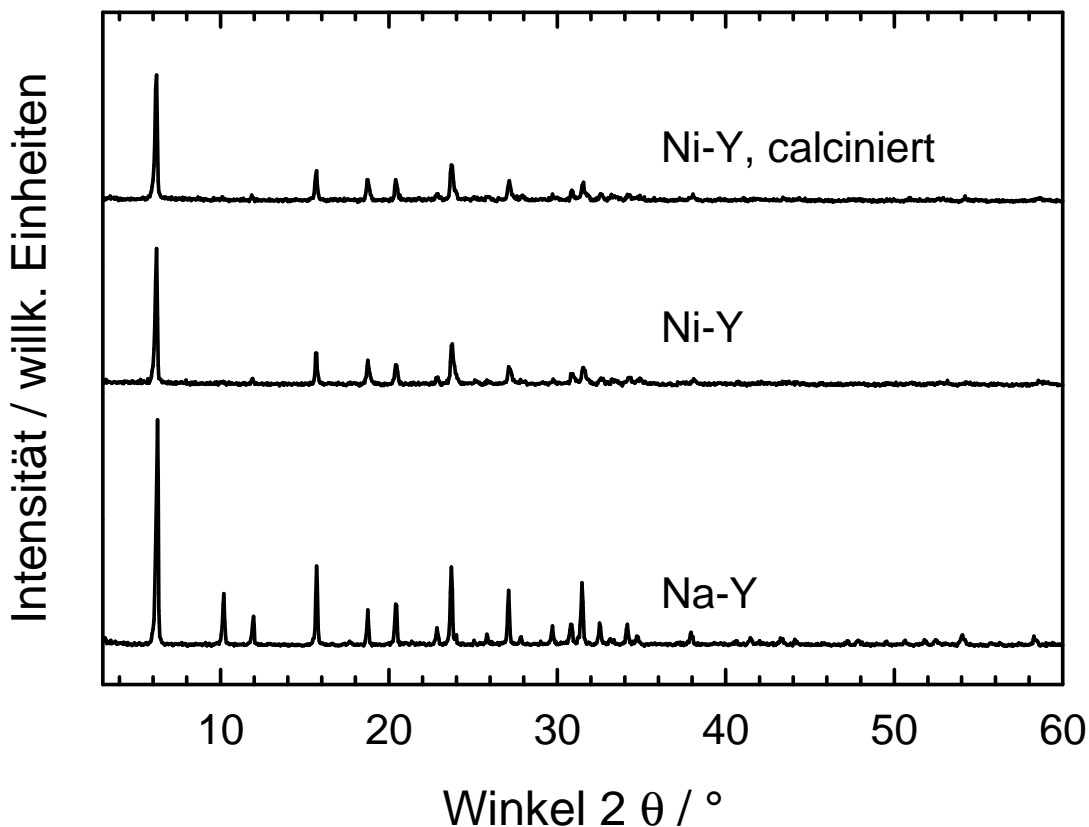


Abb. 25: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Na-Y und dem daraus hergestellten Ni-Y vor und nach der Calcination.

Alle hergestellten Modifikationen von Zeolith Y wurden zur weitergehenden Charakterisierung mittels differentieller Thermoanalyse untersucht, die, soweit sinnvoll, mit einem in Reihe angekoppelten Massenspektrometer durchgeführt wurden. Mittels der so durchgeführten DTG- bzw. DTG/MS-Experimente konnte die Zersetzung der durch Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat bzw. mit Nickelacetat eingebrachten Ionen verfolgt werden. Die Untersuchungen der Ammoniumform (NH₄-Y) und der sauren Form (H-Y) erfolgten in Stickstoff, da die Zersetzung der Ammonium-Ionen von NH₄-Y standardmäßig ebenfalls in Stickstoff durchgeführt

wurde. Acetatreste, die eventuell durch den Austausch mit Nickelacetat eingebracht wurden, können unter oxidierenden Bedingungen zu Kohlendioxid zersetzt werden. Daher erfolgten die thermogravimetrischen Analysen der Nickel-haltigen Materialien im Luftstrom. Die genaue Durchführung dieser Untersuchungen ist im experimentellen Teil beschrieben.

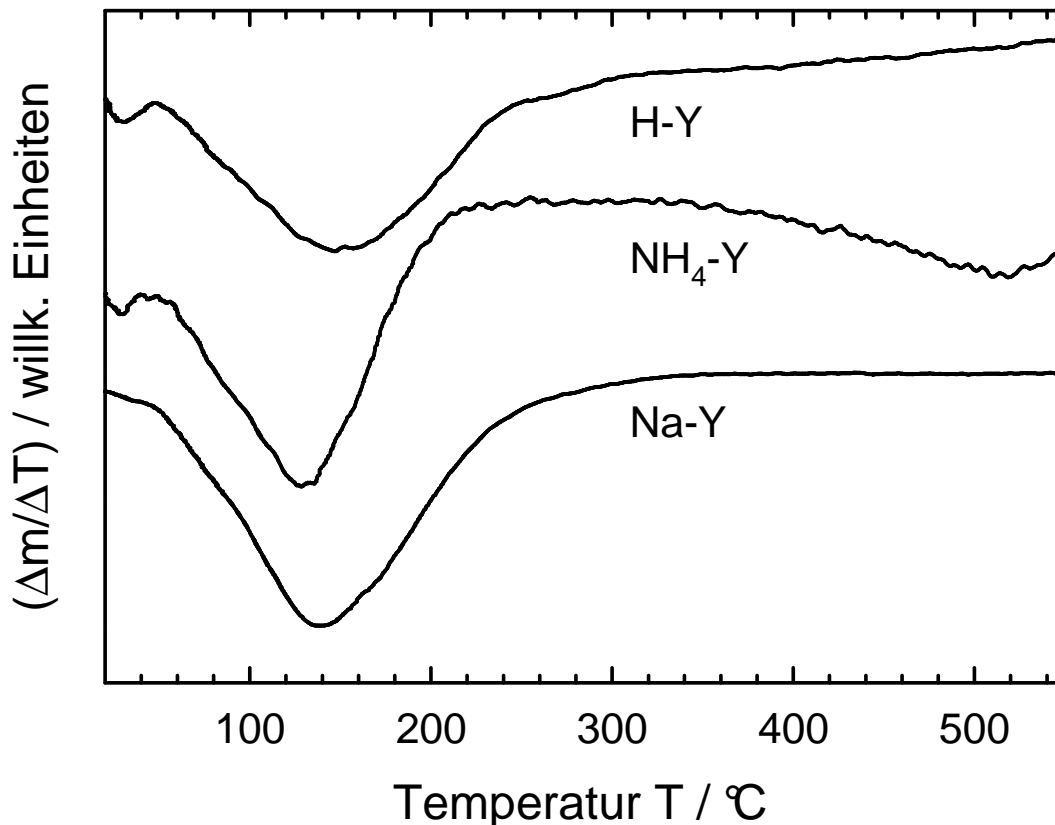


Abb. 26: Ergebnisse der Untersuchung von Zeolith Y in den Modifikationen Na-Y, $\text{NH}_4\text{-Y}$ und H-Y mittel DTG.

Zeolith Na-Y zeigte einen deutlichen Massenverlust, dessen Maximum bei etwa 140 °C lag und der durch die Desorption von Wasser verursacht wurde. Dieser konnte in vergleichbarem Ausmaß auch bei der Ammoniumform und bei der sauren Form beobachtet werden. Zusätzlich trat bei $\text{NH}_4\text{-Y}$ ab etwa 350 °C über einen sehr weiten Temperaturbereich die Abgabe von Ammoniak auf. Dieses wurde durch Zersetzung der eingetauschten Ammonium-Ionen gebildet und durch massenspektroskopische Messungen nachgewiesen. Die DTG-Kurve von H-Y zeigte nur bei ca. 150 °C einen Massenverlust, der durch Abgabe von Wasser verursacht wurde. Zusammen mit den Resultaten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und der

Bestimmung der spezifischen Oberfläche bedeutet dies, dass Zeolith Na-Y unter Erhalt der Struktur in die saure Form H-Y überführt werden konnte.

In *Tab. 6* sind die mittels Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der unterschiedlichen Modifikationen von Zeolith Y aufgelistet, zusammen mit Daten, welche aus den Massenverlusten der DTG-Messungen berechnet wurden. Beide Methoden zeigen deutlich, dass durch den Ammoniumaustausch Stickstoff in das Material eingebracht wurde, welcher durch die thermische Behandlung im Inertgasstrom - im Rahmen der Nachweisgrenzen der Analysemethoden - rückstandsfrei entfernt werden konnte.

Tab. 6: Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte von Zeolith Y in unterschiedlichen Modifikationen, bestimmt mittels DTG und Elementaranalysen („CHN“) (n.n. = nicht nachweisbar).

Zeolith	w_C / Gew.-%		w_H / Gew.-%		w_N / Gew.-%	
	DTG	CHN	DTG	CHN	DTG	CHN
Na-Y	n.n.	n.n.	3,2	2,9	n.n.	n.n.
NH ₄ -Y	n.n.	n.n.	2,8	3,7	4,9	4,5
H-Y	n.n.	n.n.	2,4	2,6	n.n.	n.n.
Ni-Y	2,6	2,3	2,2	3,5	n.n.	n.n.
Ni-Y, calc.	n.n.	n.n.	2,3	2,6	n.n.	n.n.

Unter der Annahme, dass der eingebrachte Stickstoff nur in Form von Ammonium-Kationen vorlag, ergab sich bei einem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis des Y-Zeoliths von $n_{Si}/n_{Al} = 2,6$ ein Austauschgrad von 92 % unter Zugrundelegung der Daten der thermogravimetrischen Messung bzw. von 85 %, wenn die Ergebnisse der Elementaranalyse zugrunde gelegt werden.

Ein analoges Ergebnis der DTG-Messungen war bei den Nickel-haltigen Modifikationen zu beobachten. Der Nickel-haltige Zeolith Ni-Y wies neben dem durch Wasser verursachten Massenverlust bei etwa 150 °C ein zweites, relativ schwaches Signal auf, dessen Maximum bei ca. 350 °C lag. Weit erhin war zu beobachten, dass das dem Wasserverlust zugeordnete Signal gegenüber den Messungen von Na-Y

und von calciniertem Ni-Y verbreitert und zu einer höheren Temperatur verschoben war. Aufgrund der Verwendung von Nickelacetat-Tetrahydrat als Nickel-Quelle liegt die Annahme nahe, dass das zusätzliche Desorptionsmaximum, welches ausschließlich bei Zeolith Ni-Y auftrat, durch Verbrennung von organischen Resten verursacht wurde, die durch den Ionenaustausch eingebracht worden waren.

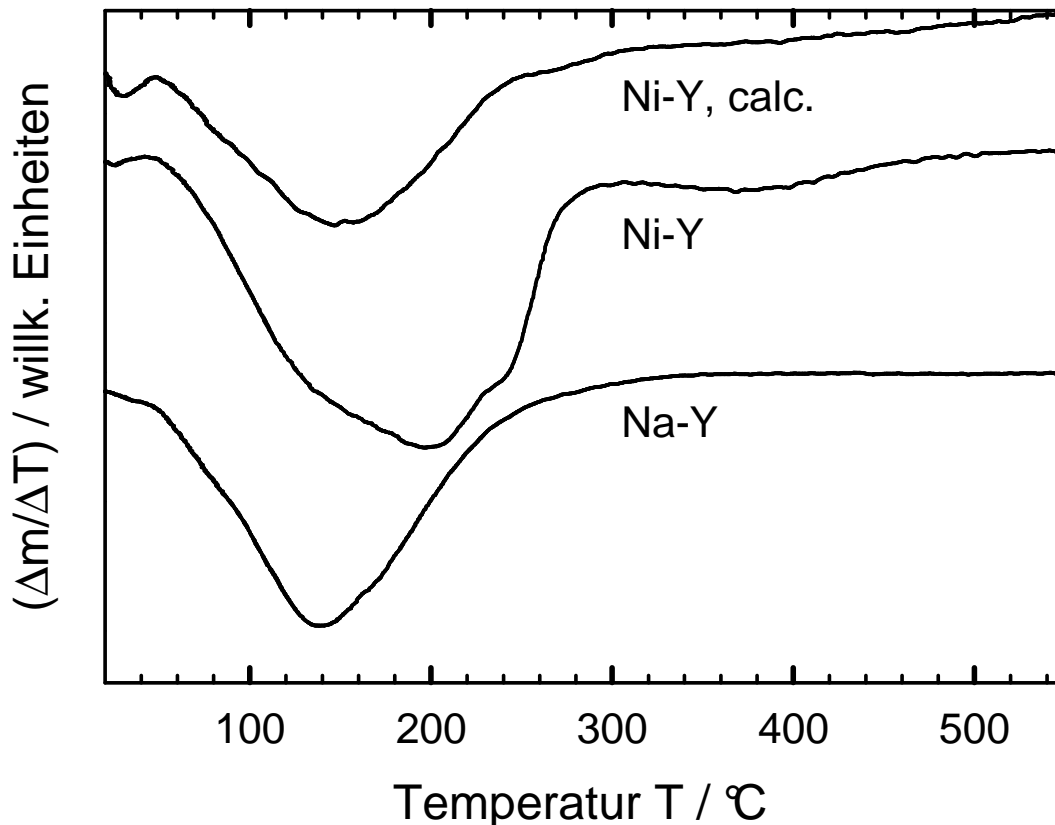


Abb. 27: Ergebnisse der Untersuchung von Zeolith Y als Na-Y, Ni-Y und als calcinierter Ni-Y mittels DTG.

Neben der Vorgehensweise bei der Herstellung von Ni-Y sprechen auch analytische Befunde für diese Annahme. Wie die DTG-Messung von Nickelacetat in oxidierender Atmosphäre (dargestellt in Abb. 28) zeigt, erfolgte die Oxidation von Nickelacetat bei 350 $^{\circ}\text{C}$, also bei der Temperatur, bei welcher auch das zusätzliche Maximum der DTG-Messung von Ni-Y zu beobachten war. Das Signal bei 130 $^{\circ}\text{C}$ (in Abb. 28) weist auf die Abgabe des Kristallwassers von Nickelacetat-Tetrahydrat hin. Zusätzlich wurde von Ni-Y eine thermogravimetrische Messung mit gekoppeltem Massenspektrometer durchgeführt, die in Abb. 29 dargestellt ist. Zu sehen sind die Signale für die Massen $m/z = 18$ (Wasser) und $m/z = 44$ (Kohlendioxid). Im gleichen Temperaturbereich, in dem Ni-Y bei der DTG-Messung das erste Maximum aufwies,

zeigte das Massenspektrometer einen deutlichen Anstieg des Signals $m/z = 18$, so dass dieser Massenverlust klar der Desorption von Wasser zugeordnet werden konnte. Ab etwa 350 °C trat für das Signal $m/z = 44$ ein Anstieg der Signalintensität auf, der durch die Bildung von Kohlendioxid verursacht wurde. Aufgrund dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass in Zeolith Ni-Y Kohlenstoff-haltige Verbindungen vorlagen, die während des Ionenaustauschs eingebracht und bei ca. 350 °C oxidiert wurden.

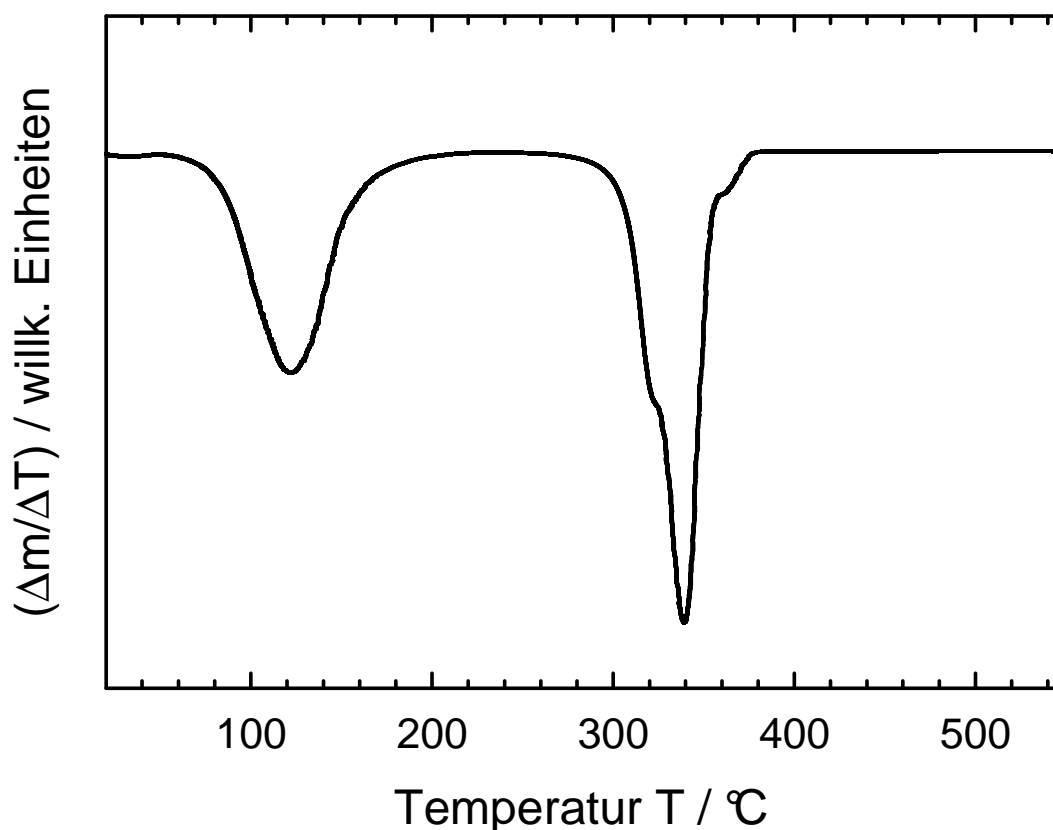


Abb. 28: Ergebnis der DTG-Messung von Nickelacetat-Tetrahydrat.

Wurde calcinierter Zeolith Ni-Y einer DTG-Analyse unterworfen, so war keine CO_2 -Bildung zu beobachten. Die Notwendigkeit der Calcination des Nickel-haltigen Ni-Y zur Entfernung des Kohlenstoffs ergab sich auch aus den Ergebnissen der Elementaranalysen, die in Tab. 6 aufgeführt sind. Das Ausgangsmaterial Na-Y enthielt Wasserstoff, aber keinen Kohlenstoff und Stickstoff. Unter der Annahme, dass der Wasserstoffanteil von 3,2 Gew.-% durch Wasser verursacht wurde, ergab sich ein Wassergehalt des Na-Y von 22,9 Gew.-%. Dies stimmte gut mit dem auf unabhängigen Wege durch thermogravimetrische Analyse bestimmten

Wassergehalt überein. Nach dem Ionenaustausch mit Nickelacetat enthielt das Material 2,5 Gew.-% Kohlenstoff. Dieser wurde, wie oben schon erwähnt, wahrscheinlich durch Reste an Acetat hervorgerufen, die während des Ionenaustauschs eingebracht wurden und deren Entfernung durch das Waschen des Ni-Y nicht vollständig gelang. Interessant ist ein Vergleich der Mengen an Nickel und an Kohlenstoff, die in Ni-Y enthalten sind. Der Massenanteil an Nickel in Ni-Y wurde zu 8,2 Gew.-% bestimmt, was einem Austauschgrad von 68 % entspricht. Würde das Nickel komplett als Nickelacetat vorliegen, so ergäbe sich ein Kohlenstoffanteil von 6,7 Gew.-%. Mittels DTG-Messung bzw. Elementaranalyse ergab sich jedoch ein Kohlenstoffgehalt von nur ca. 2,5 Gew.-%. Dieser Unterschied konnte nicht begründet werden. Wichtig für die Intention dieser Arbeit war jedoch, einen Kohlenstoff-freien, calcinierten Katalysator zu erhalten, so dass der Frage nach der Ursache dieses Befunds nicht weiter nachgegangen wurde.

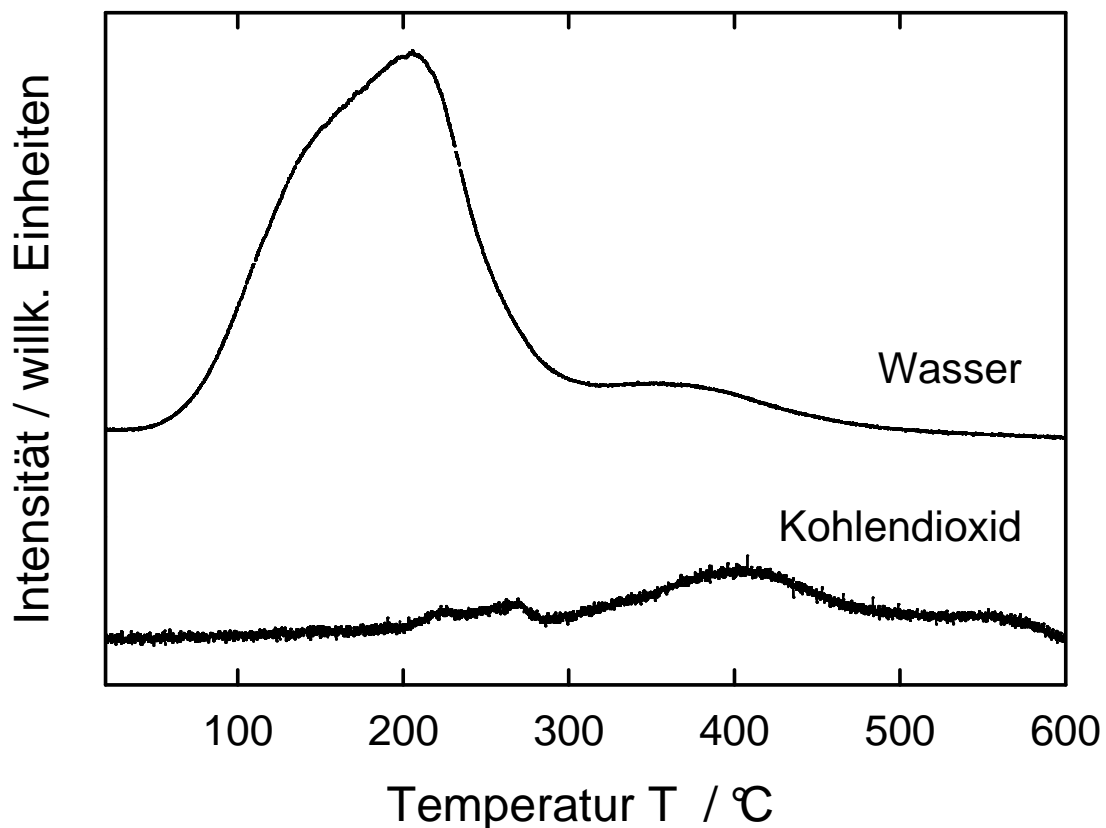


Abb. 29: Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von Zeolith Ni-Y mit angekoppeltem Massenspektrometer auf Signale für Wasser ($m/z = 18$) und Kohlendioxid ($m/z = 44$).

Eine der für die Aktivität in der Dimerisierung von 1-Hexen wichtigen Eigenschaften der Katalysatoren ist deren Acidität. Da die Reaktion sowohl durch Brønsted-acide Zentren als auch durch Nickel katalysiert wird, wurde der Bestimmung der sauren Zentren besondere Beachtung gewidmet. Hierzu wurden zunächst Messungen zur temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan durchgeführt, deren Ergebnisse für die Zeolithe Na-Y, H-Y und für calcinierten Ni-Y in *Abb. 30* gezeigt sind. Zeolith Na-Y zeigte erwartungsgemäß keine Desorptionsmaxima, die auf acide Zentren hinweisen würden.

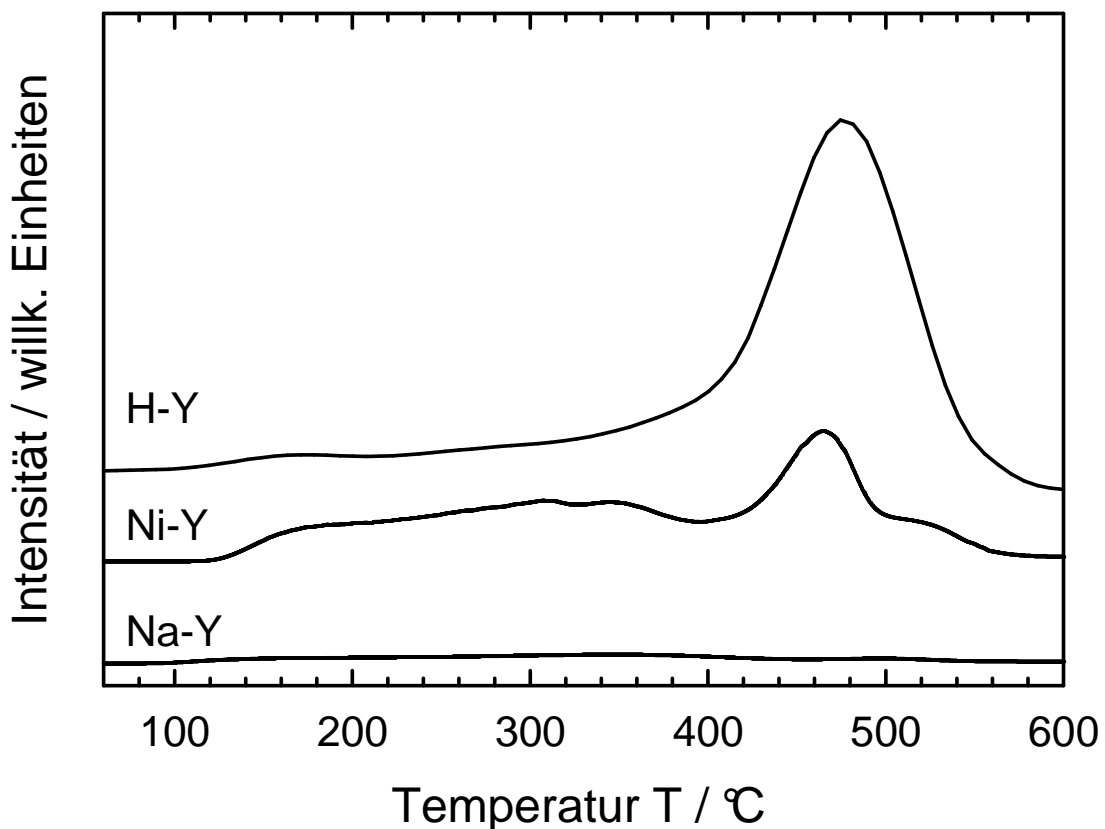


Abb. 30: Ergebnisse der Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von Na-Y, calciniertem Ni-Y und H-Y.

Für den calcinierten, Nickel-haltigen Y-Zeolith (Ni-Y) war ein sehr breites Desorptionsmaximum im Temperaturbereich von etwa 150 °C bis 400 °C zu beobachten, sowie ein weiteres Maximum bei ca. 470 °C. Ni-Y wurde aus Na-Y hergestellt, so dass die Bildung Brønsted-saurer Zentren unwahrscheinlich war. Ein Grund für das Zustandekommen des breiten Desorptionsmaximums könnte die Bildung eines geringen Anteils Lewis-acider Zentren in Form von Ni(I) durch die

Aktivierung sein. Das zweite Maximum ist auf die eingebrachten Nickel-Ionen (also Ni(II)-Ionen) zurückzuführen. Für Ni-Y konnte mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül nur eine Art saurer Zentren detektiert werden. Ein deutlich verschiedenes Bild ergab sich erwartungsgemäß für den sauren Zeolithen H-Y. Im Unterschied zum Nickelhaltigen Material trat beim (Brønsted-)sauren Y-Zeolithen (H-Y) erwartungsgemäß ein sehr starkes Desorptionsmaximum bei etwa 480 °C auf, das durch Desorption von den Brønsted-sauren Zentren hervorgerufen wurde. Auch war nur eine Art stark saurer Zentren vorhanden, die durch die verwendete Methode detektiert werden konnte.

Bei der Verwendung von 1-Aminopentan als Sondenmolekül ist grundsätzlich eine Hofmann-Eliminierung des Amins zu Ammoniak und 1-Penten möglich. Diese Reaktion, die an stark sauren Zentren bei höheren Temperaturen leicht stattfinden kann, würde mit Ammoniak ein neues basisches Sondenmolekül erzeugen, das potentiell wieder adsorbiert und bei höherer Temperatur desorbiert werden könnte. Für das ebenfalls entstehende 1-Penten wäre dies aufgrund dessen geringerer Basizität nicht zu erwarten. Um zu klären, ob eine Hofmann-Eliminierung stattfand, wurde mit der Brønsted-sauren Form H-Y eine modifizierte Desorptionsmessung durchgeführt. Bei dieser kam anstelle des Flammenionisationsdetektors ein Massenspektrometer als Detektor zum Einsatz. Es wurden bei dieser Untersuchung die Signale für 1-Aminopentan, für Ammoniak und für Penten aufgezeichnet. Das Ergebnis dieses Versuchs ist in *Abb. 31* dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass kein 1-Aminopentan, sondern nur Ammoniak und Penten desorbiert wurden. Dies bedeutet, dass 1-Aminopentan vollständig umgesetzt wurde. Da Ammoniak und Penten gleichzeitig desorbiert werden, folgt weiterhin, dass keine messbare Adsorption des gebildeten Ammoniaks mehr stattfand. Die Messung zeigte deutlich, dass das in *Abb. 30* auftretende, starke Signal bei ca. 480 °C durch ein Gemisch aus Ammoniak und Penten verursacht wurde. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass es sich hierbei um eine nach Zersetzung des 1-Aminopentans verursachte Desorption von Brønsted-sauren Zentren handelt, da nur an diesen die Hofmann-Eliminierung stattfindet. Für Lewis-acide Zentren wäre dagegen keine Hofmann-Eliminierung zu erwarten.

Durch die beschriebenen TPD-Messungen mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül konnten also in dem Brønsted-aciden Y-Zeolithen (H-Y) saure Zentren nachgewiesen werden, die potentiell für 1-Hexen zugänglich sind. Da

Zeolithe mit FAU-Topologie jedoch auch über für 1-Hexen unzugängliche Kationenpositionen verfügen können, konnte mittels 1-Aminopentan noch keine sichere Aussage über die Gesamtmenge an sauren Zentren getroffen werden.

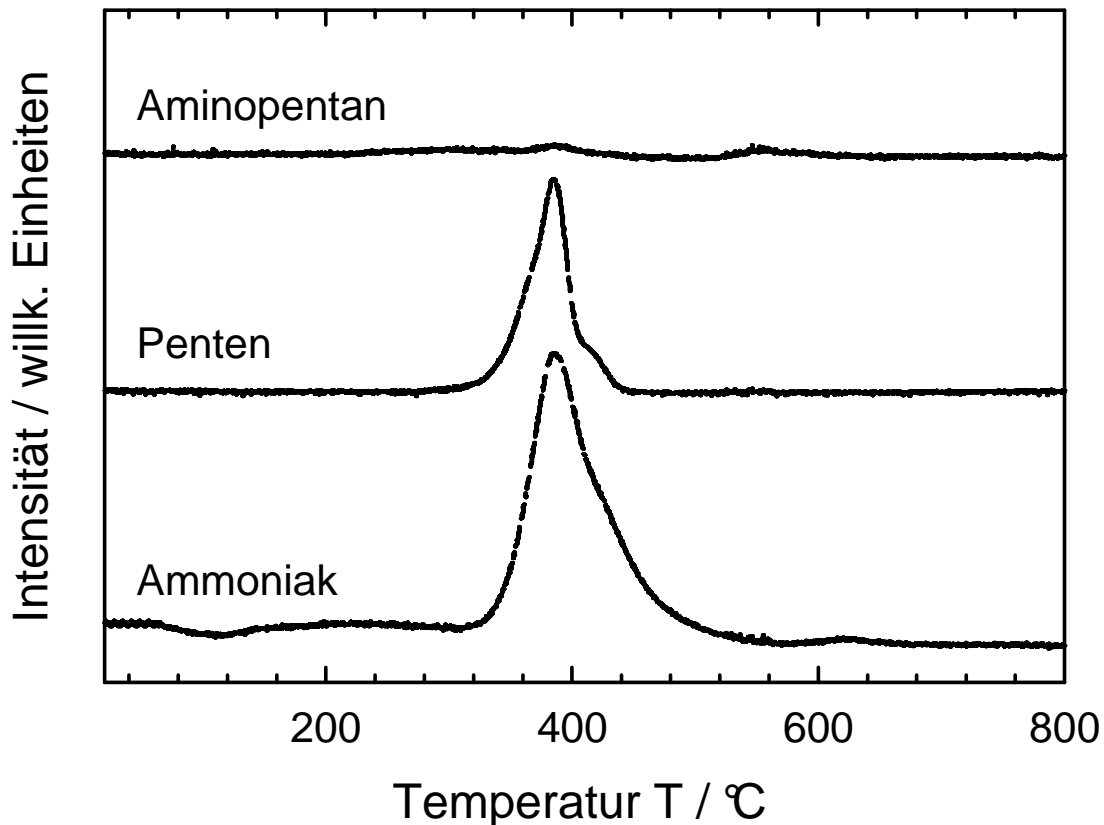


Abb. 31: Ergebnisse der Untersuchung der temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von H-Y bei Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor.

Um auch diese potentiell vorhandenen sauren Zentren zu erfassen, wurden für Na-Y, für H-Y und für calcinierten Ni-Y weitere TPD-Messungen, dieses Mal mit Ammoniak als Sondenmolekül, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 32 zu sehen. Die Resultate sind im Wesentlichen identisch mit denen, die bei Verwendung von 1-Aminopentan als Sondenmolekül erhalten wurden. So zeigt Abb. 32, dass der unmodifizierte Zeolith Na-Y erwartungsgemäß keine sauren Zentren besaß. Der calcinierte Ni-Y besaß bei etwa 410 °C ein Desorptionsmaximum, das dem Signal bei 470 °C entspricht, welches bei Verwendung von 1-Aminopentan auftrat. Die saure Form H-Y schließlich wies bei etwa 450 °C ein stark ausgeprägtes Desorptionsmaximum auf, welches aufgrund des bisher Gesagten den Brønsted-sauren Zentren zugeordnet wurde. Die wesentliche Erkenntnis dieser Messung bestand darin, dass mit Ammoniak und 1-Aminopentan die gleichen sauren Zentren

detektierbar waren und diese somit alle für das Edukt der zu untersuchenden Reaktion, nämlich für 1-Hexen, zugänglich sein sollten. Weiterhin erklärt die Messung, warum bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Desorption keine Re-Adsorption des Ammoniaks beobachtet werden konnte: Ammoniak wurde unter den Messbedingungen der TPD von 1-Aminopentan erst bei ca. 480 °C gebildet, also bei einer Temperatur, die oberhalb dessen Desorptionstemperatur liegt.

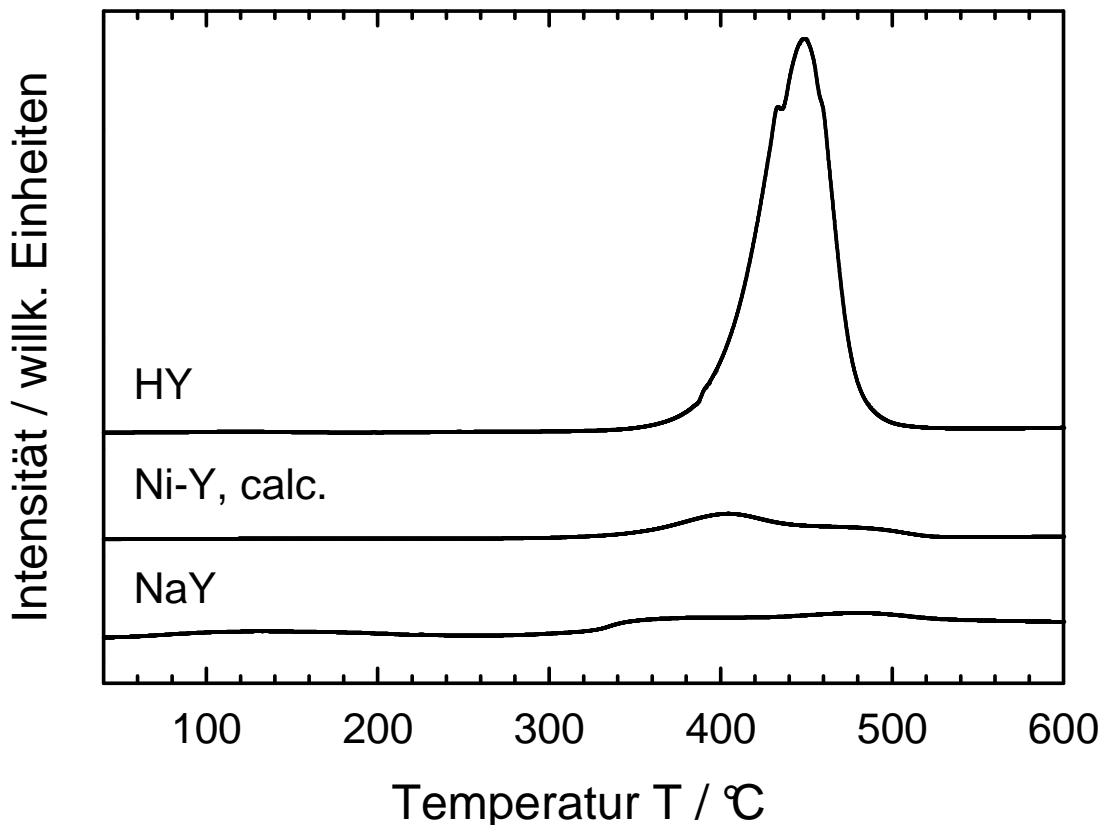


Abb. 32.: Ergebnisse der Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak von Na-Y, H-Y, Ni-Y und von calciniertem Ni-Y.

Wie bereits erläutert, stehen neben dem Ionenaustausch in wässriger Suspension noch weitere Möglichkeiten zur Verfügung, um Nickel-haltige Zeolithe zu erzeugen. Aus diesen wurden zwei Methoden ausgewählt, zum Einen die Imprägnierung von Na-Y mit Nickelacetat-Tetrahydrat und zum Anderen der Festkörperionenaustausch von $\text{NH}_4\text{-Y}$ mit Nickelacetat-Tetrahydrat.

Im Folgenden sind zunächst die imprägnierten Materialien beschrieben, die aus Zeolith Na-Y hergestellt wurden. Die Nickelgehalte der als „Ni/Na-Y“

bezeichneten Zeolithe betragen 2 Gew.-%, 5 Gew.-% und 20 Gew.-%. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der entsprechenden Proben sind in *Abb. 33* dargestellt.

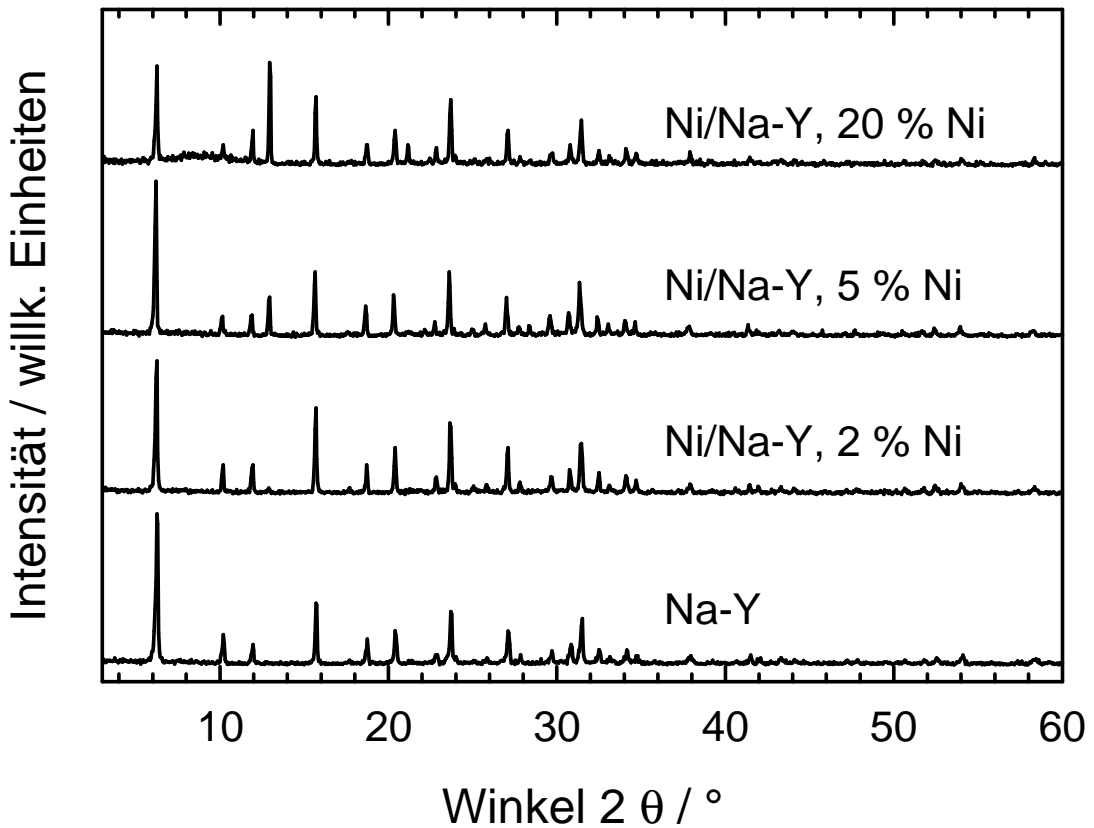


Abb. 33: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith Na-Y und den daraus hergestellten imprägnierten Zeolithen Ni/Na-Y mit 2 %, 5 % und 20 % Nickel (Angaben in Gew.-%).

Wie der Vergleich mit dem Ausgangsmaterial Na-Y zeigt, konnte die Imprägnierung ohne einen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sichtbaren Verlust an Kristallinität durchgeführt werden. Alle Reflexe von Na-Y waren auch in den imprägnierten Zeolithen vorhanden und in Lage und Intensität annähernd unverändert. Zusätzlich traten bei den imprägnierten Zeolithen neue Reflexe auf, die im Ausgangsmaterial nicht vorhanden waren. Diese wurden wahrscheinlich durch das aufgebrachte Nickelacetat verursacht, wie dessen in *Abb. 34* dargestelltes Röntgen-Pulverdiffraktogramm nahe legt. Da die imprägnierten Zeolithe vor Verwendung in der Katalyse im Stickstoffstrom aktiviert wurden, sind in *Abb. 35* auch die Diffraktogramme der aktivierten imprägnierten Zeolithe gezeigt.

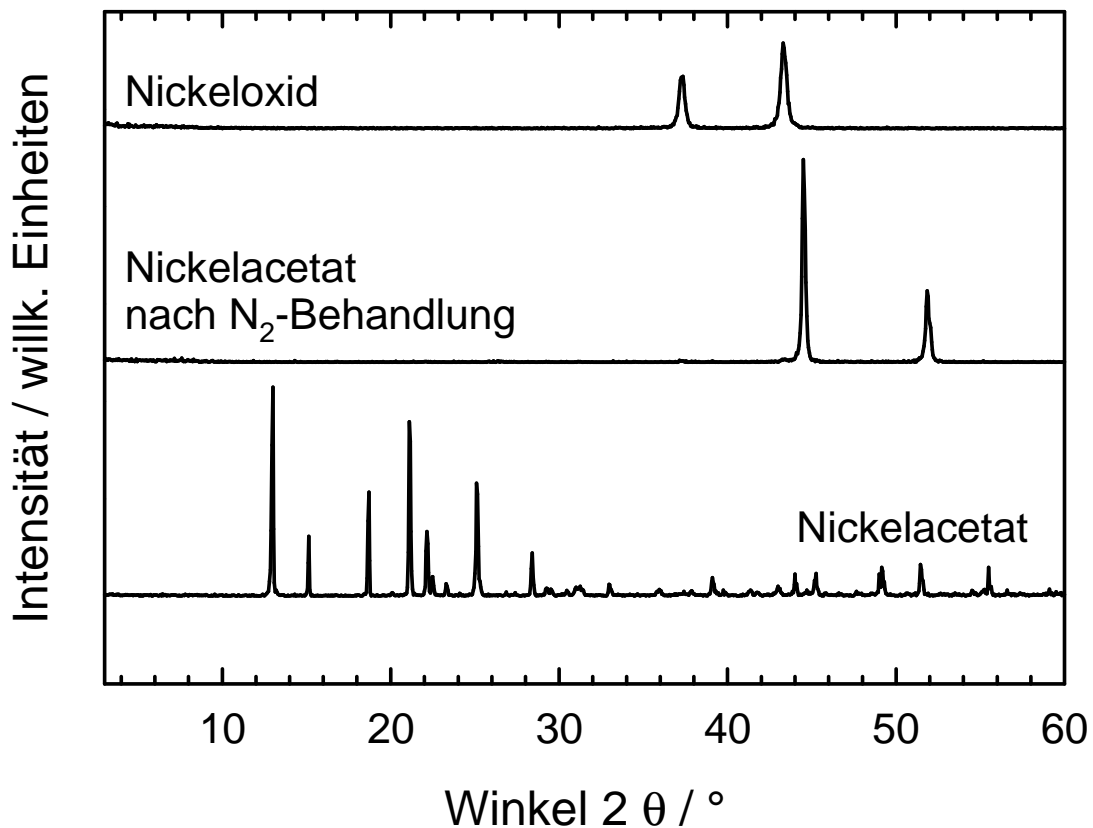


Abb. 34: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Nickelacetat, von Nickelacetat nach Stickstoff-Behandlung (zur Simulation der Aktivierung vor dem Einsatz in der Katalyse) und von Nickeloxid.

Die Diffraktogramme in Abb. 35 zeigen, dass die zusätzlichen Reflexe von Nickelacetat nach der Behandlung im Inertgasstrom verschwanden und statt dessen bei Ni/Na-Y mit 20 % Ni zwei neue, jedoch deutlich schwächere Reflexe bei $2\theta = 44^\circ$ und $2\theta = 51^\circ$ auftraten. Offensichtlich war das Nickelacetat in eine dichte Phase übergegangen, die sich durch analoges Vorgehen auch aus ungeträgertem Nickelacetat erzeugen ließ. Für Nickelacetat-Tetrahydrat ist bekannt, dass bei erhöhter Temperatur im Vakuum bzw. unter Inertgas eine Autoreduktion stattfindet, jedoch auch teilweise eine Disproportionierung unter Bildung von Nickelcarbid möglich ist [93]. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert, wird dies auch für Nickel in Zeolithen und in Silicoalumophosphaten angenommen. Da die Reflexe bei $2\theta = 12^\circ$ und bei $2\theta = 23^\circ$ bei allen drei hergestellten Materialien verschwanden, konnte eine weitgehende Zersetzung des Nickelacetats

angenommen werden. Dass die neuen Reflexe bei $2\theta = 44^\circ$ und bei $2\theta = 51^\circ$ nur im Falle des Ni/Na-Y mit 20 Gew.-% Nickel auftraten ist vermutlich auf den hohen Nickelgehalt zurückzuführen, der oberhalb der Grenze lag, die durch Ionenaustausch möglich ist. Wahrscheinlich lag dieses „überschüssige“ Nickel nicht auf Kationenplätzen vor.

