

Modifizierung der sauren Zentren von porösen Festkörperkatalysatoren und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften bei der Umsetzung von 2-Ethylphenol

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
M.Sc. Swen Michael Lang
aus Schwäbisch Hall

Hauptberichter: Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa
Mitberichter: Prof. Dr. Joris Van Slageren

Tag der mündlichen Prüfung: 20.09.2021

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart
2022

Für Vera

*Wir leben in einem gefährlichen Zeitalter. Der Mensch beherrscht die Natur, bevor er gelernt hat,
sich selbst zu beherrschen.*

Albert Schweitzer

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Modifizierung der sauren Zentren von porösen Festkörperkatalysatoren und Untersuchung der katalytischen Eigenschaften bei der Umsetzung von 2-Ethylphenol“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Acid site modification of solid catalysts and investigation of their catalytic properties for the conversion of 2-ethylphenol“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Swen Michael Lang

Unterschrift/Signed:

Datum/Date:

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2014 bis Dezember 2017 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Folgende Publikationen kamen innerhalb dieser Arbeit zustande:

1. LANG, S.; BENZ, M.; OBENAU, U.; HIMMELMANN, R.; HUNGER, M., *Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy*, ChemCatChem, **2016**, 8(12), S. 2031–2036, DOI:10.1002/cctc.201600372.^[1]
2. LANG, S.; BENZ, M.; OBENAU, U.; HIMMELMANN, R.; SCHEIBE, M.; KLEMM, E.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M., *Mechanisms of the AlCl₃ Modification of Siliceous Microporous and Mesoporous Catalysts Investigated by Multi-Nuclear Solid-State NMR*, Top. Catal., **2017**, 60(19–20), S. 1537–1553, DOI:10.1007/s11244-017-0837-6.^[2]
3. LANG, S.; DYBALLA, M.; TRAA, Y.; ESTES, D.; KLEMM, E.; HUNGER, M., *Direct Proof of Volatile and Adsorbed Hydrocarbons on Solid Catalysts by Complementary NMR Methods*, Chemie Ing. Tech., **2021**, 93(6), S. 1020–1023, DOI:10.1002/cite.202000128.^[3]

DANKSAGUNGEN

Mein herzlicher Dank gilt allen Kollegen am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Darüber hinaus gilt mein Dank auch den Mitarbeitern Ines Lauerwald, Heike Fingerle, Babara Gehring, Andres Stieber, Ingo Nägele und Matthias Scheibe für die tatkräftige Unterstützung. Für die Mitarbeit in meinem Themenfeld danke ich meinen Bachelor- bzw. Forschungsstudenten Michael Benz und Katja Schottka. Für die stets wunderbare Büroatmosphäre gilt mein Dank Utz Obenaus und Robin Himmelmann. Moritz Heuchel bin ich für die durchgeführten katalytischen Messungen überaus dankbar.

Bei Herrn Prof. Elias Klemm bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme am Institut, die tollen Rahmenbedingungen am Institut und für die wertvollen Anregungen. Zudem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Mitberichts sowie bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein ganz Besonderer Dank gilt Herrn Apl. Prof. Michael Hunger für die hervorragende Betreuung und die Überlassung dieses hochinteressanten und sehr anspruchsvollen Themas. Vielen Dank für die anregenden Diskussionen, das Vertrauen und die Unterstützung.

Für die stetige moralische Unterstützung und die Ermöglichung des Studiums danke ich ganz herzlich meinen Eltern.

Bei Frau Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa möchte ich mich ausdrücklich für die Übernahme des Hautgutachtens bedanken und damit für die Möglichkeit, meine Promotion abschließen zu können.

Vielen herzlichen Dank dafür.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Abstract	1
2.	Einleitung.....	5
3.	Literaturübersicht – Stand des Wissens	7
3.1.	Biomasse als Grundchemikalie und Energieträger	7
3.1.1.	Fermentation von Biomasse zu Treibstoffen.....	7
3.1.2.	Thermische Umwandlung von Biomasse zu Treibstoffen.....	8
3.1.3.	Fluid-Catalytic-Cracking (FCC)	9
3.2.	Mikro- und Mesoporöse Materialien.....	13
3.2.1.	Zeolithkatalysatoren	13
3.2.2.	Brønsted- und lewissaure Zentren auf Zeolithen	15
3.2.3.	Katalytisches Cracken an sauren Zentren.....	17
3.2.4.	Verkokung von Zeolithkatalystoren.....	20
3.2.5.	Mesoporöses Material SBA-15	21
3.3.	Magnetische Kernresonanz.....	22
3.3.1.	Allgemeine Grundlagen und Parameter.....	22
3.3.2.	Magnetische Festkörper-Kernresonanz.....	26
3.3.3.	Charakterisierungstechniken der MAS-NMR-Spektroskopie	28
4.	Motivation und Aufgabenstellung	37
5.	Experimentelles	39
5.1.	Katalysatorpräparation.....	40
5.1.1.	Lithium-Ionenaustausch am Y-Zeolith	40
5.1.2.	Synthese des porösen Materials SBA-15	40
5.1.3.	Kommerziell erhältliche Zeolithkatalysatoren	40
5.1.4.	Katalysator-Waschung	41
5.1.5.	Katalysatormodifizierung mit AlCl_3	41

5.2.	Durchführung der angewandten Analytikmethoden	42
5.2.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	42
5.2.2.	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	42
5.2.3.	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	42
5.2.4.	N ₂ -Physisorption.....	43
5.2.5.	MAS-NMR-Spektroskopie	43
5.3.	Durchführung und Auswertung der heterogenen Katalyse.....	46
5.3.1.	Durchführung der katalytischen Reaktionen im Strömungsreaktor	47
5.3.2.	Auswertung der katalytischen Strömungsexperimente	50
5.3.3.	Durchführung der katalytischen Umsetzung von 2-Ethylphenol unter Satzbedingungen	51
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	53
6.1.	Methodenentwicklung zur Bestimmung lewisaurer Zentren.....	53
6.1.1.	Charakterisierung lewisaurer Zentren mit Aceton	53
6.1.2.	Charakterisierung lewisaurer Zentren mit TMPO.....	54
6.1.3.	Charakterisierung lewisaurer Zentren mit Ammoniak	57
6.2.	Ermittlung des Einflusses der AlCl ₃ -Modifizierung.....	60
6.2.1.	Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der mikro- und mesoporösen Materialien	60
6.2.2.	Untersuchung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens mittels N ₂ - Physisorption.....	61
6.2.3.	Charakterisierung der Gerüststruktur mittels ²⁹ Si-MAS-NMR- und ²⁹ Si-CPMAS-NMR- Spektroskopie	62
6.2.4.	Charakterisierung der Aluminiumspezies mittels ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektroskopie	66
6.2.5.	Charakterisierung der Hydroxylbedeckung mittels ¹ H-MAS-NMR-Spektroskopie	68
6.3.	Säurezentren-Charakterisierung mittels MAS-NMR-Spektroskopie	71
6.3.1.	¹³ C-CPMAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Aceton- ¹³ C	71
6.3.2.	³¹ P-MAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem TMPO	73

6.3.3.	^1H -MAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Ammoniak	76
6.4.	Katalytische Testung in Festbettreaktorexperimenten.....	80
6.4.1.	Umsatz von Dec/EtPh über siliziumreichen Katalysatoren	81
6.4.2.	Umsatz von Dec/EtPh über aluminiumreichen Katalysatoren	83
6.4.3.	Produktselektivitäten der siliziumreichen Katalysatoren	85
6.4.4.	Produktselektivitäten der aluminiumreichen Katalysatoren	89
6.4.5.	Betrachtung des Phenolumsatzes über den verwendeten Katalysatoren.....	92
6.5.	Katalytische Untersuchungen mittels In-situ-NMR in Satzreaktorexperimenten.....	95
6.5.1.	^1H -Spin-Echo-NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte nach Reaktion über siliziumreichen Katalysatoren in einem Satzreaktorexperiment.....	95
6.5.2.	^1H -Spin-Echo-NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte nach Reaktion über aluminiumreichen Katalysatoren in einem Satzreaktorexperiment	97
6.5.3.	Untersuchung der organischen Rückstände auf den siliziumreichen Katalysatoren	98
6.5.4.	Untersuchung der organischen Rückstände auf den aluminiumreichen Katalysatoren	102
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
8.	Literaturverzeichnis.....	109
9.	Abbildungsverzeichnis.....	127
10.	Tabellenverzeichnis	131
11.	Anhang.....	133

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett und Teller
BSZ	Brønstedsaure Zentren
CP	Kreuzpolarisation, engl. cross polarization
DeaY	Dealuminierter Y-Zeolith
Dec	<i>n</i> -Decan
demin.	Demineralisiert
E-CAT	Katalysator im equilibrierten Zustand
EFAl	Extragerüstaluminium, engl. extra-framework aluminum
EJ	Exajoule
EtPh	2-Ethylphenol
EU	Europäische Union
FASTCARD	Fast Industrialization by CAtalysts Research and Development
FAU	Faujasit
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HDO	Hydrodeoxygenierung
Hz	Hertz
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie, engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
LSZ	Lewissaure Zentren
MAS	Magic-Angle-Spinning
NMR	Kernspinresonanz, engl. Nuclear magnetic resonance
ppm	Parts-per-million
RF	Radiofrequenz

SZ	Saure Zentren
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMPO	Trimethylphosphinoxid
USY	Ultrastabilisierter Y-Zeolith
VGO	Vakuumgasöl, engl. vacuum gas oil
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

Lateinische Buchstaben

A	A h	Integral eines FID-Signals
A_{BET}	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	BET-Oberfläche
B_0	T	Externes, statisches Magnetfeld
C_{QCC}	s^{-1}	Quadrupol-Kopplungskonstante
CMR	1	Cracking mechanism ratio
E	J	Energie
f	mol g^{-1}	Masseabhängiger FID-Faktor
eQ	C m^2	Quadrupolares Moment
\hat{H}	Hz	Hamilton-Operator
h	J s	Plancksches Wirkumsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
\hbar	J s	Reduziertes Plancksches Wirkumsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0582 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
I	1	Kernspin-Quantenzahl
I	1	Intensität eines NMR-Signals
i		Edukt
J	Hz	Skalare Kopplungskonstante
j		Produkt
k	$\text{g}^2 \text{mol}^{-1} \text{A}^{-1} \text{h}^{-1}$	Gerätespezifische Konstante
k_B	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante ($k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
k, l		Kerne
M	g mol^{-1}	Molare Masse
m	g	Masse