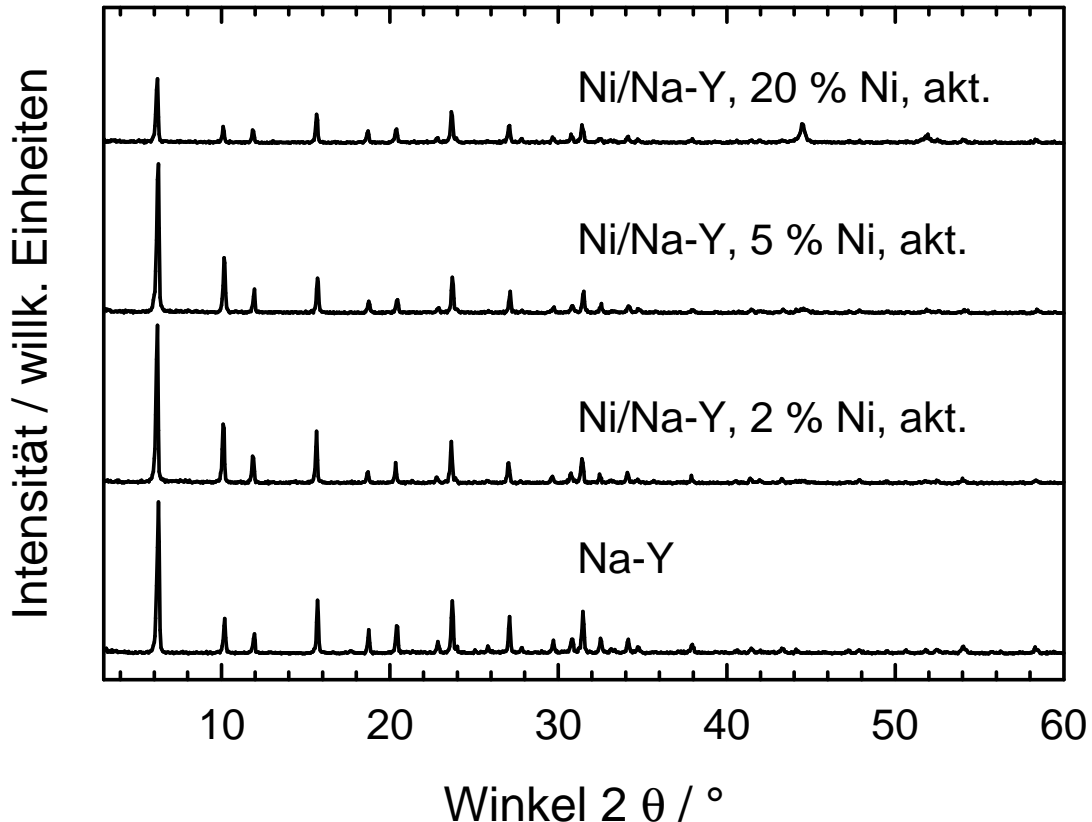


Abb. 35: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Na-Y und den daraus hergestellten imprägnierten Zeolithen Ni/Na-Y mit 2 %, 5 % und 20 % Nickel nach Aktivierung im N_2 -Strom bei $500^\circ C$.

Zur weiteren Charakterisierung wurden auch die spezifischen Oberflächen der imprägnierten Zeolithe vor und nach Behandlung im Stickstoffstrom bestimmt (vgl. Tab. 7). Die erhaltenen Werte zeigten klar, dass die spezifische Oberfläche vom Gehalt an Nickel abhing. Während eine Beladung mit 2 Gew.-% Nickel noch ein Material mit einer spezifischen Oberfläche ergab, die der derjenigen des Ausgangsmaterials Na-Y nahe kam, nahm diese erwartungsgemäß mit

zunehmender Beladung ab. Bei den imprägnierten und anschließend aktivierten Materialien zeigte sich dieser Trend in ähnlichem Ausmaß.

Tab. 7: Spezifische Oberflächen der mit Nickelacetat imprägnierten Zeolithe vor und nach der Aktivierung im N₂-Strom bei 500 °C.

Zeolith	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	
	imprägniert	imprägniert und aktiviert
Ni/Na-Y, 2 % Ni	720	730
Ni/Na-Y, 5 % Ni	385	415
Ni/Na-Y, 20 % Ni	210	225

Interessant ist ein Blick auf die Ergebnisse der Elementaranalysen vor und nach der Aktivierung (vgl. *Tab. 8*). Stickstoff war erwartungsgemäß in keinem der Materialien nachweisbar. Der Wasserstoffgehalt der imprägnierten Zeolithe hing gemäß der vorliegenden Daten nicht von der Menge an eingebrachtem Nickel ab.

Tab. 8: Ergebnisse der Elementaranalysen der mit Nickelacetat imprägnierten Zeolithe vor und nach der Aktivierung im N₂-Strom bei 500 °C.

Zeolith	w _C / Gew.-%		w _H / Gew.-%		w _N / Gew.-%	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
	Ni/Na-Y, 2 % Ni	1,5	0,5	2,6	0,5	n.n.
Ni/Na-Y, 5 % Ni	4,4	0,4	3,5	0,8	n.n.	n.n.
Ni/Na-Y, 20 % Ni	8,5	2,0	2,9	1,3	n.n.	n.n.

Dies lässt sich damit begründen, dass der gemessene Wasserstoff sowohl von Wasser als auch von Nickelacetat stammen konnte. War nur wenig Nickelacetat vorhanden, so enthielt der Zeolith viel Wasser und umgekehrt. Bei den aktivierten Materialien zeigte sich ein ähnlicher Befund, jedoch mit deutlich niedrigeren

Zahlenwerten. Wie am Beispiel des durch Ionenaustausch hergestellten Ni-Y gezeigt wurde, lässt sich aus dem durch Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoffgehalt der Gehalt an Acetat in Form von Nickelacetat berechnen. Für die imprägnierten Proben ergab sich, dass das aufgebrauchte Nickel nahezu vollständig als Nickelacetat vorlag. Eine andere Situation ergibt sich bei den aktivierten Proben, hier war (auf Basis der vorliegenden Daten) keine Korrelation mit dem Nickelgehalt möglich.

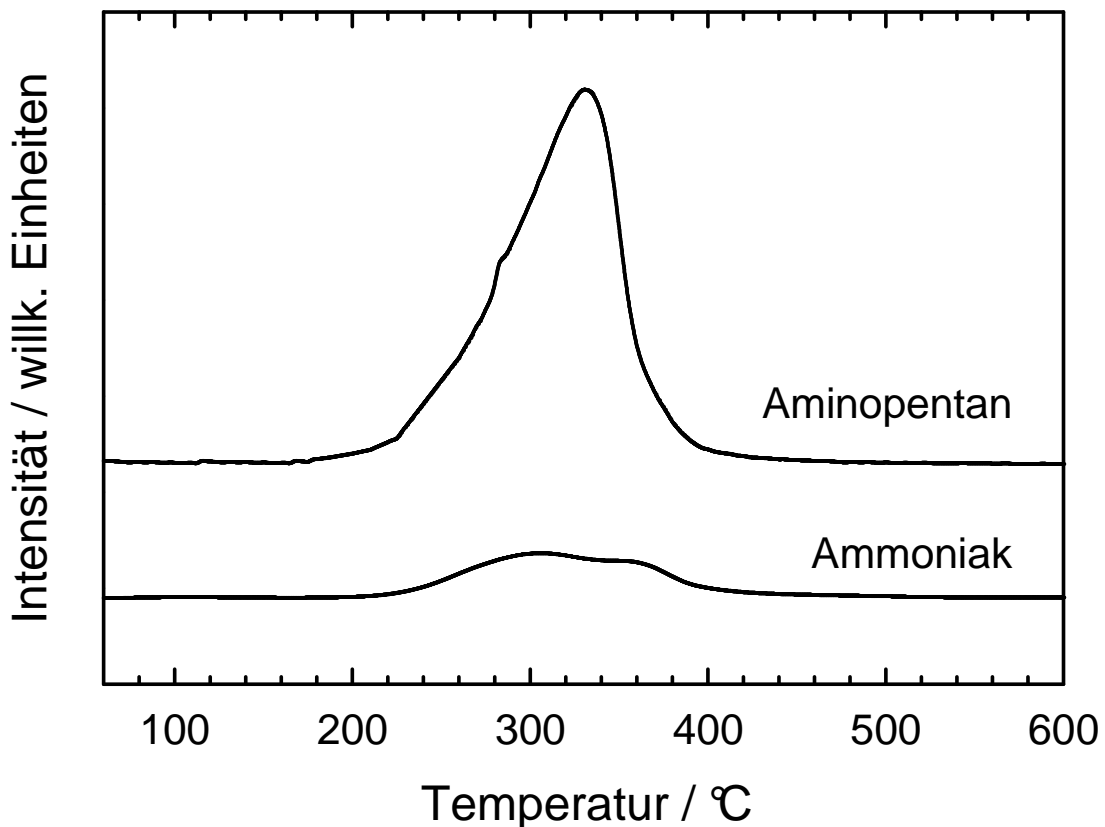


Abb. 36: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan und Ammoniak von aktiviertem Ni/Na-Y (imprägniert mit 5 Gew.-% Nickel).

Eine Diskussion der Stärke der sauren Zentren wird anhand von Abb. 36 geführt, in welcher die TPD-Kurven von 1-Aminopentan und von Ammoniak für aktivierten Ni/Na-Y mit 5 Gew.-% Nickel dargestellt sind. Im Falle von 1-Aminopentan zeigte sich ein einzelnes Desorptionsmaximum bei etwa 330 °C. Somit lag nur eine Art von sauren Zentren vor, die mit 1-Aminopentan detektiert werden konnten. Dieses lag im Vergleich zu dem Maximum bei dem über Ionenaustausch hergestellten Ni-Y bei niedrigerer Temperatur. Über die genaue Art der vorliegenden sauren Zentren kann anhand der Desorptionsmessung keine eindeutige Aussage getroffen werden. Es ist jedoch klar, dass zwischen imprägnierten und durch

Ionenaustausch hergestellten Materialien unterschieden werden muss. Die analoge Messung mit Ammoniak als Sondenmolekül zeigte, dass das im Vergleich zu 1-Aminopentan sehr viel kleinere Ammoniakmolekül in der Lage ist, zwischen zwei verschiedenen Zentren zu unterscheiden. Auch hier traten die Desorptionsmaxima bei Temperaturen auf, die im Vergleich zu Ni-Y deutlich niedriger lagen. Aufgrund dieser Ergebnisse bestand daher die Erwartungshaltung, dass auch bezüglich der katalytischen Eigenschaften in der Dimerisierung von 1-Hexen unterschiedliche Resultate zu erwarten waren, was im entsprechenden Teil dieser Arbeit diskutiert werden wird.

Als dritte Methode zum Einbringen von Nickel in Zeolithe wurde der Festkörperionenaustausch angewandt. Hierbei fand eine Feststoffreaktion zwischen dem Nickelsalz und dem Zeolith in seiner sauren Form bzw. in der Ammoniumform statt. Mittels dieser Methode wurden, um einen direkten Vergleich zu den durch Imprägnierung hergestellten Materialien zu ermöglichen, 2 Gew.-%, 5 Gew.-% oder 20 Gew.-% Nickel aufgebracht. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der so hergestellten Zeolithe sind in *Abb. 37* zusammen mit dem Diffraktogramm des Ausgangsmaterials $\text{NH}_4\text{-Y}$ gezeigt. Der intensive Reflex bei ca. $2\theta = 6,3^\circ$ war in Lage und Intensität bei allen Materialien vergleichbar, während die Intensität der übrigen Reflexe im Vergleich zum Ausgangsmaterial beträchtlich abnahm. Die Abnahme der Intensität lässt sich durch einen zunehmenden Anteil an Nickel, welches ein starkes Streuzentrum für Röntgenstrahlung darstellt, begründen. Im Gegenzug nahm die Intensität zweier in $\text{NH}_4\text{-Y}$ nicht vorhandener Reflexe bei ca. $2\theta = 44^\circ$ und $2\theta = 52^\circ$ mit zunehmendem Nickelgehalt zu. Ein Vergleich mit den Diffraktogrammen der imprägnierten und aktivierten Zeolithe mit FAU-Topologie legt nahe, dass es sich hierbei um eine durch Autoreduktion entstandene Nickel-Spezies handelt, wie sie auch durch Behandlung von Nickelacetat im Inertgasstrom erzeugt werden konnte. Interessant ist, dass diese Reflexe bei den durch Festkörperionenaustausch hergestellten Zeolithen bereits bei geringeren Nickel-Anteilen auftraten als bei den durch Imprägnierung hergestellten.

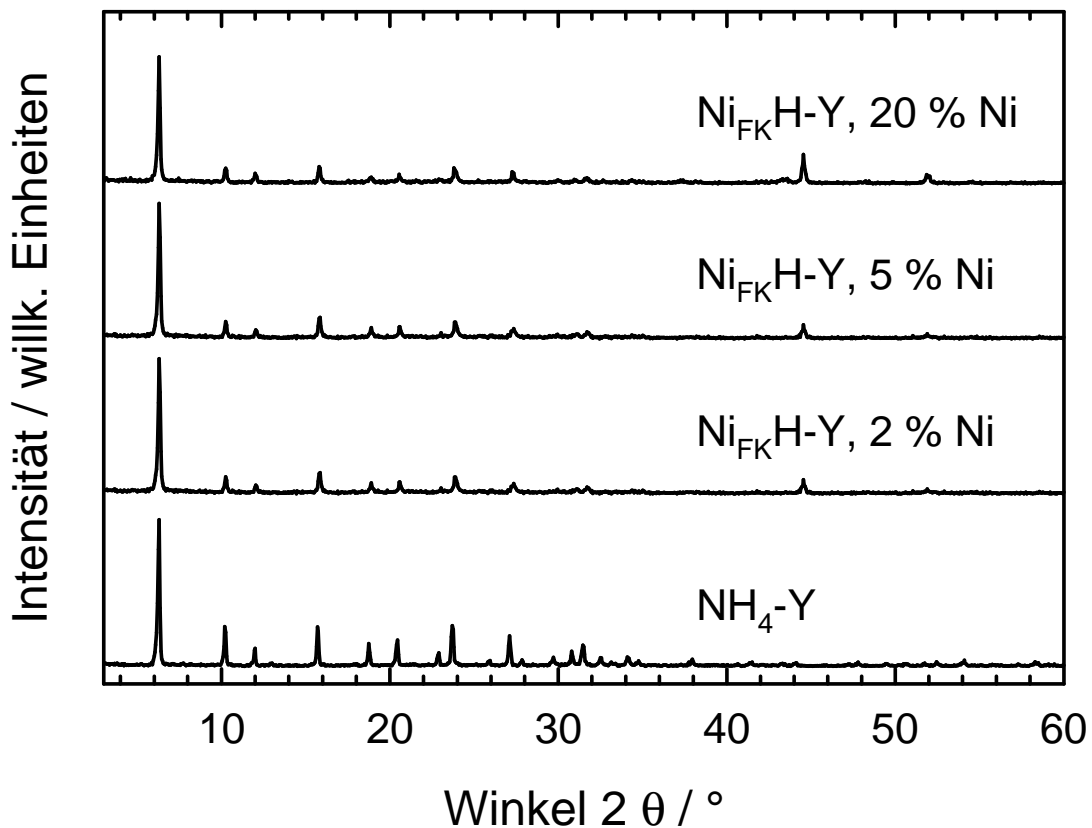


Abb. 37: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NH}_4\text{-Y}$ und den daraus durch Festkörperionenaustausch hergestellten Zeolithen $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ mit 2 %, 5 % und 20 % Nickel.

Dies stützt die Annahme, dass bei den imprägnierten Materialien - vor allem bei niedrigen Nickelgehalten - zunächst ein Ionenaustausch stattfand. Umgekehrt würde dies aber bedeuten, dass unter den Bedingungen des Festkörperionenaustausches nur ein Stoffgemisch erhalten wurde (welches eher einem im wörtlichen Sinne „imprägnierten“ Material entspricht) und kein Ionenaustausch stattfand.

Dass Nickel nicht auf Kationenplätzen vorlag, wie es beispielsweise in Ni-Y der Fall war, wird auch durch die Ergebnisse der Bestimmungen der spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode, (vgl. Tab. 9) gestützt. Während Ni-Y eine spezifische Oberfläche besaß, die sich nicht signifikant von derjenigen von Na-Y unterschied, nahm für $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ bereits bei 2 Gew.-% Nickel die spezifische Oberfläche deutlich ab. Dies deutet darauf hin, dass das Nickel in Form der bereits genannten dichten Phase vorlag, wodurch der Anteil der Probe mit hoher

spezifischer Oberfläche natürlich verringert wurde. Problematisch hierbei ist jedoch, dass deren Anteil zu gering ist, um hierfür alleine verantwortlich zu sein. Somit kann die Ursache für die Abnahme der spezifischen Oberfläche nicht vollständig geklärt werden.

Tab. 9: Spezifische Oberflächen von Ni_{FK}H-Y nach dem Festkörperionenaustausch mit verschiedenen Mengen an Nickelacetat.

Zeolith	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)
Ni _{FK} H-Y, 2 % Ni	640
Ni _{FK} H-Y, 5 % Ni	405
Ni _{FK} H-Y, 20 % Ni	230

Auch die Resultate der in *Tab. 10* gezeigten Elementaranalysen sind mit den bisher getroffenen Aussagen im Wesentlichen konform. Der niedrige Kohlenstoffgehalt der Proben legt nahe, dass kein Nickelacetat mehr zugegen war. Wie bereits oben erläutert, könnte es sich um ein Gemisch aus Nickel, welches durch Autoreduktion aus Nickelacetat entstanden ist, und Nickelcarbid gehandelt haben.

Tab. 10: Ergebnisse der Elementaranalysen von Ni_{FK}H-Y nach dem Festkörperionenaustausch mit Nickelacetat.

Zeolith	w _C / Gew.-%	w _H / Gew.-%	w _N / Gew.-%
Ni _{FK} H-Y 2% Ni	0,2	0,8	0,3
Ni _{FK} H-Y 5 % Ni	0,3	1,9	n.n.
Ni _{FK} H-Y 20% Ni	1,0	7,7	n.n.

Zur Charakterisierung der sauren Zentren wurden wiederum temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen mit 1-Aminopentan und mit Ammoniak durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse der TPD-Messungen

besprochen (Abb. 38 bis Abb. 40). Das bei Zeolith H-Y auftretende, ausgeprägte Desorptionsmaximum bei ca. 480 °C war bei Nickel-haltigen Zeolithen nicht mehr vorhanden, unabhängig von deren Nickelgehalt. Stattdessen trat bei etwa 380 °C ein neues Maximum auf, dessen Intensität vom Nickelgehalt der Probe abhing. Bei höheren Nickelanteilen trat zusätzlich ein sehr breites Signal im Bereich von etwa 100 °C bis 300 °C auf. Im bisherigen Verlauf der Argumentation wurde angenommen, dass es durch den Festkörperionenaustausch nicht gelungen war, Nickel auf Kationenplätzen zu erzeugen. Die Desorptionsmessung zeigt, dass keine Brønsted-aciden Zentren mehr vorhanden waren. Dies ist ein Hinweis darauf, dass doch ein Ionenaustausch stattgefunden hatte: Es wurde ausschließlich eine Desorption von solchen sauren Zentren beobachtet, die auf Nickel zurückzuführen waren.

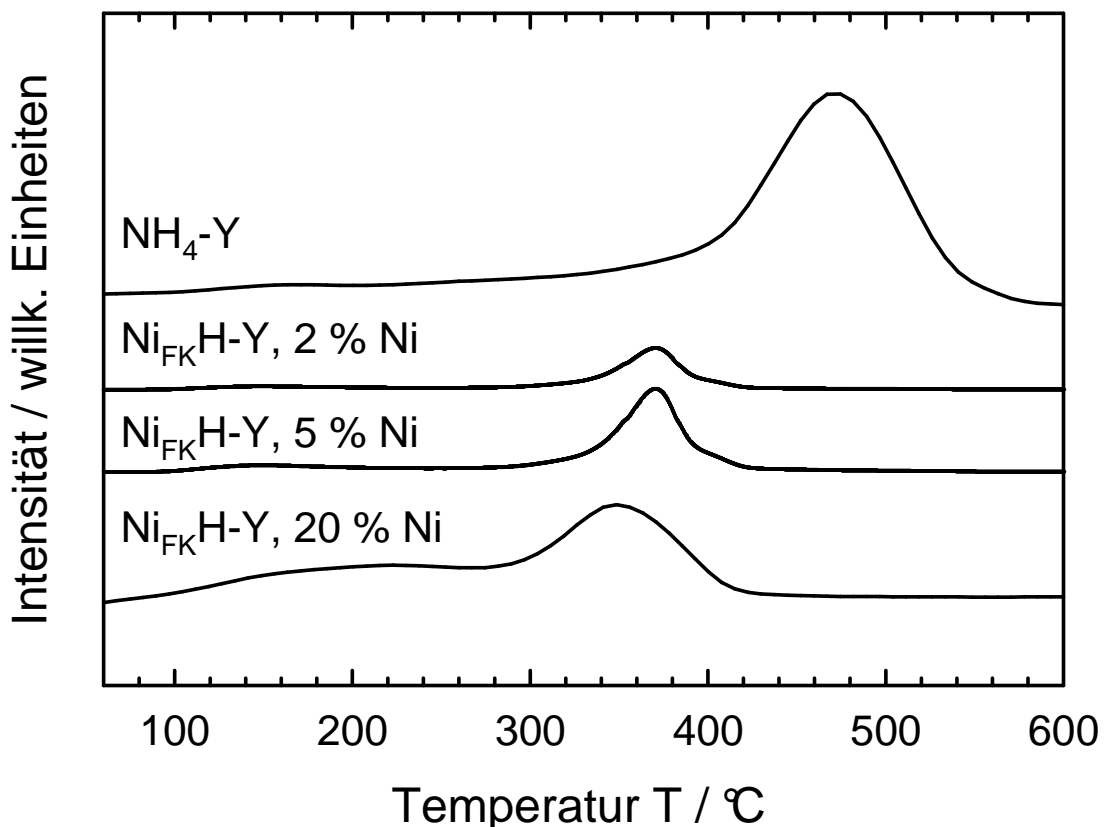


Abb. 38: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von Ni_{FK}HY mit 2 Gew.-%, 5 Gew.-% und 20 Gew.-% Nickel.

Genauere Informationen gibt auch hier eine modifizierte Desorptionsmessung bei der anstelle des Flammenionisationsdetektors ein Massenspektrometer als Detektor zum Einsatz kam. Diese wurde mit einer Probe mit 5 Gew.-% Nickel

durchgeführt, die Ergebnisse sind in *Abb. 39* dargestellt. Die Messung zeigt, dass die aciden Zentren in $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ stark genug waren, um 1-Aminopentan vollständig in Penten und Ammoniak zu spalten. Auch hier fand (wie bereits für H-Y festgestellt) keine Re-Adsorption des durch die Hofmann-Eliminierung gebildeten Ammoniaks statt.

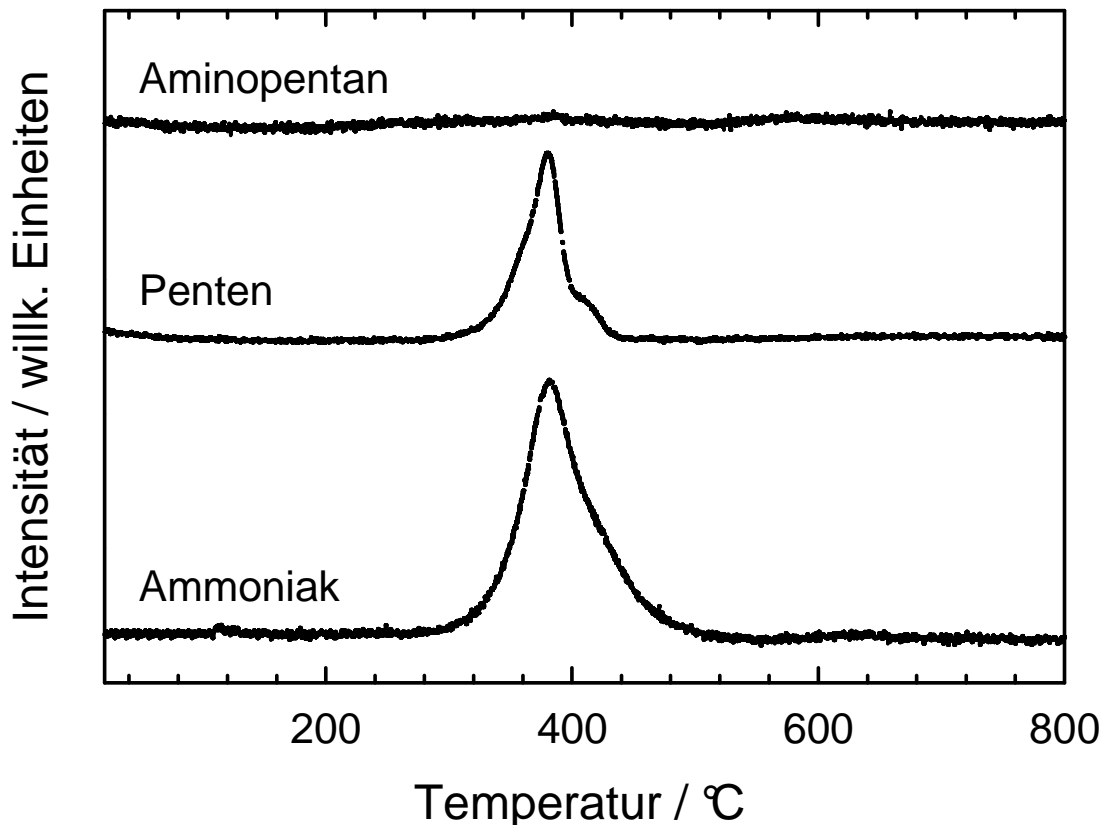


Abb. 39: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak von $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ (5 Gew.-% Nickel) mit einem Massenspektrometer als Detektor.

Wurden die TPD-Messungen mit Ammoniak anstelle von 1-Aminopentan durchgeführt, so zeigte sich eine Abhängigkeit von sowohl der Lage wie auch der Intensität der Desorptionsmaxima vom Nickelgehalt des Zeoliths, wie in *Abb. 40* zu sehen ist. Das für den Brønsted-sauren Zeolith beobachtbare Desorptionsmaximum trat lediglich bei $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ mit 2 Gew.-% Nickel auf, bei Materialien mit höheren Nickelgehalten war es nicht mehr feststellbar. Bei $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ mit 5 Gew.-% Ni und $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ mit 20 Gew.-% Ni zeigte sich stattdessen ein Signal bei etwa 350 °C. Dieses Resultat lässt sich verstehen, wenn man die unterschiedliche Größe von Ammoniak und 1-Aminopentan in Betracht zieht. Unter der Annahme, dass durch die zunehmende Beladung mit Nickel die Poren in zunehmendem Maße blockiert

wurden, ist denkbar, dass 2 Gew.-% Nickel ausreichen, um die Brønsted-aciden Zentren für 1-Aminopentan unzugänglich zu machen, diese aber für Ammoniak noch zugänglich waren.

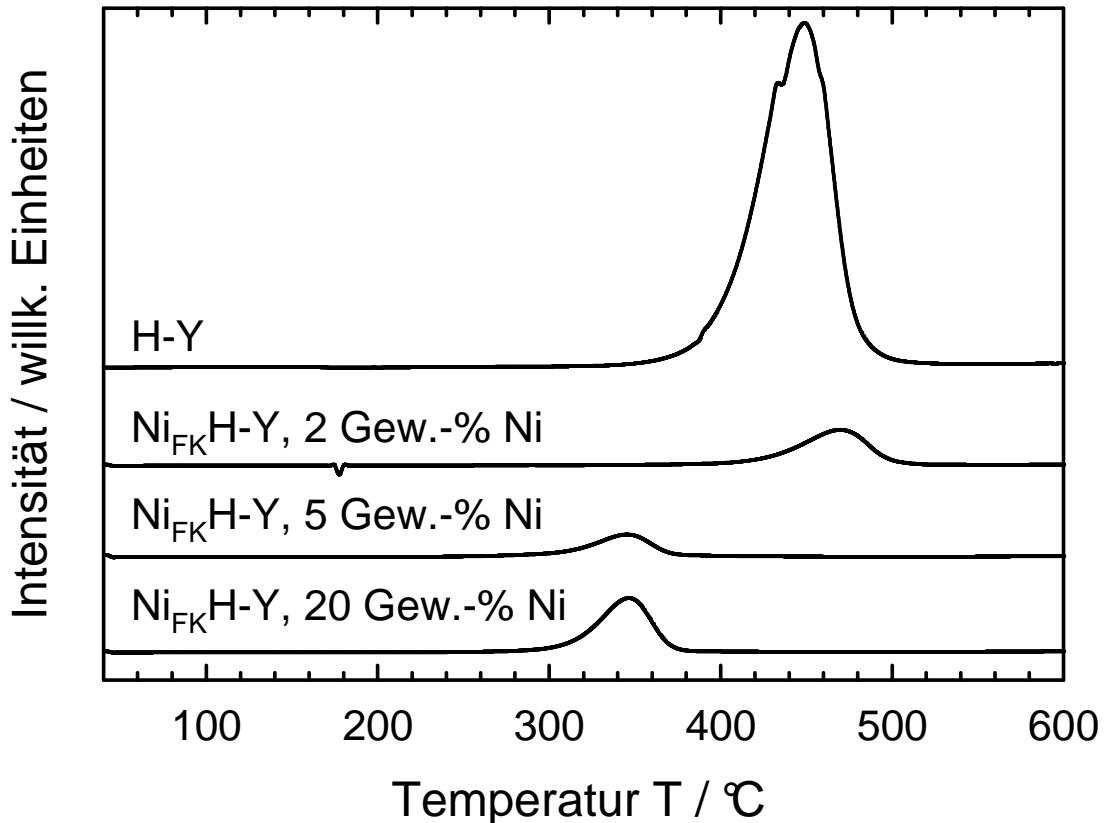


Abb. 40: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak von $Ni_{FK}H-Y$ mit 2 Gew.-%, 5 Gew.-% und 20 Gew.-% Nickel.

Umgekehrt ließen sich bereits bei $Ni_{FK}H-Y$ mit 2 Gew.-% Nickel unter Verwendung geeigneter Sondenmoleküle saure Zentren detektieren. Bei diesen handelte es sich vermutlich um Nickel-Spezies, die als Ni(I) vorlagen. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass erwartungsgemäß die Anzahl der Brønsted-aciden Zentren mit zunehmendem Nickelgehalt abnahm, während die Menge der detektierbaren Lewis-aciden Zentren zunahm.

4.1.2. Charakterisierung von Zeolith L

Neben Zeolith Y wurde auch in Zeolithe mit LTL-Topologie Nickel auf die drei unterschiedlichen Arten eingebracht. Zur Herstellung von Zeolith L in der sauren Form (H-L) wurde zunächst ein Ionenaustausch mit einer Lösung von Ammoniumnitrat in wässriger Suspension durchgeführt, gefolgt von thermischer Behandlung im Inertgasstrom zur Bildung der Brønsted-sauren Zentren. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Ausgangsmaterials K-L, der Ammoniumform und der sauren Form sind in *Abb. 41* dargestellt.

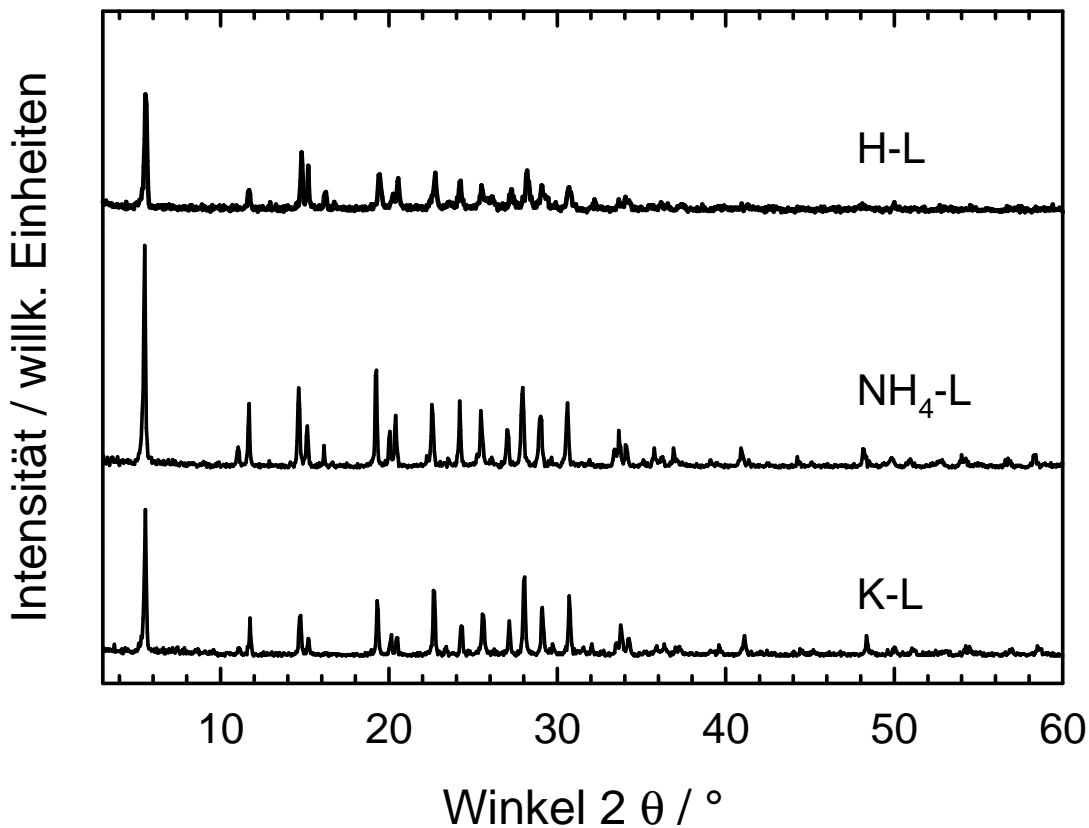


Abb. 41: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zeolithe K-L, NH₄-L und H-L.

Aus den Diffraktogrammen ist ersichtlich, dass die Modifikationen weitgehend ohne einen Verlust an Kristallinität durchgeführt werden konnten. Lediglich eine geringfügige Zunahme des Basisrauschens ist erkennbar. Dies wird zusätzlich unterstützt durch die Werte der spezifischen Oberflächen, welche in der Reihe $S_{\text{BET}}(\text{K-L}) < S_{\text{BET}}(\text{NH}_4\text{-L}) < S_{\text{BET}}(\text{H-L})$ zunehmen (vgl. *Tab. 11*).

Tab. 11: Spezifische Oberflächen der Zeolithe K-L, NH₄-L und H-L.

Zeolith	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)
K-L	345
NH ₄ -L	385
H-L	430

Die Zunahme der spezifischen Oberflächen lässt sich zwanglos mit dem abnehmenden Raumbedarf der Kationen in der Reihe K⁺ < NH₄⁺ < H⁺ erklären [94].

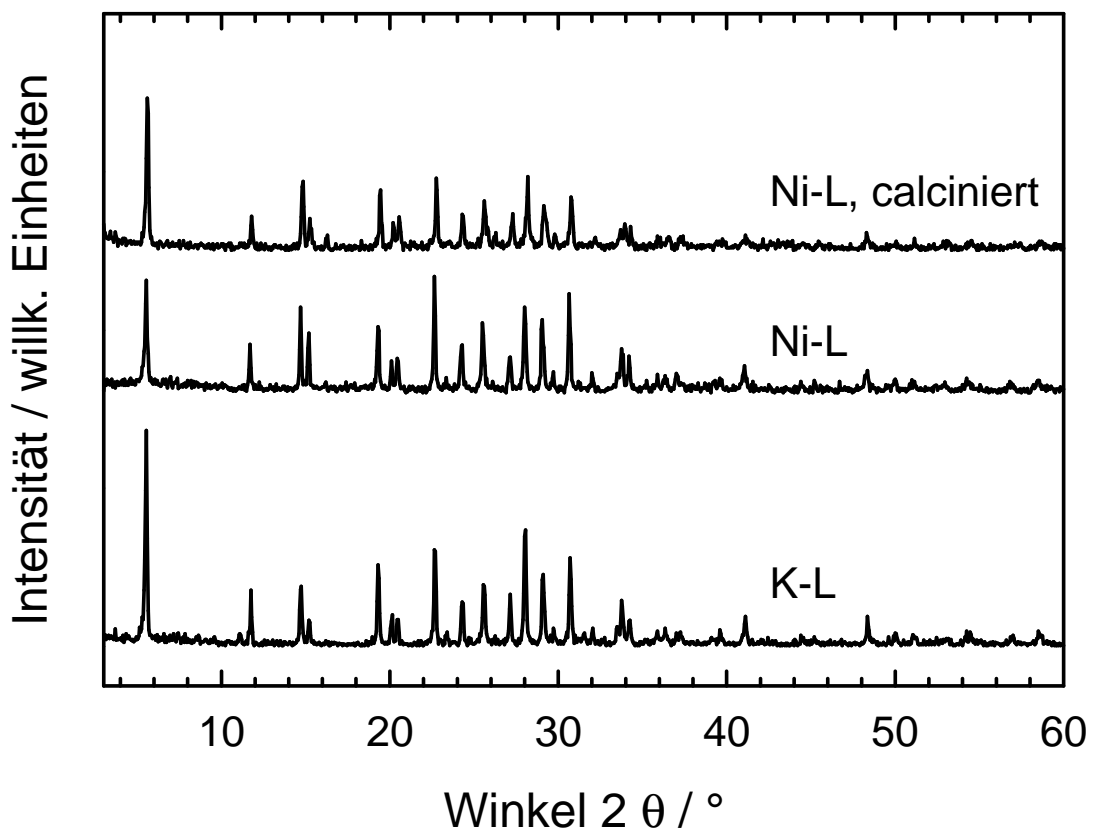


Abb. 42: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zeolithe KL, Ni-L und calcinierter Ni-L.

Wurde zur Herstellung von Ni-L ein Ionenaustausch mit Nickelacetat durchgeführt so zeigte sich, wie auch beim NH₄-L, im Röntgen-Pulverdiffraktogramm kein erkennbarer Verlust an Kristallinität. Auch die anschließend durchgeführte

Calcination zeigt im Diffraktogramm keinen erkennbaren Einfluss auf die Kristallinität des Materials. Dies belegen auch hier die spezifischen Oberflächen von K-L, von Ni-L und von calciniertem Ni-L (vgl. Tab. 12).

Tab. 12: Spezifische Oberflächen der Zeolithe K-L, Ni-L und von calciniertem Ni-L.

Zeolith	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
K-L	345
Ni-L	335
Ni-L, calc.	350

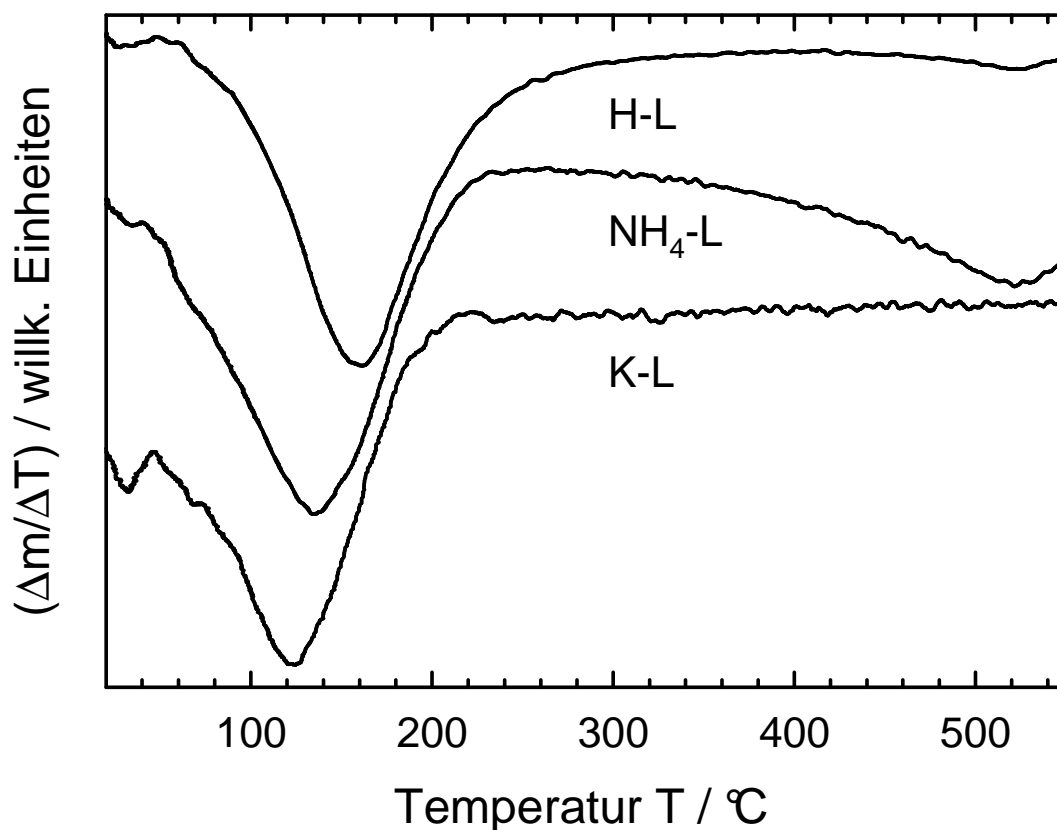


Abb. 43: Ergebnisse der Untersuchung von Zeolith L in den Modifikationen K-L, NH_4 -L und H-L mittels DTG.

Wie schon bei Zeolith Y wurden auch mit Zeolith L thermogravimetrische Analysen durchgeführt, deren Resultate in *Abb. 43* für die Ammoniumform und in *Abb. 44* für die Nickel-haltigen Zeolithe dargestellt sind. Alle Modifikationen wiesen bei Temperaturen zwischen etwa 120 °C und 150 °C einen deutlichen Massenverlust auf, der durch die Desorption von Wasser verursacht wurde. Zeolith NH₄-L zeigte bei ca. 500 °C ein Signal, das auf die Zersetzung der Ammonium-Ionen in NH₃ und H⁺ zurückzuführen war. Für den sauren Zeolith H-L trat dieses Signal dementsprechend nicht mehr auf. Dass das breite Signal bei Zeolith NH₄-L durch die Zersetzung der enthaltenen Ammonium-Ionen hervorgerufen wurde, konnte durch eine zusätzliche Messung mit einem Massenspektrometer als Detektor gezeigt werden.

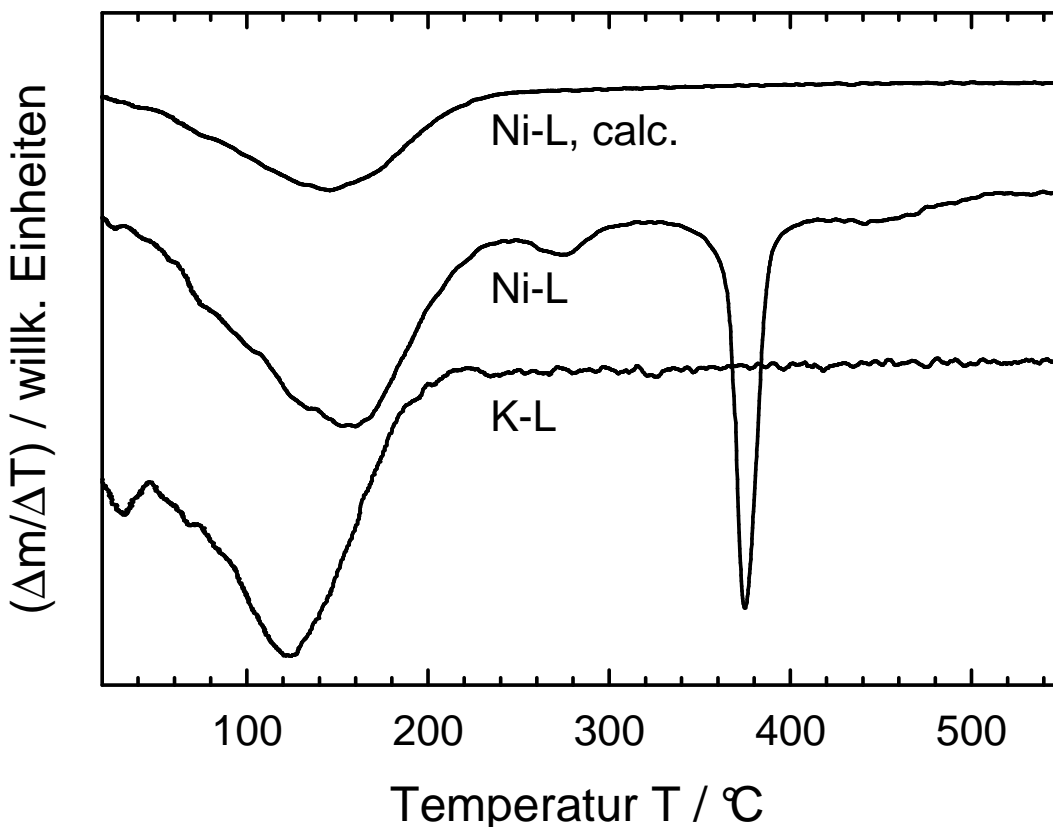


Abb. 43: Ergebnisse der Untersuchung von Zeolith L als K-L, Ni-L und als calcinierter Ni-L mittels DTG.

Ein anderes Bild ergab sich im Falle von mit Nickel ausgetauschtem Zeolith L (Ni-L). Dieser wies bei 380 °C ein scharfes Signal auf. Das als Detektor eingesetzte Massenspektrometer zeigte hierfür eine Masse von $m/z = 44$. Damit liegt auch hier der Schluss nahe, dass es sich um Kohlendioxid handelte, welches durch Oxidation des durch den Ionenaustausch mit Nickelacetat eingebrachten Kohlenstoffs gebildet

wurde. Die aufgrund der thermogravimetrischen Analysen getroffenen Aussagen sind konform mit den Ergebnissen der Elementaranalysen (siehe *Tab. 13*). Zeolith K-L wies einen Kohlenstoffgehalt von 0,3 % auf sowie einen geringen Wasserstoffanteil, der auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen war. Nach Durchführung des Ammoniumaustausches mit einer Ammoniumnitrat-Lösung ergab sich (für NH₄-L) ein Stickstoffgehalt von 3,5 Gew.-%. Unter der Annahme, dass dieser Stickstoff nur auf die Anwesenheit von Ammonium-Ionen zurückzuführen war, ergibt sich bei einem n_{Si}/n_{Al}-Verhältnis des verwendeten Ausgangsmaterials von n_{Si}/n_{Al} = 3,0 ein Ammonium-Austauschgrad von 70 %. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit überein mit dem durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmten Rest-Kaliumgehalt von 4,3 Gew.-%, aus dem sich ein Austauschgrad von 72 % ergibt. Nach Aktivieren von NH₄-L im Inertgasstrom war nur noch ein sehr geringer Gehalt an Stickstoff nachweisbar, der innerhalb der Fehlergrenzen der Nachweismethode liegt und vernachlässigt werden kann.

Tab. 13: Durch Elementaranalyse bestimmte Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte in unterschiedlich modifiziertem Zeolith K.

Zeolith	w _C / Gew.-%	w _H / Gew.-%	w _N / Gew.-%
K-L	0,3	1,3	n.n.
NH ₄ -L	0,3	2,6	3,5
H-L	0,3	1,9	0,4
Ni-L	1,4	1,5	n.n.
Ni-L, calc.	n.n.	1,2	n.n.

Ebenfalls in *Tab. 13* aufgelistet sind die Ergebnisse der Elementaranalyse der Nickel-haltigen Modifikationen. Ähnlich wie in Zeolith Ni-Y konnte auch in Zeolith Ni-L ein geringer Gehalt an Kohlenstoff festgestellt werden, der durch Acetationen verursacht wurde. Der Nickel-Austauschgrad wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und betrug 66 %, was einem Nickelanteil in Zeolith Ni-L von 7,2 Gew.-% entsprach. Nach Calcination des Nickel-haltigen Materials war mittels Elementaranalyse erwartungsgemäß kein Kohlenstoff mehr nachweisbar.

Die sauren Zentren von Zeolith L in allen hergestellten Modifikationen wurden mittels temperaturprogrammierter Desorption von 1-Aminopentan und Ammoniak bestimmt. Zunächst sollen die in *Abb. 45* gezeigten Ergebnisse der Desorption von 1-Aminopentan von K-L, von H-L und von calciniertem Ni-L diskutiert werden.