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

m_l	1	Magnetische Quantenzahl
N	1	Besetzungszahl
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol h ⁻¹	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
Q		Siliziumkoordination
r	m	Kernabstand
S	1	Selektivität
T	K	Temperatur
TOS	min	Reaktionslaufzeit, engl. time on stream
V	L	Volumen
V	V m ⁻²	Elektrischer Feldgradient
$WHSV$	h ⁻¹	Massebezogene Raumgeschwindigkeit, engl. weight hourly space velocity
X	1	Anzahl resonanter Protonen
Z	1	Anzahl

Griechische Buchstaben

γ	s ⁻¹ T ⁻¹	Gyromagnetisches Verhältnis
Δ	variabel	Differenz
δ	1	Chemische Verschiebung
θ	°	Winkel
λ	nm	Wellenlänge
μ	A m ²	Magnetisches Dipolmoment
μ_0	N A ⁻²	Induktionskonstante ($\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ N A ⁻²)
ν	Hz	Frequenz
ρ	mmol g ⁻¹	Dichte
σ	1	Abschirmungskonstante
τ	µs	Puls-Verzögerung

Indizes - hochgestellt

0		Normalbedingungen
G		Gerüst
n	1	Polymerisationsgrad der Siliziumspezies
ref		Referenz

Indizes - tiefgestellt

¹³ C		¹³ C-CPMAS-NMR
²⁷ Al		²⁷ Al-MAS-NMR
²⁹ Si		²⁹ Si-CPMAS-NMR bzw. ²⁹ Si-MAS-NMR
³¹ P		³¹ P-MAS-NMR
¹ H		¹ H-MAS-NMR
Al		Aluminium
aus		Aus dem Reaktor
α		Energieärmerer Zustand
β		Energereicherer Zustand
C		Kohlenstoffatom
C9+		Moleküle größer als C8
CS		Chemische Verschiebung
ein		In den Reaktor
ges		Gesamt
H		Wasserstoffatom
J		J-Kopplung
K		Knight-Verschiebung
Kat		Katalysator
kin		kinetisch
L		Larmor
meso		Mesoporen
mikro		Mikroporen
NH ₄		Ammonium-Ion
NH _x		Stickstoffverbindung mit X Protonen
OH		Hydroxylgruppe

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Q	Quadrupol-Wechselwirkung
RKT	Reaktion
Si	Silizium
Si(nAl)	Siliziumatom mit n Aluminiumatomen substituiert
Z	Zeeman-Wechselwirkung
z	Betrag des z-Anteils
zz	Betrag des zz-Anteils

Sonstiges

\emptyset	m	Durchmesser
-------------	---	-------------

1. ABSTRACT

In order to reach self-imposed climate protection goals, the European Union originated projects like the “2020 climate and energy package”. The so called 20-20-20 goals, which are its most important goal, include beside others the coverage of the European energy demand with 20 % renewable sources until the year 2020. Thereby, 10 % of the fuels should originate from biogenic sources. However, the usage of bio oils, for example from pyrolysis of lignocellulose, in already existing refinery processes demand refining processes, like the hydrodeoxygenation (HDO) process, to improve their properties and stability notably. Phenols and furans exhibit the highest resistance in HDO processes of oxygenated substance classes. Therefore, these compound types are often chosen as model compounds in order to adjust catalyst properties to varied process parameters of the commercial bio oil refinery.

For this purpose, two silicon-rich materials, SBA-15 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \cong 600$) and DeaY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 116$), as well as two aluminum-rich catalysts USY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.9$) and USY* ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3.3$), were modified through sublimation of AlCl_3 and subsequent calcination at 723 K. In order to analyze the influence of Lewis and Brønsted acid sites in conversion reactions, the formation of acidic surface sites on these materials was investigated by different MAS NMR techniques with suitable probe molecules. For the identification and quantification of Lewis acid sites on solid catalysts, a new method has been developed. Thereby, the probe molecules acetone-2- ^{13}C , trimethylphosphine oxide (TMPO), and ammonia were tested on the Lewis acidic model catalysts $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{anatase}$ and the lithium-exchanged zeolite 52Li,48Na-Y.

The catalytic performance of the parent and AlCl_3 -modified SBA-15, DeaY, USY, and USY* catalysts were investigated in

- 1) continuous fixed-bed reactor experiments with an *n*-decane/2-ethylphenol (90 wt.-%/10 wt.-%) mixed feed and on-line GC analysis of the reaction products and in
- 2) batch reactor experiments with a pure 2-ethylphenol feed and *in situ* ^1H spin-echo NMR analysis of volatile reaction products as well as *in situ* ^1H MAS NMR and *in situ* ^{13}C CPMAS NMR analysis of reaction products remaining on the catalysts.

^{13}C CPMAS NMR investigations of acetone-2- ^{13}C -loaded Lewis acid model catalysts showed the formation of aldol condensation products, which indirectly hint at the presence of strong Lewis acid sites. ^{31}P MAS NMR signals at about $\delta_{31\text{P}} = 55 - 67$ ppm were, as described in the literature, assigned

to TMPO coordinated at Brønsted acid sites. Due to ^{31}P MAS NMR investigations of crystalline TMPO and an excess loading with the probe molecule, signals at $\delta_{31\text{P}} = 39 - 42$ ppm occur. Therefore, signals at $\delta_{31\text{P}} = 48 - 51$ ppm can be assigned to TMPO absorbed at Lewis acid sites. Consequently, ^{31}P MAS NMR spectroscopy in combination with the probe molecule TMPO was evidenced as a suitable method for the identification of Lewis acid surface sites.

The quantification of these active acid sites, on the other hand, was carried out by ^1H MAS NMR spectroscopy and the probe molecule ammonia, due to the difficult TMPO-loading process. While the determination of Brønsted acid sites from ammonium signal intensities is well-known in the literature, there was a lack of systematic investigations on the quantification of Lewis acid sites. Besides literature-known signals of ammonium coordinated at Brønsted acid sites, an intensity increase of existing signals at $\delta_{1\text{H}} = -0.5$ to 3 ppm was observed, which indicated ammonia coordinated at Lewis acid sites. The evaluation of difference spectra of loaded and unloaded catalysts allowed the acquisition of probe molecule-induced signals and the quantification of Lewis and Brønsted acid sites via their integral intensities of the corresponding ^1H MAS NMR signals.

The application of this MAS NMR technique at SBA-15, DeaY, USY, and USY*-based catalysts shows a distinct increase in the Lewis acid sites densities probably due to extra-framework aluminum species, which were formed by the AlCl_3 modification. For silicon-rich materials, additionally the density of Brønsted acid sites was slightly increased due to the formation of Brønsted acidic SiOHAl groups via insertion of aluminum atoms of the modification reagent in Q^2 and Q^3 silicon surface sites. Thereby, the molar ratio was significantly decreased to $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$ (SBA-15|Al) and $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$ (DeaY|Al). On the other hand, a significant reduction in the density of Brønsted acid sites on aluminum-rich materials to 60 % (USY) and 40 % (USY*) was observed after AlCl_3 treatment, which was ascribed to the dealumination of the zeolite framework, and hence, the decrease in Brønsted acid SiOHAl groups. The simultaneous increase in the amount of extra-framework aluminum lead to approximately constant molar ratios $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$.

The conversion reaction of the *n*-decane/2-ethylphenol mixed feed showed that the AlCl_3 modification of silicon-rich catalysts caused notably higher conversions up to $X = 8.6$ % and $X = 35$ % for SBA-15|Al and DeaY|Al, respectively. Besides that, the formation of undesirable products like phenol and bigger molecules (C9+) could be lowered and the selectivities to light olefins were increased, especially to ethene on SBA-15 catalysts with $S_{\text{Ethene}} = 23$ %. Considering the overall conversion of phenols, deoxygenation properties of silicon-rich catalysts were improved by the modification. The selectivities to aromatics remained on a similar level (SBA-15) or were doubled (DeaY). Only a slight

deactivation of the silicon-rich catalysts occurred, so that DeaY-based catalysts showed the best catalytic properties of all studied materials after times on stream higher than 1000 min, which is due to the minor coking of silicon-rich catalysts with less than 9 wt.-% caused by the low Brønsted acidity of these materials.

In situ NMR investigations of the batch reactor experiments on silicon-rich catalysts showed a conversion of 2-ethylphenol via dealkylation and deoxygenation reactions to volatile alkanes (<C4), ethene, aromatics, and polyaromatics. Condensation reactions to polyaromatics are the reason of catalyst deactivation through coking, but act as a proton source in the formation of volatile alkanes and light olefins. As silicon-rich catalysts have primarily Lewis acid sites, it can be assumed that the reaction mechanism are affected by these surface sites.

The *n*-decane/2-ethylphenol mixed feed conversion in continuous flow experiments showed a full conversion on all aluminum-rich materials until times on stream from 400 to 600 min, but were accompanied by a notably shorter catalyst life time due to higher coking (13.85 to 16.68 wt.-%). The AlCl₃ treatment of USY* led to higher selectivities to propene and butenes at comparable conversion rates, while selectivities to phenols were decreased from $S_{\text{phenol}} = 25\%$ to $S_{\text{phenol}} = 3\%$ and, which applies to USY as well, the formation of C9+ products was completely suppressed. For USY, no significant changes in the selectivity to light olefins could be observed at comparable conversion rates, whereas the selectivity changes over the reaction time hint at a slight increase. By means of the overall conversion of phenols, the deoxygenation properties of USY* and USY*|Al catalysts were improved, whereas a degradation for USY and USY|Al was observed. This is probably due to a reduction of the BSZ density (USY* catalysts) or a shorter catalyst lifetime (USY catalysts).