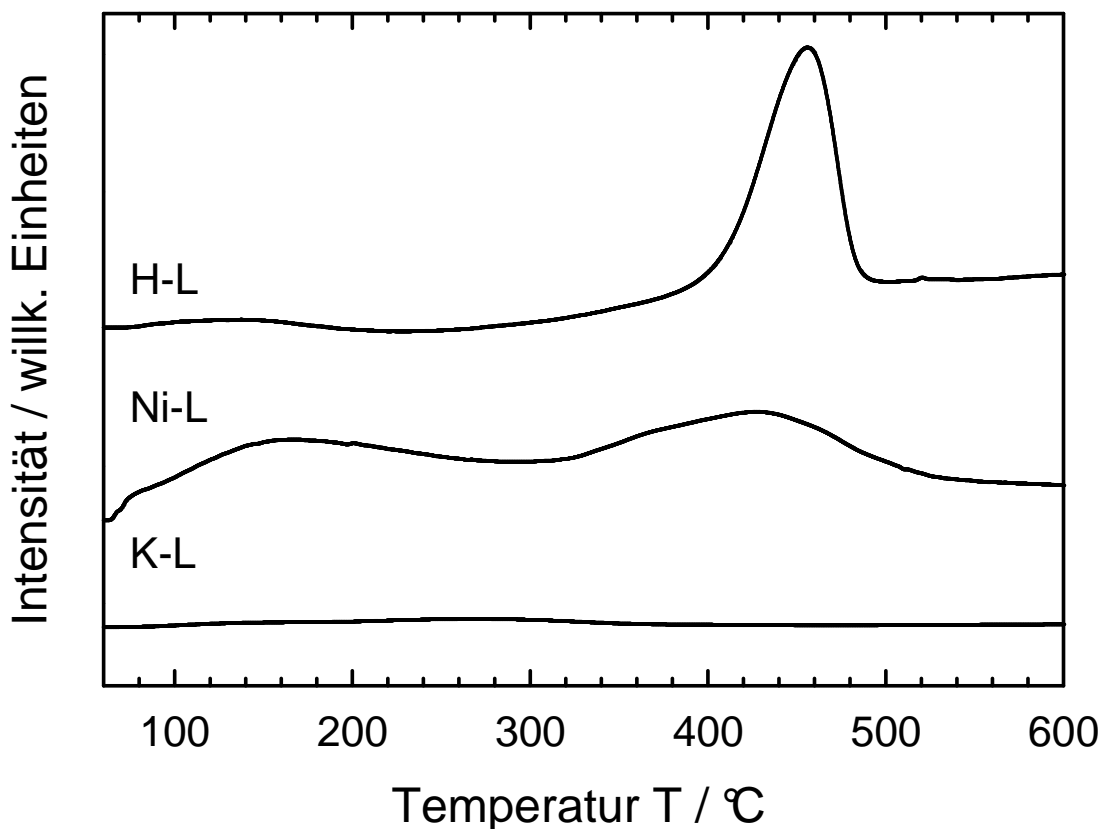


Abb. 45: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von Zeolith L als K-L, H-L und calcinierter Ni-L.

Im Ausgangsmaterial K-L konnten durch die Desorptionsmessung erwartungsgemäß keine aciden Zentren nachgewiesen werden. Ein anderes Bild ergab sich für die modifizierten Proben. Nickel-haltiger Zeolith Ni-L zeigte zwei breite Signale, eines mit einem Maximum bei etwa 150 °C und ein zweites mit einem Maximum bei etwa 440 °C. Hierfür gilt im Wesentlichen, was weiter oben bereits für Zeolith Ni-Y geschrieben wurde. Die Bildung Brønsted-acider Zentren ist unwahrscheinlich, da Ni-L direkt aus K-L hergestellt wurde. Möglicherweise handelte es sich um Lewis-saure Zentren in Form von Ni(I), welche durch die Aktivierung erzeugt wurden. Auch das zweite Desorptionsmaximum ist auf das Einbringen von Nickel und die sich daran anschließende Aktivierung des Materials zurückzuführen. Für die saure Form H-L ergab sich ein einzelnes, starkes Desorptionsmaximum bei

etwa 450 °C. Dies legt zunächst den Schluss nahe, dass bei vergleichbarem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Brønsted-sauren Zentren in Zeolithen mit LTL-Topologie schwächer waren als in Zeolithen mit FAU-Topologie. Näheren Aufschluss hierüber gibt das Ergebnis einer zusätzlichen Desorptionsmessung von Zeolith H-L, die mit 1-Aminopentan als Base und einem Massenspektrometer als Detektor verfolgt wurde.

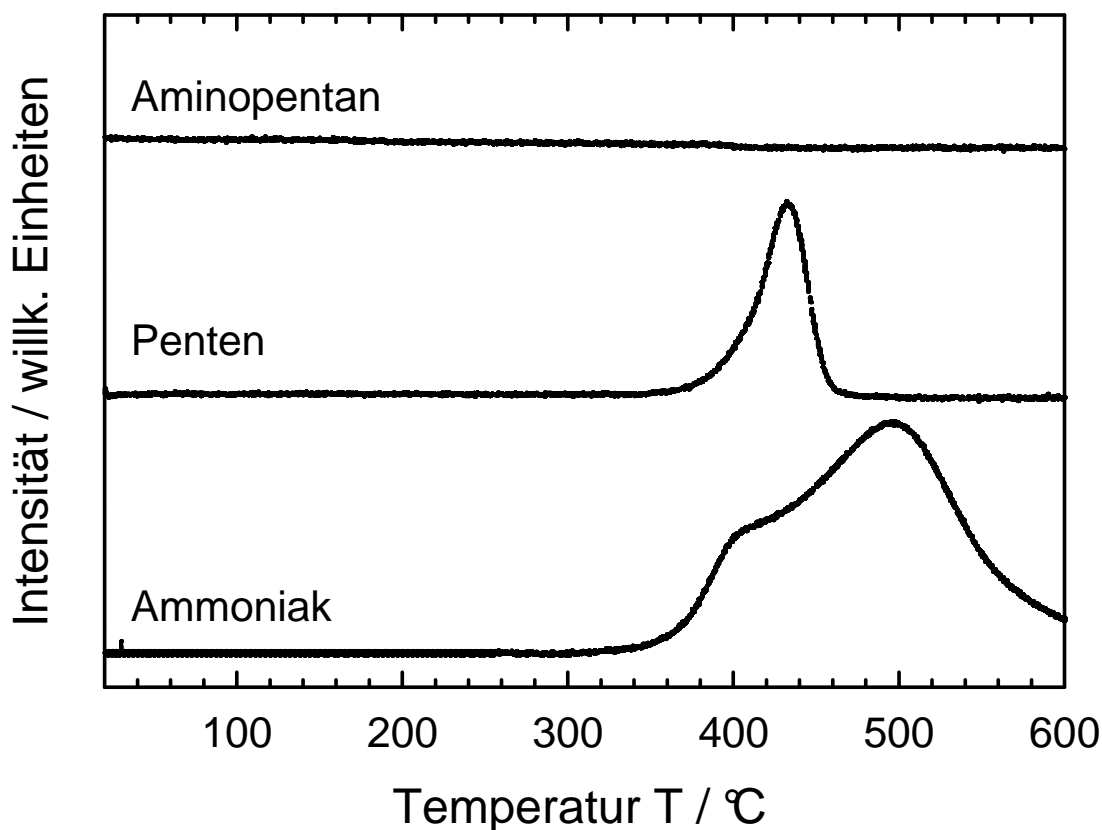


Abb. 46: TG/MS- Messung der temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von Zeolith H-L. Dargestellt sind die Signale für Ammoniak, Penten und 1-Aminopentan.

Die Signale für 1-Aminopentan, Ammoniak und Penten zeigen, dass das adsorbierte 1-Aminopentan vollständig in Ammoniak und Penten gespalten wurde (vgl. Abb. 46). Im Spülgas war kein 1-Aminopentan mehr detektierbar. Unter der Annahme, dass die Spaltung gemäß einer Hofmann-Eliminierung ablief, lässt dies den Schluss zu, dass die Brønsted-sauren Zentren in H-L nicht schwächer, sondern stärker sind als in H-Y, da die Eliminierungsreaktion bereits bei niedrigerer Temperatur stattfand. Als weiteres Indiz für diese Annahme ist auch das Auftreten zweier sich überlappender Signale für Penten zu werten. Dies kann dadurch

begründet werden, dass das gebildete Ammoniak nach Entstehung zum Teil wieder adsorbiert und erst bei etwas höherer Temperatur wieder abgegeben wurde. Alternativ ist auch denkbar, dass aus absorbierten 1-Aminopentan-Molekülen Penten abgespalten wurde, während das Ammoniak an den aciden Zentren gebunden blieb.

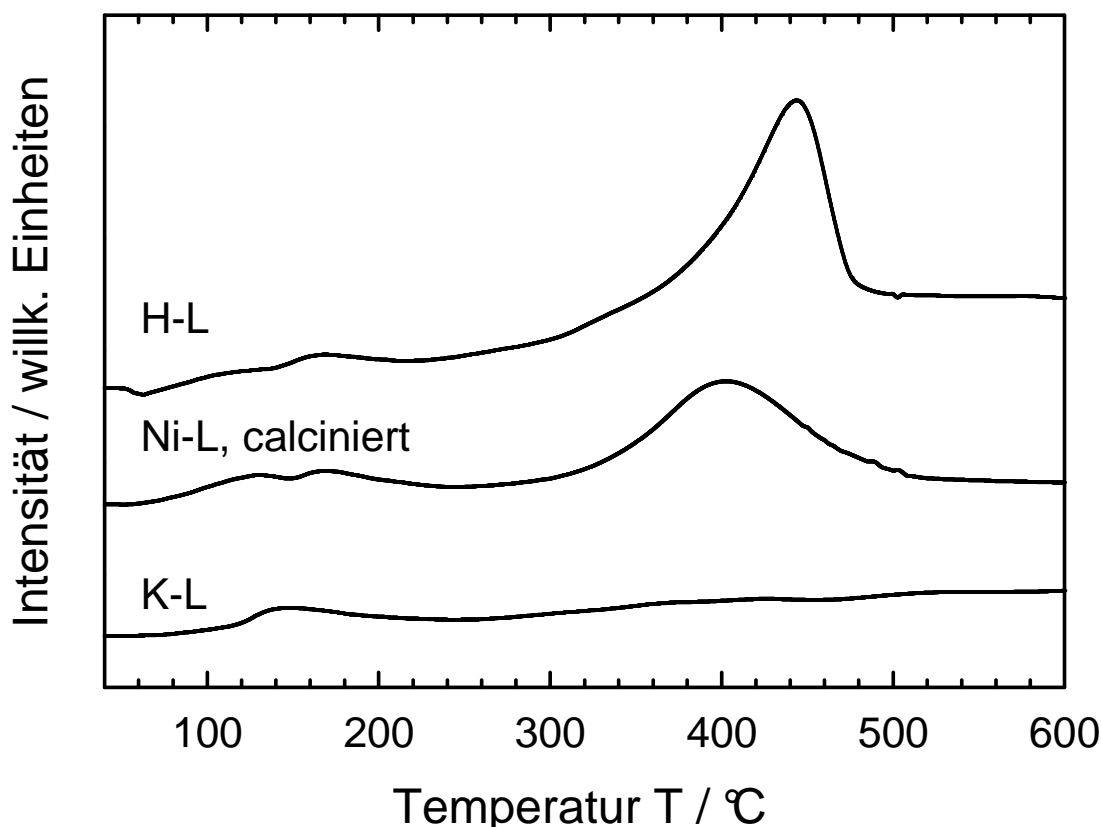


Abb. 47: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak von Zeolith L in den Modifikationen K-L, H-L und Ni-L.

Um auch acide Zentren zu erfassen die möglicherweise für das 1-Aminopentan nicht zugänglich waren, erfolgten analoge Messungen unter Verwendung von Ammoniak als Base. Wie aus den in Abb. 47 gezeigten Messungen hervorgeht, waren die aciden Zentren für beide Arten von Sondenmolekülen zugänglich, so dass auch im Hinblick auf die Verwendung als Katalysator zur Dimerisierung von 1-Hexen alle vorhandenen aciden Zentren zugänglich sein sollten.

Im weiteren Gang der Charakterisierung der Nickel-haltigen Zeolithe mit LTL-Topologie sind zunächst in Abb. 48 die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der mit Nickelacetat imprägnierten Materialien nach der Aktivierung im Stickstoffstrom dargestellt. Auf eine Darstellung der imprägnierten Zeolithe vor der Aktivierung wird an dieser Stelle verzichtet, denn die wesentlichen Unterschiede sind bereits in der

Beschreibung von Ni/Na-Y ausführlich erläutert. Ein Vergleich der als „Ni/K-L-Zeolithe“ bezeichneten Katalysatoren mit dem gemeinsamen Ausgangsmaterial K-L zeigt, dass die Intensität der Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm etwas abnahm, die Lage der Reflexe jedoch nicht beeinflusst wurde.

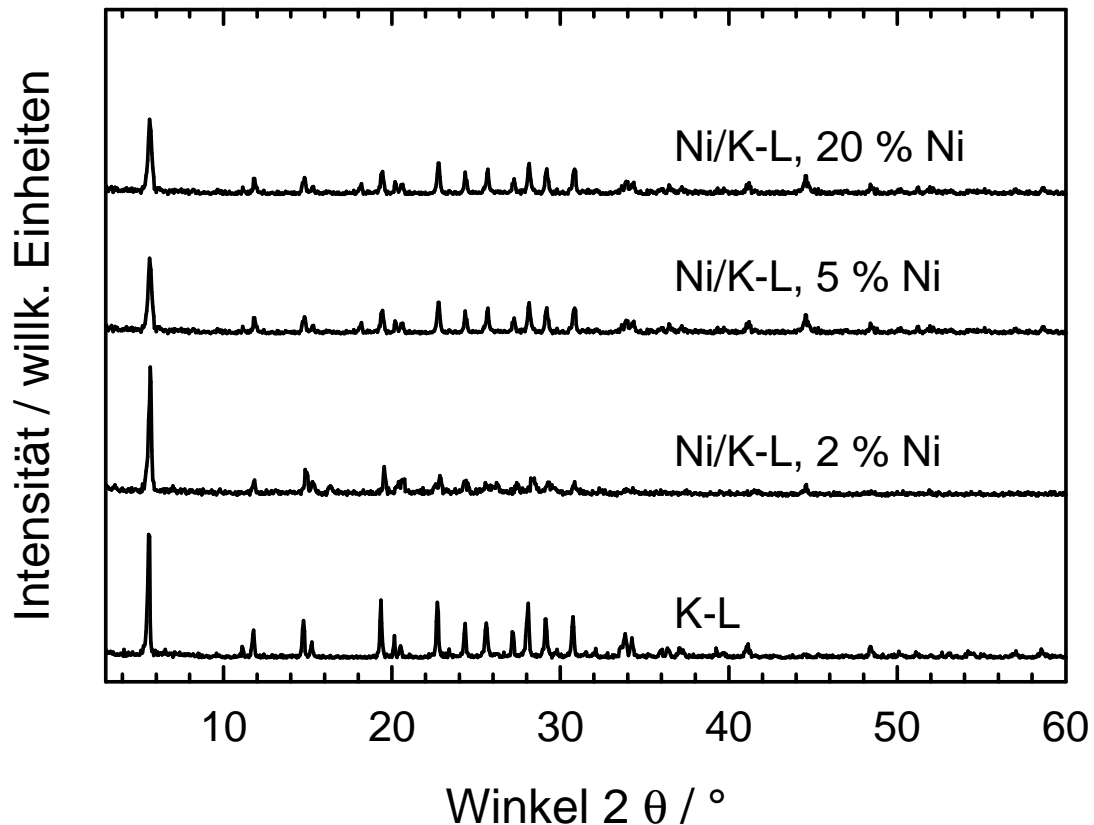


Abb. 48: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von K-L und den daraus hergestellten imprägnierten Zeolithen Ni/K-L mit 2 %, 5 % und 20 % Nickel nach Aktivierung im N_2 -Strom bei 500 °C.

Bei den Nickel-haltigen Materialien sind zwei neue Reflexe bei etwa $2\theta = 44^\circ$ und bei $2\theta = 51^\circ$ sichtbar, deren Intensität mit steigendem Nickelgehalt zunahm. Diese wurden vermutlich durch Nickel verursacht, das nicht auf Kationenplätzen vorlag. Auf eine weitere Erklärung soll hier verzichtet werden, das sich ein ähnlicher Befund bereits für Zeolith Ni/Na-Y ergab.

Aufgrund der vergleichbaren Ergebnisse, die für die Zeolithe Ni/K-L und Ni/Na-Y mittels der Röntgen-Pulverdiffraktogramme erhalten wurden, zeigten auch die Bestimmungen der spezifischen Oberflächen nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller ähnliche Ergebnisse. So wurde für Ni/K-L mit 2 Gew. -% Nickel eine spezifische Oberfläche bestimmt, die der des unbeladenen Materials entsprach.

Für die Proben mit höheren Nickelbeladungen ergaben sich deutlich niedrigere spezifische Oberflächen (vgl. *Tab. 14*). Dabei zeigte sich weiterhin, dass die Aktivierung im Stickstoffstrom einen vernachlässigbaren Einfluss auf die spezifische Oberfläche besaß. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der vergleichbaren Proben mit FAU-Struktur überein.

Tab. 14: Spezifische Oberflächen der mit Nickelacetat imprägnierten Zeolithe vor und nach der Aktivierung im N₂-Strom bei 500 °C.

Zeolith	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	
	imprägniert	Imprägniert und aktiviert
Ni/K-L, 2 % Ni	370	365
Ni/K-L, 5 % Ni	205	215
Ni/K-L, 20 % Ni	105	135

Die Imprägnierung wurde bei Temperaturen von 80 °C durchgeführt, also deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von Nickelacetat. Daher kann angenommen werden, dass in den imprägnierten Zeolithen das organische Salz als Nickelacetat vorlag und somit aus den gemessenen Kohlenstoffgehalten indirekt auf den Nickelgehalt geschlossen werden kann. Unter dieser Annahme korrelierte der Massenanteil an Kohlenstoff gut mit der aufgebrauchten Menge an Nickelacetat. Nach der Behandlung im Inertgasstrom bei erhöhter Temperatur war der Kohlenstoffgehalt bei allen Proben deutlich geringer (vgl. *Tab. 15*).

Tab. 15: Ergebnisse der Elementaranalyse der mit Nickelacetat imprägnierten Zeolithe vor und nach der Aktivierung im N₂-Strom bei 500 °C.

Zeolith	w _C / Gew.-%		w _H / Gew.-%		w _N / Gew.-%	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Ni/K-L, 2% Ni	1,8	0,4	2,9	0,5	n.n.	n.n.
Ni/K-L, 5 % Ni	4,5	0,3	3,1	1,1	n.n.	n.n.
Ni/K-L, 20 % Ni	7,9	2,2	3,3	1,2	n.n.	n.n.

Dies legt nahe, dass das organische Material weitgehend zersetzt wurde.

Die Charakterisierung der aciden Zentren erfolgte anhand des mit 5 Gew.-% Nickel imprägnierten Materials. Die Messung mit 1-Aminopentan (vgl. *Abb. 49*) ergab ein breites, schwaches Signal bei Temperaturen unterhalb von 200 °C und ein starkes Signal bei etwa 440 °C. Beide Signale sind auch in der Messung für Zeolith Ni-L in *Abb. 45* vorhanden, jedoch ist dort das Maximum bei ca. 440 °C schwächer ausgeprägt. Da beide Materialien aus Zeolith K-L hergestellt wurden, ist die Bildung Brønsted-acider Zentren (wie bei den Ammonium-haltigen Zeolithen) unwahrscheinlich. In beiden Fällen wird das Desorptionsmaximum bei etwa 440 °C durch das eingebrachte Nickel verursacht und es ist bei vergleichbarem Nickelgehalt zwischen aciden Zentren zu unterscheiden, die durch Ionenaustausch in wässriger Suspension erzeugt wurden und solchen, die durch Imprägnierung erzeugt wurden. Möglicherweise handelt es sich um einen Effekt, der durch unterschiedliche lokale Verteilungen des Nickels in Ni-L und in Ni/K-L hervorgerufen wurde.

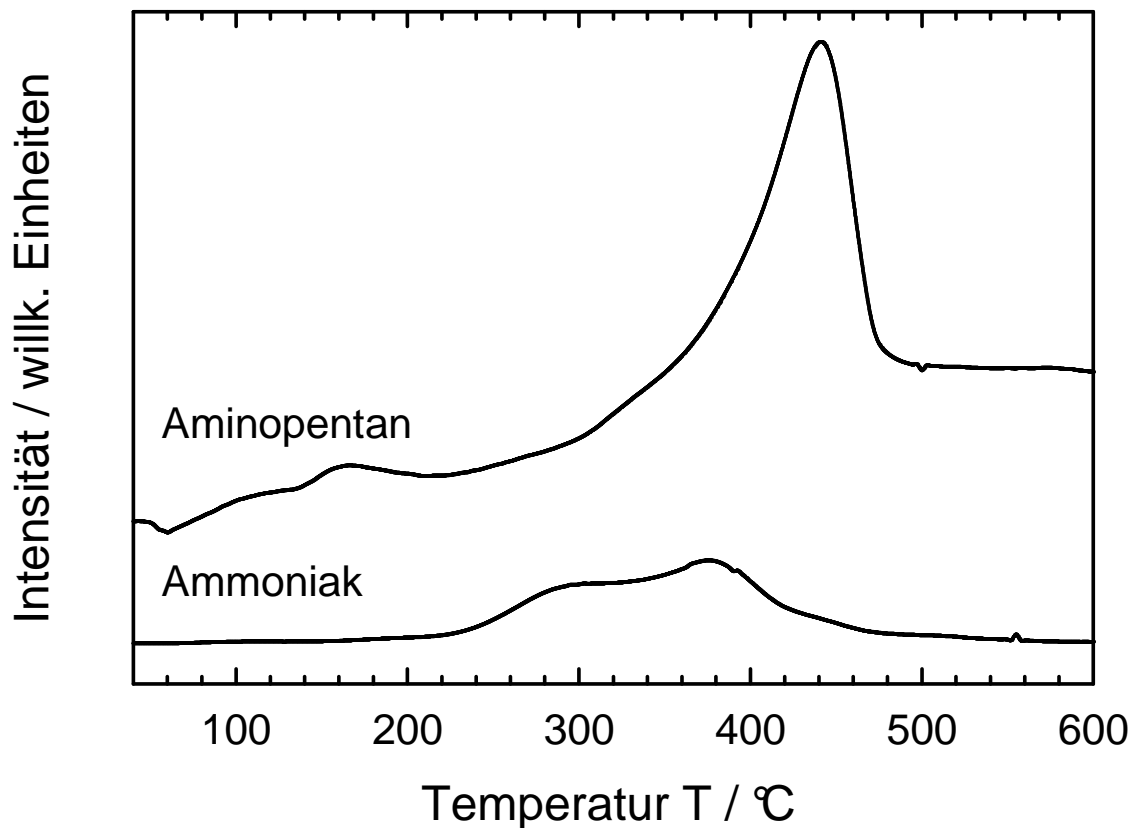


Abb. 49: Temperaturprogrammierte Desorption von 1-Aminopentan und von Ammoniak von Zeolith Ni/K-L (imprägniert mit 5 Gew.-% Ni).

Das Ergebnis der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak (vgl. *Abb. 49*) zeigt einige Unterschiede zum Ergebnis der Messung mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül. Die auftretenden Signale waren deutlich schwächer, ein Effekt, der bereits für Zeolith Y diskutiert wurde. Das breite Desorptionsmaximum unterhalb von 200 °C tritt nicht auf, stattdessen sind zwei ineinander überlappende Maxima bei etwa 300 °C und 380 °C zu sehen. Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen also (in Zusammenhang mit den Ergebnissen für Zeolith Y), dass beim Imprägnieren mit Nickelacetat zwei unterschiedliche Arten saurer Zentren entstehen. Diese werden möglicherweise zum einen durch Nickel verursacht, welches sich auf Kationenplätzen befindet, und zum anderen durch die im Pulverdiffraktogramm erkennbare Fremdphase. Das Signal bei 380 °C war stärker als das bei 300 °C und führte im Falle der Verwendung von 1-Aminopentan zu einer Überlappung des ersten, welches daher nur noch als Schulter auftrat.

Die Zeolithe mit LTL-Topologie abschließen soll die Charakterisierung der aus $\text{NH}_4\text{-L}$ durch Festkörperreaktion mit Nickelacetat-Tetrahydrat hergestellten Katalysatoren. Die Nickelgehalte der im Folgenden als $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$ bezeichneten Zeolithe betragen 2 Gew.-%, 5 Gew.-% bzw. 20 Gew.-%. Wird der im Falle von Ni-L erreichte Austauschgrad zugrunde gelegt, so könnte potentiell bis zu $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$ mit 5 Gew.-% Nickel ein vollständiger Ionenaustausch stattgefunden haben. Bei $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$ mit 20 Gew.-% Nickel war nur noch ein partieller Austausch möglich. Dies lässt sich qualitativ mittels der in *Abb. 50* gezeigten Pulverdiffraktogramme überprüfen. Unabhängig vom Nickelgehalt zeigte sich bei allen drei Zeolithen, dass deren Kristallinität nach der Modifikation abnahm (was sich auch in den Ergebnissen der Bestimmung der spezifischen Oberflächen widerspiegelt, vgl. *Tab. 16*). Demgemäß erfüllen auch die Resultate der röntgenographischen Messungen die Erwartungen aufgrund der an Zeolith Y gewonnenen Erkenntnisse. Die einer dichten, Kohlenstoffhaltigen Nickelmodifikation entsprechende Phase (erkennbar an den beiden charakteristischen Reflexen bei $2\theta = 44^\circ$ und $2\theta = 52^\circ$) trat bereits bei einem Nickelanteil von 2 Gew.-% auf. Befand sich Nickel auf Kationenpositionen, wie zum Beispiel für Zeolith Ni-L angenommen werden kann, so traten diese Reflexe auch bei deutlich höheren Nickelgehalten nicht auf. Demzufolge legen die in *Abb. 50* dargestellten Diffraktogramme nahe, dass kein Ionenaustausch stattgefunden hat. Somit dient der Zeolith überwiegend als Träger für die erzeugte Nickel-Spezies.

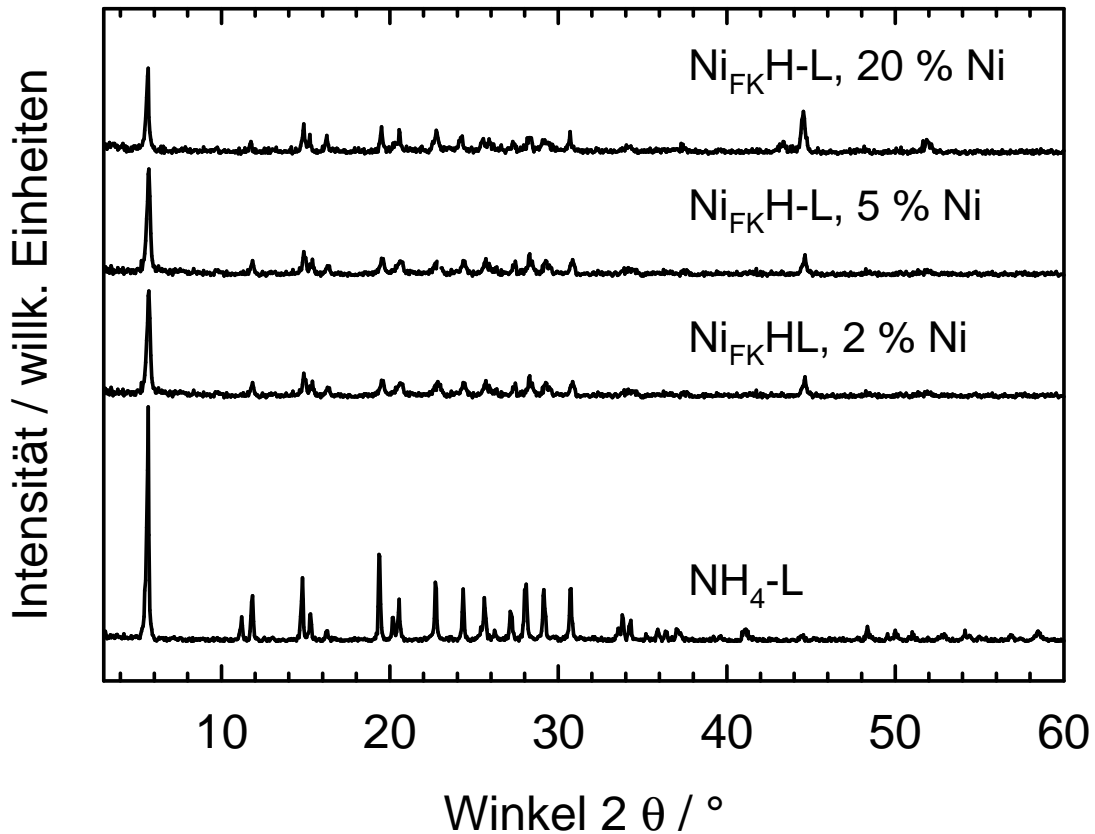


Abb. 50: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolithen mit LTL-Topologie mit verschiedenen Nickelanteilen nach Festkörperionenaustausch im Vergleich mit $\text{NH}_4\text{-L}$.

Tab. 16: Spezifische Oberflächen von $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$ nach dem Festkörperionenaustausch mit verschiedenen Mengen an Nickelacetat.

Zeolith	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L, 2\% Ni}$	380
$\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L, 5\% Ni}$	290
$\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L, 20\% Ni}$	195

Die Aussagen bezüglich der Verteilung des Nickels werden auch durch die Ergebnisse der Elementaranalysen (vgl. Tab. 17) gestützt. Bei einem Ionenaustausch wäre aus Nickelacetat und der Ammonium-Form des Zeoliths *in situ* Essigsäure gebildet worden, welche unter den Reaktionsbedingungen sicher den

Reaktionsraum verlassen hätte. Als Konsequenz daraus sollte in dem Katalysator kein Kohlenstoff und kein Wasserstoff mehr vorhanden sein. Dies legt die Annahme nahe, dass sich aus Nickelacetat unter Abgabe von CO bzw. CO₂ eine kohlenstoffärmere, Nickel-haltige Phase gebildet hat.

Tab. 17: Ergebnisse der Elementaranalysen von Ni_{FK}HL nach dem Festkörperionenaustausch mit Nickelacetat.

Zeolith	w _C / Gew.-%	w _H / Gew.-%	w _N / Gew.-%
Ni _{FK} H-L, 2% Ni	0,3	0,9	n.n.
Ni _{FK} H-L, 5 % Ni	0,5	1,8	n.n.
Ni _{FK} H-L, 20% Ni	1,1	7,9	n.n.

4.1.3. Charakterisierung von Zeolith ZSM-12

Bei den bisher beschriebenen Zeolithen handelte es sich um weitporige Materialien. Zeolithe mit FAU-Topologie verfügen über ein dreidimensionales Porensystem mit kreisrunden Porenöffnungen von 0,74 nm Durchmesser, Zeolith L besitzt ein eindimensionales Porensystem mit 0,71 nm durchmessenden Poren. Ein Vergleich dieser beiden Zeolithe sollte somit Rückschlüsse auf den Einfluss der Dimensionalität des Porensystems bei vergleichbarer Porenweite erlauben. Um den Einfluss der Porenweite zu erfassen wurde Zeolith ZSM-12 untersucht, bei dem es sich um einen eindimensionalen Zeolithen mit elliptischen Poren von 0,56 nm x 0,60 nm handelt. Zeolith ZSM-12 wurde für den Einsatz in der Katalyse mit drei unterschiedlichen n_{Si}/n_{Al}-Verhältnissen in der Brønsted-aciden Form hergestellt.

In Abb. 51 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der templathaltigen Modifikationen dargestellt. Durch Vergleich mit Diffraktogrammen aus der Literatur [81, 82] konnten diese als Materialien mit MTW-Topologie identifiziert werden.

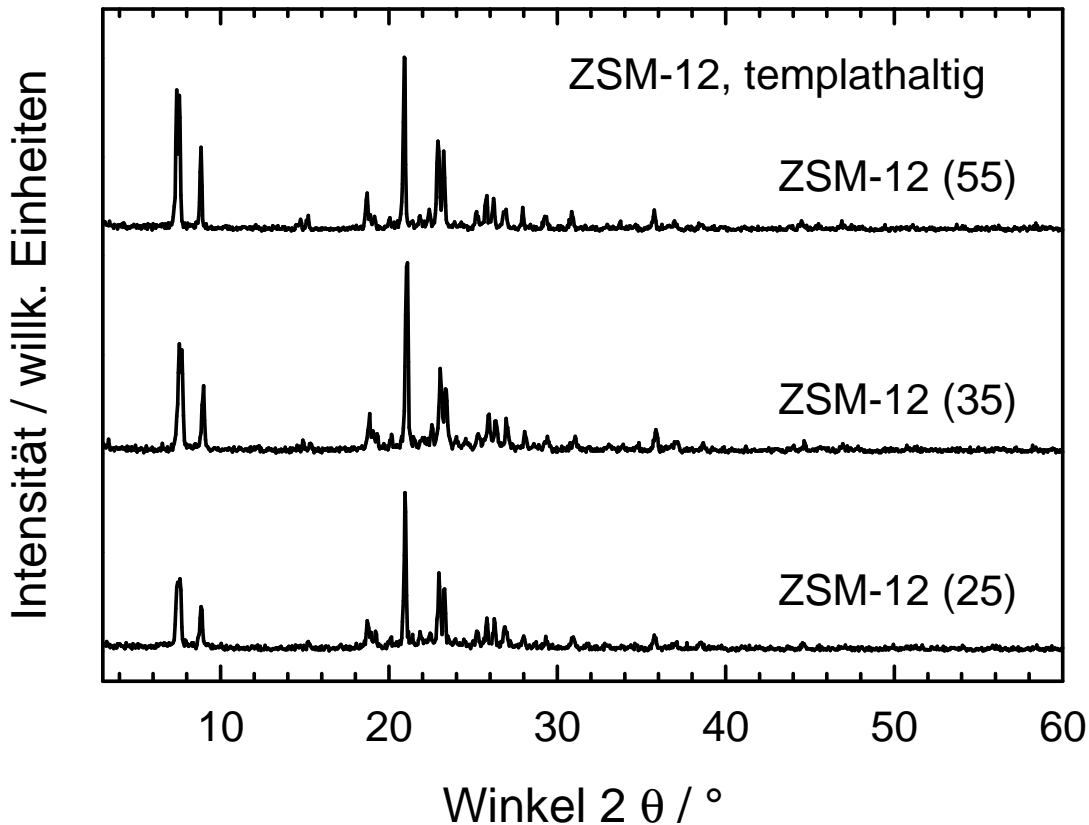


Abb. 51: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Zeolithe ZSM-12 (25), ZSM-12 (35) und ZSM-12 (55). Die Zahl in Klammern gibt das Verhältnis n_{Si}/n_{Al} an.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von ZSM-12 in den weiteren Modifikationen sind beispielhaft für den Zeolith mit $n_{Si}/n_{Al} = 35$ („ZSM-12 (35)“) in Abb. 52 zu sehen. Anhand der gezeigten Diffraktogramme wird deutlich, dass sich die Calcination (zur Entfernung des Templats), der Ammoniumaustausch zur Erzeugung der Ammoniumform und deren thermische Zersetzung (zur Bildung von H-ZSM-12) unter Erhalt der Struktur durchführen ließen. Dies legen auch die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Oberflächen der calcinierten und der aciden Formen nahe (vgl. Tab. 18).

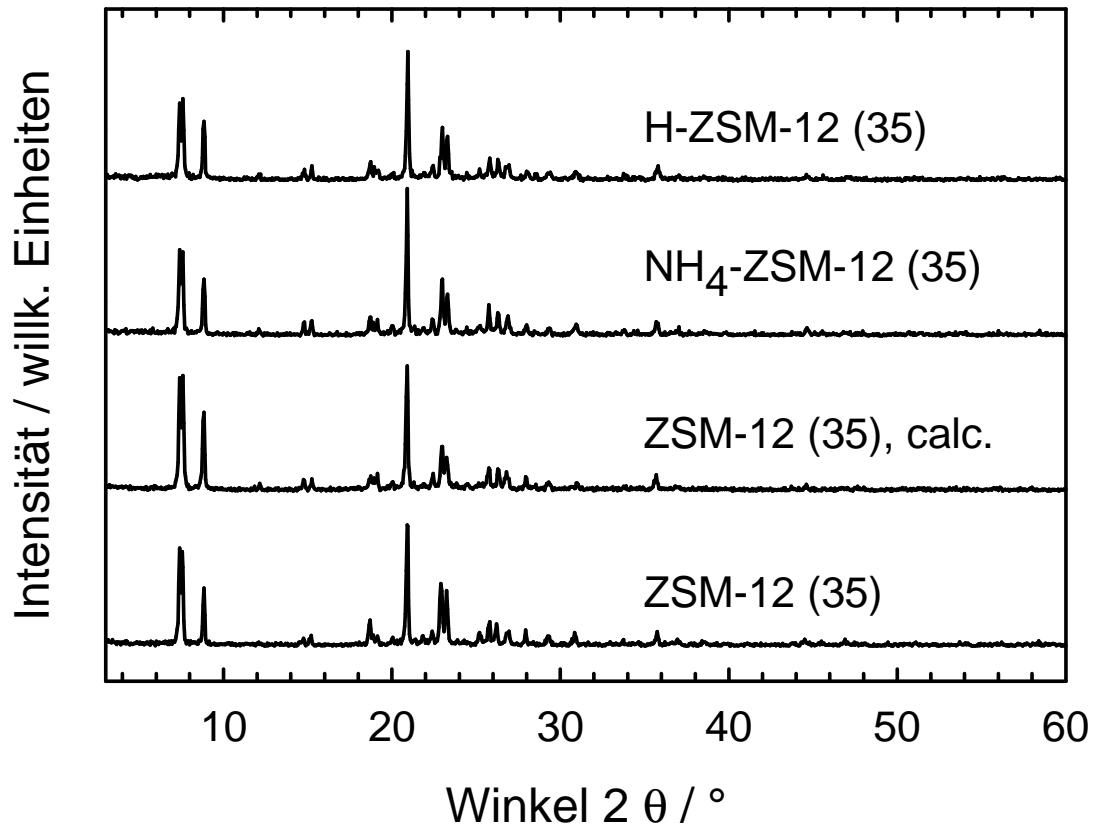


Abb. 52. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem ZSM-12 (35), calciniertem ZSM-12 (35), der Ammoniumform $\text{NH}_4\text{-ZSM-12 (35)}$ und der sauren Form H-ZSM-12 (35) .

Tab. 18: Spezifische Oberflächen von Zeolith ZSM-12 in der calcinierten und in der sauren Form in Abhängigkeit vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.

$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
	ZSM-12, calciniert	H-ZSM-12
25	310	295
35	300	285
55	295	290

Zur Charakterisierung der sauren Zentren von H-ZSM-12 wurden temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen mit 1-Aminopentan und Ammoniak durchgeführt, die beispielhaft für H-ZSM-12 (35) in *Abb. 53* dargestellt sind.

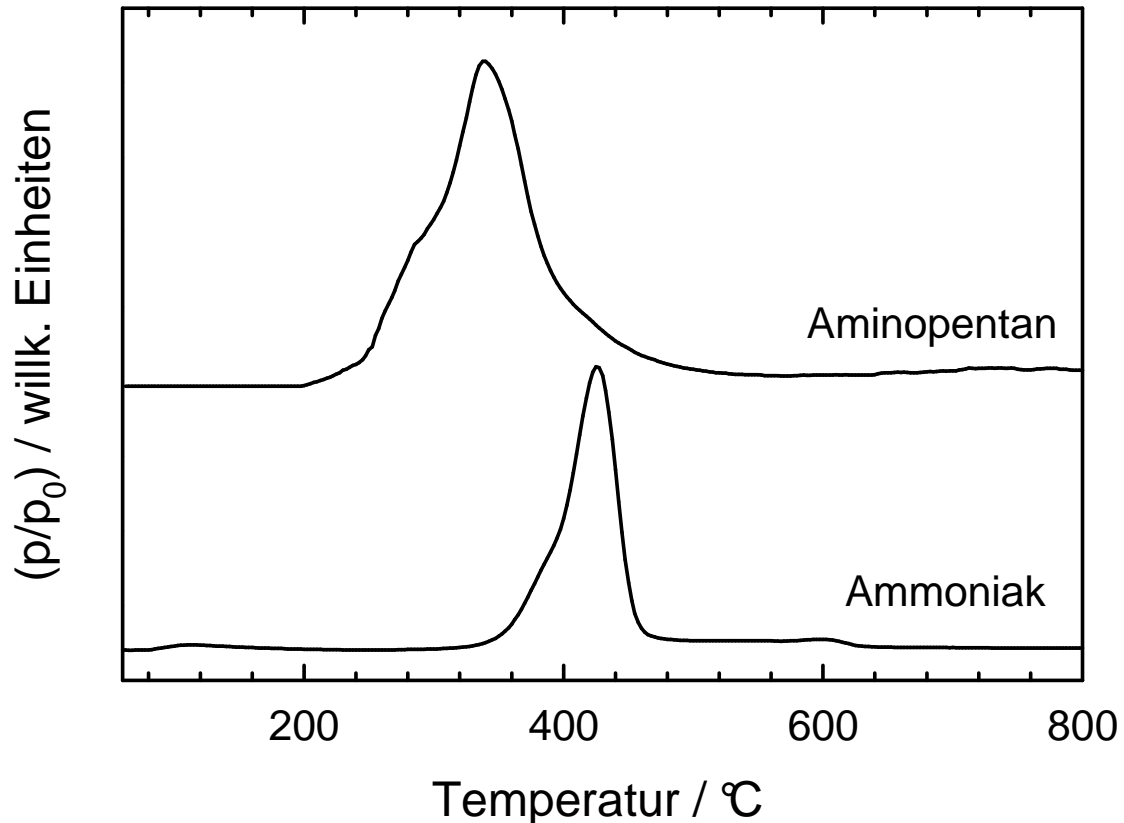


Abb. 53: Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak und 1-Aminopentan von Zeolith H-ZSM-12 (35).

Beide Sondenmoleküle zeigten klar die Existenz sauren Zentren. Die Lage der Desorptionsmaxima ergibt, dass diese etwas schwächer waren als im Zeolith H-Y. Dies ergab sich insbesondere aus der Lage des Desorptionsmaximums der Messung mit Ammoniak als Sondenmolekül. Dieses wird bereits bei etwa 400 °C desorbiert, während bei H-Y eine Desorption erst bei 450 °C erfolgte. Unterschiede, die sich zwischen beiden Zeolithen hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der Katalyse ergaben, sind daher unter Beachtung der genannten Unterschiede in den Eigenschaften zu diskutieren.

4.2. Charakterisierung der Alumophosphate und Silicoalumophosphate

Im bisherigen Teil wurden Zeolithe mit FAU-, mit LTL- und mit MTW-Topologie, also Alumosilikate beschrieben. Im nun folgenden Teil werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Zeolithabkömmlinge auf Basis mikroporöser Alumophosphate beschrieben.

4.2.1. Molekularsiebe mit AFI-Struktur

4.2.1.1. Charakterisierung von SAPO-5

Wie bereits im einleitenden Teil beschrieben, existieren auf Basis mikroporöser Alumophosphate verschiedene Arten von Molekularsieben, die je nach Aufbau über Ionenaustauschenschaften verfügen können.

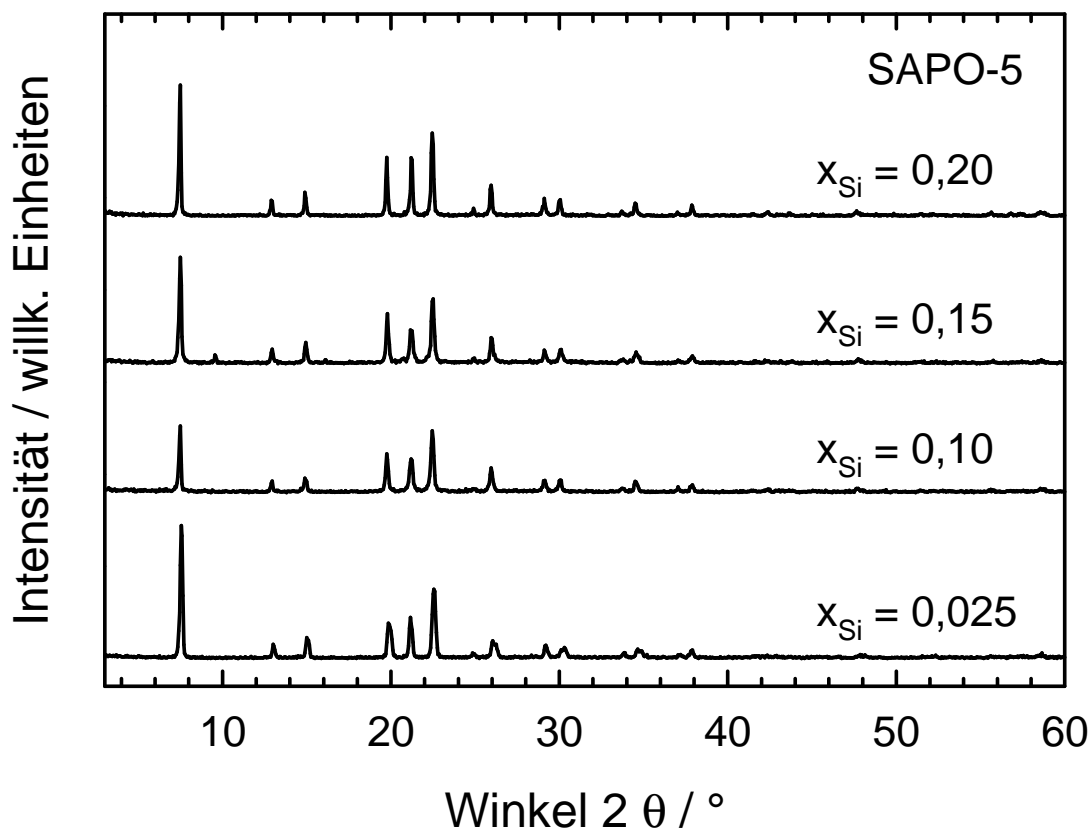


Abb. 54: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigen Silicoalumophosphaten mit AFI-Topologie und unterschiedlichem Siliciumanteil.

Hierbei sind vor allem die Silicoalumophosphate („SAPOs“) interessant, da diese die Möglichkeit eines Kationenaustauschs bieten und infolge dessen ein Einbringen von Nickel analog zu den Methoden des Ionenaustauschs für Zeolith möglich ist. Begonnen werden soll mit der Beschreibung von SAPO-5, der mit verschiedenen Siliciumgehalten synthetisiert wurde und dessen Röntgen-Pulverdiffraktogramme in *Abb. 54* zu sehen sind. Wie die Abbildung zeigt, konnte das Silicoalumophosphat SAPO-5 mit unterschiedlichen Anteilen an Silicium phasenrein und mit einem hohen Grad an Kristallinität synthetisiert werden.