Despite signal broadening due to immobilization of strongly absorbed reactants and product molecules, *in situ* NMR investigations of batch reactor experiments detected the dealkylation and deoxygenation of 2-ethylphenol over all aluminum-rich materials. Water signals in *in situ* ¹H spin-echo NMR spectra of volatile products as well as the lack of the *ipso* C atom signals at $\delta_{13\text{C}} = 150 - 151$ ppm in *in situ* ¹³C CPMAS NMR spectra hint at a deoxygenation reaction of the phenol under these conditions, probably due to high densities of Brønsted acid sites, which lead to undesirable side reactions to aromatics *via* oligomers. Light olefins could not be observed in batch reactor experiments over aluminum-rich catalysts. Also their remarkable densities of Brønsted and Lewis acid sites hinder the clarification, whether the observed effects on the catalytic properties were achieved by a decrease of Brønsted, an increase of Lewis acid site densities or synergistic effects.

2. EINLEITUNG

Der Energiebedarf der Welt und damit die Emission von Treibhausgasen steigen unaufhörlich an. Dies verursacht wiederum einen weiteren drastischen Anstieg der globalen Temperatur, der bereits seit den 1980er Jahre zu beobachten ist (siehe Abbildung 2.1)^[4]. Der Klimawandel führt unter anderem zum Anstieg der Meeresspiegel, fördert weltweit extreme Wetterereignisse und birgt vor allem durch sein rasches Tempo eine große Gefahr für die Tier- und Pflanzenwelt, welche sich kaum an die neuen Gegebenheiten anpassen kann. Für Europa hat dies zur Folge, dass in Süd- und Mitteleuropa häufiger Hitzewellen, Waldbrände und Dürren auftreten werden, während Nordeuropa mit höheren Niederschlägen und Überschwemmungen zu kämpfen haben wird^[5].

Im Kampf gegen den anthropogenen Klimawandel will die Europäische Union (EU) als zentralen Punkt des „Green Deal“ bis zum Jahr 2050 klimaneutral werden. Dies verlangt neben der Förderung von klimafreundlichen Technologien und Innovationen, die Decarbonisierung des Energiesektors um den globalen Temperaturanstieg gemäß des Pariser Abkommens unter 2 °C zu halten^[6]. Ein erster Schritt hin zu den langfristigen Klimazielen für das Jahr 2050 stellt das „Klima- und Energiepaket 2020“ mit seinen darin formulierten 20-20-20-Zielen dar. Das Paket wurde 2007 von den damaligen Staats- und Regierungschefs der EU-Mitgliedsstaaten beschlossen und fordert die Reduktion der Treibhausgasemissionen um 20 % und eine Verbesserung der Energieeffizienz um 20 % zum

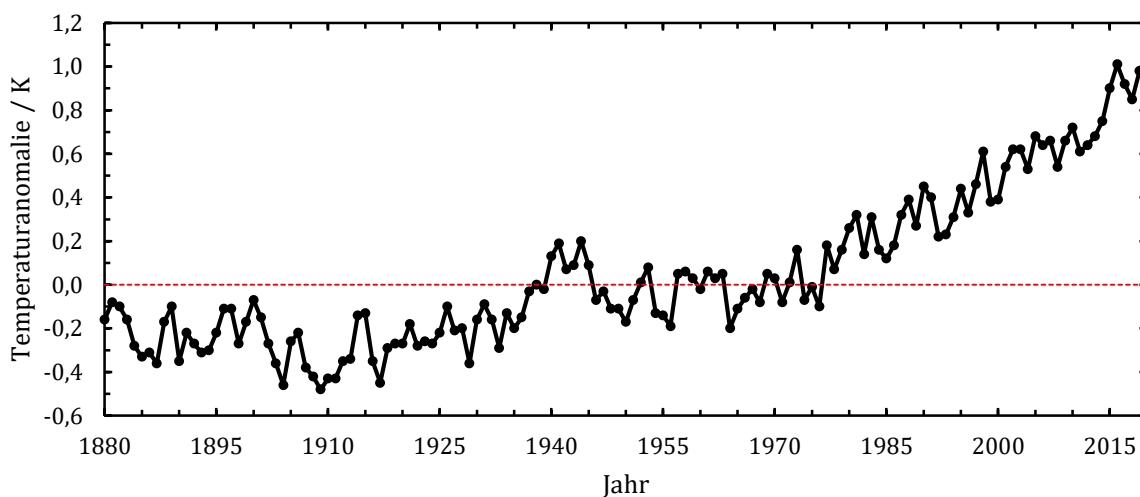


Abbildung 2.1: Abweichung der globalen Temperatur relativ zur Abweichung der Durchschnittstemperaturen von 1951 - 1980^[4].

Vergleichsjahr 1990 sowie die Deckung des Energiebedarfs der EU aus 20 % erneuerbaren Quellen bis zum Jahr 2020. Der Anteil an elektrischer Energie wird in der EU immer mehr aus erneuerbaren Quellen erzeugt, wobei Wind- und Wasserkraftanlagen den größten Beitrag zur Stromerzeugung liefern^[7]. Bei kohlenstoffbasierenden Energieträgern ist es hingegen notwendig, die CO₂-Bilanz durch Verwendung von Biokraftstoffen zu fördern, weswegen diese den fossilen Treibstoffen beigemischt werden sollen. Die Verflüssigung von lignocellulosehaltiger Biomasse durch beispielsweise Pyrolyse führt zu Bioölen mit einem hohen Sauerstoffanteil^[8]. Vor der Nutzung der biogenen Pyrolyseöle sind Veredelungsprozesse, wie Hydrodeoxygenierungs (HDO)-Verfahren, notwendig, um den Sauerstoffanteil zu senken und die Eigenschaften und Stabilität der Bioöle deutlich zu verbessern.

Die Verarbeitung der Bioöle mit herkömmlichen Vakuumgasölen in bestehenden Raffinerieanlagen ist möglich, da das Fluid-Catalytic-Cracking (FCC)-Verfahren zur Herstellung von Treibstoffen und Grundchemikalien eine große Flexibilität bezüglich der verwendeten Reaktanden besitzt. Die Zugabe von Bioölen erfordert jedoch Anpassungen von Prozessparametern, da die Zusammensetzung der Bioöle die Desaktivierung und Koksbildung fördert. Dabei stehen insbesondere die Katalysatoren im Fokus, weshalb sich diese Arbeit mit der Modifizierung von mikro- und mesoporösen Materialien und deren katalytischen Eigenschaften im FCC-Verfahren beschäftigt.

3. LITERATURÜBERSICHT – STAND DES WISSENS

3.1. Biomasse als Grundchemikalie und Energieträger

Weltweit werden klimatische Veränderungen immer deutlicher spürbar und die Wissenschaft warnt bereits seit Anfang des letzten Jahrhunderts vor steigenden Temperaturen aufgrund des anthropogenen Klimawandels. Biomasse hat hierbei eine Sonderrolle unter den erneuerbaren Energiequellen, da sie im Gegensatz zu Wind- oder Solarenergie auch als Kohlenstoffquelle dient. So können aus Biomasse kohlenwasserstoffbasierende Chemikalien und Produkte erzeugt werden.

Die Umwandlung der Biomasse in nutzbare Energie bzw. Energieträger kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die einfachste Möglichkeit aus lignocellulosehaltiger Biomasse (thermische) Energie zu gewinnen, ist die Verbrennung in Feuerungsanlagen. Bei einem solchen Konversionsprozess ist nur ein geringer technischer Aufwand nötig. Jedoch ist die Verwendbarkeit der Nutzenergie im Vergleich zu variableren Energieträgern deutlich begrenzt. Bei der Erzeugung von flüssigen Kraftstoffen ist es für einen ökonomischen Prozess unerlässlich, dass die Biomasse zuerst in flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger umgewandelt wird, um ggf. in weiteren Veredelungsprozessen weiter modifiziert zu werden. Die Veredelung ist besonders in Hinsicht auf eine Verbesserung der Speicher- und Transporteigenschaften, der Energiedichte und der Substitution von fossilen Energieträgern in bereits bestehenden Prozessen notwendig.

3.1.1. Fermentation von Biomasse zu Treibstoffen

Die Verfahren, in denen Biomasse in kohlenstoffhaltige Grundchemikalien oder Energieträger umgewandelt werden, können in mikrobiologische, thermische und pyrolytische sowie alle weiteren chemisch-katalytischen Prozesse zur Spaltung der komplexen Strukturen in Biomasse unterteilt werden^[9]. Die Fermentation zur Erzeugung von Ethanol aus Kohlenhydraten mit Hilfe von Mikroorganismen ist eines der ältesten Verfahren der Menschheit. Der Begriff Bioethanol wird für Ethanol verwendet, welches als Biokraftstoff eingesetzt wird und aus Biomasse und/oder dem biologisch abbaubaren Teil von Abfällen gewonnen wurde. Bioethanol wird bereits großflächig als Treibstoff oder als Zusatz für Ottokraftstoffe eingesetzt und ist auch als Dieselmischzusatz geeignet^[10-12]. Bioethanol findet nicht nur als Treibstoff Anwendung, sondern eignet sich als Grundchemikalie zur Herstellung von anderen Kohlenwasserstoffverbindungen bzw. dient als Wasserstoff-Donor in Steam-Reforming-Prozessen^[13-18].

Um jedoch Bioethanol in den benötigten industriellen Maßstäben produzieren zu können, sind ausgereifte Technologien notwendig. Die häufigste, günstigste und am schnellsten wachsende Biomasse ist Lignocellulose^[19]. Die Verwendung von Lignocellulose bedarf aufgrund der komplexen Struktur einer aufwendigen Vorbehandlung. Eine Fermentation ist erst möglich, wenn die Struktur in ihre Bausteine Lignin, Cellulose und Hemicellulose aufgeschlossen wurde und aus den Cellulose- sowie Hemicellulose-Gerüsten die Glucose- und Pentose-Einheiten zu fermentierbaren Zuckern herausgelöst wurden. Thermische Umwandlungsverfahren bedürfen deutlich einfacheren Vorbehandlungsmethoden, sodass diese bereits kommerzielle Anwendung finden.

3.1.2. Thermische Umwandlung von Biomasse zu Treibstoffen

Die Pyrolyse von Biomasse, z.B. die Verkokung von Holz zu Holzkohle, ist wie die Ethanol-Fermentation ein Prozess, den die Menschheit bereits seit tausenden Jahren betreibt. Beim Pyrolyseprozess werden biogene Feststoffe unter Ausschluss von Sauerstoff thermisch zersetzt, wobei eine Vielzahl an chemischen Verbindungen entstehen. Diese lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen: Pyrolysegase, Holzkohlen und Pyrolyseöle.

Mit der Schnellpyrolyse sollen primär flüssige Pyrolyseöle erhalten werden, welche in Folgeprozessen veredelt werden. Um hauptsächlich Öle aus der Pyrolyse zu erhalten, müssen folgende Prozessparameter gegeben sein^[20–22]:

- Sehr hohe Heiz- (1000 K s^{-1}) und Wärmetransferraten auf die Biomassepartikel unter Sauerstoffausschluss,
- eine gut kontrollierte Prozesstemperatur bei etwa $720 - 820 \text{ K}$,
- eine kurze Verweildauer von typischerweise $< 2 \text{ s}$,
- sowie ein schnelles Quenchen des Pyrolysedestillats.

Bei der Pyrolyse erfolgt eine Depolymerisierung und Fragmentierung der komplexen Biomassestrukturen^[23]. Die dabei erhaltenen Bioöle sind eine komplexe, dunkelbraune Mischung aus Wasser, Phenolen, Alkoholen, Ketonen, Zuckern, Furanen, Guajacolen und Syringolen sowie organischen Säuren und Mineralien^[24]. Sauerstoff ist mit etwa $35 - 40 \%$ das prozentual häufigste Heteroatom in Pyrolyseölen aus lignocellulosehaltiger Biomasse, weshalb eine Deoxygenierung zur Verbesserung der Stabilität und Veredelungseigenschaften nötig ist^[8]. Bei der HDO wird hierfür, wie aus Reaktionsgleichung (3.1) hervorgeht, molekularer Wasserstoff verwendet, und Wasser sowie Kohlenwasserstoffe werden gebildet:



Ein kritischer Aspekt der HDO ist der Wasserstoffverbrauch. VENDERBOSCH et al. stellten bei Untersuchungen des Wasserstoffverbrauchs in Bioöl-Aufbereitungen fest, dass sich dieser mit steigendem Deoxygenierungsgrad erhöhte^[25]. Folglich verbleiben HDO-resistentere Verbindungen, wie Furane und Phenole, häufig in Bioölen, deren Weiterverarbeitung zu Treibstoffen in katalytischen Prozessen wie dem Fluid-Catalytic-Cracking stattfindet.

3.1.3. Fluid-Catalytic-Cracking (FCC)

Das FCC-Verfahren

Das FCC-Verfahren wurde erstmals 1942 kommerziell implementiert und sorgte in der damaligen Zeit für eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Öl-Raffinerie-Prozessen im Vergleich zu den bis dato eingesetzten nicht kontinuierlichen Festbett-Crack-Prozessen^[26]. Noch heute ist das FCC-Verfahren das ökonomischste Crack-Verfahren für die Erzeugung von Treibstoffen und anderen leichten Kohlenwasserstoffen. Die zentrale Komponente der FCC-Katalysatoren stellen dabei Zeolithe dar. Der FCC-Prozess ist noch immer einer der wesentlichen Stützen zur Aufrechterhaltung der globalen Versorgung mit flüssigen Energieträgern und es ist davon auszugehen, dass das Verfahren diese Rolle auch zukünftig innehaben wird.

Beim FCC-Verfahren wird als Einsatz in der Regel leichtes oder schweres Vakuumgasöl, engl. vacuum gas oil (VGO), eingesetzt, welches als Produkt in mehreren Verarbeitungsschritten aus Rohöl in Erdölraffinerien gewonnen wird. Dazu wird das Rohöl zuerst einer Entsalzung unterzogen. Anschließend wird das Rohöl zur Vermeidung von thermischen Crack-Prozessen maximal auf etwa 620 K erwärmt und mittels Rektifikation in einer bis zu 50 m hohen Kolonne in niedersiedende und hochsiedende Komponenten aufgetrennt. Die langkettigen Moleküle mit hohen Siedepunkten, welche als sogenannter atmosphärischer Rückstand im Sumpf zurückbleiben, werden in einer weiteren Rektifikation unter niedrigem Druck erneut einem stofflichen Trennungsprozess, der Vakuumrektifikation, unterzogen. Das daraus erhaltene VGO ist in der Regel die Hauptkomponente und wird als Einsatz im FCC-Prozess verwendet. Zum VGO können in der FCC-Einheit Destillationsrückstände beigemischt werden.

Die primären Produkte des FCC-Prozesses sind flüssige Treibstoffe. Zusätzlich werden Synthesegas und kurzkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Propen, gebildet, welche sich beispielsweise als Monomere für die Polymerchemie eignen und daher ebenfalls wirtschaftlich rentabel sind. Weitere flüssige Crack-Produkte mit Siedetemperaturen höher als der von Benzin, sogenannte Gas- und Schweröle, werden nur vereinzelt erneut dem FCC-Prozess zugeführt. Diese Öle besitzen einen hohen Anteil an kondensierten Aromaten und Asphaltenen, welche zur Verkokung neigen und so eine

Vergiftung der FCC-Katalysatoren verursachen. Das Gasöl kann jedoch durch weitere, umfangreiche Veredelungsschritte zu Diesel weiterverarbeitet werden. Für Schweröle sind weitere Veredelungs- und Verarbeitungsschritte in der Regel unrentabel, weshalb meist eine Veräußerung als schweres Heizöl stattfindet.

Der Aufbau einer Fluid-Catalytic-Cracking-Anlage

Da FCC-Anlagen im Dauerbetrieb laufen, sind besondere Anlagenspezifikationen notwendig. Deswegen bestehen diese Anlagen, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, aus zwei gekoppelten Operationssystemen, welche zeitgleich das katalytische Cracken und die Katalysatorregeneration kontinuierlich betreiben. Die heißen Katalysatorpartikel werden am unteren Ende des Risers mit dem vortemperierten Einsatz vermengt, der aufgrund der hohen Katalysatortemperatur verdampft und zusammen mit den Katalysatorpartikeln den Riser hinauf zum Separator strömt. In diesem Schritt findet der Großteil des Crackens statt. Anschließend werden im Stripper die verbrauchten Katalysatorpartikel von den Produkten abgetrennt und Kohlenwasserstoffe, welche in und auf den Katalysatoren verblieben sind, durch Wasserdampf entfernt. Zur Entfernung der verbleibenden Koksrückstände wird der Katalysator nun dem Regenerator zugeführt, wo der Koks mithilfe von ca. 923 K bis 1033 K erhitzter Luft verbrannt wird. Die dabei entstehende thermische Energie wird zum Antrieb der endothermen Reaktion des FCC-Prozesses verwendet. Der regenerierte heiße Katalysator schließt den Prozesszyklus, indem er wieder in den Riser geleitet und mit frischem Einsatz vermengt wird^[26].

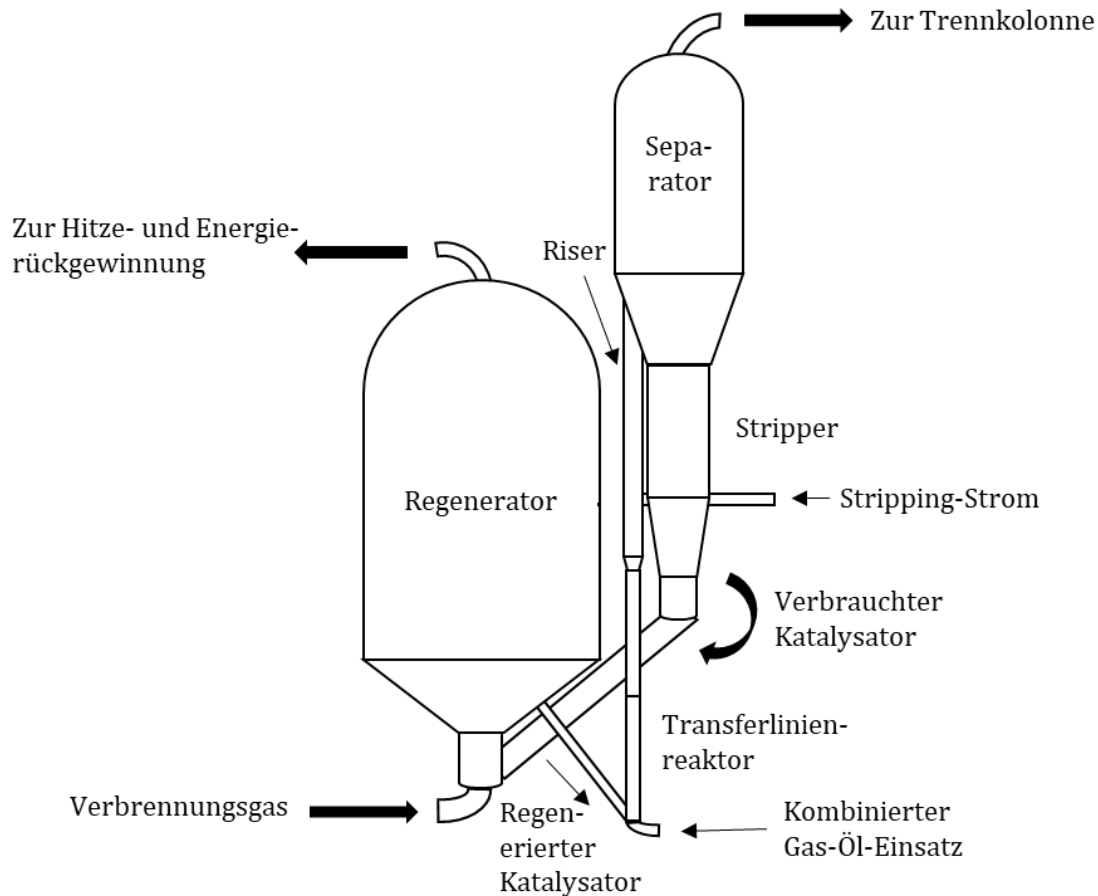


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Fluid-Catalytic-Cracking-Einheit nach [27].

Katalytische Testreaktionen mit Modellverbindungen

Zur Untersuchung von industriellen Verfahren werden Testreaktionen im Labormaßstab durchgeführt, wobei die vielfältigen Eduktmischungen durch Modellverbindungen, welche die grundlegenden Eigenschaften der Reaktanden wiedergeben, substituiert werden. Pyrolyseöl aus Biomasse sind komplexe Mischungen unterschiedlichster sauerstoffreicher Kohlenwasserstoffverbindungen^[8,23,28]. Als Bioöl-Modellverbindung werden in der Literatur häufig sauerstoffhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt, während Aliphate als VGO-Modelle dienen^[29-38].