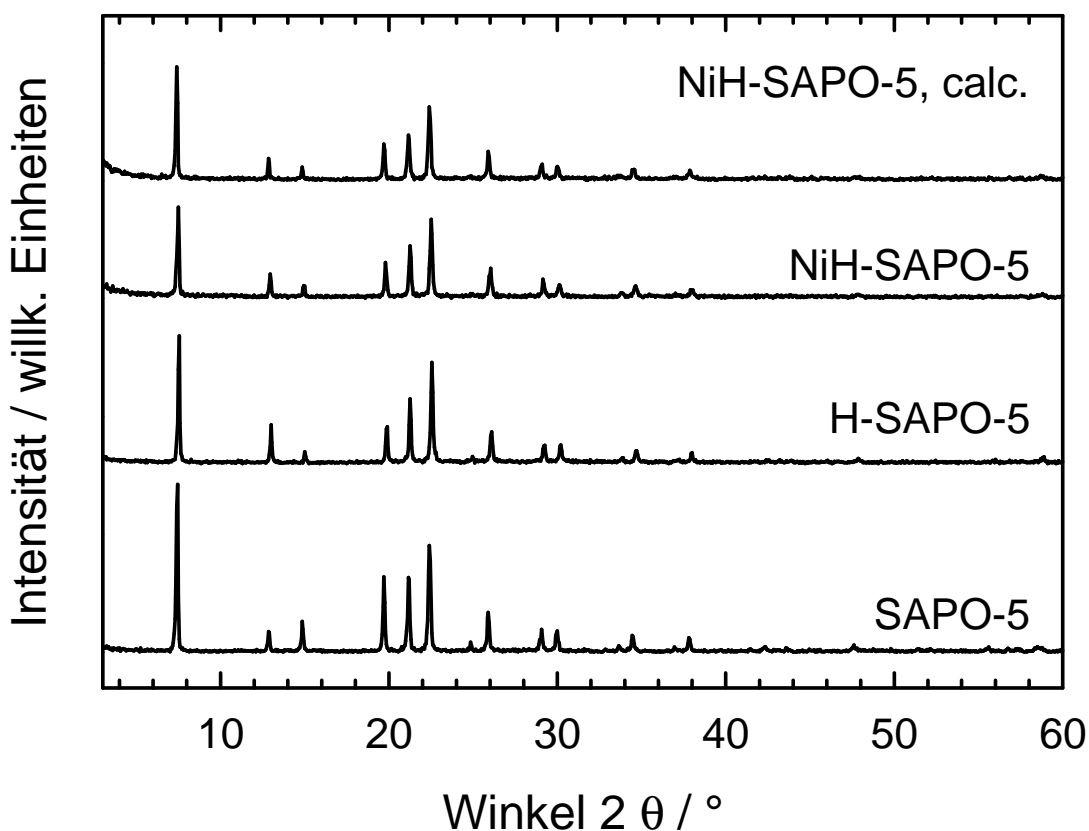


Abb. 55: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SAPO-5, H-SAPO-5, NiH-SAPO-5 und von calciniertem NiH-SAPO-5, alle mit $x_{Si} = 0,20$.

Die Auswirkung des Einbringens von Nickel mittels Ionenaustausch kann anhand der in *Abb. 55* gezeigten Pulverdiffraktogramme am Beispiel von SAPO-5 mit $x_{Si} = 0,20$ verfolgt werden. Die Brønsted-acide Form H-SAPO-5 wurde aus dem templathaltigen SAPO-5 durch Calcination erzeugt. Diese wurde einem Ionenaustausch mit Nickelacetat unterworfen und anschließend zur Zersetzung organischer Reste calciniert. Aus den Diffraktogrammen ist ersichtlich, dass die

Modifikationen unter geringen Verlusten an Kristallinität durchgeführt werden konnten. Dies macht auch ein Blick auf die spezifischen Oberflächen deutlich (vgl. *Tab. 19*). Die Daten zeigen außerdem eine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom Siliciumanteil. Mit zunehmendem Siliciumanteil (x_{Si}) nahm diese für die sauren und auch für die calcinierten, Nickel-haltigen Modifikationen stetig ab.

Tab. 19: Spezifische Oberflächen von H-SAPO-5 und von calciniertem NiH-SAPO-5 in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt.

x_{Si}	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	
	H-SAPO-5	NiH-SAPO-5
0,025	250	210
0,10	210	160
0,15	195	155
0,20	190	140

Unabhängig von Siliciumgehalt zeigen alle hergestellten SAPO-5-Materialien einen Kohlenstoffgehalt von etwa 5 Gew.-%, welcher auf das organische Templat zurückzuführen war (vgl. *Tab. 20*). Nach Calcination bzw. Ionenaustausch war kein Kohlenstoff mehr nachweisbar.

Tab. 20: Kohlenstoffgehalte von SAPO-5, von H-SAPO-5 und von calciniertem NiH-SAPO-5 in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt des Silicoalumophosphats.

x_{Si}	$w_C / \text{Gew.-%}$		
	SAPO-5	H-SAPO-5	NiH-SAPO-5, calc.
0,025	5,2	0,1	0,1
0,10	5,5	0,2	0,1
0,15	5,4	n.n.	0,1
0,20	5,3	0,1	n.n.

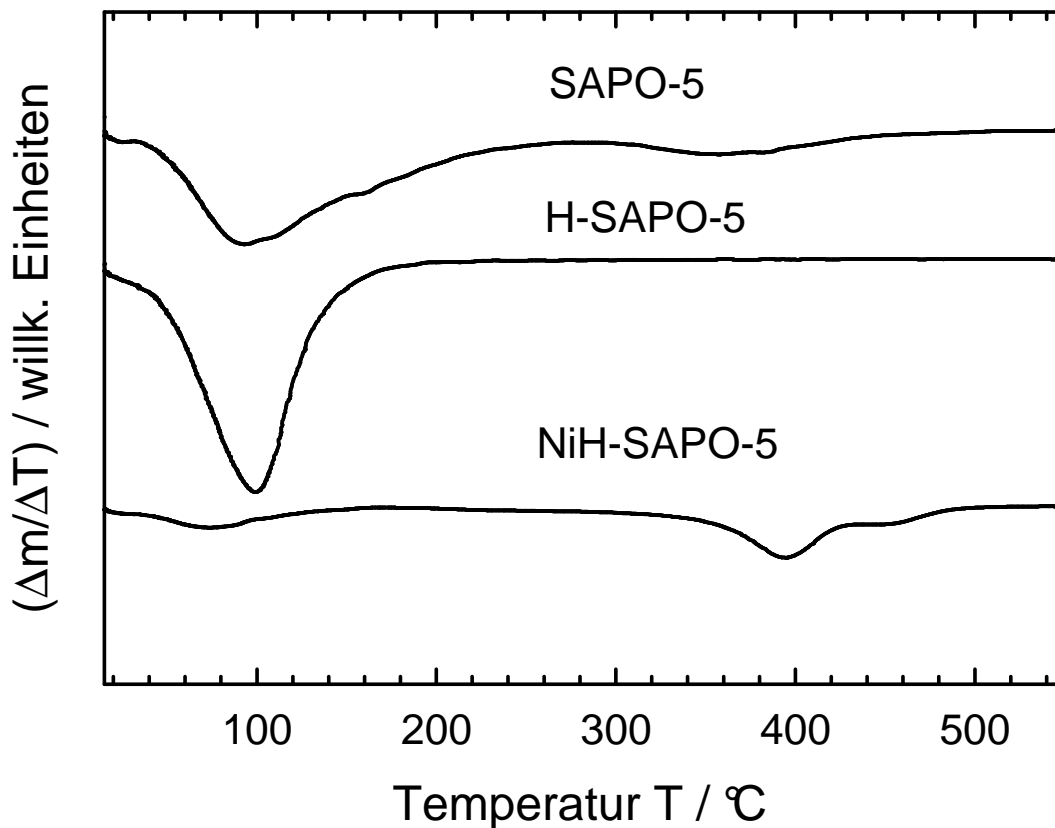


Abb. 56: Ergebnisse der Untersuchung von SAPO-5, H-SAPO-5, und von NiH-SAPO-5 (alle mit $x_{Si} = 0,20$) mittels DTG.

Zur genaueren Untersuchung der Vorgänge bei den Modifikation wurden zusätzlich DTG-Messungen durchgeführt. In Abb. 56 sind die Ergebnisse der Untersuchung von SAPO-5, H-SAPO-5 und von NiH-SAPO-5 gezeigt. Die Signale der Modifikationen ohne Nickel (SAPO-5 und H-SAPO-5) zeigten bei einer Temperatur von etwa 100 °C ein deutliches Signal, welches auf einen Massenverlust durch Desorption von Wasser zurückzuführen war. Bei SAPO-5 war dieses Signal sehr breit, außerdem war bei ca. 350 °C ein zweites weniger starkes Signal zu sehen. Dieses wurde durch die Oxidation von Resten des organischen Templats verursacht (Triethylamin). Der calcinierte H-SAPO-5 wies bei dieser Temperatur erwartungsgemäß kein Signal auf. Das Nickel-haltige Material desorbierte ebenfalls bei 100 °C zunächst Wasser und zeigte bei 400 °C einen weiteren Gewichtsverlust. Ursache hierfür war die Oxidation von Acetatresten, die beim Ionenaustausch eingebracht wurden.

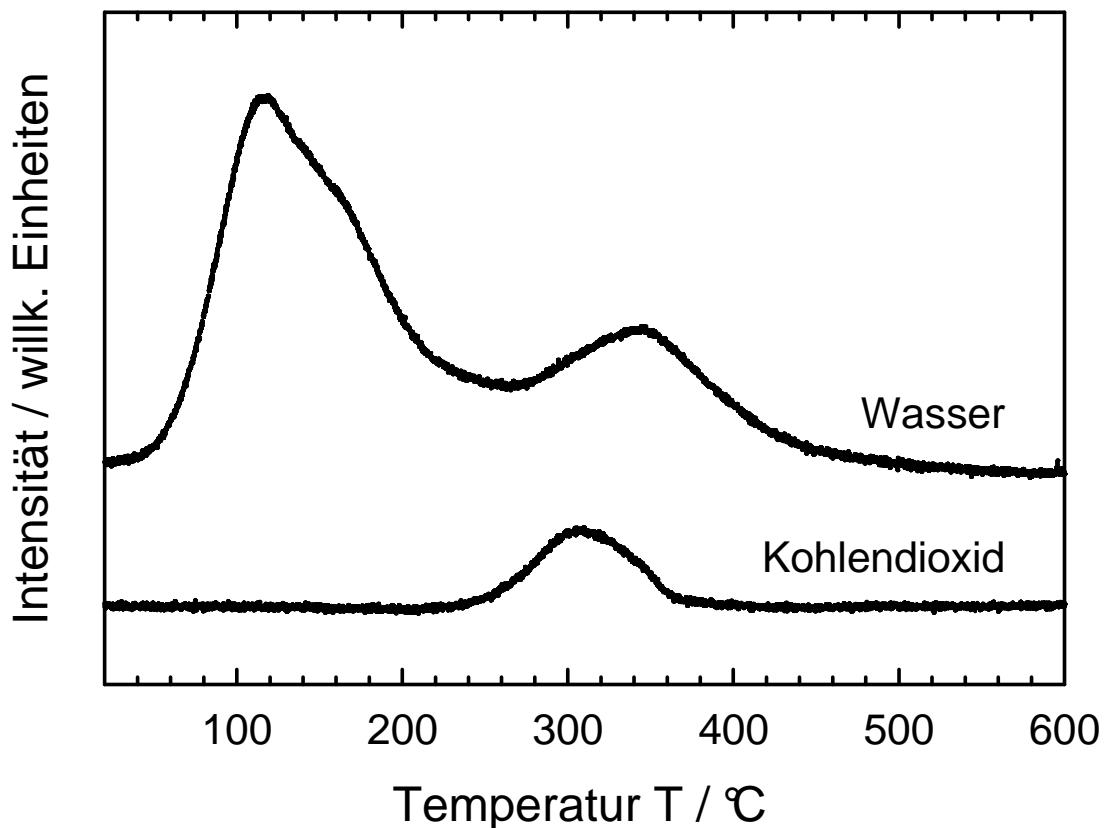


Abb. 57: Ergebnis der Untersuchung des Spülgases der DTG-Messung von NiHSAPO-5 mittels Massenspektrometer. Gezeigt sind die Signale für Wasser ($m/z = 18$) und für Kohlendioxid ($m/z = 44$).

Die Bestätigung dieser Annahme erbrachte die Untersuchung des Spülgases der DTG-Messung von NiHSAPO-5. Hierzu wurden mittels eines Massenspektrometers die Signale für Wasser ($m/z = 18$) und für Kohlendioxid ($m/z = 44$) aufgezeichnet (vgl. Abb. 57). Die Untersuchung ergab, dass bei 100 °C zunächst ausschließlich Wasser desorbiert wurde. Erst bei höherer Temperatur wurden sowohl Wasser als auch Kohlendioxid detektiert, also die Verbrennungsprodukte der Acetatreste. Daraus ergab sich, wie bereits für Zeolith Y und für Zeolith L gezeigt wurde, die Notwendigkeit einer Calcination nach dem Ionenaustausch.

Der Grund für die Variation des Siliciumgehaltes lag in der zu erwartenden unterschiedlichen Ionenaustauschkapazität der resultierenden H-SAPOs. Wird, wie im einleitenden Teil beschreiben, Silicium anstelle von Phosphor in das Gitter eingebaut, erhält das Gitter eine negative Ladung. Diese ist umso höher, je mehr

Silicium anstelle von Phosphor eingebaut wird. Als Konsequenz daraus sollte auch die Menge an Nickel, die sich durch Ionenaustausch einbringen lässt, zunehmen. Da Nickel eine aktive Komponente in der Dimerisierung von 1-Hexen darstellt, waren Unterschiede bezüglich der Aktivität in der Katalyse in Abhängigkeit vom Nickelgehalt zu erwarten. Die Auswirkungen einer Variation des Siliciumgehaltes auf den durch Ionenaustausch erreichbaren Nickelgehalt, ergeben sich aus den in *Tab. 21* aufgeführten Daten.

Tab. 21: Nickelgehalte von calciniertem NiH-SAPO-5 in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt. Dargestellt sind jeweils berechnete und (mittels AAS) gemessene Werte.

x_{Si}	w_{Ni} / Gew.-%	
	berechnet	gemessen
0,025	1,2	1,0
0,10	4,6	1,2
0,15	(6,8)	1,4
0,20	(8,9)	1,9

In der Tabelle sind die durch Atomabsorptionsspektroskopie gemessenen Daten den berechneten, maximal möglichen Nickelgehalten gegenübergestellt. Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme, dass jedes Siliciumatom die Bildung einer negativen Ladung bewirkt und dass ein vollständiger Ionenaustausch möglich ist. Diese Annahmen sind idealisiert und nach den Überlegungen von Barthomeuf [45, 46] spätestens ab $x_{Si} = 0,10$ nicht mehr zulässig (weshalb die Werte für höhere Siliciumgehalte in Klammern aufgeführt sind). Der Vergleich von berechneten und gemessenen Nickelgehalten zeigt, dass bei niedrigem Siliciumanteil der maximal mögliche Nickelgehalt annähernd erreicht wurde, bei höheren Siliciumgehalten dagegen nur noch ein Bruchteil des theoretischen Wertes möglich war. Dies weist auf die Richtigkeit der Anwendung des von Barthomeuf formulierten Konzeptes hin, wonach nur eine begrenzte Menge an Silicium nach dem als SM II (je ein P wird gegen ein Si ausgetauscht) bezeichneten Mechanismus eingebaut werden kann. Gleichzeitig zeigen die Daten, dass dieser Mechanismus bei geringen

Siliciumgehalten überwog und bei höheren Siliciumanteilen zunehmend zugunsten des SM III-Mechanismus (je zwei P werden gegen ein Si und ein Al ausgetauscht) in den Hintergrund trat.

Die Stärke der aciden Zentren wurde durch temperaturprogrammierte Desorption von 1-Aminopentan und Ammoniak bestimmt. Zunächst sind in *Abb. 58* die Ergebnisse der TPD-Messungen mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül dargestellt.

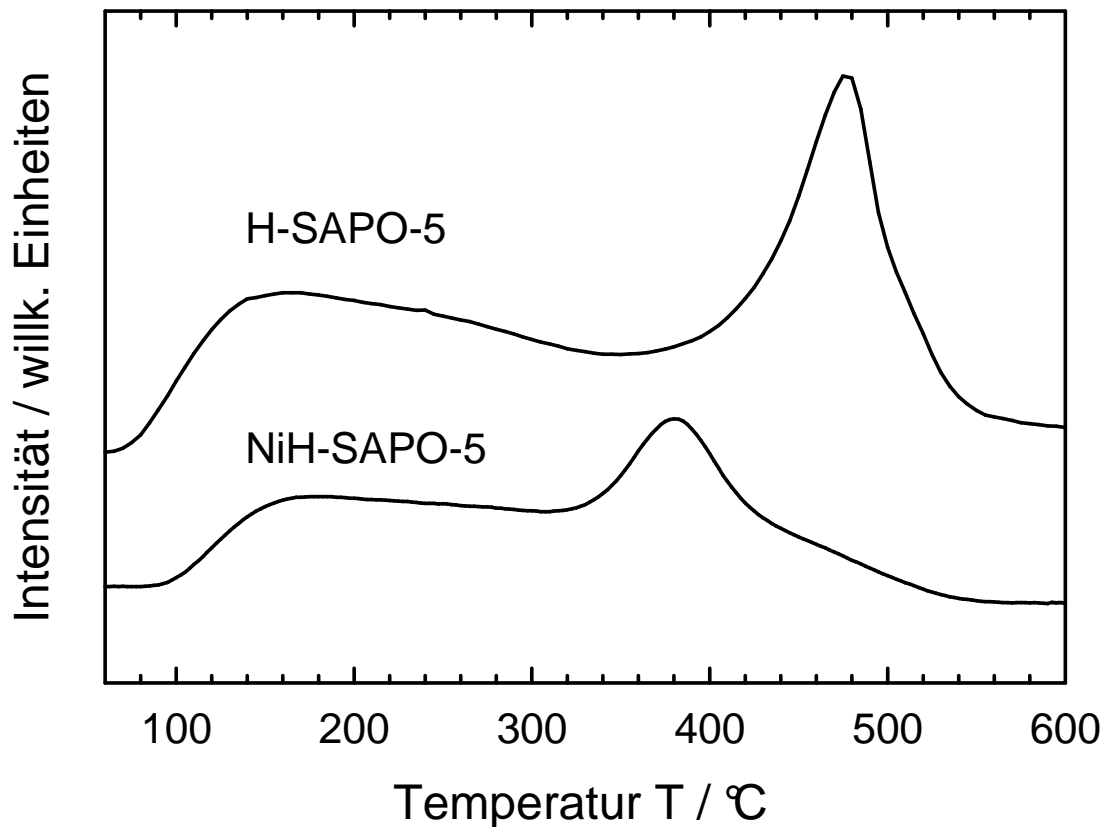


Abb. 58: Ergebnisse der Temperaturprogrammierten Desorption von 1-Aminopentan von H-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$) und NiH-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$).

Der Brønsted-acide H-SAPO-5 zeigte zwei Desorptionsmaxima: Ein breites, das bereits bei etwa 100 °C begann und dessen Intensität langsam abfiel sowie ein starkes Signal mit einem klaren Maximum bei etwa 500 °C. Das Signal bei niedrigerer Temperatur wird unspezifischen Desorptions- und Re-Adsorptionsprozessen zugeordnet, die typisch für Alumophosphate und Silicoalumophosphate sind. Das Signal bei 500 °C lässt sich Brønsted-aciden Zentren zuordnen, die durch Calcination des SAPO-5 entstanden sind. Nach dem

Einbringen von Nickel durch Ionenaustausch waren keine Brønsted-aciden Zentren mehr feststellbar. Stattdessen zeigte NiH-SAPO-5 bei 380 °C ein Signal, welches auf acide Zentren geringerer Stärke hinwies. Das neu aufgetretene Signal wurde durch Desorption des 1-Aminopentans von eingetauschem Nickel verursacht. Dessen geringere Intensität lässt sich durch die Stöchiometrie des Austauschs begründen: Der Eintausch eines zweifach positiv geladenen Nickelions erforderte die Abgabe zweier Protonen. Nimmt man an, dass pro acidem Zentrum ein Sondenmolekül adsorbiert wurde bedeutet dies also eine Halbierung der Anzahl der Adsorptionsplätze und somit der auch der desorbierten Moleküle.

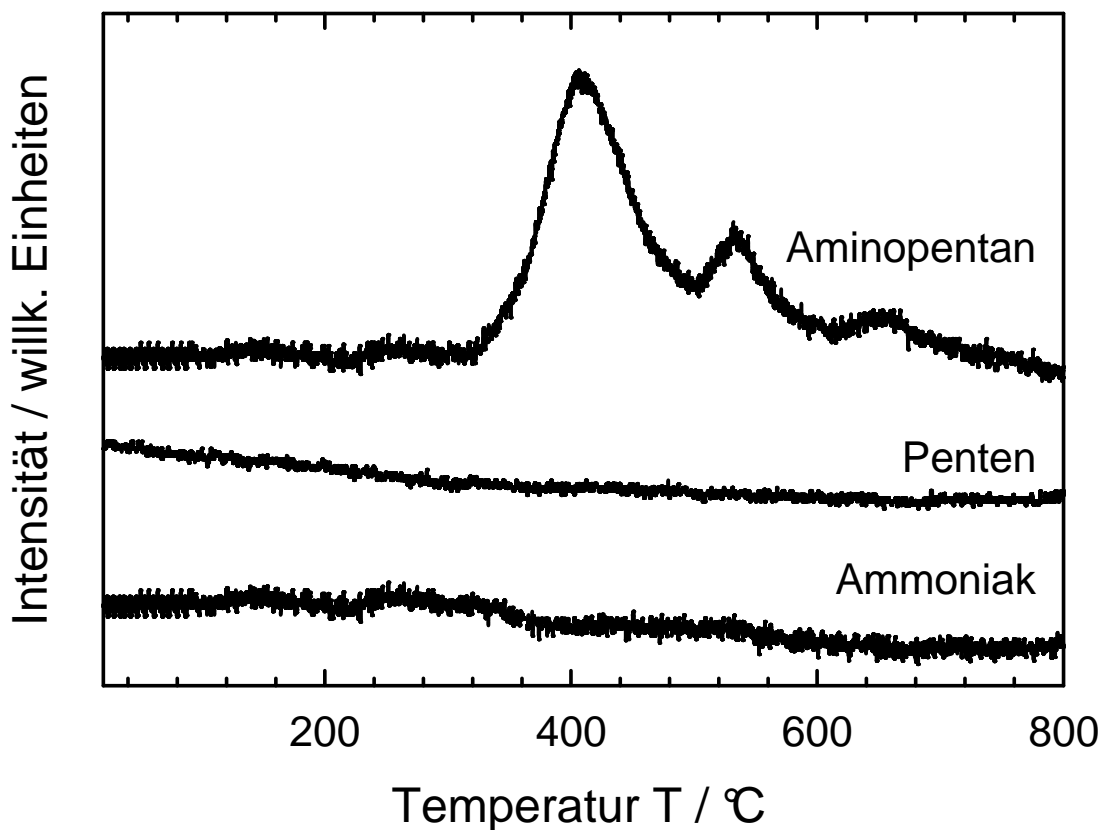


Abb. 59: Ergebnis der Untersuchung des Spülgases der TPD-Messung von NiH-SAPO-5 mittels Massenspektrometer auf 1-Aminopentan, Ammoniak und Penten.

Detailliertere Informationen über die Stärke der aciden Zentren wurden mittels Massenspektrometrie erhalten. Diese wurde zur Untersuchung des Spülgases der TPD-Messung auf 1-Aminopentan, Penten und Ammoniak eingesetzt (vgl. Abb. 59). Die Untersuchung zeigte klar, dass die sauren Zentren von NiH-SAPO-5 weniger stark waren als die des entsprechenden Brønsted-aciden Materials. Bei allen

untersuchten Brønsted-aciden Katalysatoren wurde 1-Aminopentan gemäß einer Hofmann-Eliminierung stets als Ammoniak und Penten abgegeben. Wie jedoch die Abbildung zeigt, wurde an NiH-SAPO-5 kein Ammoniak und kein Penten gebildet und ausschließlich 1-Aminopentan desorbiert. Das Auftreten von zwei Signalen bei unterschiedlichen Temperaturen wurde (in Übereinstimmung mit der Struktur von SAPO-5, die mindestens zwei unterschiedliche Kationenpositionen zulässt) also durch Desorption von unterschiedlich lokalisierten Nickel-Spezies verursacht.

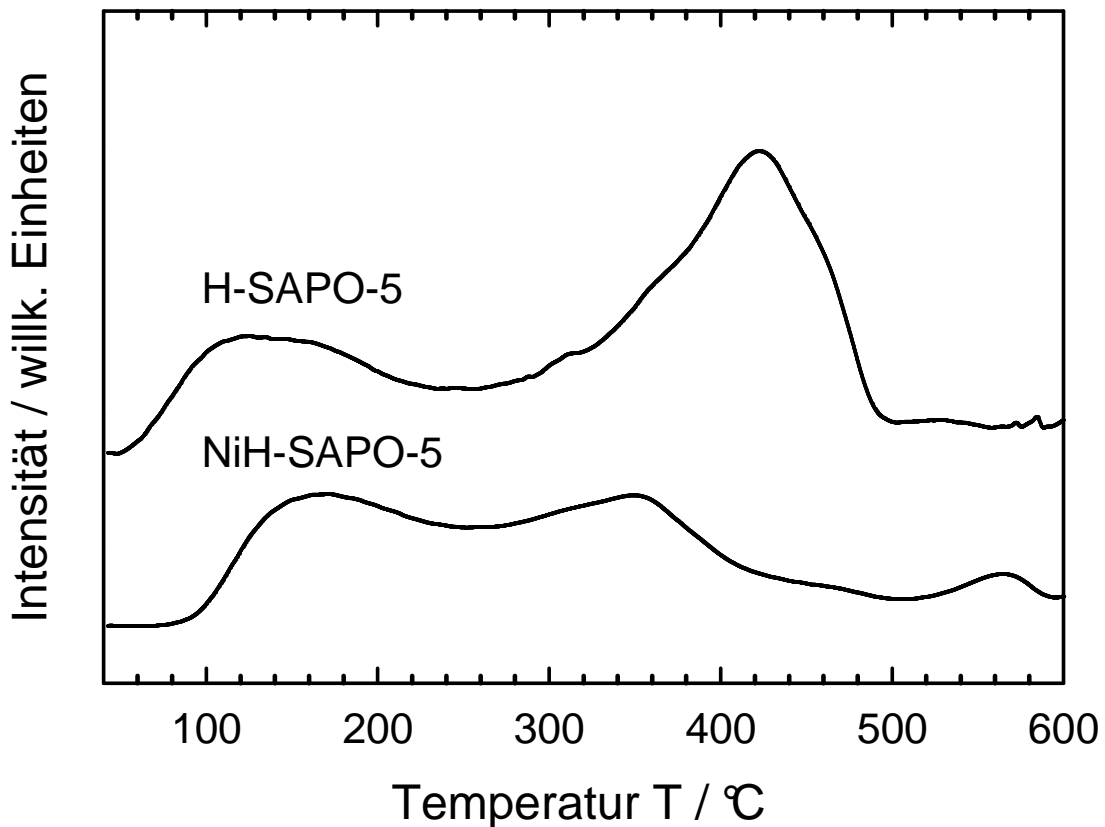


Abb. 60: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak von H-SAPO-5 und NiH-SAPO-5 jeweils mit $x_{Si} = 0,20$.

Die anhand der Untersuchungen mit 1-Aminopentan getroffenen Aussagen wurden durch die entsprechenden Resultate mit Ammoniak als Sondenmolekül (vgl. Abb. 60) bestätigt. Auch hier traten bereits bei niedrigen Temperaturen Signale auf, die durch unspezifische Wechselwirkungen verursacht werden, ebenso Desorptionsmaxima bei höheren Temperaturen, welche auf Brønsted-acide Zentren bzw. auf Nickel hinwiesen. Wesentliche Aussage der Messungen mit zwei verschieden großen Sondenmolekülen ist, dass alle für Ammoniak zugänglichen

sauren Zentren auch für 1-Aminopentan und damit wahrscheinlich ebenfalls für 1-Hexen zugänglich sind.

Die bisher beschriebenen Nickel-haltigen Katalysatoren mit AFI-Topologie wurden durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Lösung von Nickelacetat hergestellt. Wie auch bereits bei den Zeolithen mit FAU- und mit LTL-Topologie wurden auch Imprägnierungen mit Nickelacetat durchgeführt, ebenso der Festkörperionenaustausch. Analog zur Vorgehensweise bei den Zeolithen sollte durch diese Methoden untersucht werden, wie die Art des Einbringens von Nickel die Eigenschaften des resultierenden Materials, vor allem hinsichtlich der Verwendung als Katalysator in der Dimerisierung von 1-Hexen, beeinflusst.

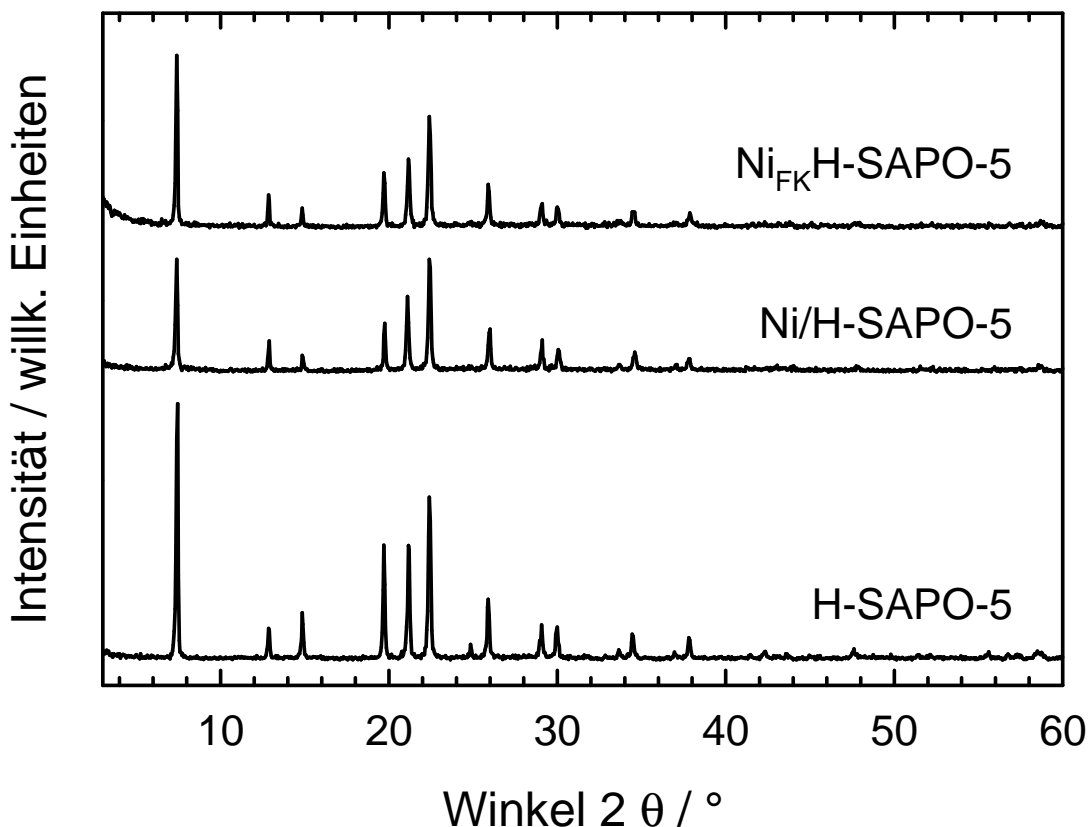


Abb. 61: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von H-SAPO-5, von Ni/H-SAPO-5 und von Ni_{FK}H-SAPO-5, alle mit $x_{Si} = 0,20$ und mit 2 Gew. -% Nickel.

Wie die Röntgen-Pulverdiffraktogramme beispielhaft zeigen, konnten die Imprägnierung und der Festkörperionenaustausch unter weitgehendem Erhalt der Struktur durchgeführt werden. Dies legen auch die spezifischen Oberflächen nahe, die in Tab. 22 repräsentativ für Materialien mit zwei verschiedenen Siliciumanteilen

aufgelistet sind. Die Nickelgehalte entsprachen jeweils etwa dem Nickelanteil des entsprechenden ionenausgetauschten NiH-SAPO-5. Während die imprägnierten und festkörperionenausgetauschten Zeolithe Y und L im Röntgen-Pulverdiffraktogramm stets die Anwesenheit einer Fremdphase zeigten, war dies bei H-SAPO-5 nicht der Fall. Ein Grund hierfür kann sein, dass es aufgrund der anderen chemischen und geometrischen Umgebung in dem Silicoalumophosphat nicht zur Bildung genügend großer Teilchen der Fremdphase kam. Dass Nickel vollständig auf Kationenpositionen vorlag und deshalb keine zusätzlichen Reflexe erzeugt wurden ist aufgrund der bisherigen Resultate eher unwahrscheinlich.

Tab. 22: Spezifische Oberflächen von H-SAPO-5, von NiH-SAPO-5, von Ni/H-SAPO-5 und von Ni_{FK}H-SAPO-5, jeweils mit $x_{Si} = 0,025$ ($w_{Ni} = 1$ Gew.-%) und $x_{Si} = 0,20$ ($w_{Ni} = 2$ Gew.-%).

Katalysator	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	
	$x_{Si} = 0,025$	$x_{Si} = 0,20$
H-SAPO-5	250	190
NiH-SAPO-5	210	140
Ni/H-SAPO-5	205	155
Ni _{FK} H-SAPO-5	215	140

In *Abb. 62* sind repräsentativ für die imprägnierten SAPO-5-Materialien die Ergebnisse der TPD-Messungen mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül am Beispiel von H-SAPO-5 und von Ni/H-SAPO-5, jeweils mit 2 Gew.-% Nickel gezeigt. Wie klar zu erkennen ist, waren die für H-SAPO-5 bereits diskutierten Brønsted-aciden Zentren nach Aufbringen von Nickel nicht mehr vorhanden bzw. nicht mehr zugänglich. Die Stärke der neuen, durch Nickel verursachten sauren Zentren war in Ni/H-SAPO-5 und in NiH-SAPO-5 (vgl. *Abb. 59*) von vergleichbarer Stärke. Die Brønsted-acide und die Nickel-haltige Form zeigten ab etwa 100 °C die schon diskutierten breiten Signale, die bei allen untersuchten Silicoalumophosphaten mit AFI-Topologie auftraten. Das starke Desorptionsmaximum von NiH-SAPO-5 bei etwa 500 °C war nach der Modifikation mit Nickel nicht mehr detektierbar, stattdessen trat

bei Ni/H-SAPO-5 ein neues, im Vergleich zum Brønsted-aciden Katalysator schwächeres Signal bei deutlich niedrigerer Temperatur auf.

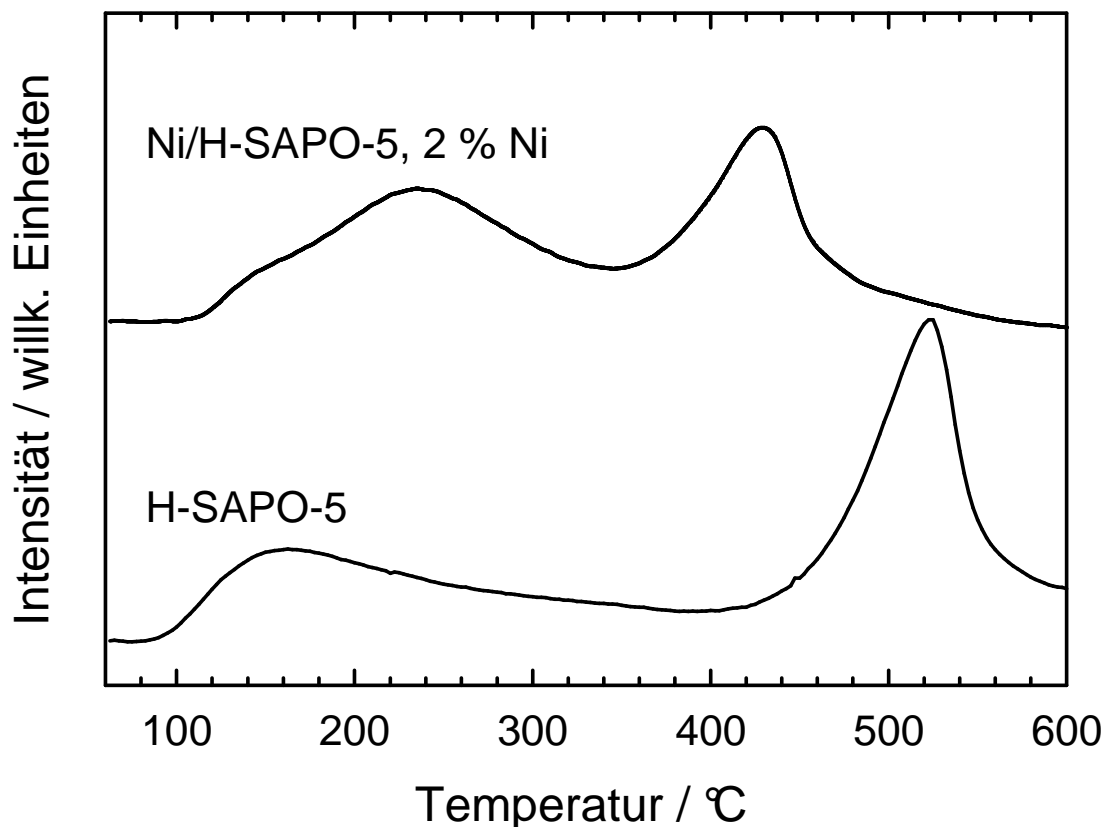


Abb. 62: Ergebnisse der TPD-Messungen mit 1-Aminopentan als Sondenmolekül von H-SAPO-5 und von Ni_{FK}H-SAPO-5 (jeweils $x_{Si} = 0,025$).

4.2.1.2. Charakterisierung von AlPO₄-5

Wie im einleitenden Teil dieser Arbeit beschrieben, kann die Dimerisierung von Olefinen sowohl durch Protonen (also durch Brønsted-acide Katalysatoren) als auch durch Nickel-haltige Materialien katalysiert werden. Daher wurde zu Vergleichszwecken das keine Brønsted-acide Zentren enthaltende Alumophosphat AlPO₄-5 untersucht. AlPO₄-5 weist keine Kationenaustauschkapazität auf, daher wurde nur das imprägnierte Material hergestellt. In Abb. 63 sind stellvertretend die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des templathaltigen, des calcinierten und des mit 2 Gew.-% Nickel imprägnierten Alumophosphats (vor und nach der Aktivierung für die Katalyse) dargestellt. Wie die Diffraktogramme zeigen, konnte AlPO₄-5 mit einem hohen Grad an Kristallinität phasenrein hergestellt werden. Weiterhin ist zu erkennen,

dass die durchgeführten Modifikationen, also das Calcinieren des templathaltigen $\text{AlPO}_4\text{-5}$, das Imprägnieren mit Nickel und das Aktivieren des Nickel-haltigen $\text{Ni}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ ohne einen Verlust an Kristallinität unter Erhalt der Struktur durchgeführt werden konnten.

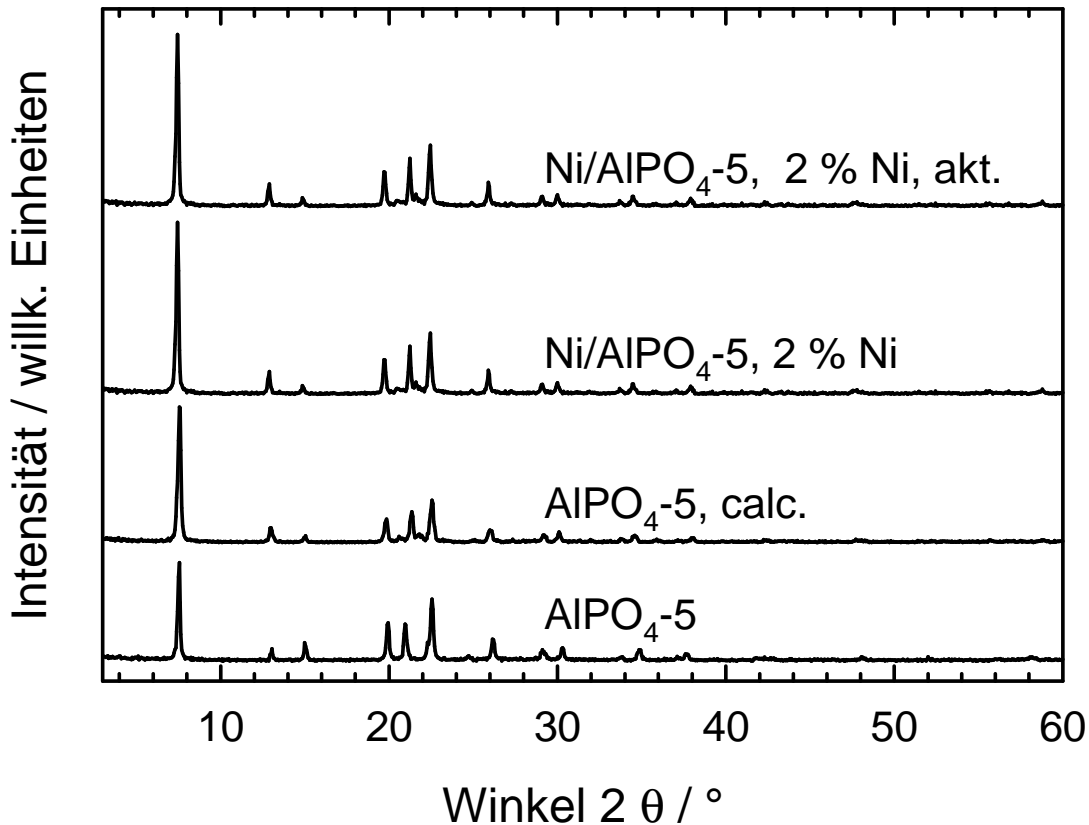


Abb. 63: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{AlPO}_4\text{-5}$ in der templathaltigen Form, calciniert, mit 2 Gew.-% Nickel imprägniert und als nach dem Imprägnieren aktivierte Probe.

Tab. 23: Spezifische Oberflächen von calciniertem $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und von aktiviertem $\text{Ni}/\text{AlPO}_4\text{-5}$.

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{AlPO}_4\text{-5, calc.}$	345
$\text{Ni}/\text{AlPO}_4\text{-5, 2 \% Ni, akt.}$	330

Interessanterweise traten bei $\text{Ni}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ keine zusätzlichen Reflexe auf, wie sie für die imprägnierten Zeolithe L und Y beobachtet werden konnten. Ein Ionenaustausch als Ursache konnte ausgeschlossen werden, möglicherweise war die Teilchengröße der Nickelphase zu klein, um im Diffraktogramm beobachtbar sein

Diese Aussagen werden prinzipiell durch die spezifischen Oberflächen gestützt, die in Tab. 23 für calcinierten $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und für aktivierten $\text{Ni}/\text{AlPO}_4\text{-5}$ aufgelistet sind. Genauere Aussagen über die Form, in welcher das Nickel vorlag, konnten anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht getroffen werden.

4.2.1.3. Charakterisierung von $\text{NiAlPO}_4\text{-5}$

Bei den bisher beschriebenen Zeolithen und Silicoalumophosphaten wurde Nickel durch verschiedene Methoden stets nach der eigentlichen Synthese (postsynthetisch) in den Katalysator eingebracht.

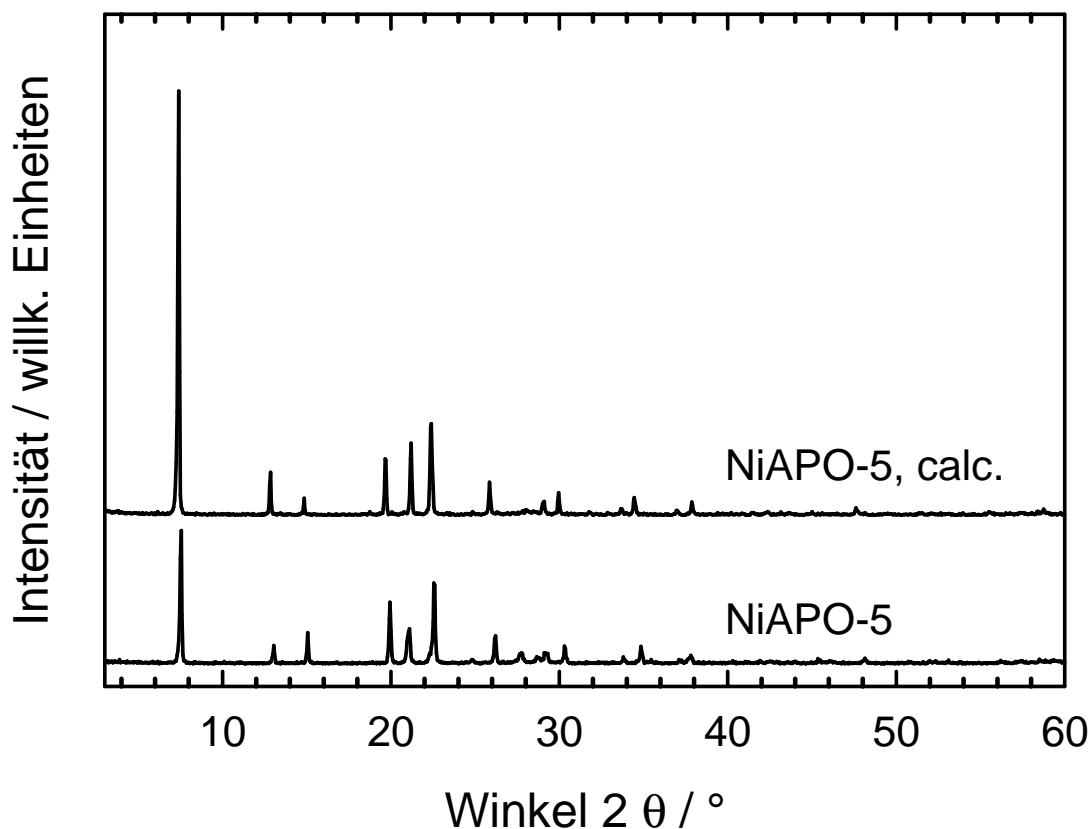


Abb. 64: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NiAlPO}_4\text{-5}$ in der templathaltigen und der calcinierten Form.

Bei Alumophosphaten besteht auch die Möglichkeit, Nickel bereits während der Synthese zuzugeben und somit direkt ins Gitter einzubauen. Aufgrund der großen Porenweite wurde diese Methode nur für Katalysatoren mit AFI-Topologie

gewählt. In *Abb. 64* sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NiAPO-5 in der templathaltigen und in der calcinierten Form dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen, dass die AFI-Struktur ohne Fremdphase und mit einem hohen Grad an Kristallinität erhalten wurde. Weiterhin ist zu erkennen, dass keine großen Nickelcluster, wie beispielsweise bei den imprägnierten Materialien erkennbar, erzeugt wurden, da solche bei ausreichender Größe als Fremdphase im Pulverdiffraktogramm leicht zu erkennen wären.

Dies legen auch die in *Tab. 24* aufgelisteten spezifischen Oberflächen nahe. Da NiAPO-5 keine Brønsted-aciden Zentren enthielt, wurde auf eine Charakterisierung der aciden Zentren mittels temperaturprogrammierter Desorption verzichtet.

Tab. 24: Spezifische Oberflächen von NiAPO-5 in der templathaltigen und der calcinierten Form.

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
NiAPO-5	305
NiAPO-5, calc.	320

4.2.2. Charakterisierung von SAPO-11

Silicoalumophosphate mit AFI-Topologie sind eindimensionale, weitporige Materialien. Zur Untersuchung des Einflusses der Porenweite auf die katalytischen Eigenschaften in der Dimerisierung von Olefinen stehen einige weitere Materialien zu Verfügung, die ebenfalls eindimensionale Strukturen aufweisen, jedoch über geringere Porenweiten verfügen. Eines davon ist SAPO-11, ein mittelporiges Silicoalumophosphat mit elliptischen 10-Ring-Poren und einer Porenweite von 0,65 nm x 0,40 nm.

Die Charakterisierung von SAPO-11 in den verschiedenen Modifikationen (als templathaltiger SAPO-11, als Brønsted-acider H-SAPO-11 und als Nickel-haltiger NiH-SAPO-11) erfolgte durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und durch Bestimmung des spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode.