GRACA et al. verwendeten Y-Zeolithe, ZSM-5 oder industrielle FCC-Katalysatoren im equilibrierten Zustand (E-CAT) als Katalysatoren zur Umsetzung von biogenen und VGO-Modellverbindungen bei 723 K in einem Festbettreaktor^[39]. Dabei führte die Beimischung der phenolischen Bioöl-Modellverbindungen zu einer schnelleren Katalysatordesaktivierung, welche auf die Adsorption der phenolischen Verbindungen an die brønstedsauren Zentren (BSZ) und lewissauren Zentren (LSZ) zurückgeführt wurde. Bei der Umsetzung von Methylcyclohexan über ZMS-5 genügte bereits eine Zugabe von

0,6 Gew.-% Phenol zum Einsatz, um die zusätzliche Katalysatordesaktivierung zu beobachten^[32]. Verglichen mit der Umsetzung des gleichen Einsatzes über einem ultrastabilisierten Y-Zeolith (USY) führte die Desaktivierung unabhängig von der Phenolmenge und Kontaktzeit stets zu einer partiellen Desaktivierung des USY^[40]. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Phenole zuerst an stark sauren und im weiteren Reaktionsverlauf auch an schwach sauren Zentren adsorbieren^[41].

Phenolische Edukte bilden nach Beobachtung von TO und RESASCO über Kondensationsreaktionen einen Phenol-Pool, der jedoch mittels Cracken und Hydridtransfer gespalten werden kann. Die dabei entstehenden Produkte sind überwiegend Aromaten und leichte Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich bildet sich graphitartiger Koks auf den Zeolithkatalysatoren^[42]. Die Umsetzung des phenolischen Zusatzes lässt sich bspw. durch die Beimischung von Kohlenwasserstoffverbindungen mit guten Hydridtransfereigenschaften, wie Tetralin, verbessern^[38]. Cyclische Kohlenwasserstoffe haben unter gleichen Bedingungen und demselben Phenolanteil im Einsatz eine kleinere Tendenz zur Katalysatordesaktivierung als lineare, gesättigte Verbindungen^[39]. GRACA et al. schlossen daraus, dass das Co-Cracken von paraffinischen Verbindungen in kommerziellen FCC-Anlagen deswegen deutlich mehr beeinträchtigt wird, als bei einem Einsatz, der überwiegend aus cyclischen Verbindungen besteht^[39,41]. Die Umsetzung eines kommerziell erhältlichen VGO mit Phenol als Zusatz über einem Mischkatalysator aus industriellem E-CAT und ZSM-5 (90 Gew.-%/10 Gew.-%) führte zu einer Reduzierung leichter Aliphaten von nahezu 4 Gew.-% im Vergleich zur Umsetzung des reinen VGO, welche jedoch eine um etwa 2 Gew.-% höhere Ausbeute von Benzin aufwies^[31].

Untersuchungen von HEUCHEL führten zu der Erkenntnis, dass bei einem Co-Cracken von *n*-Decan (Dec) und 2-Ethylphenol (EtPh) (90 Gew.-%/10 Gew.-%) in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor bei 753 K Zeolithe mit großen Porensystem notwendig sind, da die Desaktivierung bei mittelporigen Zeolithen durch die Bioöl-Modellverbindung unmittelbar einsetzte^[33]. Ausschlaggebend bei der Umsetzung des gemischten Einsatzes war die Dichte der BSZ der großporigen Faujasit (FAU) und Beta-Polymorph-A-Typ-Zeolithe, während die Anwesenheit von LSZ die Umsetzung nicht beeinflusste^[43]. Zudem wurde geschlossen, dass ein großes Mikroporensystem auf den bimolekularen Wasserstofftransfer positiv einwirkt, sodass mehr Aromaten aus dem Phenol-Pool innerhalb der Zeolithe gebildet werden. Die Deoxygenierung von adsorbiertem Phenol läuft bei dem vorgeschlagenen Mechanismus an den BSZ in Anwesenheit eines guten H-Donors ab (siehe Abbildung 3.2). Nach der Adsorption des Phenols an dem Brønstedsauren Zentrum (I) erfolgt ein Hydridtransfer von einem Paraffinmolekül. So bildet sich ein Carbokation (II) und Benzol wird desorbiert (III). Durch Regeneration des BSZ und der Deprotonierung des Carbenium-Ions zu einem Olefin (IV) wird der Mechanismuszyklus geschlossen.

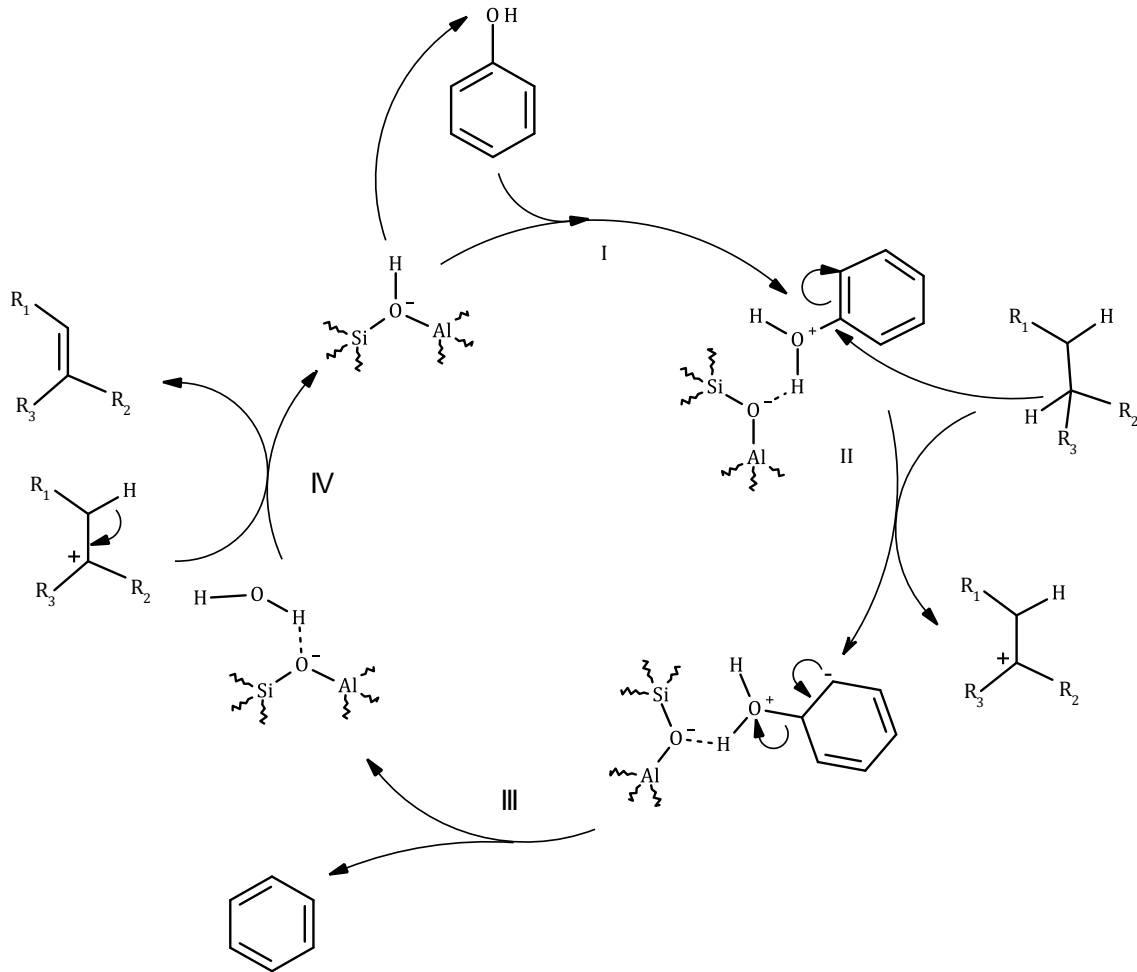


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines möglichen Deoxygenierungsmechanismus von Phenol an Brønsted-sauren Zentren in Anwesenheit von Alkanen nach [43]. R_1 - R_3 stellen Protonen oder Alkylreste da, wobei aufgrund der hohen Instabilität von primären Carbenium-Ionen entweder R_2 oder R_3 ein Alkylrest sein muss.

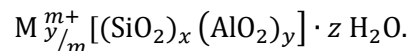
3.2. Mikro- und Mesoporöse Materialien

3.2.1. Zeolithkatalysatoren

Für die kommerzielle Anwendung des FCC-Verfahrens sind geeignete Katalysatoren, wie Zeolithe, unerlässlich. Der Begriff Zeolith wurde 1756 vom Mineralogen A. F. Cronsted geprägt und setzt sich aus den zwei aus dem griechischen stammenden Begriffen „ζεω“ und „λίθος“ zusammen, welche „sieden“ bzw. „Stein“ bedeuten^[44]. Diese Begriffe beschreiben die besondere Eigenschaft der zum Teil natür-

lich vorkommenden Materialien bei Erhitzung^[45]. Zeolithe besitzen aufgrund ihres einheitlichen Poren- und Kanalsystems im Nanometerbereich eine außerordentlich große spezifische Oberfläche. Innerhalb der Poren und Kanäle können Moleküle, die einen ausreichend kleinen kinetischen Durchmesser besitzen, wie bspw. Wasser, reversibel adsorbieren. Bei einer schnellen Desorption erscheint es, als ob der Zeolith siedet.

Da größere Moleküle nicht in das Porensystem gelangen, werden Zeolithe auch als Molekularsiebe bezeichnet. Das dreidimensionale Netzwerk, welches für das innere System verantwortlich ist, beruht auf eckenverknüpften TO_4 -Tetraedern ($T = Si, Al, P, Ge, Ga$ usw.), deren zentrale T-Atome über Sauerstoffbrücken verknüpft sind^[46]. Am häufigsten treten in den Zentralpositionen Silizium- und Aluminiumatome auf. Negative Ladungen von AlO_4 -Tetraedern des Zeolithgitters werden durch Extragerüst-Kationen stabilisiert. Die Strukturgleichung von Alumosilikaten kann folgendermaßen formuliert werden:



Die Variable M stellt hierbei Kationen mit der Ladung m , vorwiegend aus der Alkali- und Erdalkaligruppe, dar. Das molare Verhältnis der Gitteratome von Silizium und Aluminium n_{Si}/n_{Al} wird durch den Quotienten x/y wiedergegeben und bewegt sich nach der Löwensteinregel in einem Bereich zwischen $n_{Si}/n_{Al} = 1 - \infty$ ^[45]. Die Löwensteinregel besagt, dass Aluminiumatome nicht direkt nebeneinander auf zentralen T-Positionen im Gitter platziert sein können. Die Anzahl der Wasseratome pro Elementarzelle wird durch z wiedergegeben.

Ausschlaggebend für die Eigenschaften von Zeolithen ist ihre Gerüststruktur, anhand der die Klassifizierung durch einen Framework-Type-Code aus drei Buchstaben der „International Zeolite Association“ (IZA) erfolgt^[46]. Die Codes basieren üblicherweise auf dem Materialtyp, wie z.B. FAU für Faujasit, oder dem Trivialnamen, wie bspw. LTA für „Linde Type A“, und sind unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Zeoliths^[47].

In dieser Arbeit wurden unter anderem Y-Zeolithe mit dem Strukturtyp Faujasit eingesetzt, deren Gerüststruktur sich durch große Hohlräume mit einem inneren Durchmesser von $\varnothing_{\text{Poren}} = 1,3$ nm auszeichnet. Diese großen Hohlräume kommen über die alternierende Verknüpfung von sogenannten Sodalith-Einheiten und hexagonale Prismen, wie in Abbildung 3.3 erkennbar, zustande. Vier Fenster mit einem inneren Durchmesser von 0,74 nm, die von 12 TO_4 -Tetraedern gebildet werden, bilden den Zugang zu den großen Hohlräumen. Daher werden FAU-Zeolithe zu den weitporigen 12-Ring-Zeolithen gezählt^[46]. Die Sodalith-Käfige mit ihrer 6-Ring-Struktur weisen hingegen Öffnungen mit einem inneren Durchmesser von 0,22 nm auf und sind somit für viele Reaktandenmoleküle nur schlecht zugänglich^[48]. Die Verbindung von mehreren großen Hohlräumen erzeugt ein dreidimensionales Kanalsystem, wodurch FAU-Zeolithe besonders interessant für Prozesse wie das FCC-Verfahren sind.

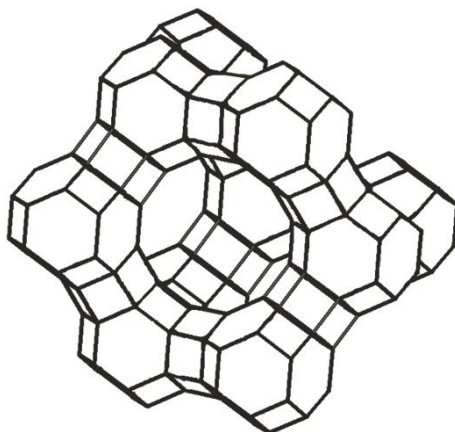
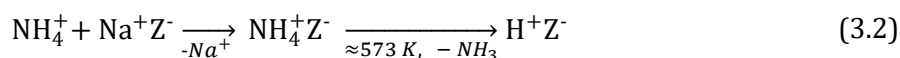


Abbildung 3.3: FAU-Struktur eines Y-Zeolithen entlang der [111]-Achse^[49].

3.2.2. Brønsted- und lewissaure Zentren auf Zeolithen

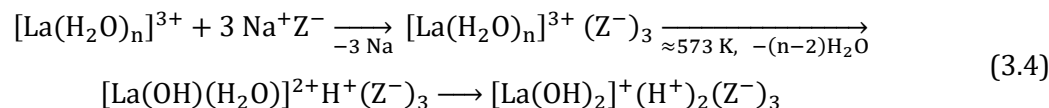
Zeolithe gelten als saure Katalysatoren, deren saure Zentren (SZ) sich überwiegend in den Poren und Hohlräumen befinden. Bei BSZ stellen Hydroxylgruppen an Gerüstaluminiumatomen den Protonendonator dar. Die Protonen der BSZ liegen demnach nicht frei vor, sondern sind kovalent an das Sauerstoff-Atom nahe der negativen Gitterladung gebunden^[50,51]. Zur Generierung von BSZ werden (Alkali-) Metall-Ionen, zumeist Na^+ , durch einen Ionenaustausch auf dem negativ geladenen Zeolithgitter (Z^-) ersetzt. Der Austausch, bspw. über Ammonium-Ionen mit anschließender Deammonisierung durch Kalzinierung, erfolgt nach Gleichung (3.2).



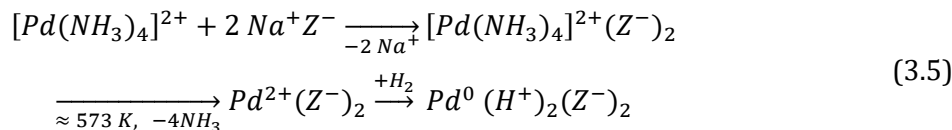
Alternativ können BSZ über einen Ionenaustausch mit Mineralsäuren erzeugt werden (siehe Gleichung (3.3)). Diese Methode ist jedoch unüblich, da die Säuren als Nebenreaktion zu einer Dealuminiierung des Zeolithgerüsts führen können und ggf. das gesamte Gerüst zerstören^[52].



Der als Hirschler-Plank-Mechanismus bekannte Ionenaustausch mit multivalenten Metallkationensalzen und einer anschließenden Kalzinierung stellt eine dritte Möglichkeit für die Erzeugung von brønstedsauren Zentren dar^[53]. Bei diesem Mechanismus wird das Alkalimetallkation mit einem Metallsalz ausgetauscht. In einer nachfolgenden thermischen Behandlung wird die Hydrathülle des Metall-Ions zersetzt, sodass das multivalente Ion typischerweise zwei bis drei negative Zeolithgitterladungen innerhalb der Poren über eine größere Distanz ausgleicht. Die dadurch erzeugten, starken elektrostatischen Felder führen wiederum zur Dissoziation von Wasser unter Bildung von brønstedsauren Protonen. So kommt es bspw. für jedes eingebrachte La^{3+} -Ion, wie aus Gleichung (3.4) ersichtlich wird, zur Bildung zweier BSZ.



Mit Metallkationen, welche ein höheres Standardpotential als Wasserstoff besitzen, ist die Erzeugung brønstedsaurer Protonen nach Gleichung (3.5) ebenfalls möglich.



Die Methode, welche zur Bildung der BSZ angewendet wurde, hat keinen Einfluss auf die chemische Natur der Zentren. BSZ bestehen stets aus Protonen von verbrückenden Hydroxylgruppen an AlO_4 -Tetraedern des Zeolithgerüsts^[53].

Lewissaure Zentren (LSZ) in Zeolithen sind im Gegensatz zu BSZ unabhängig von tetraedrisch koordinierten Gerüstaluminiumspezies. Neben den metallischen Kationen, welche die negative Gitterladung ausgleichen, bestehen LSZ aus kationischen Extragerüstkomplexen^[51]. Neben einer Gerüstdealuminierung, können durch post-synthetische Aufbringung von Metallen auf Alumosilikatgerüste LSZ generiert werden^[51,54-63]. Das Extragerüstaluminium, engl. extra-framework aluminum (EFAI), welches beispielsweise bei der Dehydroxylierung von Zeolithen bei hohen Temperaturen entsteht, spielt hierbei eine besondere Rolle. Die dabei gebildeten oktaedrisch koordinierten $[(\text{AlO})^+]_n^+$ -Einheiten werden auch als echte LSZ bezeichnet^[64]. Die Dehydroxylierung eines Zeolithen ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Des Weiteren treten aufgrund von Gitterdefekten dreifachgebundene Aluminium- und kationische Siliziumspezies auf, welche ebenfalls lewissauer agieren. Es wird davon ausgegangen, dass LSZ unter bestimmten Umständen die Stärke von naheliegenden BSZ erhöhen und so die katalytische Aktivität von Zeolithen beeinflussen können^[51,53].

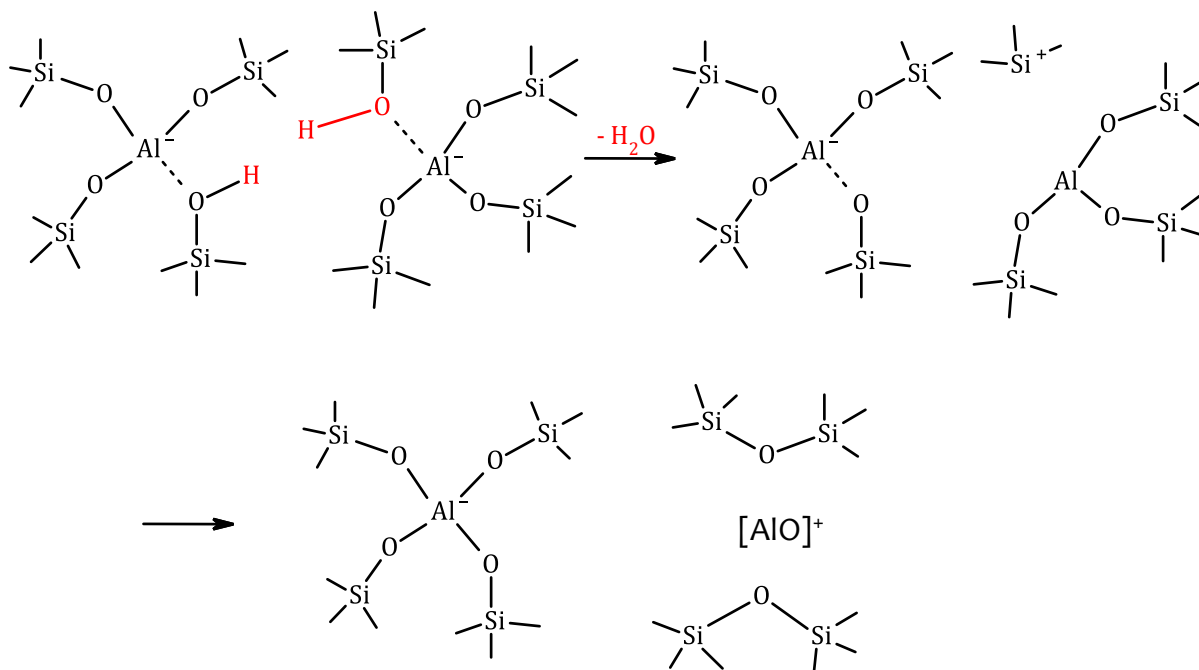


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Lewis-sauren Zentrenbildung durch Dehydroxylierungsreaktion nach [64].