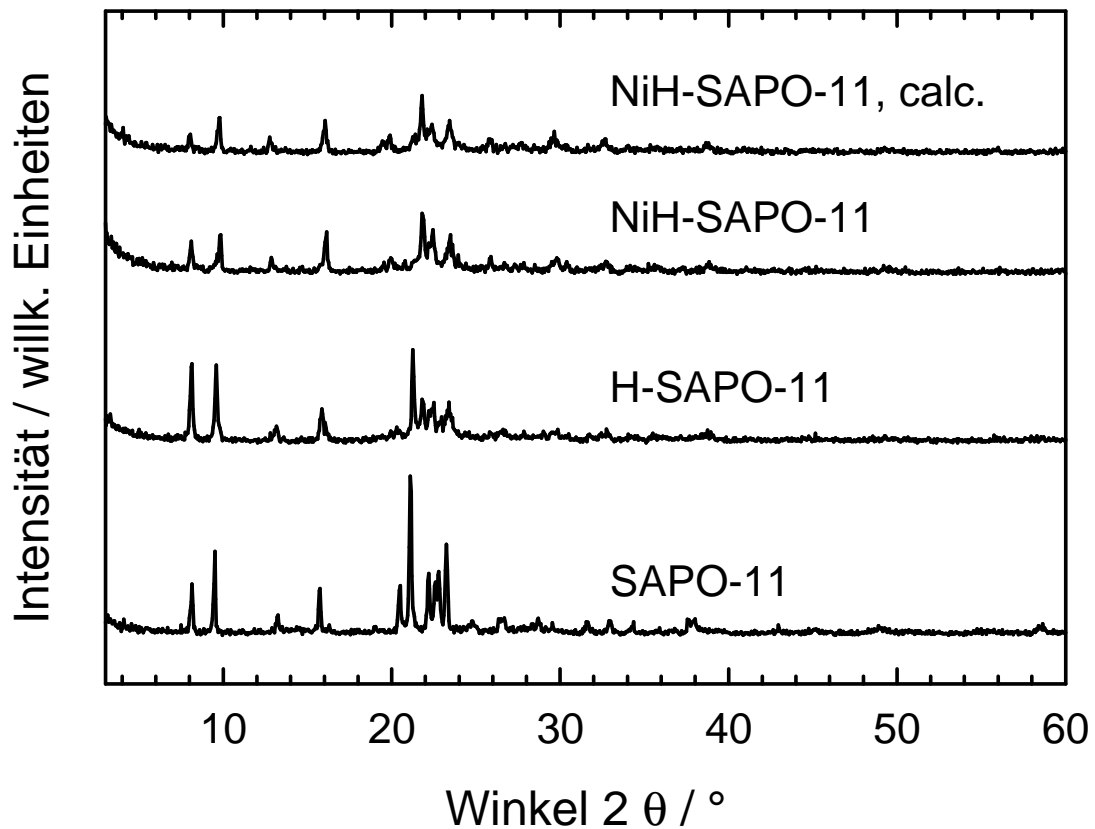


Abb. 65: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SAPO-11, H-SAPO-11, NiH-SAPO-11 und von calciniertem NiH-SAPO-11.

Wie die in *Abb. 65* gezeigten Pulverdiffraktogramme zeigen, gelang die Synthese von SAPO-11 phasenrein und in guter Kristallinität. Auch die Entfernung des Templates durch Calcination war ohne im Diffraktogramm sichtbare Verluste an Kristallinität möglich. Die weiteren Modifikationen, also das Einbringen von Nickel durch Ionenaustausch mit einer Lösung von Nickelacetat sowie die Calcination des so erzeugten NiH-SAPO-11 bewirkten einen im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sichtbaren Abbau an Kristallinität, wie die im Vergleich zu SAPO-11 schwächeren Reflexe zeigen. Möglicherweise war hierfür auch die Anwesenheit von Nickel als Streuzentrum mit großem Formfaktor verantwortlich.

Tab. 25: Spezifische Oberflächen von H-SAPO-11 und von calciniertem NiH-SAPO-11.

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
H-SAPO-11	240
NiH-SAPO-11, calc.	155

Jedoch sprechen die in Tab. 25 aufgeführten Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberflächen eher für eine Abnahme des Kristallinitätsgrades. Ein Verlust an spezifischer Oberfläche nach dem Einbringen von Nickel wurde regelmäßig beobachtet, jedoch war bei SAPO-11 zusätzlich ein gewisser Grad an Abbau der Struktur zu beachten.

4.2.3. Molekularsiebe mit ATO-Struktur

Neben den bereits beschriebenen Materialien mit AFI und mit AEL-Topologie stand mit der ATO-Struktur ein weiteres eindimensionales Silicoalumophosphat zur Verfügung, das ein „Fine-Tuning“ der Porenweite erlaubte. SAPO-31, das als H-SAPO-31, als NiH-SAPO-31, als Ni/AlPO₄-31 und als Ni/AlPO₄-31 hergestellt wurde, besitzt ein eindimensionales Porensystem, aufgebaut aus annähernd kreisrunden 12-Ring-Poren mit einer Porenweite von 0,54 nm.

4.2.3.1. Charakterisierung von SAPO-31

Wie die anderen beschriebenen Silicoalumophosphate wurde auch SAPO-31 als Brønsted-acider sowie als Nickel-haltiger Katalysator (Röntgen-Pulverdiffraktogramme vgl. Abb. 66) hergestellt. Wie das Diffraktogramm des templathaltigen SAPO-31 zeigt war das Material von guter Kristallinität, enthielt jedoch eine Fremdphase. Ein Vergleich mit der Literatur [95] zeigte, dass es sich bei dabei wahrscheinlich um SAPO-11 handelte. Diese beiden Silicoalumophosphate wurden unter ähnlichen experimentellen Bedingungen mit dem gleichen Templat hergestellt, die Co-Kristallisation von SAPO-11 bei der Synthese von SAPO-31 war daher nur schwer zu vermeiden.

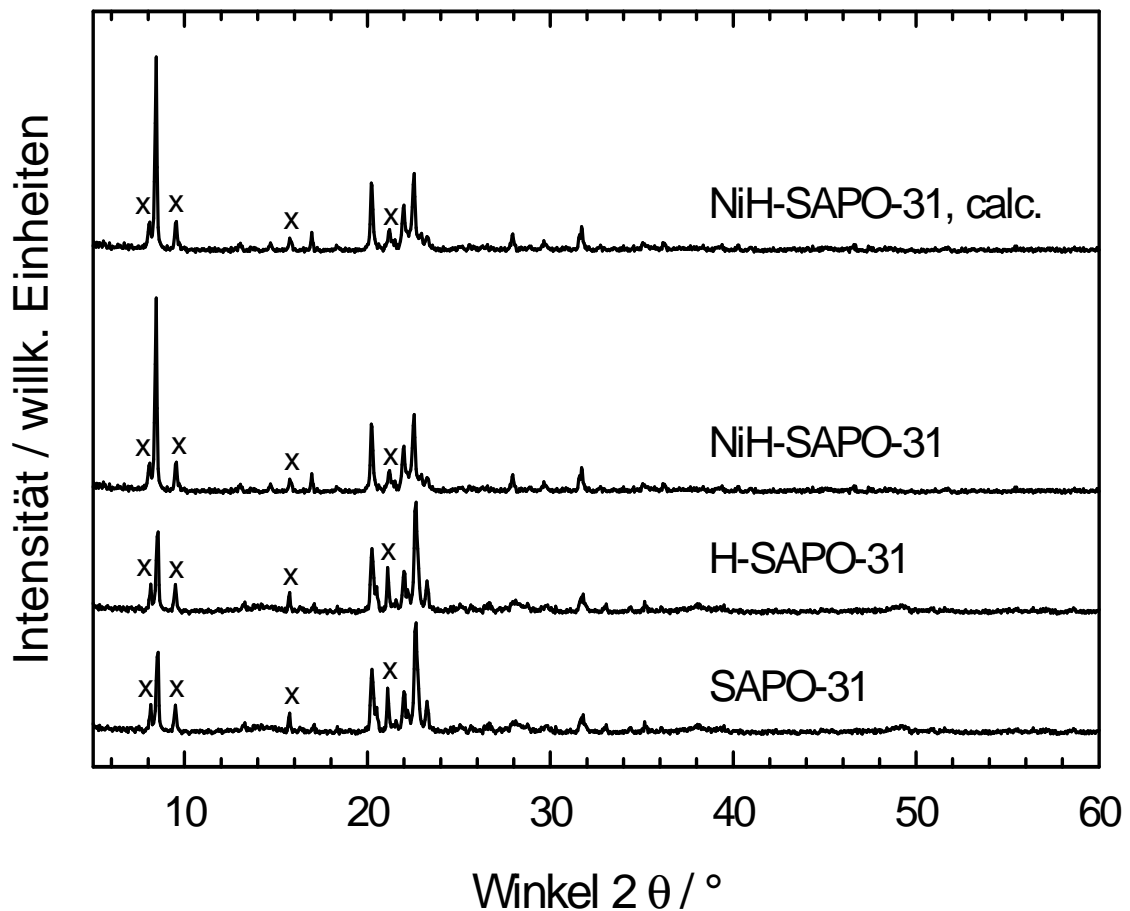


Abb. 66: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SAPO-31, H-SAPO-31, NiH-SAPO-31 und von calciniertem NiH-SAPO-31. x = Fremdphase (SAPO-11).

Die Modifikationen, das heißt die Herstellung des Brønsted-sauren H-SAPO-31 sowie des Nickel-haltigen NiH-SAPO-31, waren unter Erhalt der Struktur und ohne einen Verlust an Kristallinität möglich, worauf auch spezifischen Oberflächen von H-SAPO-31 und von NiH-SAPO-31 hinweisen (vgl. Tab. 26).

Tab. 26: Spezifische Oberflächen von H-SAPO-31 und von calciniertem NiH-SAPO-31.

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
H-SAPO-31	250
NiH-SAPO-31, calc.	235

Auffällig war, dass die Abnahme der spezifischen Oberfläche durch den Ionenaustausch mit Nickelacetat und nachfolgender Calcination weniger stark ausfiel als bei den anderen untersuchten Materialien, vor allem im Vergleich mit dem Silicoalumophosphaten. Möglicherweise wurde dies durch den geringeren Nickelgehalt verursacht, da SAPO-31 mit einem geringeren Siliciumgehalt als die anderen Silicoalumophosphate hergestellt wurde, was in einer geringeren Ionenaustauschkapazität resultierte.

4.2.3.2. Charakterisierung von AlPO_4 -31

Die Synthese von AlPO_4 -31, der Silicium-freien Modifikation von SAPO-31, gelang weitgehend phasenrein und ohne die Co-Kristallisation einer Fremdphase mit AEL-Topologie (vgl. *Abb. 66*), wie aus den in *Abb. 67* gezeigten Diffraktogrammen ersichtlich ist.

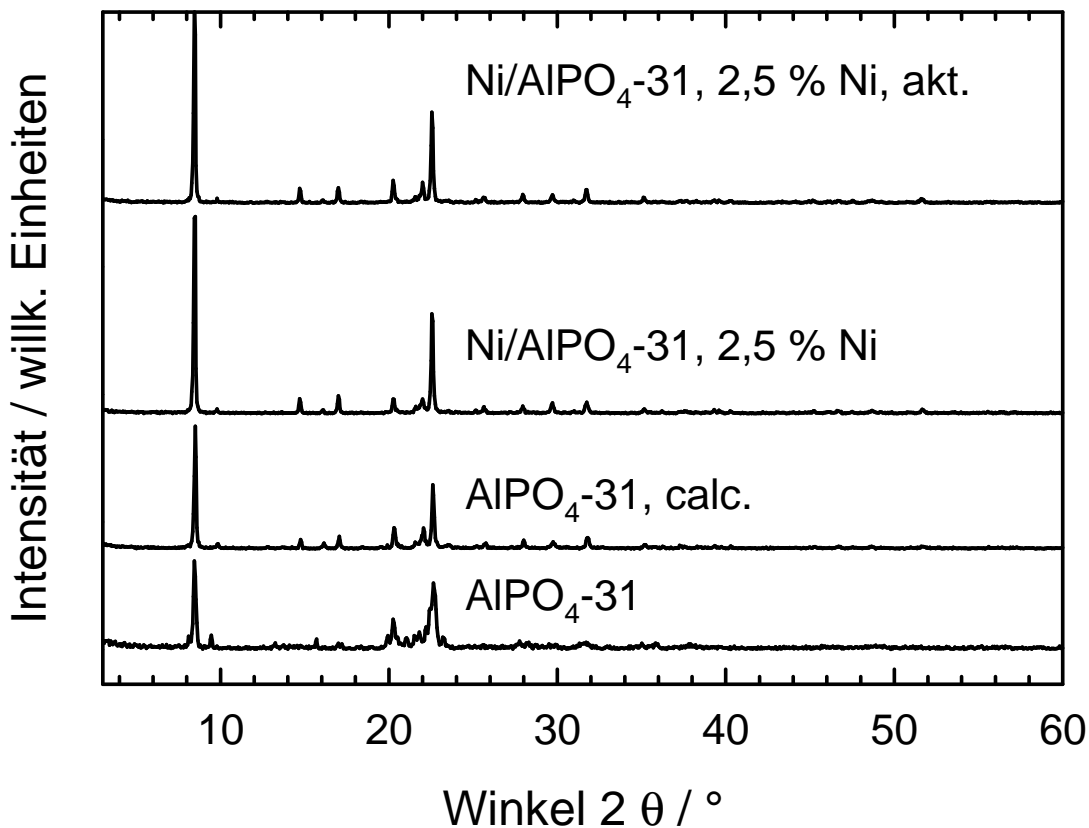


Abb. 67: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von AlPO_4 -31 in der templathaltigen Form, calciniert, mit 2,5 Gew.-% Nickel imprägniert und als nach dem Imprägnieren aktivierte Probe.

Ein Vergleich mit Diffraktogrammen aus der Literatur (z.B. [95]) zeigte, dass das Diffraktogramm dem von $\text{AlPO}_4\text{-31}$ entsprach. Das unmodifizierte Alumophosphat verfügte über keine in der Dimerisierung von 1-Hexen aktiven Zentren, daher wurden durch Imprägnierung 2,5 Gew.-% Nickel aufgebracht. Die spezifische Oberfläche nahm dadurch ab, wie die in *Tab. 27* aufgelisteten Daten zeigen. Dieser Effekt wurde bereits bei anderen imprägnierten Zeolithen und Alumo- bzw. Silicoalumophosphaten beobachtet. Auf eine weitergehende Diskussion von $\text{AlPO}_4\text{-31}$ und $\text{Ni/AlPO}_4\text{-31}$ soll daher hier verzichtet werden, alle wesentlichen Punkte wurden bereits in den vorangehenden Kapiteln diskutiert.

Tab. 27: Spezifische Oberflächen von calciniertem $\text{AlPO}_4\text{-31}$ von mit 2 % Nickel imprägniertem, calciniertem $\text{Ni/AlPO}_4\text{-31}$

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{AlPO}_4\text{-31}$, calc.	430
$\text{Ni/AlPO}_4\text{-31}$ (2 % Ni), calc.	345

4.2.4. Charakterisierung von SAPO-41

Bei dem Silicoalumophosphat SAPO-41 handelt es wie auch bei SAPO-5, SAPO-11 und SAPO-31 um ein mikroporöses Material, das aufgrund seines eindimensionalen Porensystems mit elliptischen Poren der Größe 0,70 nm x 0,43 nm dazu geeignet war, den Einfluss der Porenweite auf die Eigenschaften in der Dimerisierung von 1-Hexen zu untersuchen. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von SAPO-41 ist in *Abb. 68* zusammen mit den Diffraktogrammen von H-SAPO-41 und von NiH-SAPO-41 (vor und nach der Calcination) dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, wurde SAPO-41 als phasenreines und gut kristallisiertes Produkt erhalten. Die Calcination zum templatfreien H-SAPO-41 war unter Strukturerthalt und ohne einen Verlust an Kristallinität möglich, was auch die spezifische Oberfläche für dieses Material zeigt. Neben der Brønsted-sauren Form wurde durch Ionenaustausch auch der Nickel-haltige Katalysator NiH-SAPO-41 hergestellt. Während das Einbringen von Nickel noch ohne Strukturverlust möglich war, kollabierte die Struktur während des Calcinierens unter Bildung einer Cristobalit-analogen Phase. Dies geht klar aus dem Pulverdiffraktogramm des calcinierten NiH-SAPO-41 hervor, welches

nicht mehr die für die AFO-Topologie typischen Reflexe bei etwa $2\theta = 7^\circ$; $2\theta = 10^\circ$ und $2\theta = 14^\circ$, aufweist.

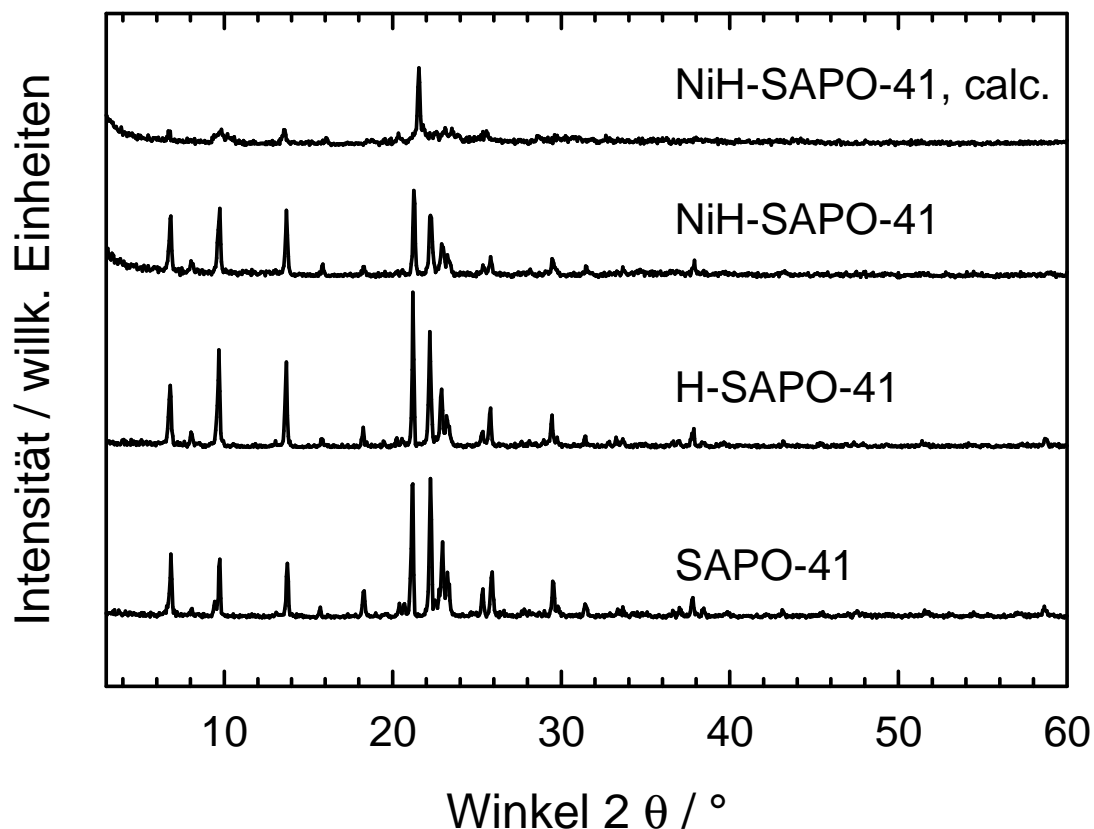


Abb. 68: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von SAPO-41, H-SAPO-41, NiH-SAPO-41 und von calciniertem NiH-SAPO-41 (Cristobalit-analoge Struktur).

Tab. 28: Spezifische Oberflächen von H-SAPO-41 und von calciniertem NiH-SAPO-41.

Probe	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
H-SAPO-41	225
NiH-SAPO-41, calc.	150

Auch die Ergebnisse der Bestimmungen der spezifischen Oberflächen legen dies nahe (Tab. 28): H-SAPO-41 wies mit $225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ einen typischen Wert auf, der nach Eintauch von Nickel und anschließender Calcination deutlich auf $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ abnahm. Eine leichte Abnahme der spezifischen Oberfläche durch das Einbringen von Nickel ist üblich, der für NiH-SAPO-41 festzustellende starke Abfall wurde jedoch

wahrscheinlich durch den Übergang in die dichtere, Cristobalit-analoge Phase verursacht.

4.3. Temperaturprogrammierte Reduktion

Mittels der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) wurden einige ausgewählte Proben untersucht. Ziel hierbei war, Auskunft über den Oxidationszustand und die Verteilung von Nickel in den Zeolithen Y und L sowie in dem Silicoalumophosphat SAPO-5 zu erhalten. Begonnen wird mit der Besprechung der Ergebnisse des durch Ionenaustausch in wässriger Suspension erhaltenen Ni-Y (vgl. Abb. 69).

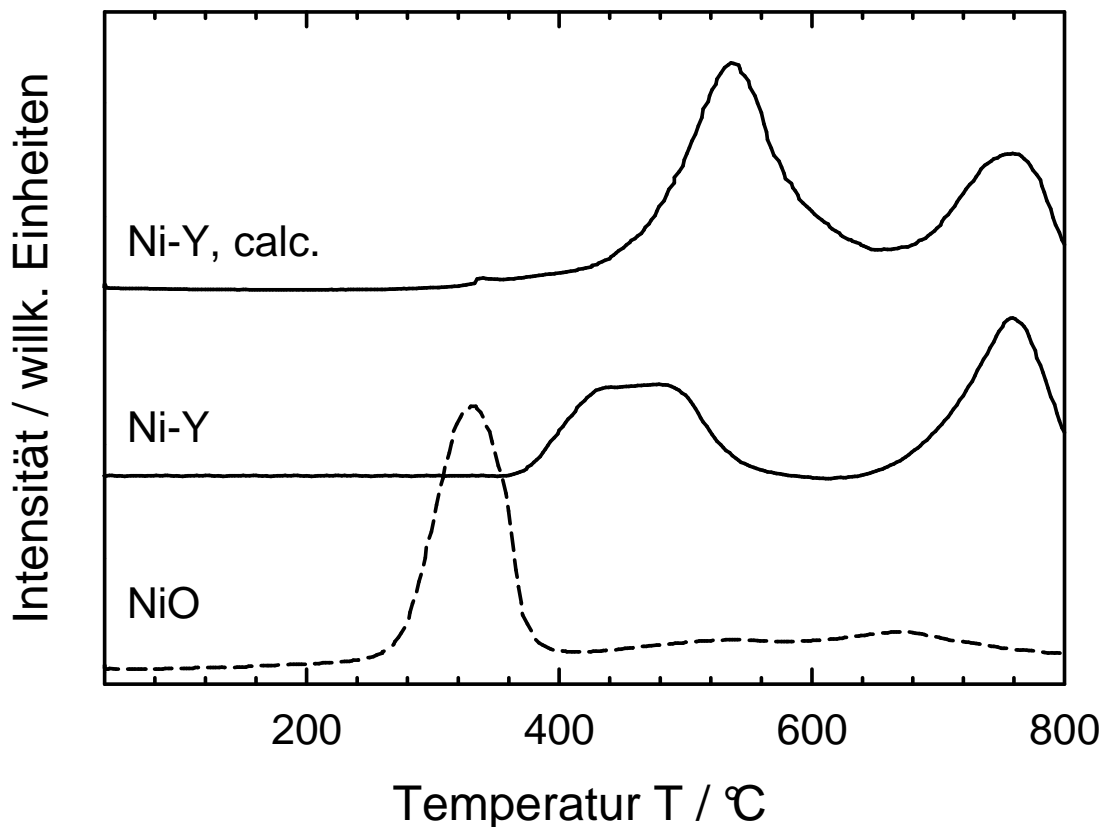


Abb. 69: Ergebnisse der Untersuchung von Zeolith Ni-Y in verschiedenen Oxidationszuständen im Vergleich zu Nickel(II)-oxid mittels TPR.

Neben dem calcinierten und dem nicht calcinierten Ni-Y ist zum Vergleich auch der Reduktionsverlauf von Nickeloxid dargestellt. Nickeloxid, in dem Nickel die Oxidationszahl +II besitzt, zeigt bei 330 °C ein einzelnes, starkes Signal, das durch

Wasserstoffverbrauch hervorgerufen wird und einer Reduktion zuzuordnen ist. In Übereinstimmung mit der Literatur [79] wurde dieses Signal der Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) zugeordnet. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass unter den Bedingungen der Temperaturprogrammierten Reduktion die Reduktion von Nickeloxid zu Nickel in einem einstufigen Prozess erfolgte, die Oxidationsstufe +I war nicht zu beobachten. In Zeolith Ni-Y vorliegendes Nickel zeigte eine zweistufige Reduktion unabhängig davon, ob das Material nach dem Ionenaustausch calciniert wurde oder nicht. Die Reduktionsmaxima traten bei 480 °C bzw. 560 °C und bei 760 °C auf. Im Vergleich zu Nickeloxid wurden somit deutlich höhere Temperaturen zur Reduktion des Nickels benötigt. Dieser auf eine Stabilisierung von Nickel in der Oxidationsstufe +II hinweisende Effekt ist auf Wechselwirkungen mit dem Zeolith zurückzuführen und stellt ein häufig zu beobachtendes Phänomen dar. Dass Ni-Y zwei Reduktionsmaxima aufwies, kann prinzipiell zwei Ursachen haben. Zum einen ist denkbar, dass zunächst bei niedriger Temperatur eine Reduktion von Ni(II) zu Ni(I) stattfand und bei 760 °C die weitere Reduktion von Ni(I) zu Ni(0) erfolgte. Zum anderen könnte das Auftreten zweier Signalen durch unterschiedliche Kationenpositionen des Nickels verursacht worden sein. Da der Träger eine Stabilisierung von Ni(II) bewirkt kann erwartet werden, dass diese Stabilisierung von der Stärke der Wechselwirkungen mit dem Träger, in Falle von Ni-Y also von der Kationenposition abhängt. Die Frage, welche der beiden Möglichkeiten zutrifft konnte alleine aufgrund der TPR-Messungen nicht beantwortet werden. Arbeiten von McNicol [75] und Barth et al. [76, 77] zeigen jedoch, dass wahrscheinlich unterschiedliche Kationenpositionen (d.h. unterschiedliche Stabilisierungen von Nickel in den Sodalith- und in den Superkäfigen von Zeolith Y) die Ursache für das Auftreten von zwei Reduktionstemperaturen verantwortlich waren.

Wurde Nickel durch Imprägnierung aufgebracht, ergaben die TPR-Messungen völlig andere Resultate. Wie in *Abb. 70* zu sehen ist, wiesen die imprägnierten Zeolithe mit FAU-Topologie jeweils nur ein einzelnes Reduktionsmaximum bei 500 °C auf. Dies stellte eine Stabilisierung im Vergleich zu Nickeloxid um etwa 150 °C dar. Dies entsprach etwa der Temperatur wie des ersten Signal von Ni-Y. Legt man nur die Ergebnisse der TPR-Messungen zugrunde würden vergleichbaren Temperaturen stattfindenden Reduktionen auf gleichartige Nickelspezies hinweisen. Die TPD-Messungen zur Bestimmung der aciden Zentren legen jedoch nahe, dass zwischen Nickel, das durch Ionenaustausch eingebracht und Nickel, das durch

Imprägnierung aufgebracht wurde, unterschieden werden muss. Sowohl die temperaturprogrammierte Reduktion wie die temperaturprogrammierte Desorption sind indirekte Methoden, die keine direkten Aussagen über die Position von Nickel erlauben. Daher wird in Kombination mit der bereits genannten Literatur aus den Ergebnissen dieser Messungen der Schluss gezogen, dass Nickel in Ni-Y auf Kationenplätzen sowohl in den Superkäfigen als auch in Sodalithkäfigen vorlag. Durch Imprägnierung dagegen wurde wahrscheinlich Nickel erhalten, das sich überwiegend auf der äußeren Oberfläche (von Ni/Na-Y) befand.

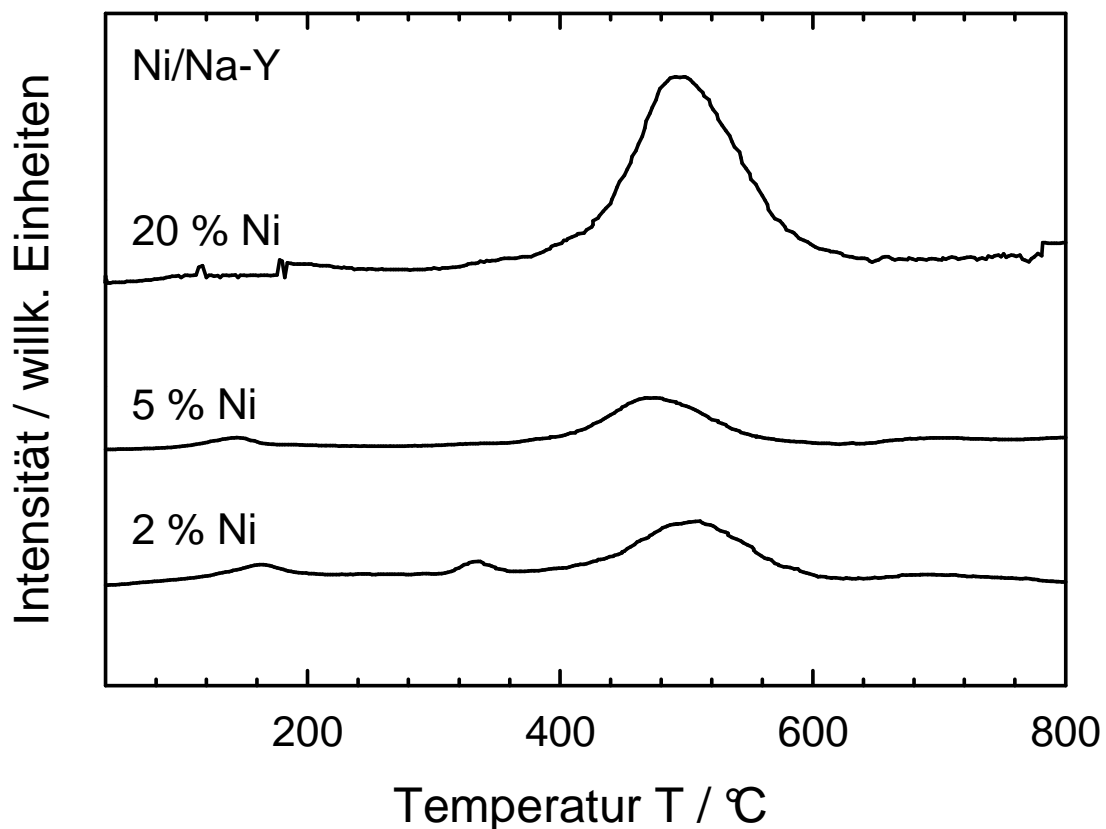


Abb. 70: Ergebnisse der TPR-Messungen von Ni/Na-Y, imprägniert mit verschiedenen Massenanteilen an Nickel.

Eine analoge Argumentation kann auch für $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ geführt werden. Da unabhängig vom Nickelgehalt stets nur ein einzelnes Reduktionsmaximum zu beobachten war kann davon ausgegangen werden, dass auch in $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ nur eine Art von Nickelspezies vorlag. Auffällig war jedoch, dass die Reduktion bereits bei 300 °C stattfand, also etwa bei der Reduktionstemperatur von Nickeloxid. Dies widerspricht zunächst den einheitlichen Aussagen aus der Literatur, die stets eine

Stabilisierung von Nickel durch den Träger beschreiben. Über die Ursache kann hier nur spekuliert werden. Möglicherweise handelte es sich um einen Effekt, der durch die Teilchengröße hervorgerufen wurde. Da die Reaktivität, im vorliegenden Fall die Reduzierbarkeit, eine Funktion der Teilchengröße ist und mit kleiner werdenden Teilchen zunimmt, kamen in Ni_{FK}H-Y möglicherweise zwei gegenläufige Effekte zum tragen.

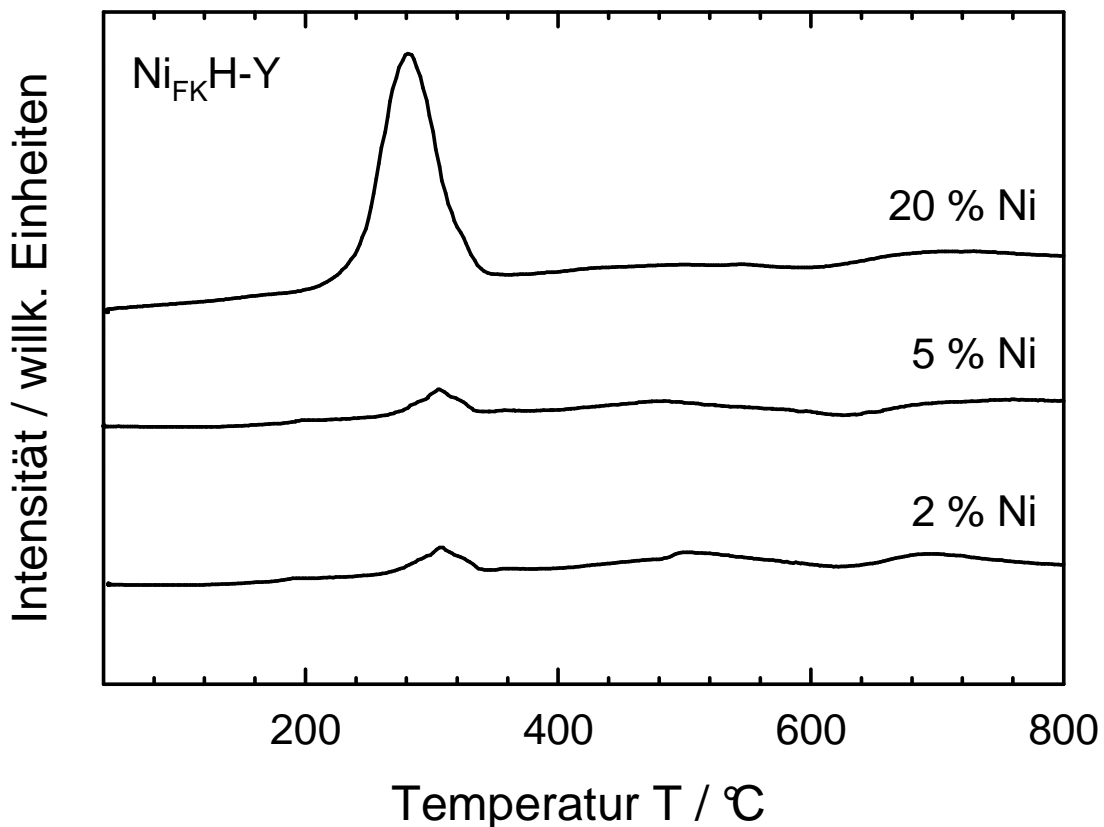


Abb. 71: Ergebnisse der TPR-Messungen von Zeolith H-Y nach Festkörper-Ionenaustausch mit 2 %, 5 % und 20 % Ni (alle Angaben in Gew.-%).

Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Vermutung sollten in Ni_{FK}H-Y kleine und somit leicht reduzierbare Teilchen vorliegen. Diese Teilchen wurden zwar durch den Träger stabilisiert, jedoch wurde der Effekt durch die geringe Teilchengröße überkompensiert. Es soll hier jedoch ausdrücklich erwähnt werden, dass dies eine mögliche Erklärung ist, welche die vorliegenden Daten erklärt, jedoch nicht zwingend aus diesen hervorgeht.

Als weiteres Material soll im folgenden der durch Ionenaustausch hergestellte Zeolith Ni-L besprochen werden. Der Reduktionsverlauf des calcinierten Zeoliths

(Abb. 72) zeigt, dass Nickel in Ni-L im Temperaturbereich von ca. 280 °C bis 520 °C reduziert wurde. Ob es sich dabei um ein einzelnes Reduktionsmaximum oder um einen zweistufigen Prozess handelte, ging aus den gezeigten Messungen nicht klar hervor. Vergleichsmessungen mit höherer Heizrate (nicht dargestellt) ergaben ein schmaleres Signal, eine Verringerung der Heizrate führte zu einem breiteren, jedoch nicht weiter aufgespaltetem Signal. Auch die Struktur von Zeolith L, bestehend aus wellenförmigen, eindimensionalen Kanälen, erlaubt keine klar unterschiedlichen Kationenpositionen wie zum Beispiel Zeolith Y.

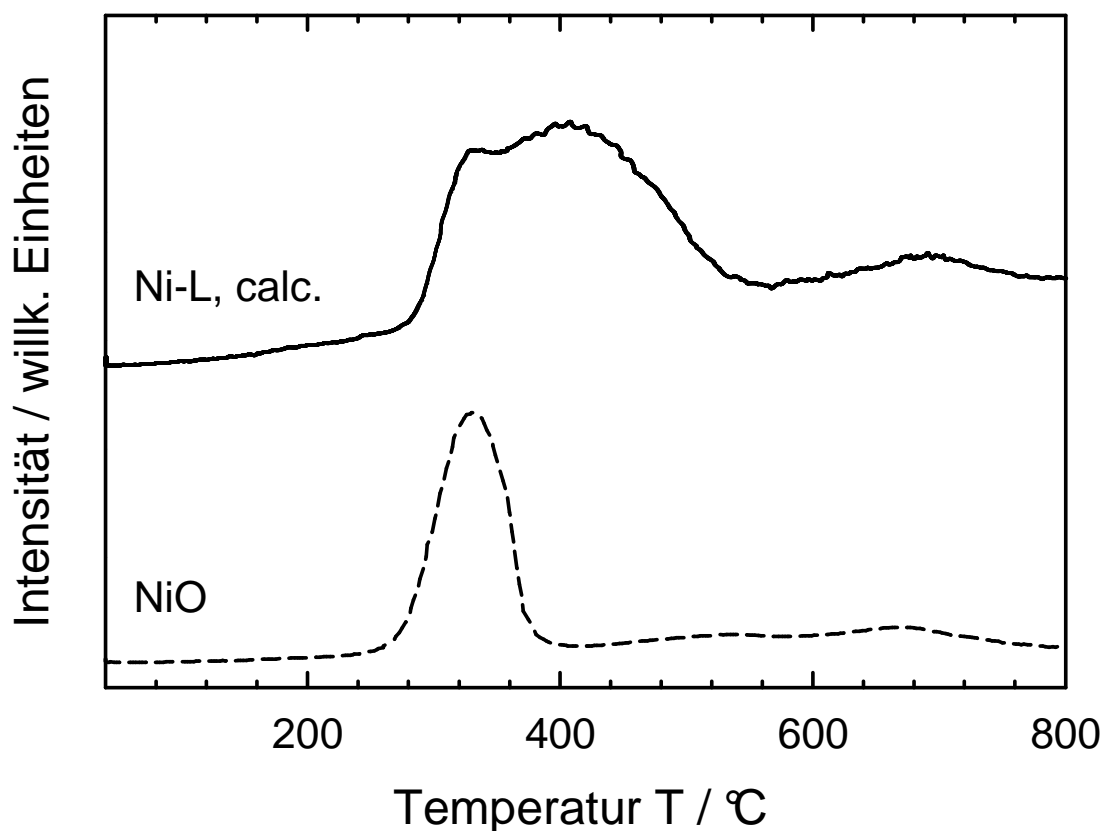


Abb. 72: Ergebnis der Untersuchung von calciniertem Zeolith Ni-L im Vergleich zu Nickeloxid mittels TPR.

Jedoch ist eine Verteilung der Kationen in den Poren möglich, welche das recht breite Signal erklären würde. Denkbar ist, dass ein Teil des Nickels an den Stellen mit großem Porenradius vorlag, dort stärker gebunden und somit auch etwas stärker stabilisiert war. Entsprechend hätte Nickel an den Engstellen der Poren nur eine schwache Stabilisierung erfahren. Diese Ergebnisse zeigen, dass mittels TPR Unterschiede zwischen Nickel in Käfigen (wie in Zeolith Y) und Nickel in Kanälen (wie in Zeolith L) durch verschiedene Reduktionstemperaturen erkennbar waren.

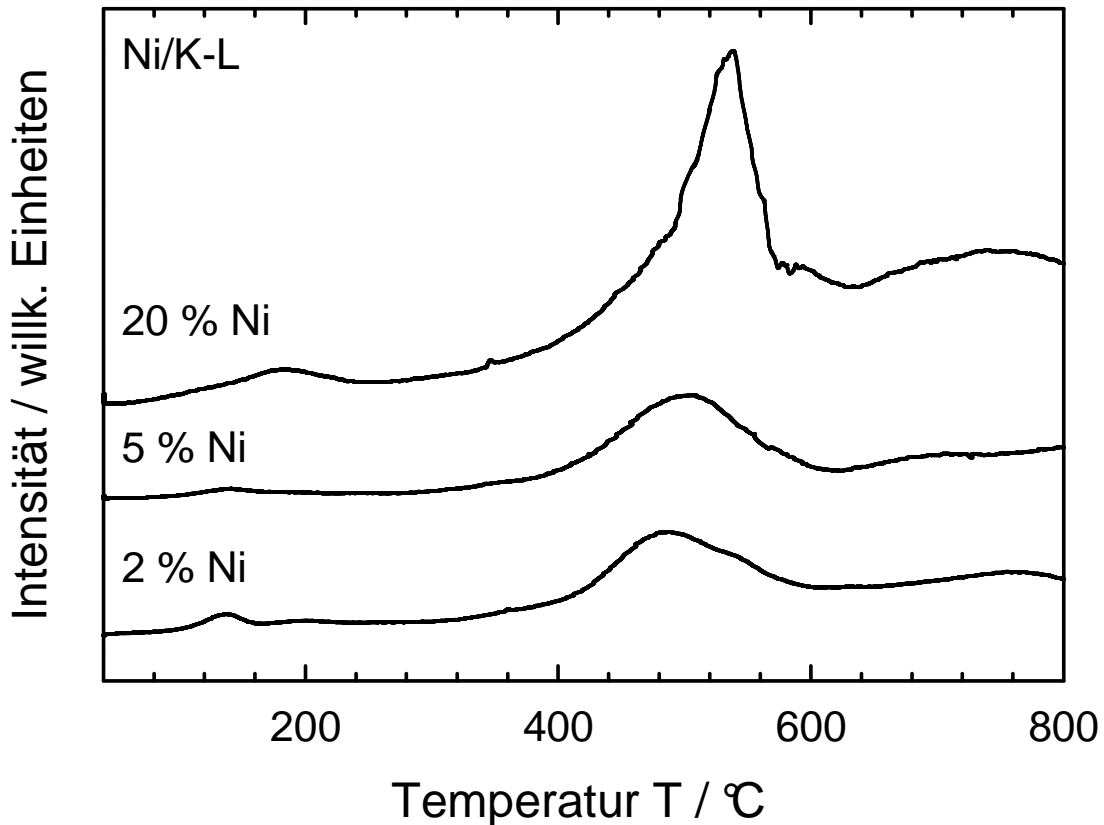


Abb. 73: Untersuchung von imprägniertem Zeolith L mit verschiedenen Massengehalten an Nickel mittels TPR.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an imprägniertem Zeolith L sind in Abb. 73 dargestellt. Die Reduktionsverläufe von Ni/K-L waren weitgehend identisch mit denen von Ni/Na-Y, somit ist hier eine analoge Argumentation angebracht. Unabhängig davon ob Nickel wirklich auf der äußeren Oberfläche des Trägers vorlag, kann doch zumindest davon ausgegangen werden, dass die gleiche Methode in beiden Materialien gleiche Nickelspezies erzeugte. Neben den hier gezeigten Reduktionsmessungen kann dies insbesondere aufgrund der Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und der TPD-Messungen als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

In Abb. 74 sind die Reduktionskurven für Ni_{FK}H-L mit verschiedenen Massenanteilen an Nickel zu sehen. Die Proben wurden in einem Normaldruck-Strömungsrohr aus Nickelacetat und NH₄-L nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode hergestellt und anschließend mittels temperaturprogrammierter Reduktion untersucht.

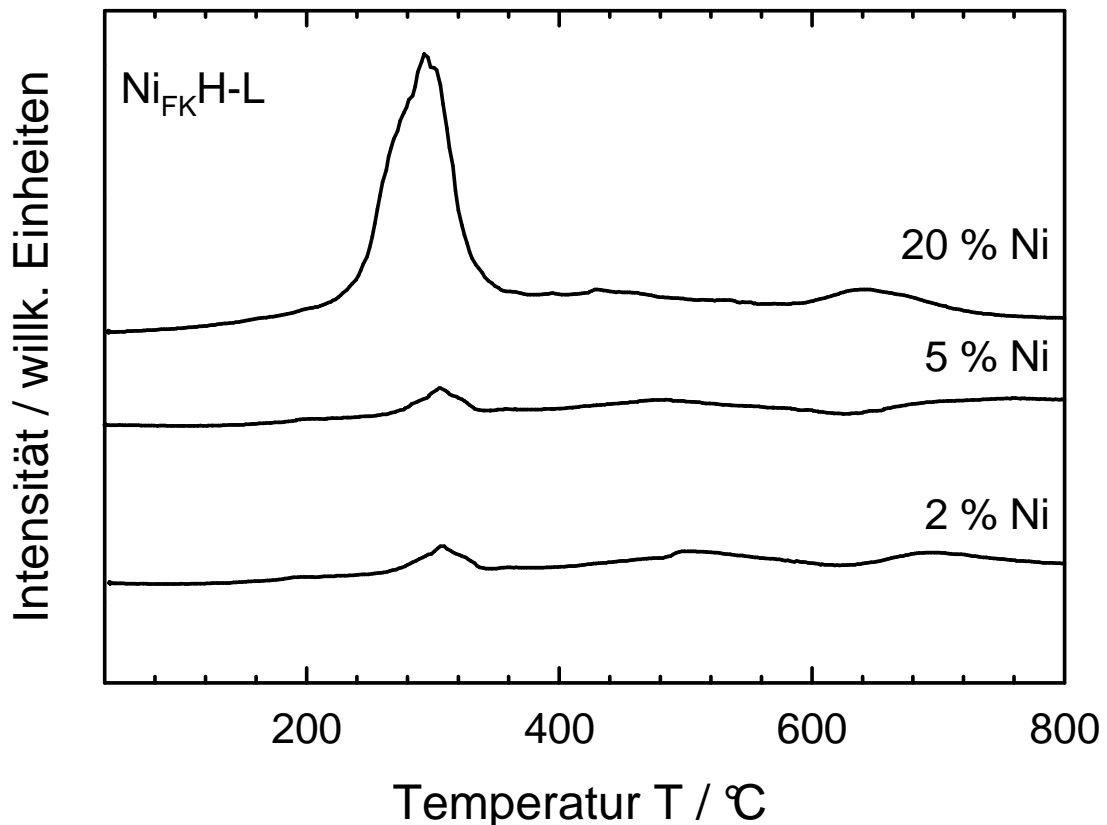


Abb. 74: Ergebnisse der TPR-Messungen von Zeolith H-L nach Festkörper-Ionenaustausch mit verschiedenen Mengen an Nickel (Angaben in Gew.-%).

Für alle durch Festkörper-Ionenaustausch hergestellten Katalysatoren mit LTL-Topologie ($\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$) ergab sich unabhängig vom Nickelgehalt stets nur ein einzelnes Signal bei etwa 320 °C, dessen Stärke proportional zur Menge an Nickel zunahm. Dies war im Rahmen der Genauigkeit der Methode exakt die gleiche Temperatur, bei der auch die Reduktion des Nickels in $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-Y}$ stattfand. Somit liegt der Schluss nahe, dass es sich um die gleiche Nickelspezies handelte. Hinsichtlich des Einflusses auf das Verhalten dieser Katalysatoren standen somit mit Ni-L, Ni/K-L und $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-L}$ (die beiden letztgenannten mit unterschiedlichen Nickelanteilen) drei Arten von Katalysatoren zu Verfügung, anhand derer der Einfluss unterschiedlicher Nickelspezies studiert werden konnte. Parallel standen auch die analogen Materialien mit FAU-Topologie und vergleichbarem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ zur Verfügung, so dass für jede Art des Einbringens von Nickel auch der Einfluss des Trägers bzw. des Porensystems des Trägers untersucht werden konnte.