3.2.3. Katalytisches Cracken an sauren Zentren

Zur Wertschöpfung werden langkettige Kohlenwasserstoff in Crack-Prozessen über einen sauren Katalysator in kleinere Moleküle gespalten. Hierbei sind zwei Mechanismen, die in Konkurrenz zueinander stehen, literaturbekannt^[65]. Bei dem klassischen, bimolekularen Mechanismus wird als zentraler Reaktionsschritt ein dreifachkoordiniertes Carbenium-Ion gebildet, welches im weiteren Verlauf zuerst zu einer Kettenumlagerung mit anschließender β -Spaltung führt^[65]. Abbildung 3.5 zeigt den Reaktionszyklus für das saure Cracken von *n*-Hexan. Zu Beginn der Reaktion wird durch direkte Protonierung des Alkans und Abspaltung molekularen Wasserstoffs ein sekundäres Carbenium-Ion gebildet. Alternativ findet eine Protonierung von *n*-Hexen, welches als Verunreinigung enthalten sein kann, statt.

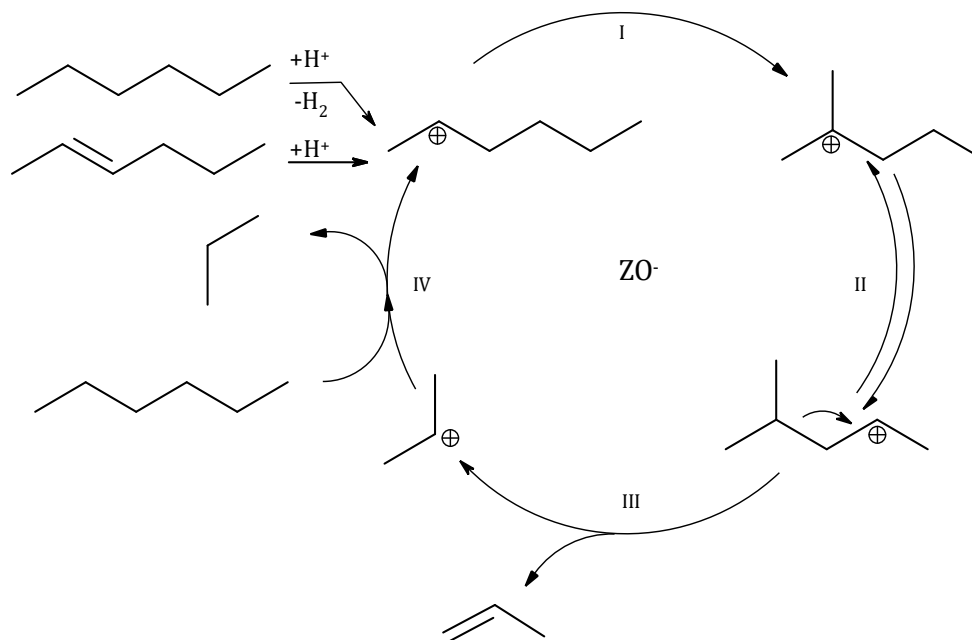


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des bimolekularen (klassischen) Reaktionsmechanismus an brønstedsauren Zentren eines Zeolithkatalysators nach ^[65].

In Schritt I des Mechanismuszyklus, dargestellt in Abbildung 3.5, erfolgt die Isomerisierung zu einem stabileren, tertiären Carbenium-Ion. Ein intramolekularer Hydridtransfer in Schritt II führt zu einer β-Spaltung in Schritt III, wodurch Propen gebildet und desorbiert wird. Da das sekundäre Carbenium-Ion weniger stabil ist als ein tertiäres, kommt es im letzten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt IV zu einem bimolekularen Hydridtransfer mit einem weiteren *n*-Hexan-Molekül^[65]. Dabei wird Propan freigesetzt und der Katalysezyklus geschlossen.

In kleinen oder mittleren Poren gelangt die Erklärung des Crackens über den bimolekularen Mechanismus aufgrund des sperrigen Übergangszustandes und der sterischen Begrenzung durch die geringe Porengröße an seine Grenzen. Eine mechanistische Lösung bietet hierbei das monomolekulare Haag-Dessau-Cracken, auch protolytisches Cracken genannt. Die Entdeckung des monomolekularen Crack-Mechanismus geht auf HAAG und DESSAU zurück^[66,67]. Dieser Mechanismus erklärt zudem die Bildung von Methan oder Ethan, welche im klassischen Mechanismus nicht stattfindet. Durch ein BSZ erfolgt beim protolytischen Cracken die Bildung eines Carbonium-Ions über die direkte Protonierung der C-C- oder C-H-σ-Bindung am höchstsubstituierten C-Atom eines Alkens mit *n* Kohlenstoffatomen. Der Zerfall des Carbonium-Ions führt zu kleinen ungeladenen Kohlenwasserstoff- bzw. Wasserstoffmolekülen und einem Carbenium-Ion. Durch Deprotonierung reagiert Letztgenanntes zu einem Alken, welches vom aktiven Zentrum des Zeoliths desorbiert wird. Mit der Protonierung des freien BSZ wird der Zyklus geschlossen^[68,69].

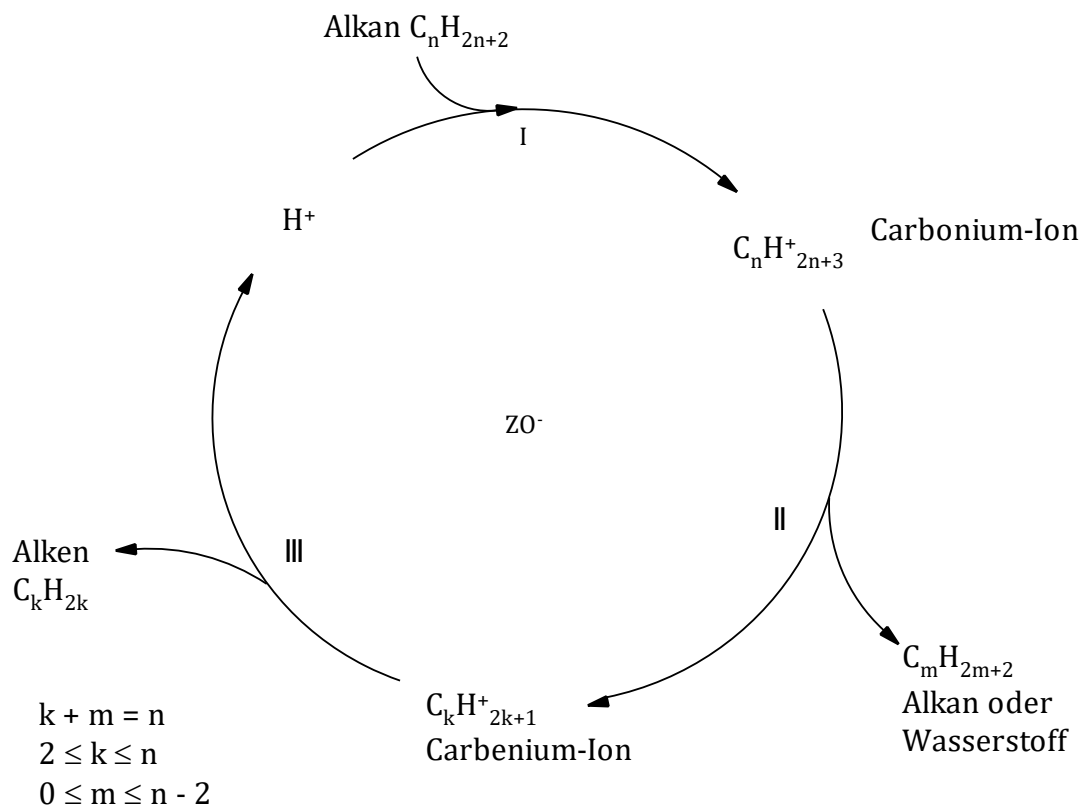


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des monomolekularen (protolytischen) Crack-Mechanismus an einem brønstedsauren Zentrum eines Zeolithkatalysators nach [65].

Eine Möglichkeit, den relativen Anteil an monomolekularem und bimolekularem Cracken zu ermitteln, ist die Bildung des Selektivitätsverhältnisses von Methan, Ethan und Ethen zu Isobutan, dem sogenannten *Cracking Mechanism Ratio (CMR)* (siehe Gleichung (3.6))^[70]. Dies erfolgt unter der Annahme, dass Methan, Ethen und Ethan über den protolytischen Mechanismus gebildet werden, wohingegen Isobutan lediglich durch den bimolekularen Mechanismus gebildet wird.

$$CMR = \frac{S_{\text{Methan}} + S_{\text{Ethan}} + S_{\text{Ethen}}}{S_{\text{Isobutan}}} \quad (3.6)$$

3.2.4. Verkokung von Zeolithkatalysatoren

In heterogen katalysierten Prozessen treten verschiedene Arten der Katalysatordeaktivierung auf. Hauptursächlich für einen Aktivitätsrückgang sind die folgenden drei Gründe^[71]:

- Die Prozessbedingungen, die zu strukturellen Veränderungen des Katalysators führen,
- Kontaminanten im Edukt-Einsatz oder Reaktionsprodukte, welche die aktiven Zentren vergiften, und
- Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, die zur Blockade aktiver Zentren führen.

Der letztgenannte Punkt ist in FCC-Verfahren der Problematischste. Bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen finden unerwünschte Nebenreaktionen statt, die zur Ablagerung von organischen Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche führen. Durch die nicht desorbierbaren Kohlenstoffablagerungen werden die Zugänge zum Porensystem der porösen Katalysatoren blockiert, wodurch aktive Zentren nicht mehr zugänglich sind bzw. deaktiviert werden^[72]. Dieser Prozess wird als Verkokung bezeichnet und tritt in FCC-Verfahren binnen weniger Sekunden auf^[73]. KARGE definiert die kohlenstoffbasierten Ablagerungen als weniger wasserstoffreich als die koksbildenden Reaktanden^[74]. In der Definition von GUINET und MAGNOUX wird Koks zudem als polyaromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen beschrieben^[75].