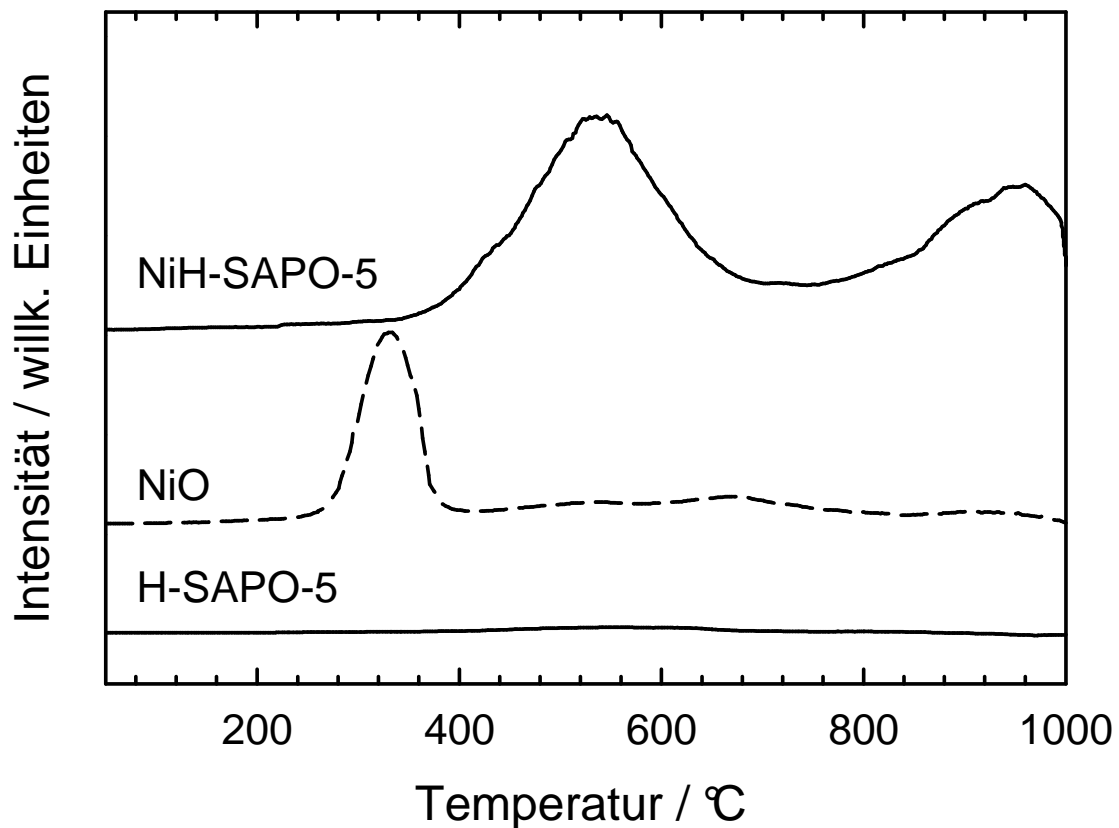


Abb. 75: Reduktionstemperaturen von H-SAPO-5 und NiH-SAPO-5 (beide mit $x_{Si} = 0,20$) im Vergleich zu Nickeloxid.

Aus der Gruppe der Silicoalumophosphate wurden diejenigen mit AFI-Topologie ausgewählt, um das Reduktionsverhalten des eingebrachten Nickels zu studieren. Sie wurden deshalb gewählt, weil diese Materialien zum einen über ein eindimensionales, weitporiges Porensystem verfügen, das Ähnlichkeiten mit dem von Zeolith L aufweist, zum anderen, weil mit der AFI-Struktur syntheseseitige Möglichkeiten der Modifikation zur Verfügung stehen, welche die anderen behandelten Silicoalumophosphate nur eingeschränkt boten. Begonnen wird die Diskussion wie schon bei den Zeolithen mit dem ionenausgetauschten Katalysator (NiH-SAPO-5), dessen Reduktionsverlauf in Abb. 75 zusammen mit den Messungen für Nickeloxid und H-SAPO-5 gezeigt ist. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, zeigte der Nickel-freie H-SAPO-5 erwartungsgemäß kein auf eine Reduktion hinweisendes Signal. Die Nickel-haltige Modifikation wies ein Reduktionsmaximum bei 520 °C und ein weiteres bei 900 °C auf. Der Vergleich mit Nickeloxid zeigt, dass beide Signale zu höheren Temperaturen hin verschoben waren. Dies bedeutet, dass

Nickel in NiH-SAPO-5 bezüglich einer Reduktion stabilisiert war. Das Auftreten von zwei Signalmaxima kann mit der Struktur von H-SAPO-5 erklärt werden, die zwei unterschiedliche Kationenpositionen zulässt. Im Falle von Ni-Y ließ sich das Auftreten zweier Maxima auf Nickel in Sodalith-Käfigen und Nickel in Sodalith-Käfigen zurückführen. Da in der Literatur recht übereinstimmend das Auftreten von zwei Signalen auf unterschiedliche Umgebungen des Nickels zurückgeführt wird, wird diese Begründung auch für NiH-SAPO-5 herangezogen.

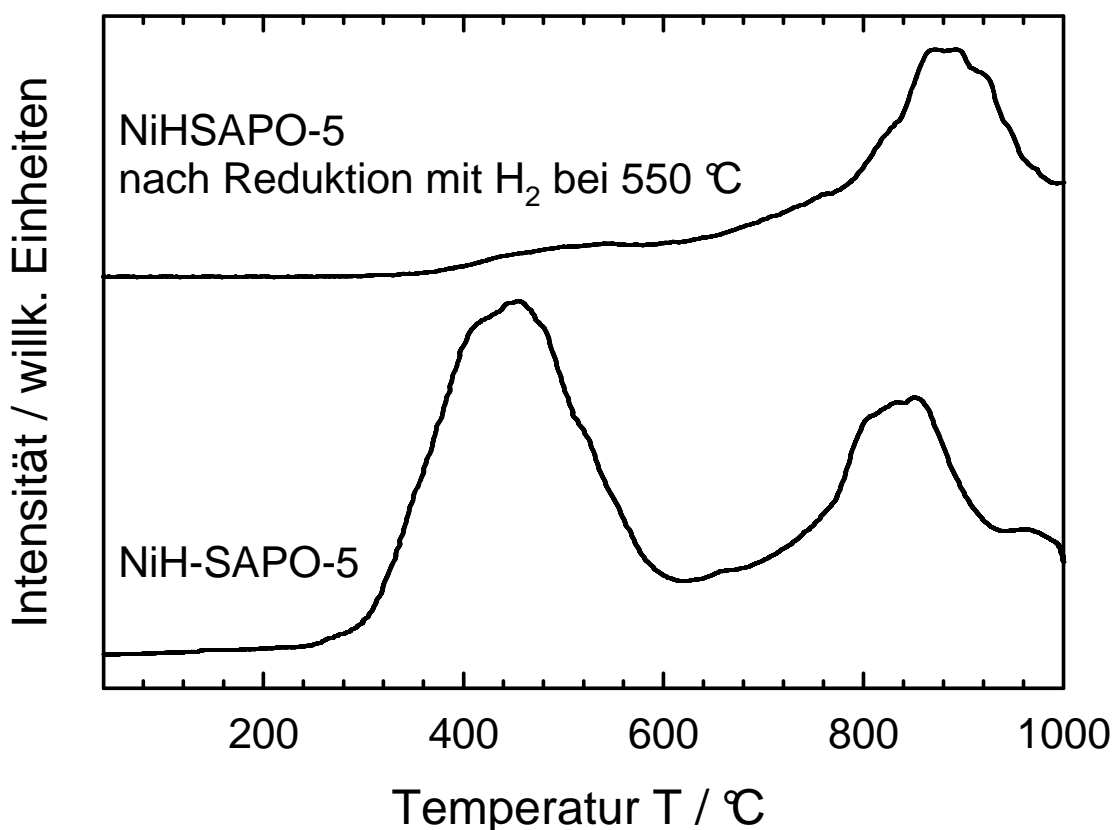


Abb. 76: Ergebnis der Untersuchung von NiHSAPO-5 nach selektiver Reduktion mit Wasserstoff (vgl. Text) mittels TPR.

Aufgrund des großen Unterschiedes in den Reduktionstemperaturen lag die Idee nahe, selektiv eine der beiden Nickelspezies zu reduzieren. Hierzu wurde NiH-SAPO-5 bei 550 °C im Wasserstoffstrom für 12 h reduzierend behandelt und anschließend eine TPR-Messung durchgeführt, deren Resultat in Abb. 76 zu sehen ist. Wie die Abbildung zeigt, war es möglich, selektiv eine der beiden Nickelspezies zu reduzieren. Die Auswirkungen dieser Behandlung auf die Katalyse werden später besprochen.

Die Untersuchung der Reduzierbarkeit von Nickel, welches durch Imprägnierung aufgebracht wurde (Abb. 77) zeigte, dass in Abhängigkeit vom Nickelgehalt mehrere Reduktionsmaxima auftraten, wie stellvertretend für Ni/H-SAPO-5 mit einem Siliciumanteil von $x_{Si} = 0,20$ gezeigt ist.

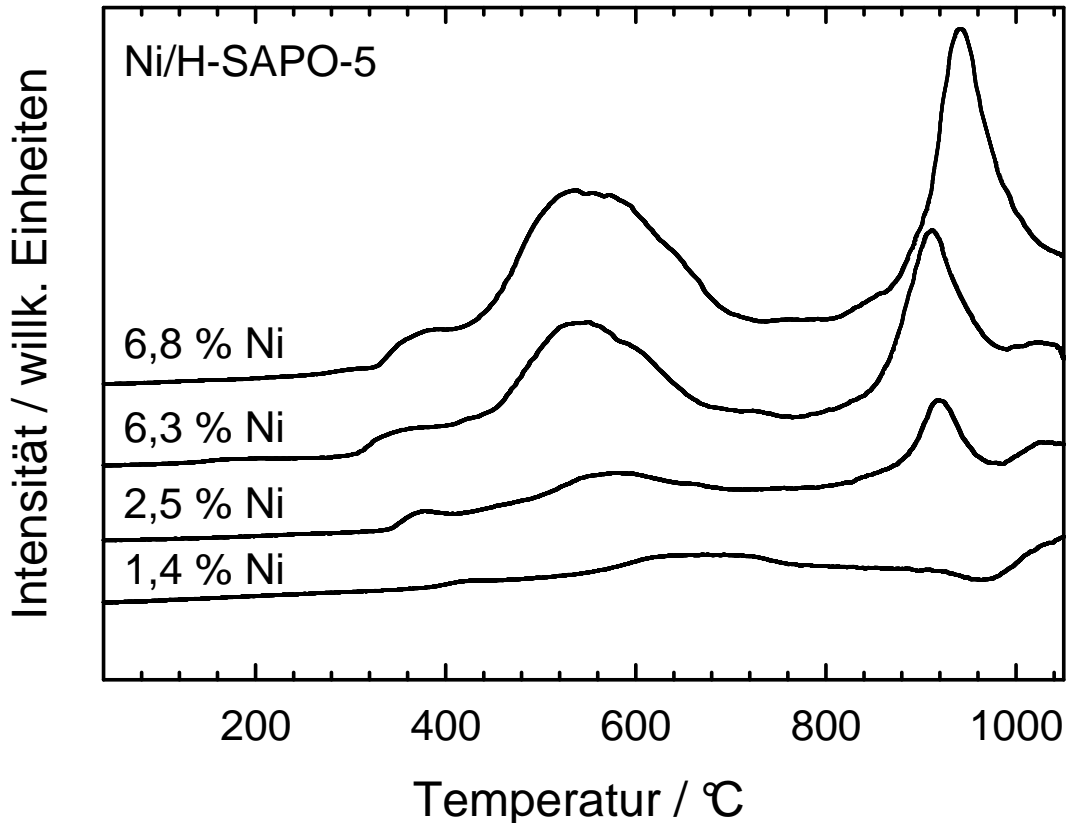


Abb. 77: Untersuchung der Reduktionstemperatur von Nickel in Ni/H-SAPO-5 (alle mit $x_{Si} = 0,20$) in Abhängigkeit vom Nickelgehalt.

Bei geringen Nickelgehalten war zunächst nur ein Signal bei etwa 900 °C zu beobachten. Ein zweites Signal bei etwa 550 °C trat ab einem Nickelgehalt von 2,5 Gew.-% auf. Die Fläche dieses Signal (und somit der Wasserstoffverbrauch) nahm proportional zum Nickelgehalt zu. Die entsprechenden TPD-Messungen der imprägnierten Ni/H-SAPO-5 wiesen bereits bei geringen Nickelgehalten auf keine Brønsted-aciden Zentren mehr hin. In Kombination mit den TPR-Messungen folgt daraus dass diese tatsächlich nicht mehr vorhanden (und nicht etwa unzugänglich) waren. Dafür spricht insbesondere die sehr hohe Reduktionstemperatur von 900 °C, die deutlich auf Nickel auf Kationenplätzen hinweist. Als Konsequenz daraus bedeutet das, dass bei dem Imprägniervorgang zunächst Protonen gegen Nickel

ausgetauscht wurden und bei höheren Nickelbeladungen zunehmend die eigentliche Imprägnierung erfolgte. Diese durch Imprägnierung aufgebrauchten Nickelspezies befanden sich nicht auf Kationenpositionen, waren somit weniger stark stabilisiert und wurden deshalb bereits bei niedrigerer Temperatur reduziert.

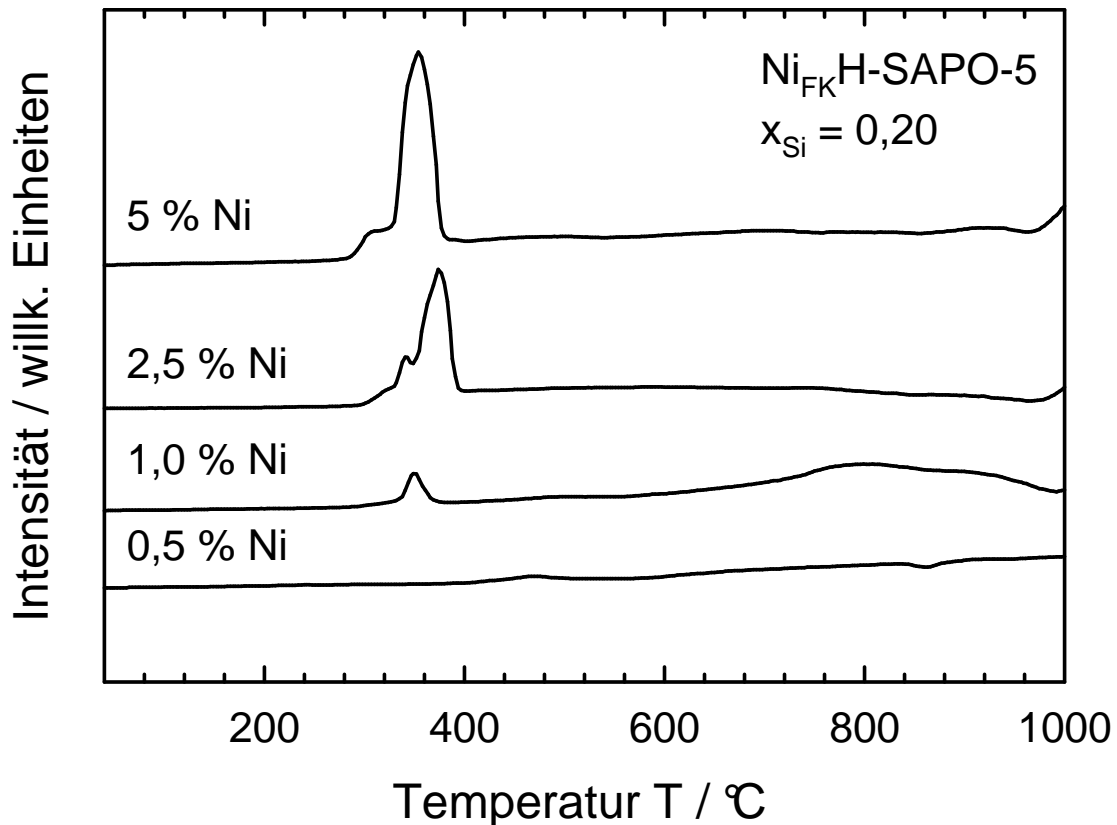


Abb. 78: Ergebnisse der TPR-Messungen von $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,20$) mit verschiedenen Mengen an Nickel.

Abschließend soll noch die Reduzierbarkeit von Nickelspezies besprochen werden, welche durch Festkörperreaktion zwischen Nickelacetat und dem Brønsted-sauren H-SAPO-5 hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Messungen an $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ sind in Abb. 78 für verschiedene Nickelgehalte wieder am Beispiel von H-SAPO-5 mit $x_{\text{Si}} = 0,20$ dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, wurde das Nickel in allen $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ unabhängig vom Anteil bei ca. 380 $^{\circ}\text{C}$ reduziert, ein zweites Maximum trat in keinem Fall auf. Damit erfolgte die Reduktion bei einer gegenüber Nickeloxid nur leicht erhöhten Temperatur. Dass nur eine schwache Stabilisierung durch den Träger zu beobachten war legt den Schluss nahe, dass nur schwache Wechselwirkungen vorlagen. Aufschlussreich sind auch die Ergebnisse der

Messungen des Reduktionsverhaltens von $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ mit $x_{\text{Si}} = 0,025$ (vgl. Abb. 79).

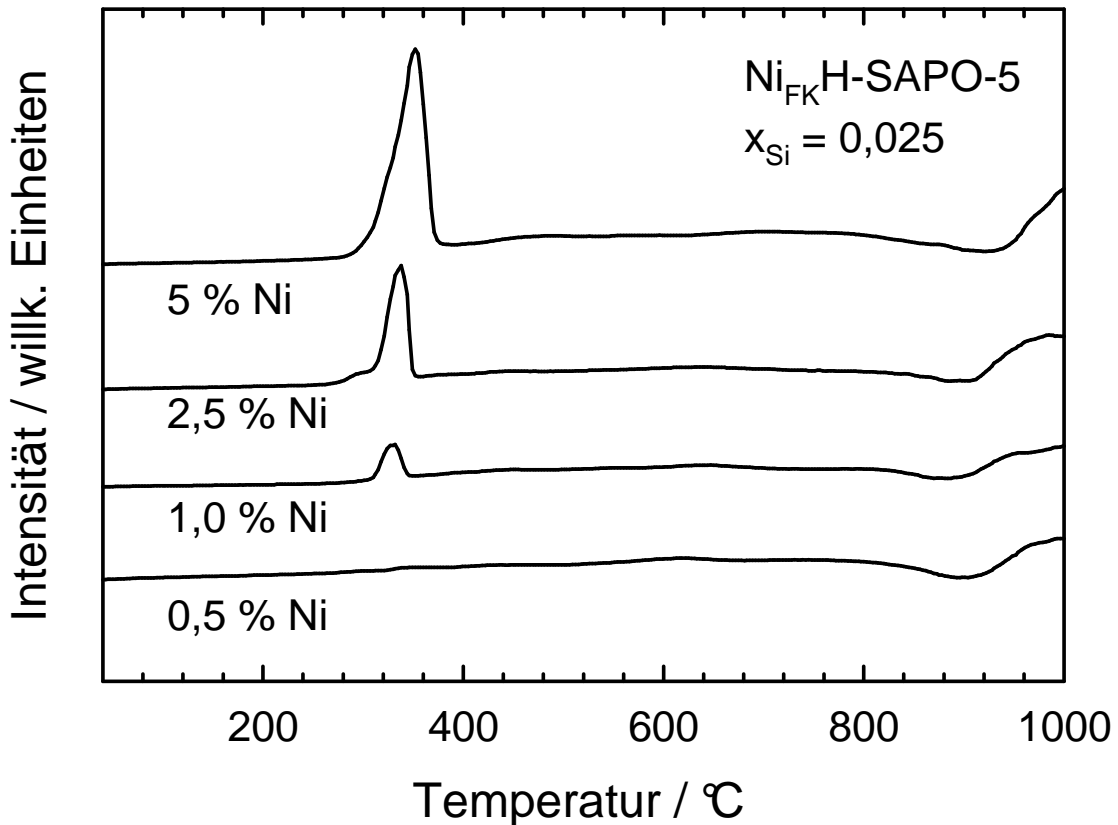


Abb. 79: Ergebnisse der TPR-Messungen von $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,025$) mit unterschiedlichen Nickelanteilen.

Wie die Untersuchungen an NiH-SAPO-5 zeigten, hing der durch Ionenaustausch erreichbare Nickelanteil vom Siliciumgehalt ab: Bei einem Siliciumanteil von $x_{\text{Si}} = 0,025$ konnte weniger als ein Gewichtsprozent, bei $x_{\text{Si}} = 0,20$ konnten jedoch 2 Gew.-% eingetauscht werden. Übertragen auf die Festkörperreaktion bedeutet dies, dass bei einem erfolgreichen Festkörperionenaustausch in dem Material mit $x_{\text{Si}} = 0,20$ ein Nickelanteil von bis zu 2 Gew.-% auf Kationenplätzen möglich sein sollte, der sich in der entsprechenden Messung klar durch eine hohe Reduktionstemperatur zeigen würde. Dies war jedoch nicht der Fall, Abb. 78 und Abb. 79 zeigen bei vergleichbaren Nickelgehalten nahezu identische Reduktionsverläufe. Somit kann davon ausgegangen werden, dass kein Ionenaustausch stattgefunden hat und mögliche Unterschiede dieser Materialien in der Katalyse nicht auf Unterschiede in der Nickelverteilung zurückzuführen sind.

Als Ergebnis kann also festgehalten werden: Wie bei den Zeolithen war es auch bei den Silicoalumophosphaten möglich, Nickel durch Ionenaustausch in wässriger Suspension auf Kationenpositionen einzubringen. Darüber hinaus konnten zwei davon zu unterscheidende Nickelspezies erzeugt werden. Der Einfluss dieser insgesamt drei unterschiedlichen Arten von Nickel auf die Dimerisierung von 1-Hexen wird im Kapitel 5 diskutiert.

5. Katalytische Dimerisierung von 1-Hexen

In Kapitel 4 wurden die hergestellten Katalysatoren ausführlich charakterisiert und einige für die Dimerisierung von Olefinen besonders bedeutende Eigenschaften diskutiert. Im Folgenden sind nun die Ergebnisse der katalytischen Experimente beschrieben, die mit diesen Materialien durchgeführt wurden. Es erfolgt zunächst eine Diskussion der rein aciden Katalysatoren, anschließend werden die Nickelhaltigen Materialien beschrieben. Von beiden Gruppen werden Experimente mit Zeolithen und mit Silicoalumophosphaten beschrieben. In einer zusammenfassenden Diskussion werden anschließend Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Katalysatoren herausgearbeitet.

5.1. Dimerisierung an sauren Katalysatoren

Zunächst sind im Folgenden die Resultate der katalytischen Experimente beschrieben die mit rein sauren, das heißt mit Brønsted-aciden Katalysatoren erhalten wurden. In Analogie zur Gliederung des vorhergehenden Kapitels werden zuerst die Ergebnisse beschrieben, die mit Zeolithen erhalten wurden, im Anschluss daran erfolgt die Diskussion der Silicoalumophosphate.

5.1.1. Dimerisierung an sauren Zeolithen

Als Katalysatoren für die sauer katalysierte Dimerisierung von 1-Hexen wurden in dieser Arbeit die Zeolithe H-Y, H-L und H-ZSM-12 eingesetzt. Mit Zeolith H-Y, der über ein weitporiges, dreidimensionales Porensystem verfügt, wurden zunächst Parameter wie Reaktionstemperatur und Reaktionszeit untersucht. Um nachfolgend den Einfluss der Porenweite zu ermitteln, wurden Experimente mit Zeolith H-L durchgeführt. Dieser besitzt ein vergleichbares $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wie Zeolith H-Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3$ bei Zeolith H-L, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ bei Zeolith H-Y). Zeolith H-ZSM-12 verfügt über ein eindimensionales Porensystem und wurde mit drei unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 25, 35$ und 55) hergestellt. Dies ermöglichte das Studium des Einflusses des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses. Zudem besitzt H-ZSM-12 kleinere Porenquerschnitte als die beiden zuvor genannten, somit sollten formselektive Effekte mit H-ZSM-12 stärker ausgeprägt sein als mit Zeolith H-Y.

Einen ersten Überblick gibt *Abb. 80*, in der die Umsätze an 1-Hexen gegen die Porenweiten der verwendeten Zeolithe aufgetragen sind.

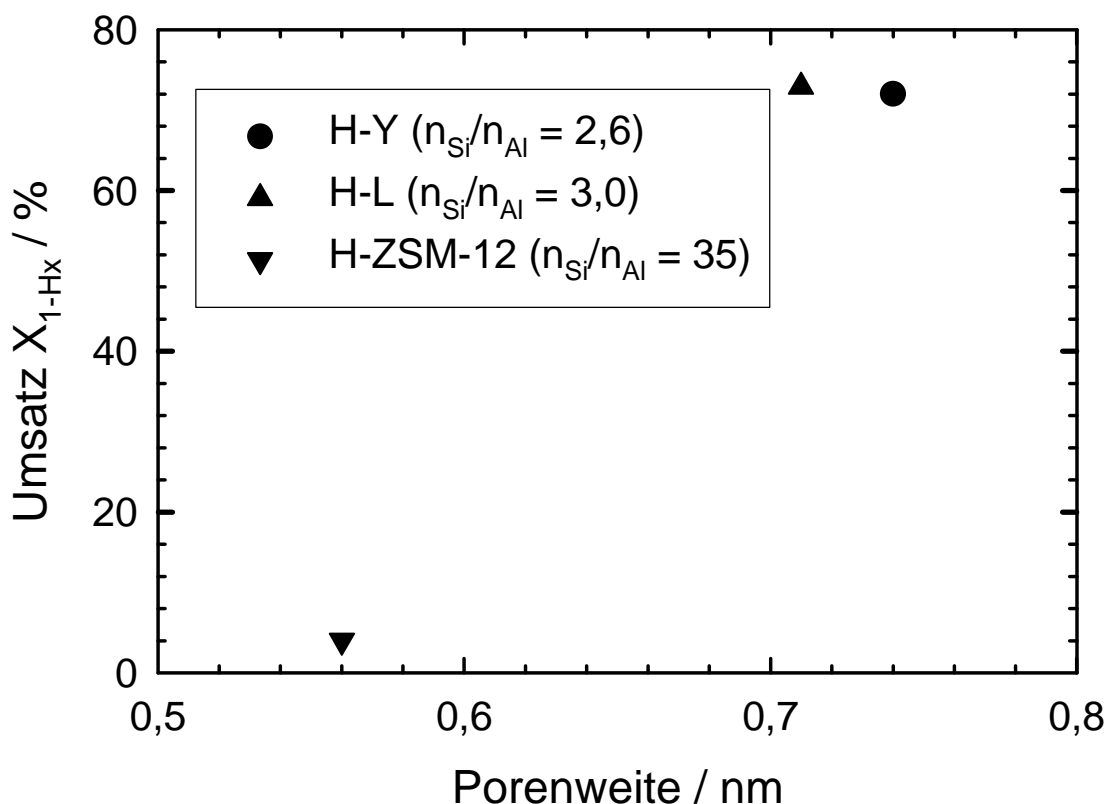


Abb. 80: Dimerisierung von 1-Hexen an sauren Zeolithen in Abhängigkeit von der Porenweite. Reaktionstemperatur 150 °C, Reaktionszeit 48 h (H-ZSM-12: 72 h).

Die Reaktion wurde (wie im experimentellen Teil beschrieben) bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C und Reaktionszeiten von 48 h (H-ZSM-12: 72 h) durchgeführt. Die Auftragung zeigt, dass mit den weitporigeren Zeolithen größere Umsätze erzielt wurden. Dass selbst der geringe 1-Hexen-Umsatz von 4 % an H-ZSM-12 mit $n_{Si}/n_{Al} = 35$ auf die Anwesenheit des Katalysators zurückgeführt werden kann, wurde mit einem Blindversuch sichergestellt: Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen konnte ohne Katalysator auch nach 100 h kein Umsatz an 1-Hexen festgestellt werden. Den Einfluss der eingesetzten Katalysatormenge auf den Umsatz und die Selektivitäten zeigt *Tab. 29*. In der Tabelle sind neben dem 1-Hexen-Umsatz auch die Selektivitäten zu ausgewählten (nicht bzw. wenig verzweigten) Produkten aufgelistet sowie die Gesamt-Selektivität der Dimerisierung („ ΣC_{12} “).

Ergebnisse

Tab. 29: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei der Dimerisierung von 1-Hexen an Zeolith H-SZM-12 in Abhängigkeit von der Katalysatoreinwaage ($n_{Si}/n_{Al} = 35$, $m_{1-Hexen} = 5,0 \text{ g}$, $T = 150 \text{ °C}$ und $t = 72 \text{ h}$).

$m_{\text{Kat.}} / \text{g}$	$X_{1-Hexen} / \%$	$S_{n-Do} / \%$	$S_{5-Me-Un} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
0,5	4,1	0,9	29,5	54,1	98,3
1,0	6,1	0,6	22,1	40,5	97,6
1,5	12,9	0,1	15,6	42,2	93,3

Zum besseren Überblick sind in *Abb. 81* die Ergebnisse der bisher durchgeführten Katalyse-Experimente zusammen dargestellt. Hier ist die Selektivität der Dimerisierung, ausgedrückt als Summe aller C_{12} -Isomere, in Abhängigkeit von den Umsätzen an 1-Hexen aufgetragen. Wie die Abbildung zeigt, besteht ein Zusammenhang zwischen der Selektivität der Dimerisierung und dem Umsatz. Dies ergibt sich auch ohne Beachtung der unterschiedlichen Porengeometrien und Anzahl der aktiven Zentren aus einfachen reaktionstechnischen Zusammenhängen: Je höher der Umsatz ist, umso höher wird die Konzentration an Dimeren, und je höher deren Konzentration ist, umso höher ist die Chance, dass diese Folgereaktionen eingehen, da die Reaktionsgeschwindigkeit (unter anderem) eine Funktion der Konzentration der beteiligten Reaktanden ist. Aus *Abb. 81* ergibt sich keine direkte Abhängigkeit des Umsatzes bzw. der Selektivität vom Katalysator. Zur Beurteilung des Einflusses der Katalysatoren ist daher eine detailliertere Betrachtung der verschiedenen Reaktionsprodukte notwendig.

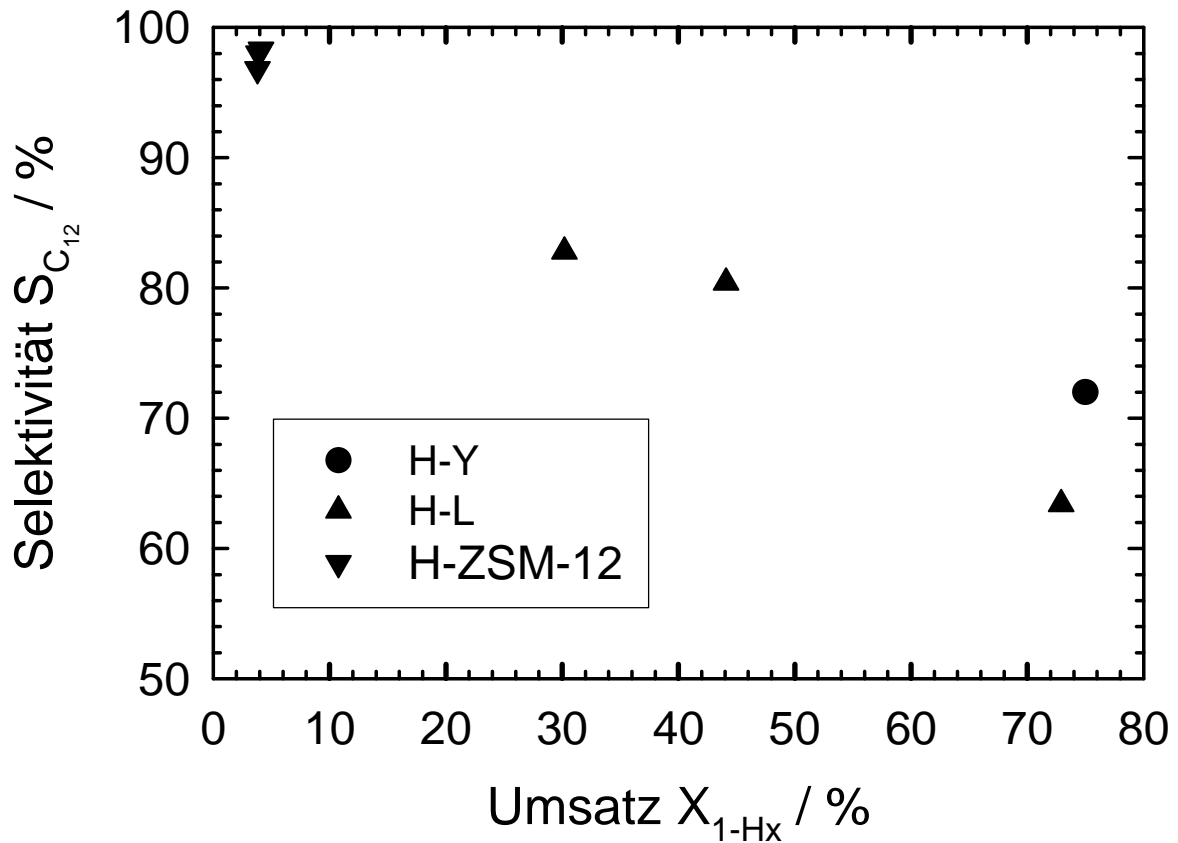


Abb. 81: Selektivitäten zu C_{12} -Isomeren in Abhängigkeit vom Umsatz bei Verwendung von H-Y, H-L und H-ZSM-12 als Katalysatoren.

Tab. 30 zeigt daher für H-ZSM-12 als Katalysator die Umsätze an 1-Hexen sowie die Selektivitäten zu ausgewählten Produkten in Abhängigkeit vom n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis.

Tab. 30: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei der Dimerisierung von 1-Hexen an Zeolith H-ZSM-12 in Abhängigkeit vom n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis ($m_{Kat.} = 0,5$ g $m_{1-Hexen} = 5,0$ g, $T = 150$ °C und $t = 72$ h).

n_{Si}/n_{Al}	$X_{1-Hexen}$ / %	S_{n-Do} / %	$S_{5-Me-Un}$ / %	S_{Mono} / %	ΣC_{12} / %
25	3,9	0,7	30,7	49,8	98,0
35	4,1	0,9	29,5	54,1	98,3
55	3,8	1,1	28,4	52,1	96,8

Die Produkte sind hinsichtlich ihrer Affinität zu der Zielreaktion (also zu linearen und möglichst wenig verzweigten Dimeren) ausgewählt. Wie die Tabelle zeigt, lagen die Umsätze unabhängig vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des Katalysators bei etwa 4 %. Da die Poren von H-ZSM-12 für 1-Hexen zugänglich waren und der Katalysator auch über starke Brønsted-acide Zentren verfügte (vgl. Lage und Intensität der Desorptionsmaxima bei der TPD von 1-Aminopentan und Ammoniak), kann der geringe Umsatz auf den sterisch anspruchsvollen Übergangszustand der Dimerisierungsreaktion zurückgeführt werden. Unter dieser Annahme lassen sich die in *Tab. 30* dargestellten Ergebnisse folgendermaßen interpretieren: 1-Hexen konnte zwar in die Poren des Katalysators hineindiffundieren, wurde dort aber nicht dimerisiert. Die Reaktion fand stattdessen zum überwiegenden Teil an den sauren Zentren der äußeren Oberfläche der Zeolithkristallite statt. Diese lagen nur in geringer Zahl vor, was den geringen Umsatz erklärt. Auch die sehr niedrigen Selektivitäten zu *n*-Dodecen sowie die hohen Selektivitäten zu einfach verzweigten Dimeren lassen sich durch den Reaktionsmechanismus erklären, der ohne den formselektiven Einfluss von Poren geeigneter Geometrie einfach verzweigte Produkte bevorzugt.

Zeolith H-Y besitzt ein dreidimensionales Porensystem, das zudem über große Käfige verfügt. Für diesen Katalysator konnte demzufolge, da in seinem Porensystem genügend Platz für den Übergangszustand und viele stark saure Zentren vorhanden waren, ein deutlich höherer Umsatz als für Zeolith H-ZSM-12 erwartet werden. Wie *Abb. 81* zeigt, war dies in der Tat der Fall. Zeolith H-Y zeigte bereits bei deutlich niedrigerer Temperatur und kürzerer Reaktionszeit eine wesentlich höhere Aktivität, wobei die Selektivität zu dimeren Produkten deutlich geringer war. Dass kein formselektiver Effekt vorlag, legen die in *Tab. 31* zusammengefassten Ergebnisse nahe. Diese zeigen, dass kaum lineares Dodecen gebildet wurde und die Selektivitäten zu einfach verzweigten Produkten sehr gering waren. Aufgrund des Reaktionsmechanismus wurden wahrscheinlich zunächst einfach verzweigte Dimere gebildet, diese isomerisierten jedoch zu den thermodynamisch stabileren, mehrfach verzweigten C_{12} -Isomeren. Wie die Ergebnisse mit Zeolith H-Y und Zeolith H-ZSM-12 als Katalysator nahe legen, ist eine gewisse Mindest-Porenweite erforderlich, die nicht nur das Eindringen der Edukte und die Ausbildung des zur Dimerisierung erforderlichen Übergangszustandes zulässt, sondern die auch den Ablauf von Folgereaktionen unterdrücken kann.

Ergebnisse

Tab. 31: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei der Dimerisierung von 1-Hexen an Zeolith H-Y ($T = 120\text{ °C}$ und $t = 72\text{ h}$).

Katalysator	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
H-Y	75,2	< 0,1	3,5	7,1	72,4

Da die beiden Zeolithe sowohl eine unterschiedliche Dimensionalität des Porensystems als auch unterschiedliche Porenweiten aufwiesen, wurden weitere katalytische Experimente mit Zeolith H-L durchgeführt. *Abb. 81* legt nahe, dass die Selektivität zu C_{12} -Isomeren lediglich eine Funktion des Umsatzes und nicht des eingesetzten Katalysators war. Ein möglicherweise vorhandener Formselektivitätseffekt kann bei dieser Art der Auftragung auch für Zeolith H-L nicht festgestellt werden. Hierzu ist letztendlich eine Betrachtung der Selektivitäten zu einzelnen Produkten bzw. Produktgruppen erforderlich, wie sie in *Tab. 32* für Zeolith H-L in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit erfolgt.

Tab. 32: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei der Dimerisierung von 1-Hexen an Zeolith H-L in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit.

T / °C	t / h	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
150	24	30,2	0,2	2,2	14,6	82,8
150	48	72,9	0,2	1,9	7,9	63,4
120	48	44,1	0,2	6,6	18,4	80,4

Die Daten zeigen, dass durch längere Reaktionszeiten oder höhere Reaktionstemperaturen erwartungsgemäß höhere Umsätze erreicht werden konnten. Die Selektivität zu C_{12} -Isomeren hing dabei in erster Linie vom Umsatz ab, wie bereits *Abb. 81* nahe legt. Interessant ist, dass bei vergleichbaren Selektivitäten zu C_{12} -Isomeren von jeweils etwa 80 % die Selektivität zu 5-Methylundecen bzw. zu einfach verzweigten Produkten von der Reaktionstemperatur abhing. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Bildung der mehrfach verzweigten Produkte in der Tat eine

Folgereaktion war, die sich durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen unterdrücken ließ. Die Daten zeigen jedoch zudem, dass auch durch Verwendung von Zeolith H-L (mit im Vergleich zu Zeolith H-Y geringerer Porenweite) nur eine recht niedrige Selektivität zu den Zielprodukten erreicht wurde.

5.1.2. Dimerisierung an sauren Silicoalumophosphaten

Die Silicoalumophosphate H-SAPO-5, -11, -31 und -41 verfügen allesamt über ein eindimensionales Porensystem. Die Porenweiten dieser Katalysatoren sind in *Tab. 33* zu Übersichtszwecken aufgeführt.

Tab. 33: Porenabmessungen verschiedener Silicoalumophosphate mit eindimensionaler Porengeometrie.

Silicoalumophosphat	Strukturtyp	Porenabmessungen
H-SAPO-5	AFI	0,73 nm
H-SAPO-11	AEL	0,40 nm x 0,65 nm
H-SAPO-31	ATO	0,54 nm
H-SAPO-41	AFO	0,43 x 0,70 nm

Mit den rein sauren Silicoalumophosphaten wurden aus verschiedenen Gründen Katalyse-Experimente durchgeführt. Zum einen, um Informationen über den Einfluss der Dichte der sauren Zentren (auf die Zielreaktion) zu erhalten und zum anderen, um Informationen über den Einfluss der Porenweite zu erhalten. Als Maß für die Dichte an sauren Zentren wird der Siliciumanteil der Katalysatoren herangezogen, der für H-SAPO-5 im Bereich von $x_{\text{Si}} = 0,025$ bis $x_{\text{Si}} = 0,20$ variiert wurde. Da die in *Tab. 33* aufgeführten Silicoalumophosphate zudem über saure Zentren vergleichbarer Stärke verfügten, konnte auch auf den formselektiven Einfluss der Porenweite geschlossen werden.

In *Abb. 82* sind die an den verschiedenen Katalysatoren unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen erzielten Umsätze an 1-Hexen in Abhängigkeit von Siliciumanteil und Strukturtyp unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen

aufgetragen. Man erkennt, dass der 1-Hexen-Umsatz vom Siliciumgehalt und damit von der Dichte der sauren Zentren abhing. An allen mit $x_{\text{Si}} = 0,025$ hergestellten Katalysatoren wurden nur geringe Umsätze erzielt, was sich mit der geringen Zahl aktiver Zentren erklären lässt. Die erzielten Umsätze lagen mit H-SAPO-11 und H-SAPO-31 noch deutlich unter den mit H-SAPO-5 erreichten, was wahrscheinlich, wie auch schon im Falle von H-ZSM-12, auf die zu geringe Porenweite zurückzuführen ist. Eine analoge Begründung lässt sich auch für H-SAPO-41 anführen. Dieser verfügte über saure Zentren, welche die Bildung des zur Dimerisierung notwendigen Übergangszustandes aufgrund geometrischer Einschränkungen nicht erlaubten.

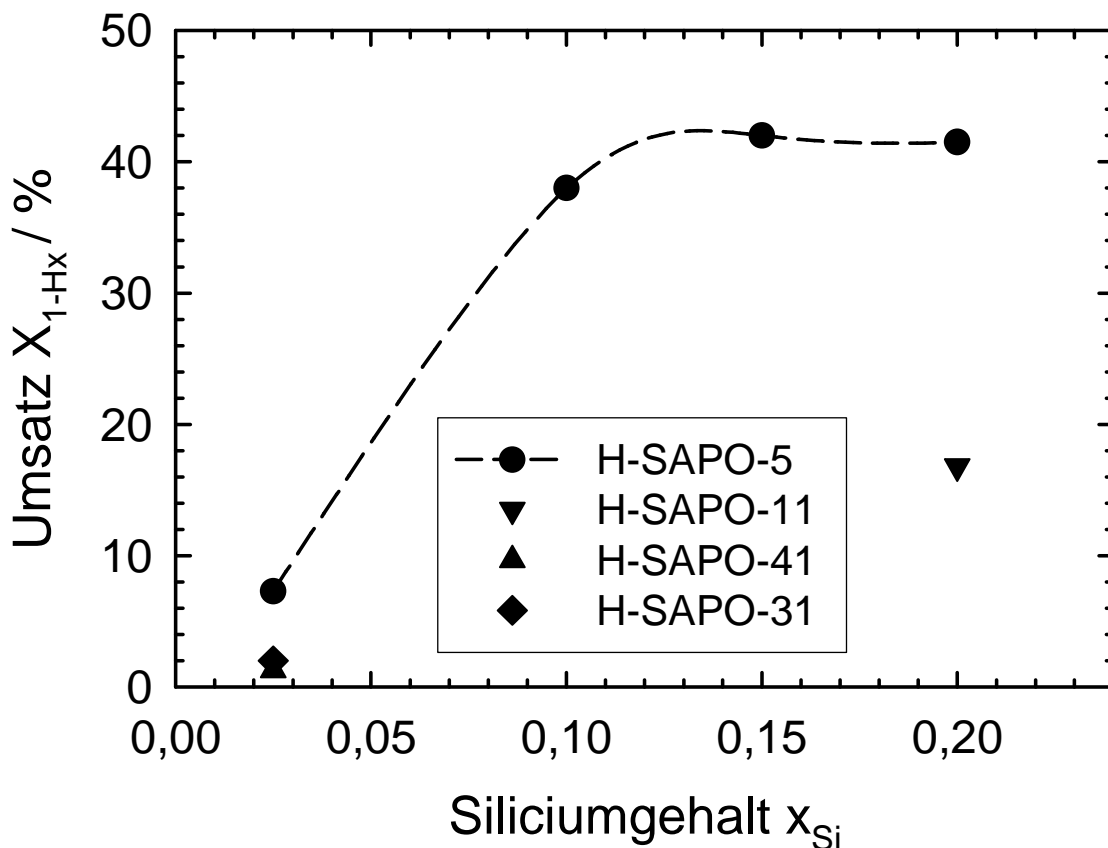


Abb. 82: Umsätze von 1-Hexen an sauren Silicoalumophosphaten in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ ($m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$, $m_{1\text{-Hx}} = 5,0 \text{ g}$).

Der Abbildung sind auch die mit H-SAPO-5 erzielten Umsätze in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt zu entnehmen. Diese lagen bei gleichem Siliciumanteil stets über denen, die an den Katalysatoren mit geringerer Porenweite erzielt wurden. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass bei Katalysatoren mit zu geringer Porenweite die

Bildung des Übergangszustandes unterdrückt wurde. Ein Vergleich der Umsätze in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt des eingesetzten H-SAPO-5 zeigt, dass der Umsatz an 1-Hexen bei $x_{\text{Si}} = 0,025$ unter 10 % lag, bei $x_{\text{Si}} = 0,10$ auf etwa 40 % anstieg und bei noch höheren Siliciumanteilen weitgehend konstant blieb. Da die Ionenaustauschkapazität (für Nickel) von H-SAPO-5 mit $x_{\text{Si}} = 0,025$ bis $x_{\text{Si}} = 0,20$ deutlich anstieg (wie durch AAS-Messungen gezeigt werden konnte) kann davon ausgegangen werden, dass dies auch für die Zahl der aciden Zentren galt. Somit ist die Dichte der aciden Zentren wahrscheinlich nicht verantwortlich für die Stagnation des Umsatzes an 1-Hexen ab $x_{\text{Si}} = 0,10$. Möglicherweise liegt hier eine diffusionskontrollierte Limitierung des Umsatzes vor.

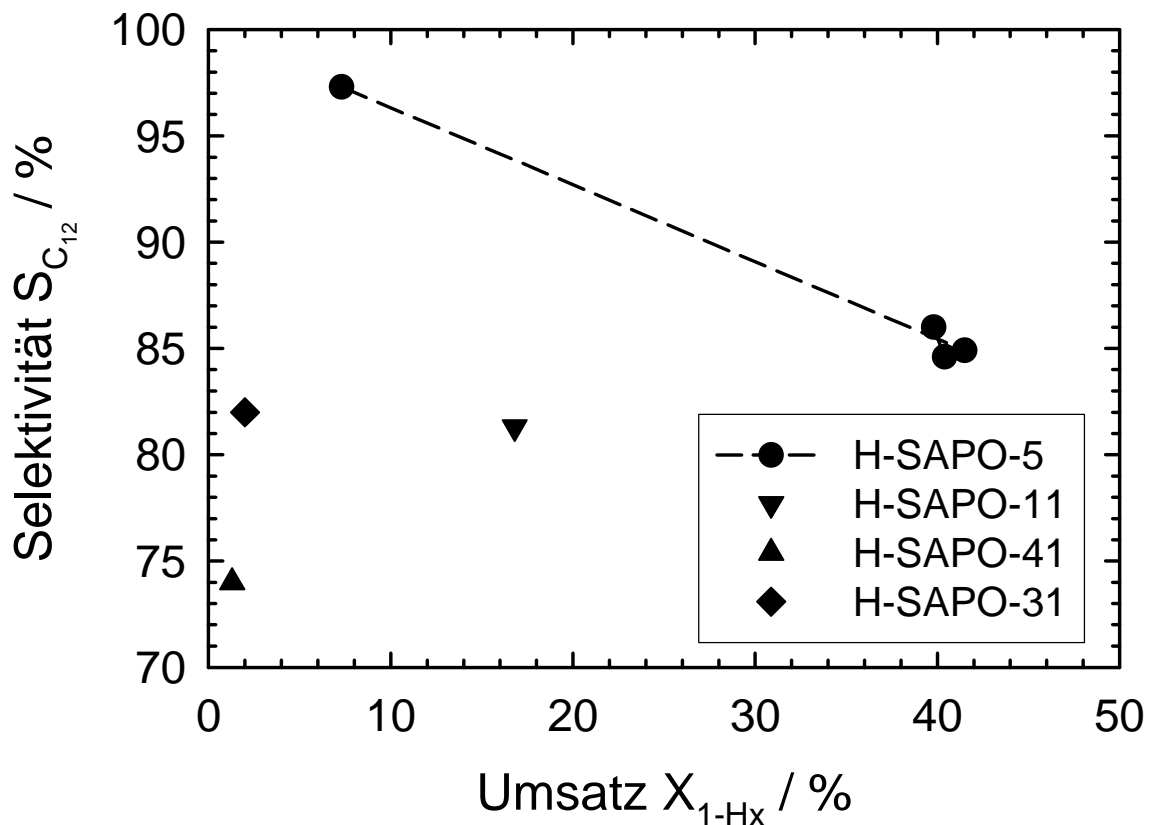


Abb. 83: Selektivitäten zu Dodecenen bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ und Verwendung von H-SAPO-5, HSAPO-11 und H-SAPO-41 in Abhängigkeit vom Umsatz.

Aus Abb. 83 ist eine deutliche Abhängigkeit der Selektivität zu C_{12} -Produkten sowohl vom Umsatz als auch von der Porenweite des eingesetzten Katalysators ersichtlich. Viel versprechende Resultate wurden vor allem mit H-SAPO-5 erhalten. Die Selektivität zu C_{12} -Isomeren lag selbst bei 1-Hexen-Umsätzen von etwa 40 %

stets über den mit H-SAPO-11, H-SAPO-31 und H-SAPO-41 erreichten Selektivitäten.

Der Einfluss der Porenweite wird anhand der Selektivitäten zu verschiedenen Produktgruppen deutlich. H-SAPO-11, -31 und -41 zeigten eine niedrigere Selektivität für die Dimerisierungsreaktion als H-SAPO-5. Unter den Dimerisierungsprodukten zeigte sich jedoch eine leichte Bevorzugung von linearen Dodecenen und einfach verzweigten Produkten. Wie bereits bei den Zeolithen erläutert, ist das Porensystem dieser Katalysatoren vermutlich zu eng, um die Bildung des für die Dimerisierung erforderlichen Übergangszustandes zu ermöglichen. Diese Annahme erklärt sowohl die niedrigeren Umsätze - saure Zentren innerhalb des Porensystems konnten nicht genutzt werden - als auch die höhere Selektivität zu einfach verzweigten Produkten, da der für die Säurekatalyse vorgeschlagene Reaktionsmechanismus als primäre Produkte einfach verzweigte Dimere liefert.

Tab. 34: Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 150\text{ °C}$ und $t = 72\text{ h}$ für saure Silicoalumophosphate.

Katalysator	x_{Si}	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
H-SAPO-11	0,20	1	13	15	81
H-SAPO-31	0,20	2	15	20	82
H-SAPO-41	0,025	5	19	25	74
H-SAPO-5	0,025	< 0,1	< 0,1	1	97
H-SAPO-5	0,10	< 0,1	10	13	85
H-SAPO-5	0,15	< 0,1	8	11	85
H-SAPO-5	0,20	< 0,1	12	14	87

5.2. Dimerisierung an Nickel-haltigen Katalysatoren

Wie in der Einleitung erläutert, werden bei den meisten industriell genutzten Verfahren zur Dimerisierung von Olefinen derzeit Nickel-haltige Katalysatoren verwendet, unabhängig davon, ob es sich um heterogen- oder um

homogenkatalytische Verfahren handelt. Der Verwendung saurer Zeolithe und Silicoalumophosphate lag die Idee zugrunde, durch Kombination acider Zentren mit Porensystemen geeigneter Geometrie eine selektive Dimerisierung zu linearen oder niedrig verzweigten Produkten zu erzielen. Dieser Effekt könnte möglicherweise durch das Einbringen von Nickel verstärkt werden, da Nickel ein Übergangsmetall ist, mit welchem Dimerisierungsreaktionen in hoher Selektivität durchführbar sind. Durch die Kombination mit geeigneten mikroporösen Porensystemen soll zudem ein Produktgemisch aus möglichst gering verzweigten C₁₂-Isomeren erhalten werden. Im Folgenden werden überwiegend Katalyseexperimente beschrieben, welche mit Nickel-haltigen Katalysatoren durchgeführt wurden, die zuvor bereits in Ihrer (Nickel-freien) aciden Form erprobt wurden.

5.2.1. Dimerisierung mit Nickel-haltigen Zeolithen

In Analogie zum vorhergehenden Abschnitt soll auch bei den Nickel-haltigen Katalysatoren die Diskussion mit den Zeolithen begonnen werden. Beschrieben sind im Folgenden Experimente, welche mit Nickel-haltigen Modifikationen der Zeolithe Y und L durchgeführt wurden. Der in seiner aciden Form verwendete Zeolith H-ZSM-12 wurde aufgrund der zu niedrigen erzielten Umsätze nicht weiter untersucht.

Tab. 35: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei der Umsetzung von 1-Hexen an den Zeolithen Ni-Y und H-Y bei T = 150 °C nach 48 h.

Katalysator	X _{1-Hexen} / %	S _{n-Do} / %	S _{5-Me-Un} / %	S _{Mono} / %	Σ C ₁₂ / %
Ni-Y	38	3,5	12,9	21,2	80,4
H-Y	72	< 0,1	3,5	7,1	72,4

Die in *Tab. 35* gezeigten Daten zeigen, dass das Eintauschen von Nickel durch Ionenaustausch in wässriger Suspension (unter Entfernung der Brønsted-aciden Zentren) eine deutlich höhere Selektivität zu einfach verzweigten und zu unverzweigten C₁₂-Isomeren bewirkt. Auch der Anteil an Trimeren und anderen Nebenprodukten (d.h. derjenigen Produkte, die nicht zu den Dodecenen gezählt werden) nahm ab. Gleichzeitig wurde jedoch der Umsatz nahezu halbiert, so dass

die höhere Selektivität zu den Zielprodukten auch durchaus eine Funktion des Umsatzes sein könnte. Dies wurde für Zeolith Ni-Y nicht weiter untersucht, da die erzielten Selektivitäten nicht in einem für eine potentielle industrielle Anwendung interessanten Bereich lagen.

Als weitere Methode des Einbringens von Nickel wurde der Festkörperionenaustausch mit Nickelacetat gewählt. Auch mit dieser Methode waren mittels der durchgeführten TPD-Messungen, unabhängig vom Nickelanteil, keine Brønsted-aciden Zentren mehr nachzuweisen. Jedoch lag das Nickel in Ni_{FK}H-Y, wie die Charakterisierung zeigte, in einer von Ni-Y zu unterscheidenden Form vor. Dies schlug sich auch in der katalytischen Aktivität nieder, wie Tab. 36 für Ni_{FK}H-Y mit 2 Gew.-% Ni zeigt. Die Daten zeigen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C ein Umsatz an 1-Hexen erreicht wurde, der dem des Brønsted-aciden H-Y entsprach. Die Selektivität zu C₁₂-Isomeren und auch die Selektivitäten zu gering verzweigten Produkten waren nahezu identisch. Somit konnte für dieses Material bezüglich der katalytischen Eigenschaften kein signifikanter Unterschied zu H-Y festgestellt werden. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur führte erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Umsätze bei gleichzeitiger Erhöhung der Selektivität zu C₁₂-Isomeren. Interessanterweise stieg jedoch nur der Anteil der einfach verzweigten Dimere, lineares Dodecen trat stets nur in vernachlässigbaren Mengen auf.

Tab 36: Umsätze und Selektivitäten an Zeolith Ni_{FK}H-Y mit einem Nickelgehalt von 2 Gew.-% in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

T / °C	X _{1-Hexen} / %	S _{n-Do} / %	S _{5-Me-Un} / %	S _{Mono} / %	Σ C ₁₂ / %
120	39,6	< 0,1	7,5	11,0	83,8
140	51,3	< 0,1	4,3	9,5	76,8
150	75,2	< 0,1	3,5	5,8	72,1

Zieht man aus diesen Ergebnissen den vorläufigen Schluss, dass die Verwendung von Ni_{FK}H-Y unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Dimerisierung zu einfach verzweigten Produkten fördert, liegt es nahe, die Abhängigkeit der

Selektivität von der Beladung mit Nickel zu untersuchen. Die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen sind in *Tab. 37* bzw. in *Abb. 84* dargestellt.

Tab. 37: Ergebnisse der Untersuchung der Dimerisierungsselektivität von $Ni_{FK}H-Y$ in Abhängigkeit vom Nickelgehalt des Katalysators (jeweils bei $T = 120\text{ °C}$).

w_{Ni} / Gew.-%	$X_{1-Hexen}$ / %	S_{n-Do} / %	$S_{5-Me-Un}$ / %	S_{Mono} / %	ΣC_{12} / %
2	39,6	< 0,1	7,5	11,0	83,8
5	8,1	< 0,1	26,8	32,1	87,9
20	3,8	< 0,1	40,0	46,1	99,0

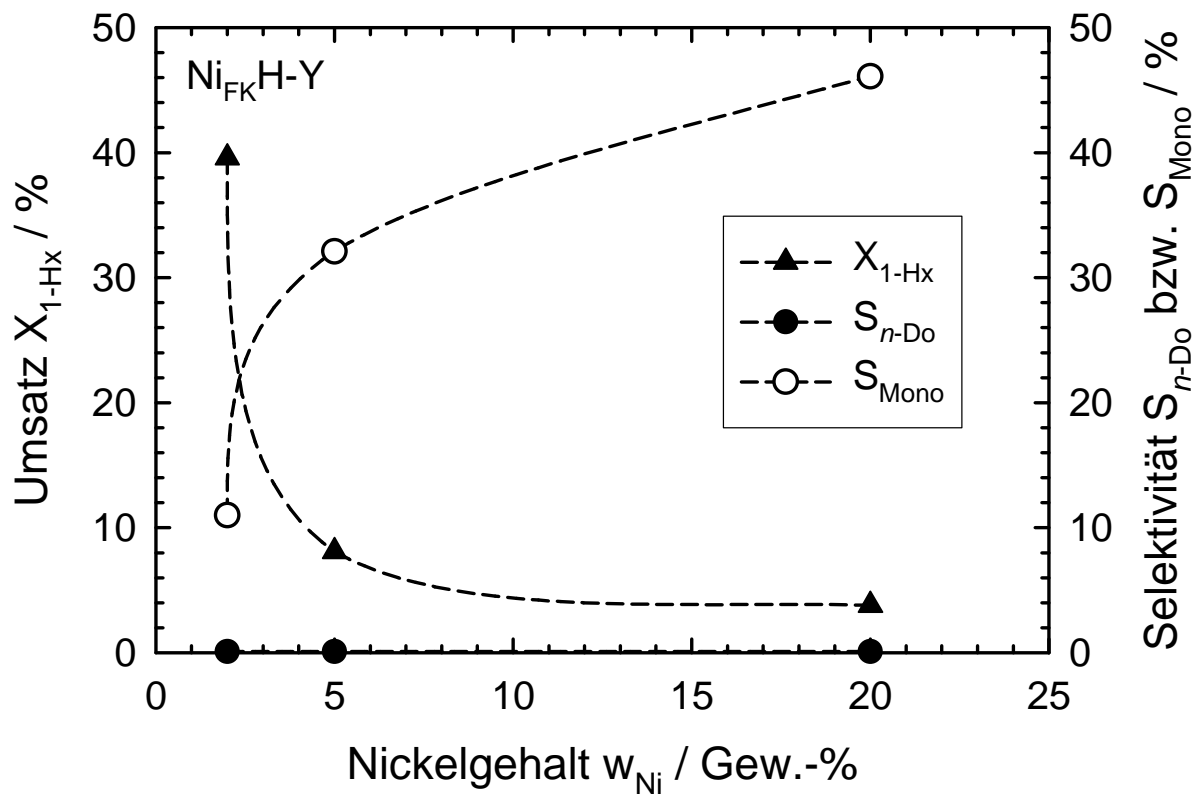


Abb. 84: Umsätze an 1-Hexen und Selektivitäten zu linearen und einfach verzweigten Dodecane-Isomeren in Abhängigkeit vom Nickelgehalt in Zeolith $Ni_{FK}H-Y$.

Wie sowohl die Tabelle als auch die Abbildung zeigen, nahm der 1-Hexen-Umsatz mit zunehmendem Nickelanteil im Katalysator stark ab. Dies resultierte in

einer starken Erhöhung der Selektivität zu C₁₂-Isomeren und zu einfach verzweigten Produkten bei gleichzeitig vernachlässigbarem Anteil an *n*-Dodecen. Aufgrund des weiter oben beschriebenen Reaktionsmechanismus liegt daher der Schluss nahe, dass kein formselektiver Effekt vorlag. Konform hierzu sind auch die Ergebnisse der Charakterisierung. Die Erhöhung der Selektivität zu einfach verzweigten Isomeren ist demnach vor allem auf die Unterdrückung von Folgereaktionen zurückzuführen.

Bei der dritten in dieser Arbeit untersuchten Variante des Aufbringens von Nickel, dem Imprägnieren, wurde als Träger Zeolith Na-Y verwendet, um die Beteiligung von Brønsted-aciden Zentren an der katalytischen Aktivität auszuschließen. Die an Ni/Na-Y erzielten Umsätze an 1-Hexen und die Selektivitäten in Abhängigkeit vom Nickelgehalt des Katalysators sind in *Tab. 38* aufgelistet.

Tab. 38: Abhängigkeit des 1-Hexen-Umsatzes und der Selektivitäten vom Nickelgehalt des Katalysators Zeolith Ni/NaY (T = 120 °C, t = 48 h).

w_{Ni} / Gew.-%	$X_{1-Hexen}$ / %	S_{n-Do} / %	$S_{5-Me-Un}$ / %	S_{Mono} / %	ΣC_{12} / %
2	4,0	2,4	7,4	12,2	92,2
5	7,1	3,7	9,9	18,0	90,9
20	15,7	15,6	20,4	48,6	87,3

Die Ergebnisse zeigen, dass der Nickelanteil einen starken Einfluss auf die Selektivitäten zu den Zielprodukten besaß. Der erzielte Umsatz hing nahezu linear von Nickelgehalt ab (vgl. *Abb. 85*). Dies galt auch für die Selektivitäten zu den Zielprodukten *n*-Dodecen und einfach verzweigten Dodecenen. Die Summe der Selektivitäten zu C₁₂-Isomeren war bei vergleichbaren Umsätzen deutlich höher als bei allen anderen bisher untersuchten Katalysatoren, ausgenommen dem sauren Silicoalumophosphat H-SAPO-5. Die Selektivität zu einfach verzweigten C₁₂-Isomeren betrug (bei einem Nickelgehalt von 20 %) nahezu 50 % und erstmals wurde eine Selektivität zu *n*-Dodecen von über 10 % erreicht. Ob dieser Effekt eine Funktion des Trägers war oder durch die Art des Aufbringens von Nickel verursacht wurde, sollte durch weitere Experimente mit anderen Katalysatoren geklärt werden.

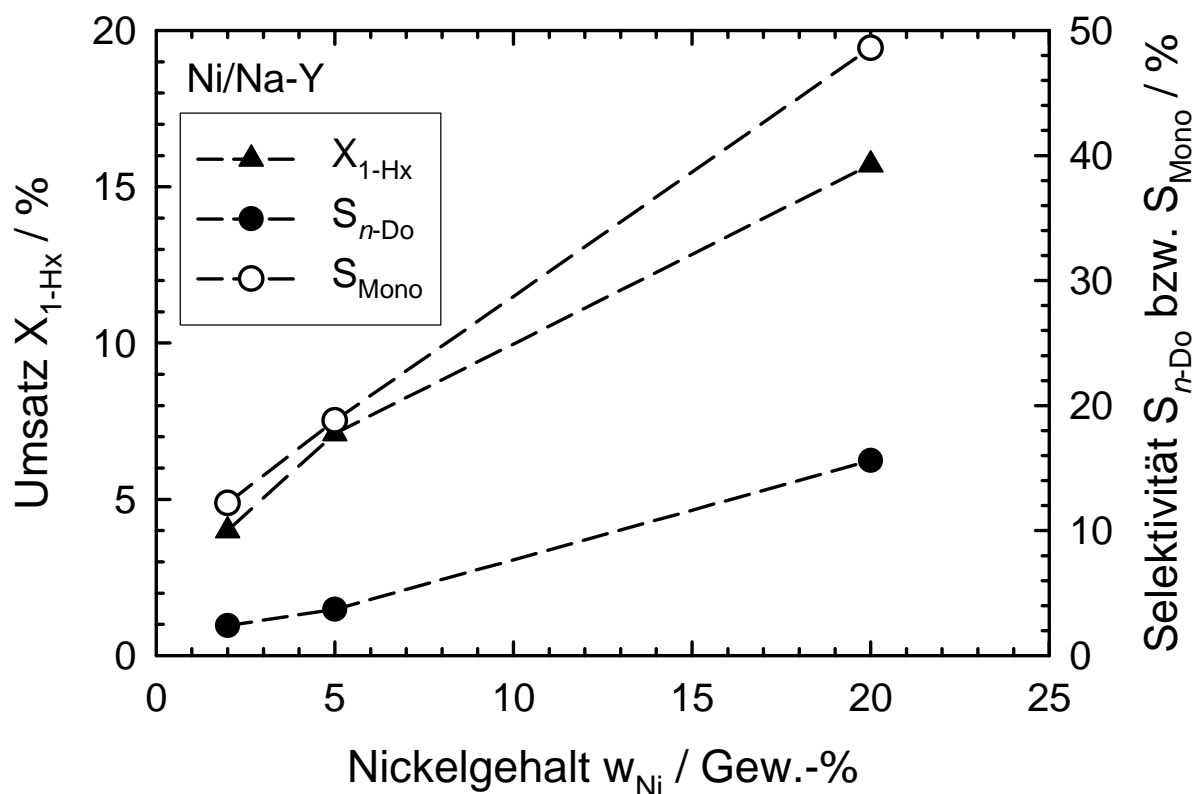


Abb. 85: Umsätze an 1-Hexen und Selektivitäten zu linearen und zu einfach verzweigten Dodecenen in Abhängigkeit vom Nickelgehalt von Zeolith Ni/Na-Y.

Weder mit den sauren Zeolithen H-Y und H-L noch mit den Nickel-haltigen Zeolithen mit FAU-Topologie war ein formselektiver Effekt zu beobachten. Ob eventuell ein formselektiver Effekt bei Nickel-haltigen Zeolithen mit LTL-Topologie auftrat, sollten die folgenden Experimente klären.

Tab. 39: Umsätze an 1-Hexen und Selektivitäten bei $T = 120$ °C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Verwendung von Zeolith Ni-L als Katalysator.

t / h	$X_{1-Hexen}$ / %	S_{n-Do} / %	$S_{5-Me-Un}$ / %	S_{Mono} / %	ΣC_{12} / %
36	3,1	17,2	34,1	67,5	99,0
48	19,7	13,2	24,2	52,5	90,9
72	24,3	8,8	20,5	42,6	88,8

Begonnen wird die Diskussion mit dem ionenausgetauschten Material bei dem angenommen werden konnte, dass Nickel auf den Positionen vorlag, die im Brønsted-aciden Ausgangsmaterial von Protonen eingenommen wurden. Die Ergebnisse der Charakterisierung mittels TPR zeigten, dass in Ni-L keine für 1-Hexen zugänglichen sauren Zentren mehr vorlagen.

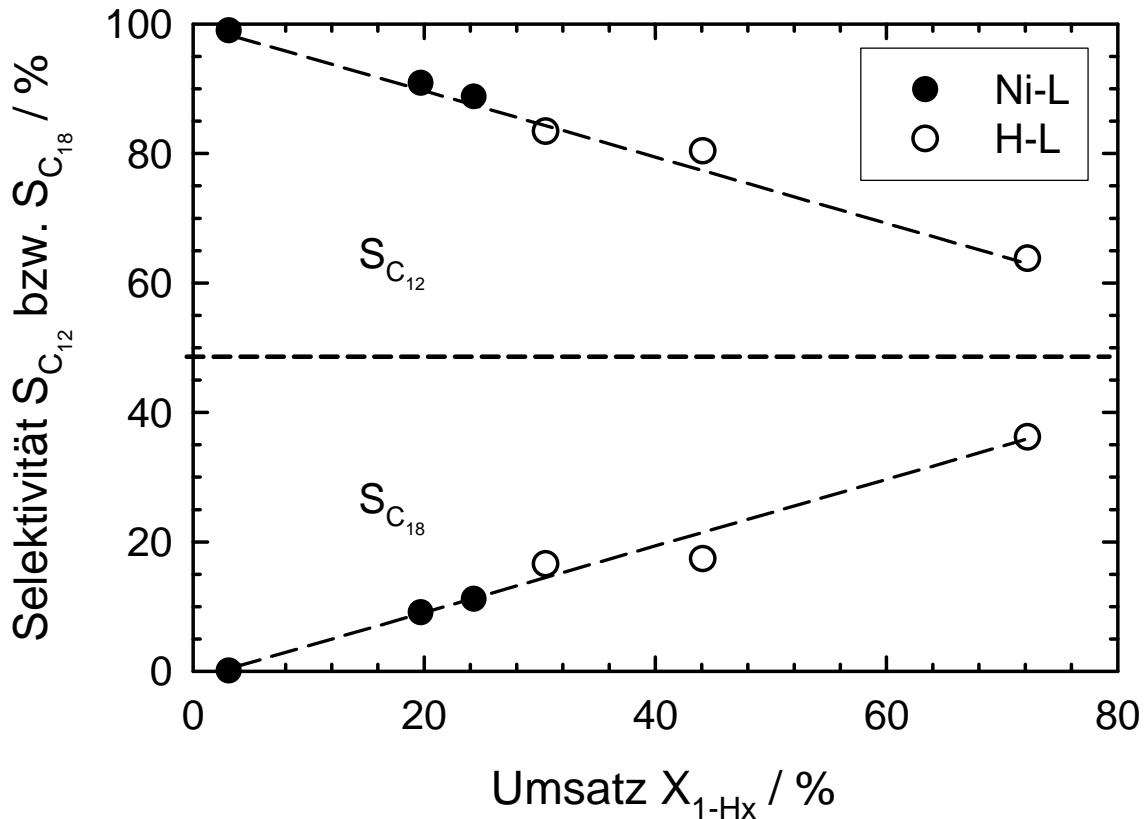


Abb. 86: Selektivitäten zu C_{12} - und zu C_{18} -Isomeren in Abhängigkeit vom Umsatz an 1-Hexen an den Zeolithen H-L und Ni-L.

Besser als in Tab. 39 wird aus Abb. 86 und Abb. 87 der Einfluss des Einbringens von Nickel durch Ionenaustausch auf die katalytischen Eigenschaften ersichtlich. In Abb. 86 sind für Zeolith H-L und für Zeolith Ni-L die Selektivitäten zu C_{12} - und zu C_{18} -Isomeren in Abhängigkeit vom Umsatz an 1-Hexen dargestellt. Die C_{18} -Isomeren werden als Folgeprodukte aus den C_{12} -Isomeren gebildet. Wie die Abbildung nahe legt, ist die Selektivität zu C_{12} -Produkten, also die Selektivität der Dimerisierung, im Wesentlichen eine Funktion des Umsatzes. Der Umsatz selbst ist wiederum vom Katalysator abhängig - die ionenausgetauschten Materialien zeigen stets geringere Umsätze als die Brønsted-sauren Katalysatoren - und natürlich von

den Reaktionsbedingungen. Aufgrund des in *Abb. 86* gezeigten, annähernd linearen Zusammenhangs zwischen dem Umsatz an 1-Hexen und den Selektivitäten zu C₁₂- und zu C₁₈-Produkten kann ein direkter Einfluss von Nickel auf die Selektivität der Dimerisierung ausgeschlossen werden.

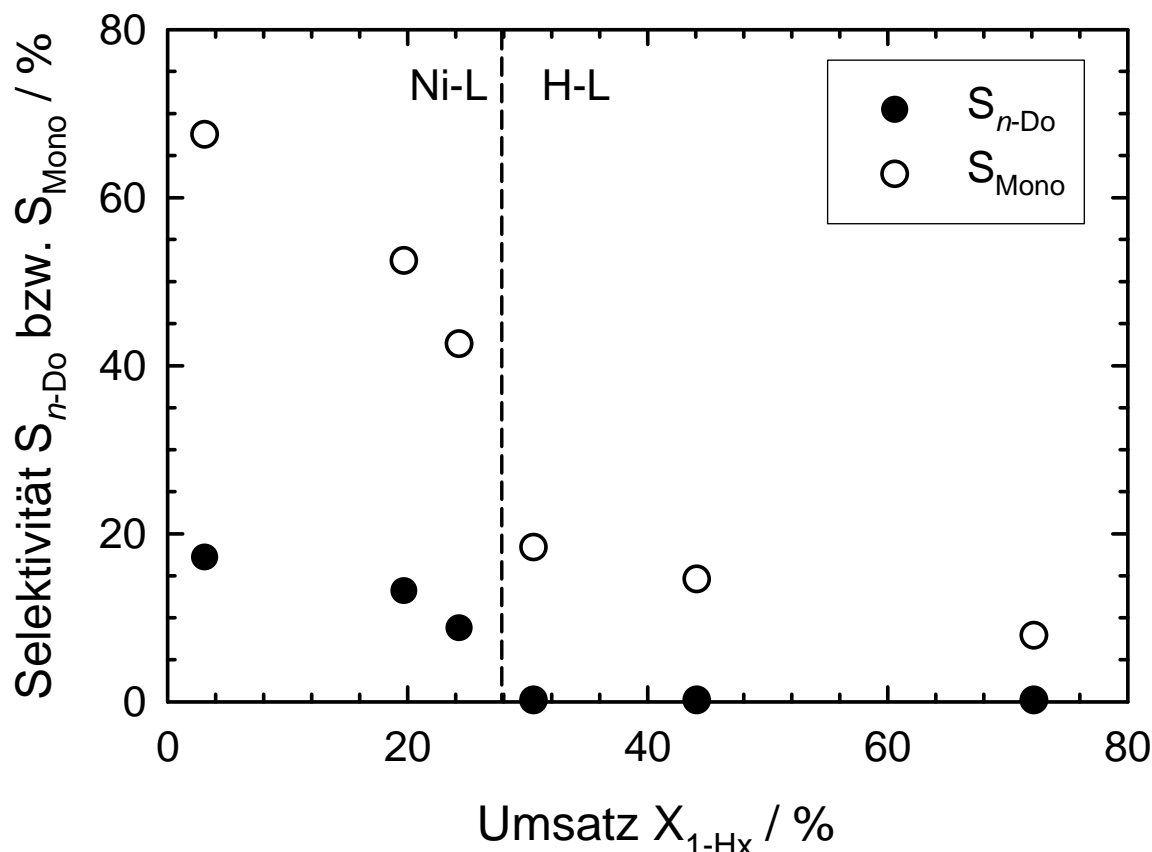


Abb. 87: Selektivitäten zu linearen und einfach verzweigten Dodecenen in Abhängigkeit vom Umsatz an 1-Hexen bei dessen Dimerisierung an H-L und Ni-L.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich innerhalb der Fraktion der dimeren Produkte. In *Abb. 87* sind die Selektivitäten zu *n*-Dodecen und zu einfach verzweigten C₁₂-Isomeren für Zeolith H-L und für Zeolith Ni-L in Abhängigkeit vom Umsatz an 1-Hexen dargestellt. Auch unter Beachtung der verschiedenen Umsätze, die an den beiden Katalysatoren erzielt wurden, ist erkennbar, dass sowohl die Selektivität zu *n*-Dodecen als auch zu einfach verzweigten C₁₂-Isomeren durch das Einbringen von Nickel deutlich ansteigt. Der auffällige Anstieg der Selektivitäten zu den Zielprodukten (vgl. den „Sprung“ in *Abb. 87*) bei Verwendung von Zeolith Ni-L deutet auf einen formselektiven Effekt hin. Dass bei Zeolith Ni-Y kein analoges Ergebnis erzielt wurde, liegt vermutlich an dessen dreidimensionalem Porensystem,

welches über große Superkäfige verfügt und damit relativ viel Raum für den Ablauf unerwünschter Nebenreaktionen bietet.

Tab. 40: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 120\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith Ni/K-L

$w_{\text{Ni}} / \text{Gew.-%}$	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{\text{Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
2	5,3	0,3	< 0,1	5,5	89,9
5	5,0	2,4	5,4	10,1	84,8
20	5,8	5,4	30,5	43,9	84,3

Die mit imprägnierten Katalysatoren von Typ Ni/K-L erzielten Ergebnisse in Abhängigkeit von Nickelgehalt sind in Tab. 40 aufgelistet. Bezüglich der Selektivitäten ergab sich ein den Katalysatoren von Typ Ni/Na-Y vergleichbares Bild. Durch Erhöhung des Nickelgehaltes nahmen die Selektivitäten zu *n*-Dodecen und zu den einfach verzweigten Produkten deutlich zu. Während die Werte für *n*-Dodecen stets unter den an Ni/Na-Y erzielten lagen, war die Selektivität zu 5-Methylundecen vor allem bei hohen Nickelgehalten deutlich höher. Möglicherweise ist dies eine Funktion der geringen Umsätze, da 5-Methylundecen gemäß des beschriebenen Reaktionsmechanismus das primäre Produkt darstellt und Nebenreaktionen an Ni/K-L aufgrund des im Vergleich zu Ni/Na-Y niedrigeren Umsatzes weitgehend unterdrückt wurden. Dass die Umsätze an Ni/K-L stets etwa 5 % betragen, ist vor allem aufgrund der sehr hohen, vergleichbaren Aktivitäten von H-L und H-Y nicht einleuchtend. Die Frage nach dem Grund hierfür kann jedoch mit den vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

Für die Katalysatoren von Typ Ni_{FK}H-L wurden ebenfalls Ergebnisse erhalten, die teilweise mit den an Ni_{FK}H-Y beobachteten übereinstimmen, jedoch auch Unterschiede aufweisen, die nur zu einem gewissen Grad verständlich sind. Wie Tab. 41 zeigt, nehmen die unter gleichen Bedingungen erzielten Umsätze in Abhängigkeit von Nickelgehalt zu. Dies ist ein Resultat, das verständlich ist unter der Annahme, dass eine Erhöhung des Nickelgehaltes eine Erhöhung der Zahl der aktiven Zentren bewirkt. Warum bei Ni_{FK}H-Y (vgl. Tab. 37) ein völlig gegenläufiges

Ergebnis erhalten wurde, ist aufgrund der vorliegenden Daten nur bedingt verständlich. Möglicherweise ist bei Ni_{FK}H-L, da das Ausgangsmaterial eine etwas höhere Acidität aufweist als H-Y, der beabsichtigte Festkörperionenaustausch in einem etwas größeren Ausmaß geglückt als im Ni_{FK}H-Y und es standen somit nach dem Austausch mehr aktive Zentren zur Verfügung. Dies ist jedoch eine sehr spekulative Annahme, da mit den Charakterisierungsmethoden lediglich gezeigt wurde, dass keine Brønsted-aciden Zentren mehr zugänglich waren und dass ein Großteil des Nickels nicht auf Kationenplätzen vorlag. Eine sichere Aussage ist auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich.

Tab. 41: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 120\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith Ni_{FK}H-L

$w_{\text{Ni}} / \text{Gew.-%}$	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{\text{Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
2	12,4	< 0,1	17,1	15,7	92,5
5	14,4	0,2	16,0	23,4	89,4
20	17,3	0,1	17,1	35,9	78,9

5.2.2. Dimerisierung mit Nickel-haltigen Silicoalumophosphaten

Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse der durch Ionenaustausch mit einer Lösung von Nickelacetat hergestellten Katalysatoren dargestellt. Die als NiH-SAPO-n bezeichneten Materialien wurden aus den entsprechenden sauren Silicoalumophosphaten H-SAPO-n erhalten. Wie bereits bei den entsprechenden sauren Katalysatoren sollten mit der getroffenen Auswahl Erkenntnisse über den Einfluss der Porenweite auf die Eigenschaften dieser Silicoalumophosphate bezüglich der Dimerisierung von 1-Hexen erhalten werden. Bis auf H-SAPO-5 zeigten alle getesteten sauren Silicoalumophosphate nur recht geringe Umsätze. Wie anhand der Zeolithe gezeigt wurde ist es jedoch nur bedingt möglich, aus den Eigenschaften der Brønsted-aciden Katalysatoren auf die Eigenschaften der Nickel-haltigen Katalysatoren zu schließen. Daher wurden auch die zunächst wenig Erfolg versprechenden mittelporigen Silicoalumophosphate in ihren Nickel-haltigen Formen

in die Untersuchungen mit einbezogen. Im Falle von NiH-SAPO-5 zeigte sich (wie aus den Ergebnissen der Atomadsorptionsspektroskopischen Messungen abgeleitet werden kann), dass die Austauschkapazität für Nickel mit dem Siliciumgehalt des Trägers zunahm. Damit stand mit NiH-SAPO-5 ein Katalysator zur Verfügung der es erlaubte, den Einfluss des Gehaltes an Nickel, welches durch Ionenaustausch eingebracht wurde, zu untersuchen.

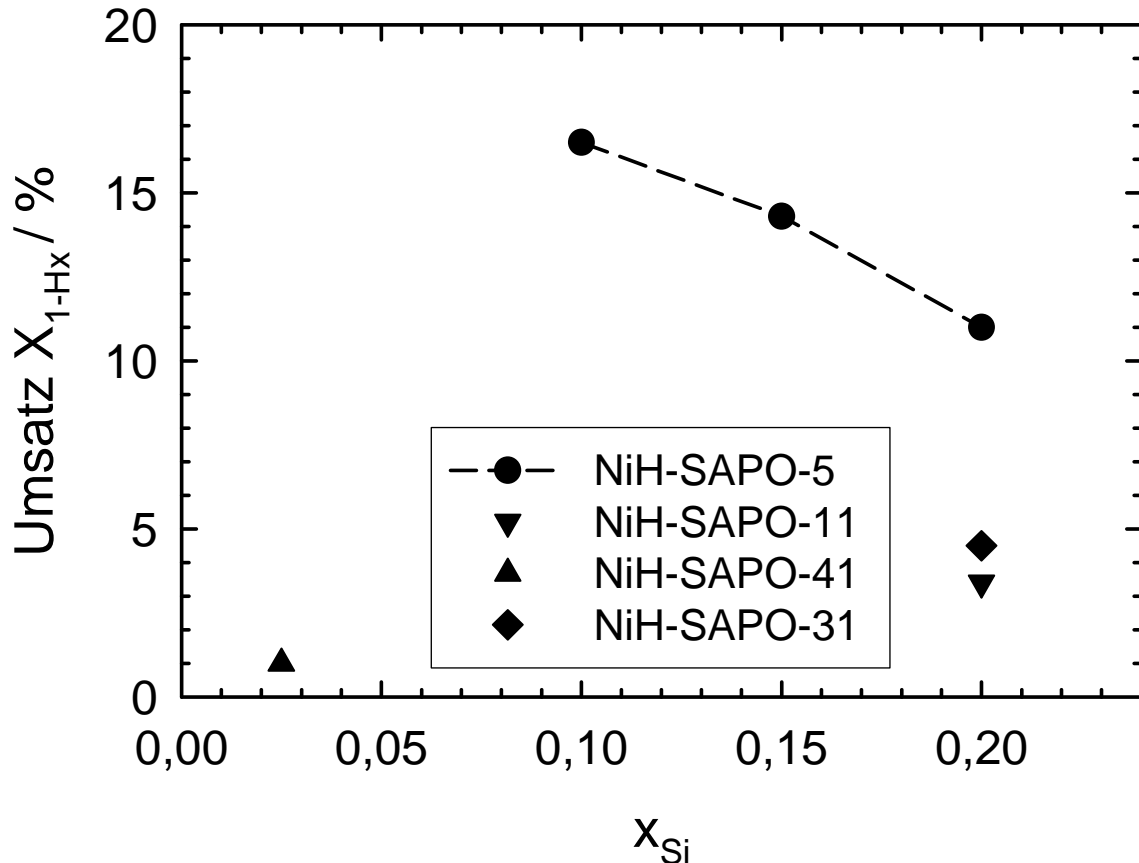


Abb. 88: Umsätze von 1-Hexen an den Silicoalumophosphaten NiH-SAPO-5, NiH-SAPO-11, NiH-SAPO-31 und NiH-SAPO-41 bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ in Abhängigkeit vom Siliciumanteil im Silicoalumophosphat.

In Abb. 88 sind die an den Nickel-haltigen Silicoalumophosphaten in Abhängigkeit vom Siliciumanteil des Katalysators bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ erzielten Umsätze dargestellt. Die Abbildung bestätigt im Wesentlichen das bereits für die Brønsted-aciden Formen Gefundene. Es zeigte sich, abgesehen vom weitporigen NiH-SAPO-5, kein klarer Zusammenhang zwischen dem Siliciumgehalt des Katalysators und dem erzielten Umsatz an 1-Hexen. Dies lässt sich durch die für den relativ sperrigen Übergangszustand der Dimerisierung zu engen Poren der

mittelporigen Katalysatoren erklären. Ein Vergleich zur *Abb. 82*, in der die Ergebnisse der entsprechenden H-SAPO-Formen dargestellt sind, zeigt, dass für die mittelporigen Katalysatoren die Umsätze nach dem Einbringen von Nickel höher liegen. Dies deutet auf einen gewissen Anteil von Nickel hin, das sich auf der äußeren Oberfläche der Kristallite befand. Für NiH-SAPO-5 ergab sich ein hiervon in doppelter Hinsicht abweichender Befund. Zum einen nahmen die Umsätze nach dem Einbringen von Nickel ab, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Zeolithe ist. Zum anderen nehmen die Umsätze auch mit zunehmendem Siliciumgehalt der drei untersuchten NiH-SAPO-5 ab, während dies bei den entsprechenden H-SAPO-5-Proben nicht zu beobachten war.

Tab. 42: Selektivitäten zu ausgewählten Produkten (Dimeren) bei $T = 150\text{ °C}$ und $t = 72\text{ h}$ in Abhängigkeit von Siliciumanteil des Katalysators.

Katalysator	x_{Si}	S_{Do}	$S_{\text{5-Me-Un}}$	S_{Mono}	$\Sigma C_{12} / \%$
NiH-SAPO-11	0,20	14,4	49,0	54,4	77,8
NiH-SAPO-31	0,20	13,1	51,5	57,3	76,6
NiH-SAPO-41	0,025	7,7	10,4	11,4	78,8
NiH-SAPO-5	0,10	7,2	20,9	25,6	93,3
NiH-SAPO-5	0,15	25,2	29,1	37,9	89,7
NiH-SAPO-5	0,20	36,6	31,0	47,3	89,4

Bei den Brønsted-aciden Formen der Silicoalumophosphate ist der Siliciumgehalt ein sinnvolles Maß für die Anzahl der aciden und damit für eine Dimerisierung aktiven Zentren. Bei den Nickel-haltigen Formen ist dies nicht mehr zutreffend. Hier ist der Nickelgehalt eine bessere Größe, um die Anzahl der aktiven Zentren zu quantifizieren. Daher sind in *Abb. 89* die Umsätze an 1-Hexen gegen den Nickelgehalt aufgetragen. Auch diese Art der Darstellung legt nahe, dass der Umsatz an mittelporigen Katalysatoren durch die Porenweite limitiert ist. Bei vergleichbaren Nickelgehalten lagen die Umsätze mit diesen Katalysatoren stets unter denen, die am weitporigen NiH-SAPO-5 erzielt wurden.

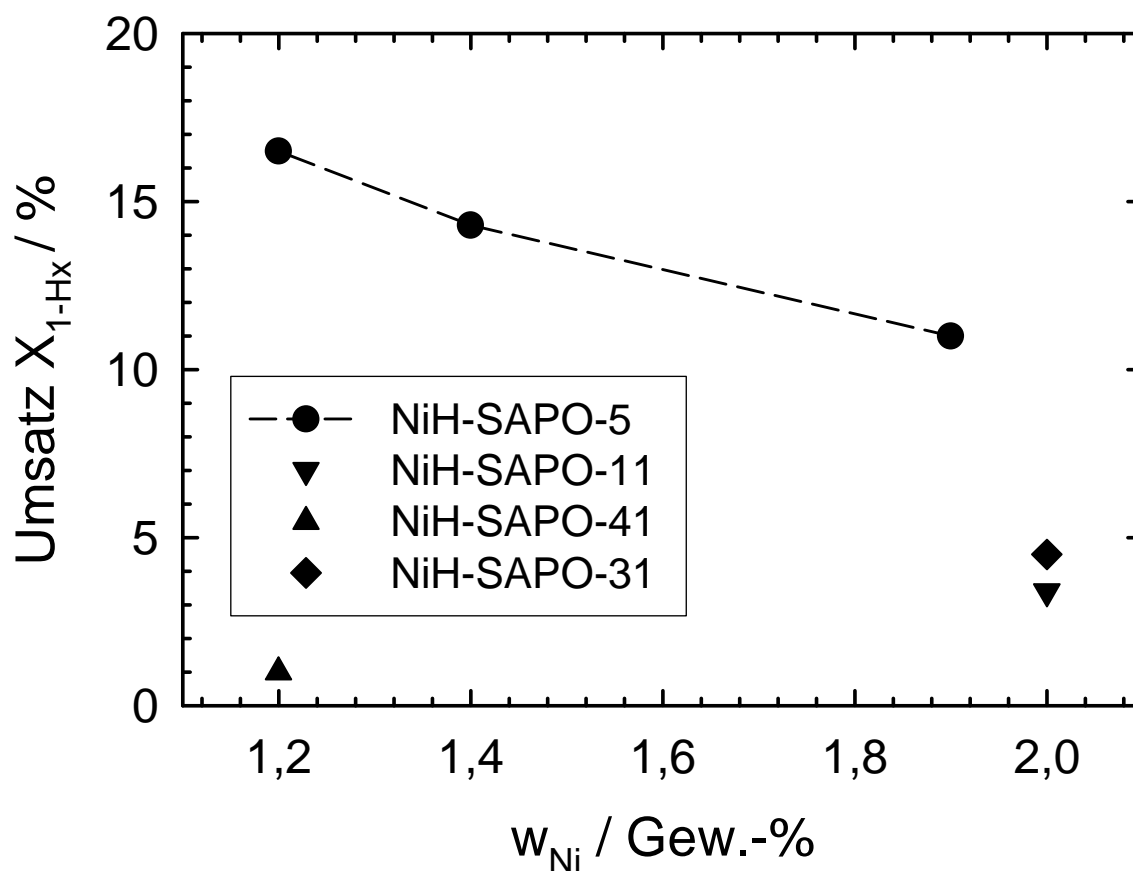


Abb. 89: Umsätze an 1-Hexen an den Silicoalumophosphaten NiH-SAPO-5, NiH-SAPO-11, NiH-SAPO-31 und NiH-SAPO-41 bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ in Abhängigkeit vom Nickelgehalt des Katalysators.

Abgesehen von NiH-SAPO-5 lagen die Umsätze, insbesondere unter Beachtung der im Vergleich zu den Zeolithen deutlich drastischeren Reaktionsbedingungen, nicht mehr in einem wirtschaftlich interessanten Bereich. Zudem waren auch, trotz der geringen Umsätze, die Selektivitäten zu C_{12} -Isomeren mit Werten von unter 80 % bereits recht niedrig. Daher sind in Abb. 90 nur für NiH-SAPO-5 die Selektivitäten zu ausgewählten Produkten und Produktgruppen aufgetragen. Die Daten wurden Tab. 42 entnommen. Wie die Abbildung zeigt, nahmen die Selektivitäten zu den Zielprodukten klar mit dem Nickelgehalt zu. Aufgrund der recht geringen Unterschiede in den damit verbundenen Umsätzen ist diese Zunahme wahrscheinlich keine Funktion des Umsatzes, sondern ein formselektiver Effekt. Dieser kommt durch die geeignete Porenweite von SAPO-5 zustande, wie bereits die Messungen an den Brønsted-aciden Formen nahe legten, und wurde durch das Einbringen von Nickel noch erhöht. An NiH-SAPO-5 mit einem

Nickelgehalt von 2 Gew.-% wurde bei einem Umsatz von etwa 12 % ein Produktgemisch erhalten, das zu 89 % aus C₁₂-Isomeren bestand, darunter 83 % lineare und einfach verzweigte Produkte. Dies war die höchste bislang erreichte Selektivität zu den Zielprodukten.

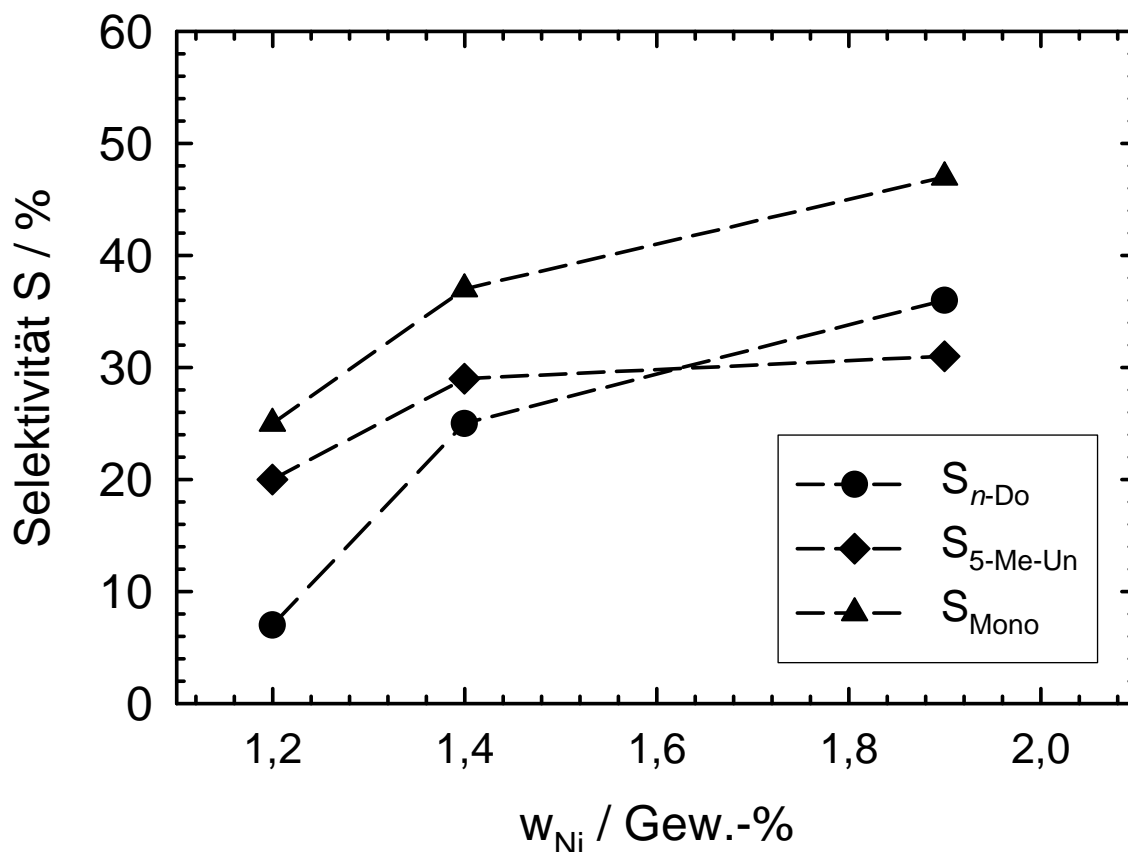


Abb. 90: Selektivitäten zu linearen Dodecenen und zu einfach verzweigten Dodecenen bei $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ nach $t = 72 \text{ h}$ in Abhängigkeit vom Nickelgehalt von NiH-SAPO-5.

Für NiH-SAPO-5 kann davon ausgegangen werden, dass Nickel auf Kationenpositionen vorlag. Wie die Messungen des Reduktionsverhaltens mittels temperaturprogrammierter Reduktion zeigten, muss bei NiH-SAPO-5 zwischen zwei verschiedenen Nickelspezies unterschieden werden, was sich durch zwei unterschiedliche Reduktionstemperaturen (520 °C und 900 °C) äußerte. Wie bei der Diskussion dort (vgl. Kap. 4.3.) bereits gezeigt wurde, kann selektiv der Teil des Nickels reduziert werden, welcher in der TPR bei 520 °C das Reduktionsmaximum aufwies. Wurde dieser teilweise reduzierte NiH-SAPO-5 in der Katalyse eingesetzt, so besaß er keinerlei Aktivität mehr. Dies zeigt zum einen, dass die TPR eine

wertvolle Charakterisierungsmethode darstellt und stützt zum anderen den im theoretischen Teil erläuterten Reaktionsmechanismus, der von Ni(I), welches durch Autoreduktion während der Aktivierung des Katalysators gebildet wird, als aktiver Spezies ausgeht. Ist die durch TPR ermittelte Reduktionstemperatur zu hoch, ist Ni(II) zu stark stabilisiert und wird nicht mehr zu aktivem Ni(I) reduziert. Diese Annahme wird durch analoge Messungen mit reduzierend behandeltem Ni-Y gestützt, der ebenfalls eine niedrigere Aktivität als nicht reduzierter Ni-Y zeigte. Eine wesentliche Erkenntnis hieraus ist, dass nicht alles im Katalysator vorhandene Nickel in die aktive Form, also Ni(I) überführt werden kann.

Während bei den ionenausgetauschten, Nickel-haltigen Materialien stets ein Zusammenhang zwischen Porenweite bzw. Porengeometrie und Selektivität erkennbar war, trifft das bei den imprägnierten Katalysatoren nur bedingt zu. Die durch die Charakterisierungsmethoden erhaltenen Informationen legen nahe, dass dies auf die unterschiedliche Verteilung des Nickels als aktiver Komponente über den Kristallitquerschnitt zurückzuführen ist. Da bei der Imprägnierung nur ein geringer Teil des Nickels auf Kationenplätzen innerhalb des Porensystems vorlag, ist kein durch die Poren verursachter formselektiver Effekt zu erwarten. Diese Schlüsse beruhen auf Messungen, welche mit imprägnierten Zeolithen durchgeführt wurden. Dies lässt noch die Möglichkeit offen, dass es sich um einen Effekt des Trägers handelt. Die in *Tab. 43* für NiH-SAPO-5 aufgelisteten Daten legen jedoch nahe, dass es sich in der Tat um Effekte handelt, welche durch die Verteilung des Nickels hervorgerufen wurden: Wie die Tabelle zeigt, nehmen die Selektivitäten zu *n*-Dodecen mit dem Nickelgehalt zu, wie es auch bereits mit den imprägnierten Zeolithen beobachtet wurde. Die Selektivitäten zu *n*-Dodecen liegen dabei über denen, die an H-SAPO-5 erzielt wurden und unter denen, die an NiH-SAPO-5 erzielt wurden. Aufgrund der Präparationsmethode von Ni/H-SAPO-5 und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Charakterisierung legt dies den Schluss nahe, dass ein Teil des Nickels auf Kationenplätzen vorlag und damit die im Vergleich zu H-SAPO-5 höheren Selektivitäten zu den Zielprodukten verursachte. Jedoch ist dies als sekundärer Effekt der Imprägnierung zu sehen, ein gezielter Ionenaustausch mit Nickelacetat in wässriger Suspension (vgl. *Abb. 89* und *Abb. 90* in diesem Kapitel) erbringt bessere Resultate.

Ergebnisse

Tab. 43: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 150\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith Ni/H-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$)

$w_{Ni} / \text{Gew.}\%$	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
1,4	12,1	1,1	16,3	18,8	97,2
3,0	23,9	3,6	18,3	25,2	90,5
4,3	32,9	3,0	14,8	17,2	65,3
6,3	46,3	4,0	14,5	16,9	53,1

Die Zeolithe, in welche mittels einer Hochtemperaturbehandlung Nickel eingebracht wurde, zeigten stets eine sehr hohe Selektivität zu einfach verzweigten Produkten. Wie bereits diskutiert wurde, ist nicht klar, in welcher Form das Nickel hierbei vorlag. Die Charakterisierungsmethoden legen nahe, dass es sich nicht um Nickel auf Kationenpositionen handelte sondern eher um eine Nickelspezies welche jener ähnelt, die durch Imprägnierung erzeugt wurde. Dagegen spricht jedoch, dass in der Katalyse deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden. In Tab. 44 und Tab. 45 sind die Ergebnisse der Dimerisierung von 1-Hexen an $Ni_{FK}H\text{-SAPO-5}$ mit unterschiedlichen Nickelgehalten aufgelistet. Getestet wurden H-SAPO-5 mit $x_{Si} = 0,025$ und H-SAPO-5 mit $x_{Si} = 0,20$ als Trägermaterial für Nickel. Interessanterweise ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den getesteten Materialien. Wurde H-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$) mit unterschiedlichen Mengen an Nickel versehen, so ergaben sich stets Umsätze an 1-Hexen von etwa 40 %. Dies sind Werte, die auch mit dem Brønsted-aciden H-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$) erzielt wurden. Gemäß der bisherigen Argumentation für die Zeolithe Y und L sowie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Charakterisierung kann der Schluss gezogen werden, dass kein Festkörperionenaustausch stattgefunden hat und die Brønsted-aciden Zentren des H-SAPO-5 entweder nicht mehr vorhanden oder für die Charakterisierungsmethoden nicht mehr zugänglich waren. Die in Tab. 44 aufgeführten Ergebnisse legen letzteres nahe. Demnach sind auch im $Ni_{FK}H\text{-SAPO-5}$ noch Brønsted-acide Zentren vorhanden, die zwar mit den unter Normaldruck durchgeführten TPD-Experimenten nicht mehr angezeigt wurden, jedoch unter den

Ergebnisse

Reaktionsbedingungen bei erhöhtem Druck möglicherweise zugänglich und hoch aktiv waren.

Tab. 44: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 150\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,20$).

$w_{\text{Ni}} / \text{Gew.}\%$	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
0,5	39	0,1	9,3	13,3	79,3
1,0	39	0,1	12,5	18,4	75,6
2,5	38	0,1	9,5	16,6	75,3
5,0	39	0,4	7,7	17,4	76,6

Eine völlig andere Situation ergab sich für die $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ -Probe mit geringerem Siliciumgehalt. Dieser Träger, der über sehr viel weniger acide Zentren als das Vergleichsmaterial verfügte, zeigte deutlich niedrigere Umsätze, dafür aber eine wesentlich höhere Selektivität zu einfach verzweigten Dimeren. Diese deutlich höhere Selektivität wurde wahrscheinlich durch eine Kombination zweier Effekte verursacht. Zum einen verfügte $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,025$) über einen vergleichsweise niedrigen Siliciumanteil und damit das Ausgangsmaterial H-SAPO-5 über deutlich weniger acide Zentren. Das bedeutet, dass die Brønsted-aciden Zentren sehr viel einfacher als bei $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,20$) blockiert werden konnten. Dies ist vor allem deshalb relevant, da ja wahrscheinlich kein Ionenaustausch stattgefunden hat. Bereits der Katalysator mit 0,5 Gew.-% Nickel zeigte einen um etwa sieben Prozentpunkte höheren Umsatz als der zugrunde liegende Träger ohne Nickel. Die selbst bei geringen Nickelgehalten sehr hohe Selektivität zu 5-Methylundecan ist als Hinweis darauf zu sehen, dass diese Aktivität tatsächlich durch aktive Nickelspezies und nicht etwa durch Brønsted-acide Zentren hervorgerufen wird, da ansonsten eine sehr viel unselektiver verlaufende Reaktion zu erwarten wäre.

Tab. 45: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 150\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith $\text{Ni}_{FK}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,025$).

$w_{\text{Ni}} / \text{Gew.-%}$	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$	$S_{n\text{-Do}} / \%$	$S_{5\text{-Me-Un}} / \%$	$S_{\text{Mono}} / \%$	$\Sigma C_{12} / \%$
0,5	14,8	0,1	41,1	47,4	97,8
1,0	15,0	0,1	40,4	44,6	95,4
2,5	16,5	0,1	40,3	46,3	95,3
5,0	30,3	0,1	31,9	36,6	84,6

5.2.3. Dimerisierung mit Nickel-haltigen Alumophosphaten

Wie die Ergebnisse der Untersuchungen an Nickel-haltigen Katalysatoren zeigen, besitzt keines der aktiven Materialien Brønsted-acide Zentren, die sich mittels temperaturprogrammierter Desorption nachweisen lassen. Trotzdem deuten einige Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen darauf hin, dass Brønsted-acide Zentren und die Ionenaustauschkapazität der untersuchten Zeolithe und Silicoalumophosphate eine Rolle spielen. Im Falle der Silicoalumophosphate wurden daher $\text{AlPO}_4\text{-5}$ und $\text{AlPO}_4\text{-31}$ hergestellt und durch Imprägnierung jeweils 2,5 Gew.-% Nickel aufgebracht. Zudem besteht bei der Synthese von Alumophosphaten die Möglichkeit, dem Synthesegel Nickelsalze zuzusetzen und somit einen so genannten NiAPO-n herzustellen, bei dem das Nickel wahrscheinlich auf tetraedrisch koordinierten Gerüstpositionen vorliegt. Die Ergebnisse der mit diesen Katalysatoren durchgeführten Experimente sind in Tab. 46 aufgeführt. Die Werte zeigen, dass Ni/H-SAPO-5 unter den Bedingungen der Versuchsdurchführung der aktivste Katalysator ist. Nickel in Ni/H-SAPO-31 sollte im Prinzip eine vergleichbare Aktivität aufweisen. Der beobachtete deutlich niedrigere Umsatz an 1-Hexen könnte auf die relativ engen Poren der ATO-Topologie zurückgeführt werden. Wie die Ergebnisse mit $\text{Ni/AlPO}_4\text{-5}$ und $\text{Ni/AlPO}_4\text{-31}$ zeigen, können jedoch auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Da alle aktiven Katalysatoren eine gewisse Ionenaustauschkapazität besitzen, die imprägnierten Alumophosphate jedoch nicht, liegt der Schluss nahe, die bei diesen Materialien fehlende Ionenaustauschkapazität für die nicht vorhandene Aktivität verantwortlich zu machen.

Tab. 46: Umsätze und Selektivitäten zu ausgewählten Produkten bei $T = 150\text{ °C}$ und unterschiedlichen Nickelgehalten für Zeolith $\text{Ni}_{\text{FK}}\text{H-SAPO-5}$ ($x_{\text{Si}} = 0,025$).

Katalysator	$X_{1\text{-Hexen}} / \%$
Ni/H-SAPO-5	23,9
Ni/AlPO ₄ -5	1,5
NiAPO-5	2,5
Ni/H-SAPO-31	3,4
Ni/AlPO ₄ -31	2,1
NiAPO-31	1,9

Dass die Fähigkeit zum Ionenaustausch eine wichtige Funktion bei der Verteilung der eingebrachten Ionen ausübt, ergibt sich aus der Struktur der Träger (vgl. Kap. 2.1.3 bis 2.1.4.2.). Im Falle der Dimerisierung von 1-Hexen an Nickelhaltigen Zeolithen oder Silicoalumophosphaten steht dies in Übereinstimmung mit Publikationen, in denen die Anwesenheit Brønsted-acider Zentren als entscheidend für die Aktivität der Katalysatoren angesehen wird (vgl. Kap. 2.2.4. und 2.2.5.). Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten lassen sich dahingehend interpretieren, dass nicht zwingend Brønsted-acide Zentren vorhanden sein müssen sondern dass es genügt, wenn das als Träger eingesetzte Material über eine gewisse Ionenaustauschkapazität verfügt. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Argumentation erklärt dies, warum die in Tab. 46 aufgeführten Materialien von Typ Ni/AlPO₄-n und NiAPO-n nur eine vernachlässigbare Aktivität zeigen.

5.2.4. Weitere Untersuchungen mit Nickel-haltigem SAPO-5

Unter den in der Katalyse getesteten Zeolithen und Silicoalumophosphaten stellte sich NiH-SAPO-5 als das hinsichtlich der Selektivität zu den Zielprodukten, insbesondere zu *n*-Dodecen, am besten geeignete Material heraus. Daher wurden mit diesem Katalysator weitere Experimente durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf Aktivität und Selektivität zu untersuchen.

Die angesprochene Selektivität zu den Zielprodukten ist zwar erfreulich hoch, korrespondiert jedoch mit recht langen Reaktionszeiten bzw. Umsätzen, die weit unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes liegen. Bei Temperaturen unterhalb von 180 °C liegt das thermodynamische Limit des Umsatzes bei über 90 %, was deutlich höher ist als die an NiH-SAPO-5 bislang erzielten Werte. Daher wurde versucht, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur den Umsatz zu erhöhen. Die Katalysatormenge wurde gegenüber den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen und im Vergleich zu den weiter oben besprochenen Experimenten mit NiH-SAPO-5 halbiert.

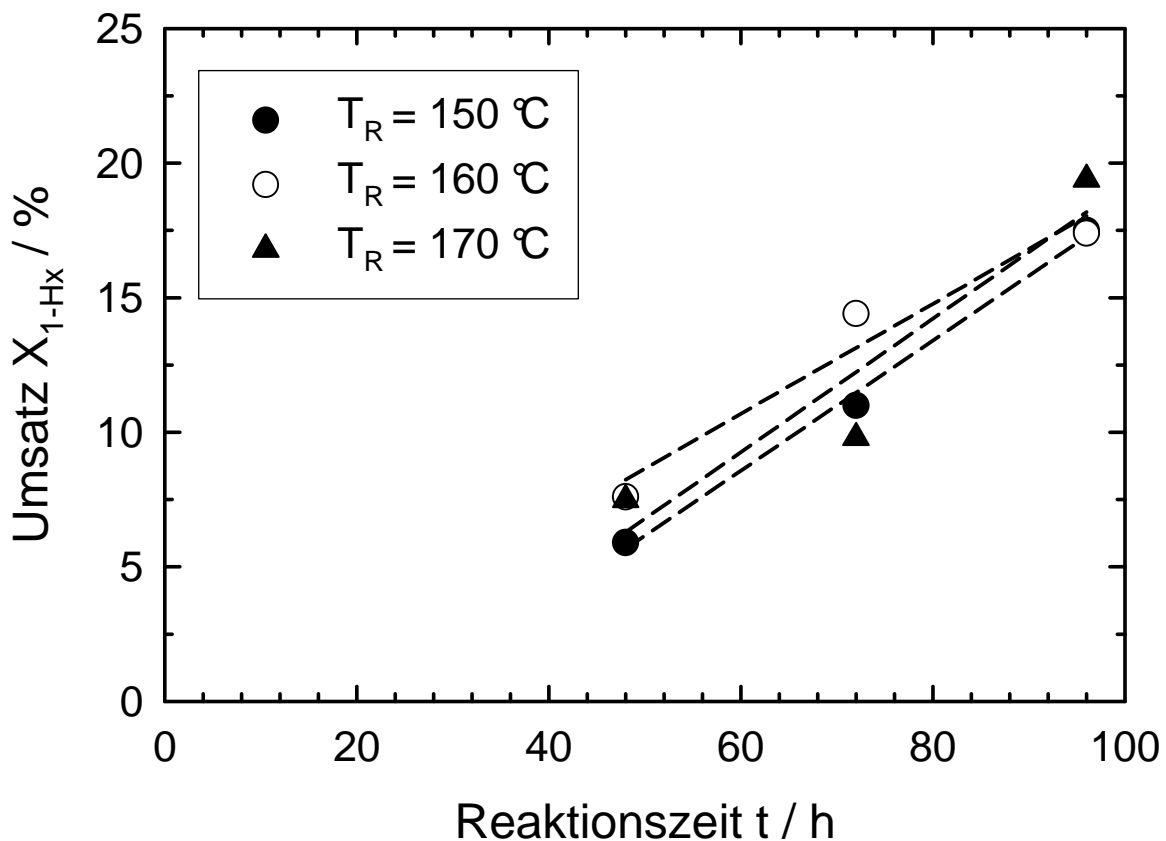


Abb. 91: Umsatz von 1-Hexen an NiH-SAPO-5 ($x_{Si} = 0,20$) in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit.

In Abb. 91 sind die Umsätze an 1-Hexen dargestellt, die mit NiH-SAPO-5 in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit erzielt wurden. Wie die Abbildung zeigt, stiegen die Umsätze bei konstanter Temperatur mit der Reaktionszeit annähernd linear an. Jedoch waren die Umsätze für gleiche Reaktionszeiten nur schwach von der Temperatur abhängig, so dass eine Erhöhung

der Temperatur hier nicht als geeignetes Mittel erscheint, um höhere Umsätze zu erzielen. Interessanterweise blieb die Gesamtselektivität zu C_{12} -Isomeren in Abhängigkeit vom Umsatz nahezu konstant, wie in *Abb. 92* für die drei untersuchten Temperaturen dargestellt ist.

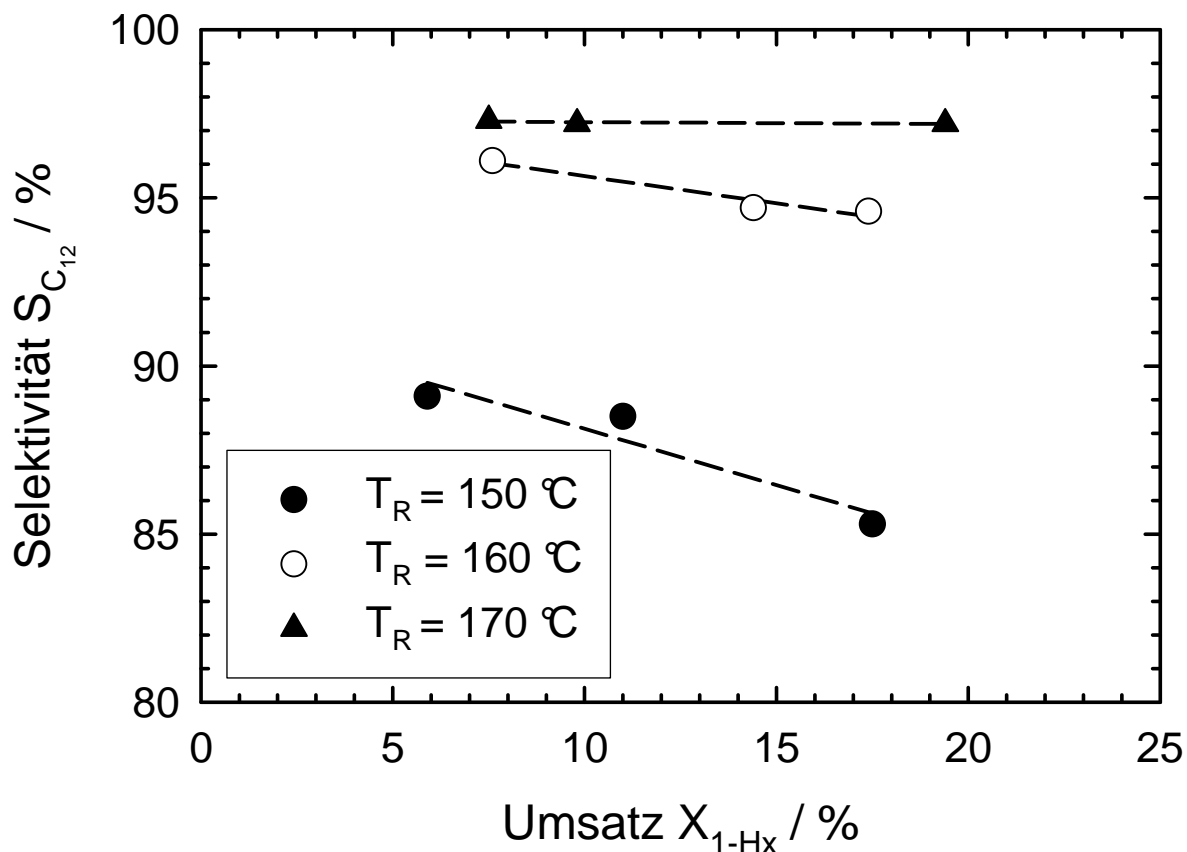


Abb. 92: Abhängigkeit der Gesamtselektivität zu C_{12} -Isomeren vom Umsatz für verschiedene Reaktionstemperaturen.

Bei vergleichbaren Umsätzen stiegen die Gesamtselektivitäten zu C_{12} -Isomeren jedoch mit der Reaktionstemperatur an. Dies ist vermutlich die Konsequenz aus komplexen Reaktionsabläufen und mit den bisher herangezogenen, qualitativen Vorstellungen über den Reaktionsablauf an Nickel in den Poren von mikroporösen Molekularsieben nicht quantitativ zu beschreiben. Dass wahrscheinlich Folgeraktionen für die in *Abb. 92* dargestellten Abhängigkeiten verantwortlich sind, geht auch aus *Abb. 93* hervor, in welcher analog zur Darstellung in *Abb. 92* die Selektivitäten zu einzelnen Produkten bzw. Produktgruppen in Abhängigkeit vom Umsatz bei 160 °C aufgetragen sind.

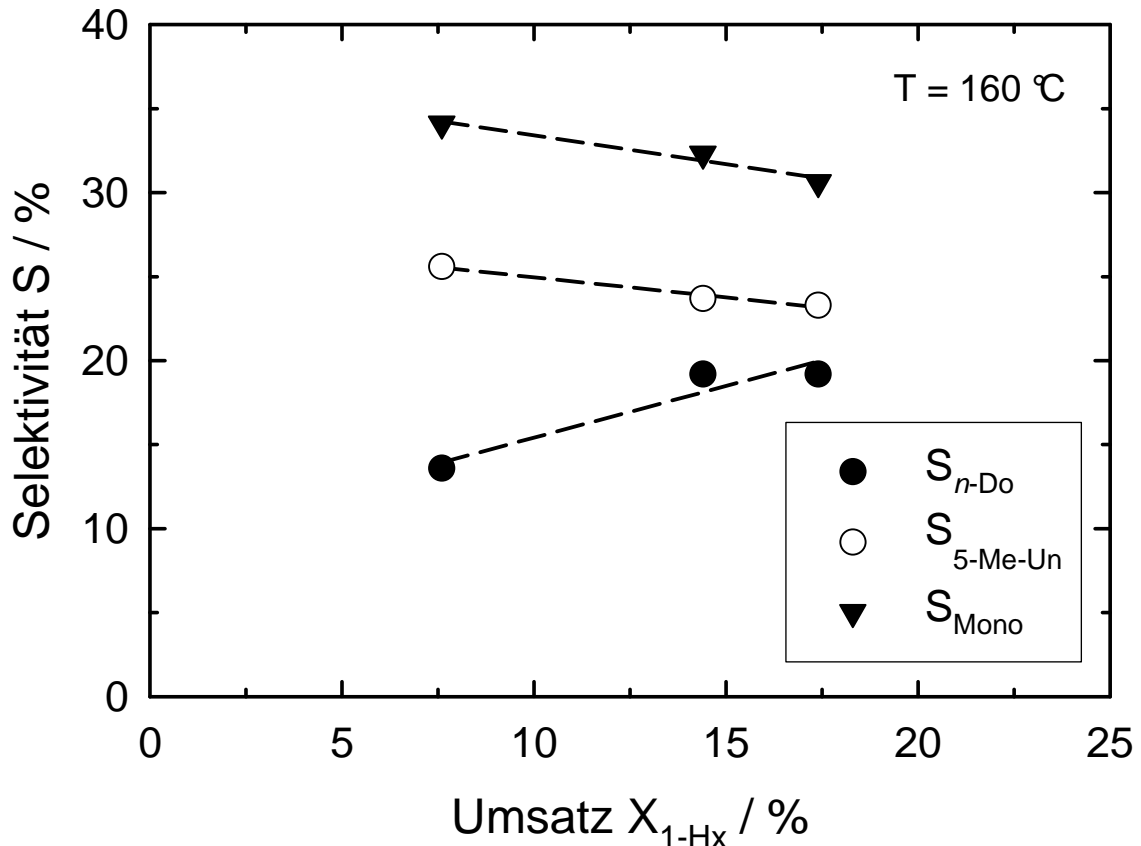


Abb. 93: Selektivität zu ausgewählten C_{12} -Isomeren in Abhängigkeit vom Umsatz bei $T = 160$ °C.

Wie die Abbildung zeigt, nimmt die Selektivität zu einfach verzweigten Produkten mit zunehmendem Umsatz ab, die des linearen Produktes jedoch zu. Die Bildung des linearen Dodecen ist konform mit dem Reaktionsmechanismus für die Dimerisierung an Ni(I), so dass dieses als primäres Reaktionsprodukt angenommen werden kann. Bei höherer Selektivität zu n -Dodecen und gleich bleibender Gesamt-Selektivität zu allen C_{12} -Isomeren wurden somit (aufgrund der begrenzten Anzahl und Aktivität aktiver Zentren) etwas weniger nicht-lineare Dodecene gebildet.

Die Untersuchungen zum Einfluss von Reaktionszeit und Temperatur zeigten insgesamt, dass die Selektivität der Dimerisierungsreaktion durch geeignete Wahl von Temperatur und Zeit optimierbar ist. Dabei ist eine niedrige Temperatur unter Verwendung eines hohen Verhältnisses von $m_{\text{Katalysator}}/m_{\text{Edukt}}$ zur Maximierung der Selektivitäten zu den Zielprodukten (n -Dodecen und einfach verzweigten Dodecenen) von Vorteil. Dies gilt vor allem hinsichtlich einer Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeuten für diese Produkte, da eine Erhöhung von $m_{\text{Katalysator}}/m_{\text{Edukt}}$ direkt die

Ausbeuten erhöht, während eine Temperaturerhöhung nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz an 1-Hexen und die Ausbeuten an Zielprodukten hat.

6. Zusammenfassung

Motivation dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Katalysatoren zur selektiven Dimerisierung von 1-Hexen zu *n*-Dodecen und zu möglichst wenig verzweigten Produkten. Als potentiell geeignete Katalysatoren wurden Zeolithe und Silicoalumophosphate, also mikroporöse Molekularsiebe ausgewählt. Diese Materialien lassen sich sowohl als Brønsted-acide Katalysatoren herstellen als auch durch verschiedene Methoden mit Nickel beladen. Sowohl Brønsted-acide Zentren als auch Nickel gelten als aktiv in der Dimerisierung von Olefinen. Unabhängig von der Art der Aktivkomponente zeigen industrielle Verfahren bei hohen Umsätzen an 1-Hexen nur geringe Selektivitäten zu linearem Dodecen. Diese Verfahren werden daher in der Regel bei Teilumsätzen durchgeführt, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Die Strategie dieser Arbeit war daher, durch Kombination geeigneter aktiver Zentren mit Porensystemen geeigneter Geometrie einen formselektiven Katalysator mit höherer Selektivität zu den Zielprodukten zu erhalten.

Untersucht wurden die Zeolithe Y, L und ZSM-12 sowie die Silicoalumophosphate SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 und SAPO-41. Abgesehen von Zeolith Y handelt es sich hierbei um Molekularsiebe mit eindimensionalem Porensystem. Zeolith Y ist ein weitporiges Alumosilikat mit dreidimensionalem Porensystem, an dem zunächst grundlegende Erfahrungen bezüglich der Reaktionsbedingungen gesammelt wurden.

Für die Brønsted-aciden Katalysatoren ist zusammengefasst folgendes festzuhalten: Alle hergestellten Zeolithe, das heißt H-Y, H-L und H-ZSM-12, verfügten über starke acide Zentren die aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten TPD-Messungen auch für die Reaktanden zugänglich sein sollten. Daraus folgt für Zeolith H-Y dass aufgrund der weitporigen, dreidimensionalen Geometrie ein hoher Umsatz möglich sein sollte, was durch die Ergebnisse der katalytischen Experimente auch bestätigt wurde. Zeolith H-L erwies sich ebenfalls als sehr aktives Material. Die Selektivitäten zu den Zielprodukten waren bei vergleichbaren Umsätzen etwas höher als bei Verwendung von H-Y, was für einen schwachen formselektiven Effekt spricht. An Zeolith H-ZSM-12 wurden nur geringe Umsätze erzielt, wahrscheinlich deshalb, weil die Poren zwar für die Reaktanden zugänglich sind, jedoch die Bildung des Übergangszustandes aufgrund geometrischer Einschränkungen nicht zulassen. Für

die Silicoalumophosphate wurden vergleichbare Zusammenhänge gefunden: Alle verfügen über acide Zentren, welche jedoch etwas schwächer waren als die der Brønsted-aciden Zeolithe. Wie sich an H-SAPO-5 zeigte, resultierte dies in einer geringeren Aktivität. Um vergleichbare Umsätze wie an den Zeolithen zu erzielen, waren daher höhere Reaktionstemperaturen oder längere Reaktionszeiten erforderlich. H-SAPO-5 zeigte dabei eine gegenüber H-L erhöhte Selektivität zu den Zielprodukten, vermutlich aufgrund der etwas engeren Poren. H-SAPO-11, H-SAPO-31 und H-SAPO-41 zeigten trotz vorhandener und zugänglicher acider Zentren nur vernachlässigbare Umsätze. Analog zu Zeolith H-ZSM-12 wird dies auch hier auf die zu engen Poren zurückgeführt, welche die Bildung des Übergangszustandes offensichtlich nicht zulassen.

Wurde Nickel in die Katalysatoren eingebracht, zeigten sich Unterschiede, die vor allem von der Präparationsmethode abhängen. Durch verschiedene Methoden gelang es, Katalysatoren herzustellen, die eine hohe Selektivität entweder zu *n*-Dodecen oder zu einfach verzweigten Dodecenen aufwiesen. Durch Ionenaustausch mit Nickelacetat in wässriger Lösung wurden Ni-Y, Ni-L und NiH-SAPO-5 hergestellt. Diese Materialien verfügten wahrscheinlich über Nickel auf Kationenpositionen. Sie zeigten eine gegenüber der sauren Form deutlich erhöhte Selektivität zu den Zielprodukten, der Effekt nahm in der Reihe Ni-Y < Ni-L < NiH-SAPO-5 zu. Analog zu den Resultaten an H-Y, H-L und H-SAPO-5 lässt sich dies mit einer zunehmenden Formselektivität durch das Porensystem der Katalysatoren begründen. Bei Ni-Y und NiH-SAPO-5 ließen sich mittels Temperaturprogrammierter Reduktion zwei verschiedene Nickelspezies nachweisen, die sich vermutlich durch die ihre Position in Gitter unterscheiden und dadurch eine unterschiedliche Stabilisierung gegenüber einer Reduktion erfahren. Wurde bei Ni-Y und NiH-SAPO-5 die jeweils leichter zu reduzierende Nickelspezies mit Wasserstoff reduziert, zeigten die so behandelten Katalysatoren eine stark verringerte Aktivität in der Katalyse. Dies ist in Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, der von Ni(I) als aktiver Spezies ausgeht (welche durch eine Autoreduktion von Ni(II) während der Aktivierung des Katalysators erzeugt werden): Wird Nickel durch den Träger sehr stark stabilisiert, ist keine Autoreduktion mehr möglich und somit die Aktivität des Katalysators sehr gering.

NiH-SAPO-5 wurde mit verschiedenen Siliciumanteilen hergestellt, was das Einbringen verschiedener Mengen an Nickel durch Ionenaustausch erlaubte. Hierbei

zeigte sich, dass die Selektivität zu den Zielprodukten mit dem Nickelgehalt zunimmt und durch Verwendung eines H-SAPO-5 mit $x_{Si} = 0,20$ (und damit hoher Ionenaustauschkapazität) bis zu 89 % Selektivität zu C₁₂-Isomeren erreicht werden können, wobei diese je etwa zur Hälfte aus *n*-Dodecen und zur Hälfte einfach verzweigte Dimeren bestanden.

Sollten bevorzugt einfach verzweigte Dodecene hergestellt werden, so war es durch Festkörperreaktion des Brønsted-aciden Trägers mit Nickelacetat möglich, einen Katalysator zu präparieren, der keine linearen Produkte lieferte und bei geeignetem Nickelgehalt eine hohe Selektivität zu einfach verzweigten Dimeren aufwies. Dieser Effekt ist nur wenig vom Porensystem des Trägers, jedoch stark von dessen Ionenaustauschkapazität abhängig. Je höher diese ist, umso höher ist auch die Selektivität des resultierenden Katalysators. Wie TPD-Messungen mit 1-Aminopentan und Ammoniak als Sondenmoleküle zeigten, besaßen die so präparierten Materialien keine sauren Zentren mehr. Röntgen-Pulverdiffraktogramme wiesen zudem darauf hin, dass kein Ionenaustausch stattgefunden hat, also kein Nickel auf Kationenplätzen vorlag. Daher wird als Ursache für die erzielte Selektivität angenommen, dass das Vorhandensein von aciden Zentren überwiegend die Funktion hat, während der Festkörperreaktion eine aktive Nickelspezies zu erzeugen. Dass hierzu acide Zentren notwendig sind zeigten vergleichende Messungen mit Trägern ohne Ionenaustauschkapazität, diese waren nicht aktiv.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es durch geeignete Wahl der Präparationsmethode und der Porengeometrie möglich ist, Katalysatoren zu erhalten, die entweder zur Herstellung von *n*-Dodecen oder zu überwiegend wenig verzweigten C₁₂-Isomeren geeignet sind. Überraschenderweise, gelang es außerdem, mit dem gleichem Trägermaterial Katalysatoren herzustellen, welche kein *n*-Dodecen liefern, aber eine sehr hohe Selektivität zu einfach verzweigten C₁₂-Isomeren besitzen. Vor allem anhand von NiH-SAPO-5 konnte weiterhin belegt werden, dass die Kombination aus geeigneter Porengeometrie und Nickel eine geeignete Methode zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Dimerisierung von 1-Hexen zu *n*-Dodecen ist.

7. Symbole und Abkürzungen

AEL	Aluminophosphate eleven
AFI	Aluminophosphate five
AFO	Aluminophosphate forty-one
ATO	Aluminophosphate thirty-one
Do	Dodecen
FAU	Faujasit
FCC	Fluid Catalytic Cracking
1-Hx	1-Hexen
IFP	Institute Français du Petrole
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTL	Linde Typ L
5-Me-Un	5-Methylundecan
MTW	Zeolite Socony Mobil twelve
n.n.	nicht nachweisbar
S	Selektivität
S_{n-Do}	Selektivität zu <i>n</i> -Dodecen
$S_{5-Me-Un}$	Selektivität zu 5-Methylundecan
S_{Mono}	Selektivität zu einfach verzweigten Dimeren
ΣC_{12}	Gesamtselektivität zu C_{12} -Isomeren
TD	Topologische Dichte
TDC	Konzept der topologischen Dichte
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
X	Umsatz
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
Y	Ausbeute
Benennung Nickel-haltiger Katalysatoren, „T“ steht für den Träger	
Ni-T	durch Ionenaustausch in wässriger Lösung hergestellt
Ni/T	durch Imprägnierung hergestellt
Ni _{FK} -T	durch Festkörperionenaustausch hergestellt

8. Literatur

- [1] J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613-648.
- [2] S.A. Bradley, *Cat. Today* **1992**, *14*, 1-124.
- [3] T. Heidemann, R. Schulz, E. Schwab, P. Zehner, *DE Patent 100 15 002 A1*, BASF SE **2001**.
- [4] S. Bitterlich, T. Heidemann, G. Schuch, H. Voß, *WO Patent 2004/039757 A2*, BASF SE **2004**.
- [5] H.-J. Arpe, K. Weissermehl, *Industrielle Organische Chemie*, 3., überarb. u. erw. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York **1988**.
- [6] S. Glathe, D. Schermer, *Chem. in uns. Zeit* **2003**, *37*, 336-346.
- [7] P. Albers, U. Betrup, A. Brückner, F. Nierlich, H.-W. Zanthoff, D. Maschmeyer, in: *C₄/C₅-Hydrocarbons: Routes to higher value-added products*, DGMK Tagungsbericht **2004**, *2004-3*, 145-152.
- [8] V. Lecocq, H. Olivier-Bourbigou, *DE Patent 103 03 931 A1*, IFP **2002**.
- [9] Y. Chauvin, A. Hennico, G. Leger, J.L. Nocca, *Erdöl Ergas Kohle* **1990**, *106*, 309-315.
- [10] F. Nierlich, *Hydrocarbon Processing* **1992**, *2*, 45-46.
- [11] F. Nierlich, N. Poth, J. Stichlmair, A. Tuchlenski, *DE Patent 102 43 444 A1*, Oxeno Olefinchemie **2004**.
- [12] T. Heidemann, M. Walter, *WO Patent 01/37989 A2*, BASF SE **2000**.
- [13] T. Heidemann, A. Ulonska, B. Stack, *US Patent 2004/0181105 A1*, BASF SE **2004**.
- [14] C.T. O'Connor, M. Kojima, *Cat. Today* **1990**, *6*, 329-346.
- [15] C. Hörnell, S.G. Järas, M. Sanati, *Catalysis* **1999**, *14*, 236-287.
- [16] D.H. Everett, L. Moscou, R.A.W. Paul, A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [17] G. Engelhardt, S. Ernst, J. Weitkamp, *Tätigkeitsbericht der DECHEMA e.V.* **1992**, 8-17, DECHEMA, Frankfurt/M.
- [18] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127.
- [19] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York **1988**.
- [20] W. Löwenstein, *Am. Mineralog.* **1954**, *39*, 92-96.
- [21] H. Gies, R.P. Gunawardane, F. Liebau, B. Marler, *Zeolites* **1986**, *6*, 373-377.
- [22] R.M. Barrer, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1091-1100.

- [23] E.M. Flanigen, B.M. Lok, S.T. Wilson, US Patent 4 310 440, Union Carbide Corporation **1980**.
- [24] T.R. Cannan, E.M. Flanigen, B.M. Lok, C.A. Messina, S.T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146-1147.
- [25] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351-1358.
- [26] T.R. Cannan, E.M. Flanigen, R.T. Gajek, B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092-6093.
- [27] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. rev. ed., Elsevier, Amsterdam **2001** oder <http://www.iza-structure.org>.
- [28] D.W. Breck, US Patent 3 130 007, Union Carbide Corporation **1964**.
- [29] M.L. Costenoble, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1976**, *72*, 1877-1883.
- [30] R.M. Barrer, H. Villinger, *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 352-370.
- [31] C. Baerlocher, R.M. Barrer, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 245-254.
- [32] D.W. Breck, G.W. Skeels, US Patent 4 503 023, Union Carbide Corporation **1985**.
- [33] J.M. Bennett, J.J. Pluth, J.W. Richardson Jr., J.V. Smith, *Zeolites* **1987**, *7*, 160-162.
- [34] J.M. Bennett, R.M. Kirchner, *Zeolites* **1992**, *12*, 338-342.
- [35] W.H. Bauer, W. Joswig, D. Kassner, J. Kornatowski, *Acta Cryst. B* **1994**, *50*, 290-294.
- [36] D.A. Lesch, S.T. Wilson, *Eur. Patent 254 075*, Union Carbide Corporation **1988**.
- [37] J.M. Bennett, R.M. Kirchner, *Zeolites* **1994**, *14*, 523-528.
- [38] M. Hartmann, L. Kevan, A.M. Prakash, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 723-727.
- [39] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
- [40] L. Forni, E. Selli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 129-140.
- [41] G.J. Kramer, R.A. van Santen, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637-660.
- [42] J. Dwyer, P.J. O'Malley, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3005-3007.
- [43] C.R.A. Catlow, D.W. Lewis, G. Sastre, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6722-6730.

- [44] S.T. Wilson, in: *Introduction into Zeolite Science and Practice*, 229-260, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam **2001**.
- [45] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 249-263.
- [46] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10092-10096.
- [47] G.O. Brunner, R.W. Grosse-Kunstleve, N.J.A. Sloane, *Acta Cryst. A* **1996**, *52*, 879-889.
- [48] J. Dewing, J. Dwyer, P.J. O'Malley, A. Nabham, A.F. Ojo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 105-112.
- [49] C.R.A. Catlow, D.W. Lewis, G. Sastre, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5249-5262.
- [50] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635-663.
- [51] M. Che, C. Lepetit, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3137-3143.
- [52] H. Lee, L. Kevan, J. Michalik, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4282-4285.
- [53] A.K. Ghosh, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3117-3121.
- [54] N. Azuma, M. Hartmann, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10988-10994.
- [55] M. Hartmann, L. Kevan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1429-1434.
- [56] M. Hartmann, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4606-4611.
- [57] C. Hörnell, S.G. Järas, M. Sanati, *Catalysis* **1999**, *14*, 236-287.
- [58] P.A. Jacobs, J.A. Martens, W. Souverijns, W. Van Rhijn, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 1*, 324-351, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim **1987**.
- [59] R.A. Alberty, *J. Phys. Chem.* **1986**, *87*, 4999-5002.
- [60] L.A. Green, R.J. Quann, S.A. Tabak, F.J. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 565-570.
- [61] W.E. Garwood, F.J. Krambeck, S.A. Tabak, *Am. Ind. Chem. Eng. J.* **1986**, *32*, 1526-1531.
- [62] J. Gmehling, B. Kolbe, *Thermodynamik*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 2. Aufl. **1992**.
- [63] G.C. Sinke, D.R. Stull, E.F. Westrum, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1969**.
- [64] R.W. Missen, W.R. Smith, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithm*, John Wiley and Sons, New York, **1982**.

- [65] C.T. O'Connor, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 5*, 2380-2387, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim **1987**.
- [66] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chemie* **1985**, *85*, 1002-1012.
- [67] P.A. Jacobs, J.A. Martens, I.E. Mishin, R.A. Ravishankar, *Angew. Chemie* **2000**, *112*, 4547-4550.
- [68] L. Bonneviot, M. Che, D. Olivier, *J. Mol. Catalal.* **1983**, *21*, 415-430.
- [69] J. Heveling, M.D. Pender, A. van der Beek, *Appl. Catal.* **1988**, *42*, 325-336.
- [70] S.M. Hassan, O.I. Kuznetsov, G.M. Panchekov, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1977**, *50*, 2597-2601.
- [71] R.P. Townsend, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1359-1366.
- [72] A.M. Camiloti, D. Cardoso, S.L. Lahn, L.F. Moura, N.D. Velasco, *Appl. Catal. A: General* **1999**, *182*, 107-113.
- [73] H. Bludau, H.G. Karge, W. Niessen, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 297-305.
- [74] T. Hattori, Y. Kamiya, A. Satsuma, Y. Westi, *Appl. Catal. A: General* **2000**, *253*, 194-195.
- [75] S.J. Gentry, N.W. Hurst, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1982**, *24*, 233-309.
- [76] A. Barth, J. Hoffmann, A. Nützel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *520*, 75-86.
- [77] A. Barth, J. Hoffmann, A. Nützel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *521*, 207-214.
- [78] F. Mahoney, R. Rudham, J.V. Summers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 314-322.
- [79] H. Knözinger, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 2*, 676-689, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim **1987**.
- [80] P.W. Atkins, D.F. Langford, *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**.
- [81] E.J. Rosinski, M.K. Rubin, *US Patent 3,970, 544*, Mobil Oil Corporation **1975**.
- [82] S. Ernst, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1987**.
- [83] X. Chen, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2861-2865.
- [84] T.P. Cannan, E.M. Flanigen, R.T. Gajek, B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, *U.S. Patent 4 440 871*, **1984**.
- [85] T.P. Cannan, E.M. Flanigen, R.T. Gajek, B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092-6993.

- [86] S.P. Elangovan, persönliche Mitteilung.
- [87] E.N. Coker, R.P. Townsend, in: *Introduction to zeolite science science and practice*, 467-524, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.) Elsevier, Amsterdam **2001**.
- [88] A. Jentys, J.A. Lercher, in: *Introduction to zeolite science science and practice*, 345-386, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg) Elsevier, Amsterdam **2001**.
- [89] *Analytical methods for atomic absorption spectrometry*, Perkin-Elmer Corporation **1994**.
- [90] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [91] *Autosorb 1 gas sorption system manual*, Quantachrome Corporation **1997**.
- [92] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [93] D. Nicholls, *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig **1975**.
- [94] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. B* **1969**, 25, 925-946.
- [95] K.P. Lillerud, H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2. rev. ed. Elsevier, Amsterdam **2001**,.

Dank

Mein Dank gilt allen, die zum Entstehen und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich sind dies:

- meine Frau Silvia Wosch-Hecht
- mein Großvater Josef Dreier
- meine beiden „Chefs“
 - Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst und
 - Prof. Dr. Martin Hartmann
- die BASF AG sowie
 - Dr. Thomas Heidemann und
 - Dr. Ulrich Müller
- meine Kollegen
 - Dr. Christian Bischof
 - Dr. S.P. Elangovan
 - Manuel Florencio
 - Matthias Oberlinger
 - Stefan Ost
 - Dr. Silke Sauerbeck
 - Oliver Tangermann
 - Dr. Astrid Weber

und noch viele weitere, denen ich an dieser Stelle sagen möchte: Ich habe euch nicht vergessen!

Lebenslauf

von Thomas Hecht, geboren am 6. Mai 1969 in Speyer / Rhein

Schulische Ausbildung

1975 – 1979	Grundschule in Römerberg
1979 – 1985	Staatl. Realschule in Speyer / Rhein
1985 – 1988	Fachoberschule in Ludwigshafen / Rhein im Teilzeitunterricht neben einer Berufsausbildung zum Chemielaboranten

Studium

1989 – 1994	Studium der Chemischen Technologie an der Fachhochschule Darmstadt, Abschluss als Diplom-Ingenieur (FH) Chemische Technologie, Titel der Diplomarbeit: „Enzymatische Immobilisierung von β -Galactosidase mit Transglutaminase“
1996	Aufbaustudium Chemie an der Universität-Gesamthochschule Siegen
1997 – 2001	Fortführung des Chemiestudiums an der Universität Kaiserslautern, Abschluss als Diplom-Chemiker, Titel der Diplomarbeit: „Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von Zeolithen mit IFR-Topologie“
2001 - 2009	Promotionsstudium an der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Berufstätigkeit

1985 – 1989	Ausbildung zum Chemielaboranten in der BASF AG in Ludwigshafen, im Anschluss daran Anstellung als Chemielaborant
1990 – 1992	Jeweils in der vorlesungsfreien Zeit des Sommersemesters Anstellung als Werkstudent in der BASF AG in Ludwigshafen
1993	Anstellung als Werkstudent in der vorlesungsfreien Zeit des Sommersemesters bei Astra-Zeneca in Planckstadt, Abteilung Qualitätskontrolle
1995	Zivildienst im St. Vincentius-Krankenhaus in Speyer / Rhein

1996	Anstellung bei Petrolab in Speyer / Rhein von Januar bis Studienbeginn
2001 - 2005	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst. Bearbeitung eines Projektes im Rahmen einer Industriekooperation mit der BASF AG in Ludwigshafen
2005 - 2007	Referendariat am Staatlichen Seminar für Didaktik und Lehrerbildung (Berufliche Schulen) in Karlsruhe für die Fächer Chemie und Physik
September 2007	Anstellung als Studienassessor an der Carl-Engler-Schule in Karlsruhe
August 2008	Ernennung zum Studienrat
März 2009	Verleihung der Eigenschaft eines Beamten auf Lebenszeit