Koksarten lassen sich in Kohlenstoffablagerungen mit hohem (n_H/n_C ungefähr 2), sehr geringem Anteil an Wasserstoff (n_H/n_C ca. 0,5) und graphitartige, nahezu wasserstofffreie Verbindungen unterteilen. Diese Arten werden jeweils als weicher, harter oder graphitartiger Koks bezeichnet und entstehen in Abhängigkeit der Edukte, der Prozessparameter und der Dichte der vorhandenen sauren Zentren^[76,77]. Dabei gilt als Faustformel, dass je höher die Reaktionstemperatur ist, desto wasserstoffärmer sind die Ablagerungen^[78]. Weiteren Einfluss auf die Koksbildung haben neben der Azidität des Katalysators, die Reaktionsart und das Porensystem^[79,80]. Während weicher Koks hohen aliphatischen Anteil besitzt, enthält harter Koks mehr polyaromatische Verbindungen, deren Bildung in mehreren aufeinanderfolgende Reaktionen erfolgt. Aufgrund dieser sterisch anspruchsvollen Reaktionen bildet sich harter Koks in großen Hohlräumen des Katalysators, wohingegen weicher Koks das gesamte Porensystem einnehmen kann^[81].

Die Regeneration eines verkokten Zeolithen ist möglich und durchaus üblich. So werden in FCC-Verfahren mittels Luft die Koksablagerungen auf der Katalysatoroberfläche abgebrannt und auf diese Weise die Poren, Hohlräume und aktiven Zentren regeneriert, wobei die thermische Energie der Verbrennung als Prozessenergie Verwendung findet.

3.2.5. Mesoporöses Material SBA-15

Zeolithe werden aufgrund ihrer Porengrößen von unter 1,5 nm nach Definition der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, engl. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), zu den Materialien im mikroporösen Bereich gezählt^[82]. Sterisch anspruchsvolle Moleküle gelangen daher jedoch nicht in das Porensystem und somit ggf. auch nicht an die aktiven Zentren im Inneren der Zeolithe. Eine Diffusionslimitierung der Edukte und Produkte bspw. bei Umsetzungsreaktionen wird durch die Verwendung mesoporöser Materialien (Mesoporengröße nach IUPAC: 2 - 50 nm) vermieden.

Bei der Synthese von mesoporösen Materialien werden, wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, strukturdirigierende Tenside, sogenannten Structure-Directing-Agents, eingesetzt. Das erste in der Literatur beschriebene mesoporöse Material aus der Familie der Silikate und Alumosilikate war 1992 MCM-41, welches mit einem zweidimensionalen Kanalsystem und hexagonaler Symmetrie die gleiche Struktur wie das in dieser Arbeit verwendete SBA-15 aufweist^[83-85]. Aufgrund einstellbarer Porengrößen und -wanddicken von jeweils 6 – 15 nm bzw. 3 – 7 nm weist SBA-15 eine hohe Flexibilität bei gleichzeitiger hoher Thermal- und Hydrothermalstabilität auf, wodurch das Material für katalytische, form- und stoffselektive Verfahren interessant ist^[85,86].

Das Silikatgerüst besitzt zwar keine aktiven Zentren, zur Verbesserung der Katalyseeigenschaften können jedoch unterschiedliche Metall-Ionen (bspw. Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Ga^{3+} und Fe^{3+}) aufgebracht werden^[87]. Diese Metall-Ionen können aufgrund der amorphen Silikatstruktur nicht exakt als Gitter-, oder Extragitterbestandteile klassifiziert werden^[84]. Mittels AlCl_3 in Ethanol, Aluminiumtriisopropanolat und Aluminiumnatriumdioxid wurden von LUAN et al. aluminiumhaltige Modifizierungen von SBA-15 erzeugt^[88]. Dabei wurde nachgewiesen, dass tetraedrisch koordiniertes Aluminium in die Porenwand des Materials eingebracht und so BSZ generiert wurden. Aufgrund der hohen Dichte an Hydroxylgruppen auf der Porenoberfläche eignen sich amorphe Silikate, wie SBA-15, hervorragend für post-synthetische Modifizierungen.

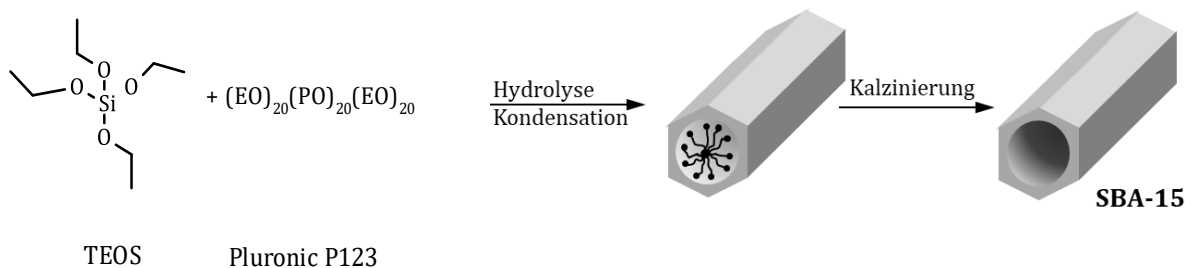


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Synthese von mesoporösen SBA-15 nach ^[89].

3.3. Magnetische Kernresonanz

3.3.1. Allgemeine Grundlagen und Parameter

Die magnetische Kernresonanz, engl. nuclear magnetic resonance (NMR), wurde erstmal 1946 von BLOCH et al. an der Stanford Universität und PURCELL et al. an der Harvard Universität unabhängig voneinander untersucht^[90,91]. Seitdem entwickelte sich die auf diesem Phänomen beruhende NMR-Spektroskopie zu einer der bedeutendsten analytischen Verfahren zur Bestimmung der Struktur und Dynamik von Molekülen^[92-94]. Im Gegensatz zu anderen spektroskopischen Methoden lassen sich mittels NMR einzelne Atomkerne in ihrer speziellen chemischen Umgebung ohne Probenzerstörung detektieren.

Das Grundprinzip der NMR-Spektroskopie beruht auf dem Verhalten des magnetischen Dipolmoments μ eines bestimmten Kerns in einem externen, statischen Magnetfeld B_0 und unter dem Einfluss lokaler Magnetfelder, welche durch die elektronische Umgebung des Kerns entstehen. Das magnetische Moment ist direkt proportional zum Kernspin $\hbar I$ (Gleichung (3.7)), welcher ein Vielfaches des reduzierten Planckschen Wirkungsquantums \hbar (Plancksches Wirkungsquantum $h/2\pi$) darstellt^[95]. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine elementspezifische Konstante.

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (3.7)$$

Es weisen jedoch nicht alle Kerne ein magnetisches Moment, beziehungsweise eine Kernspin-Quantenzahl $I > 0$ auf, und lassen sich mittels NMR-Spektroskopie untersuchen. Die Spin-Quantenzahl I kann abhängig von der Protonen- und Neutronenzahl eines Kerns halb- oder ganzzahlige Werte annehmen^[96]. Ausschlaggebend ist dabei, ob die Anzahl der Protonen bzw. Neutronen gerade oder ungerade ist (siehe Tabelle 3.1). Weisen Kerne sowohl gerade Protonen- als auch Neutronenzahlen auf, werden sie als *gg*-Kerne bezeichnet, für welche $I = 0$ gilt.

Tabelle 3.1: Die Kernzusammensetzung und daraus resultierende Kernspin-Quantenzahlen mit ausgewählten Beispielen.

Kernspin-Quantenzahl I	Protonenzahl	Neutronenzahl	Beispiele
0	gerade	gerade	^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si
ganzzahlig	ungerade	ungerade	^6Li , ^{14}N , ^{90}Nb
halbzahlig	gerade	ungerade	^{13}C , ^{17}O , ^{29}Si
halbzahlig	ungerade	gerade	^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P

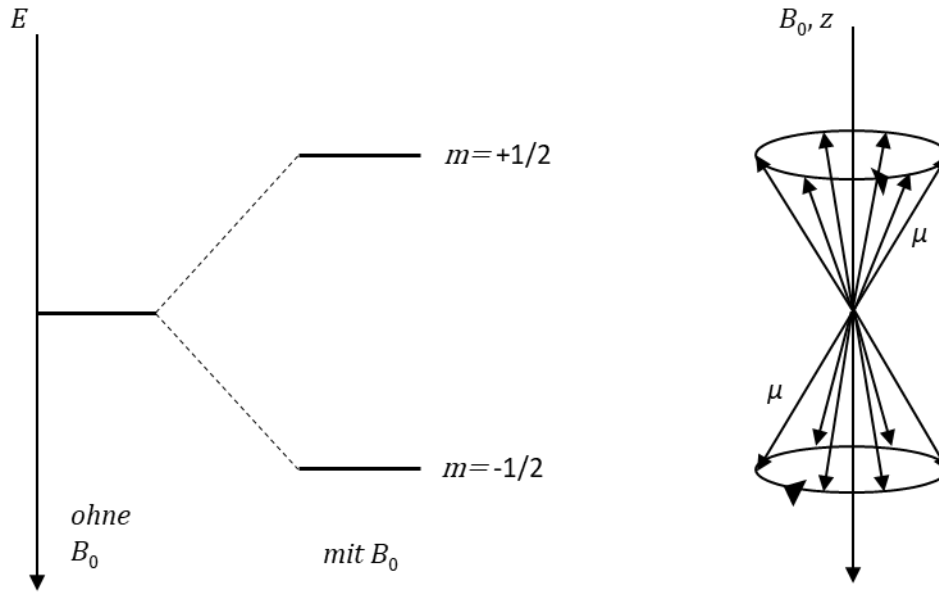


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Zeeman-Niveaus (links) und präzessierenden magnetischen Dipolmomente (rechts) eines ^1H -Kerns ($I = 1/2$) in einem Magnetfeld B_0 .

In einem magnetischen Feld B_0 , welches in Richtung der z -Achse ausgerichtet ist, kann der Drehimpuls-Vektor nur bestimmte Winkel entlang einer Achse annehmen, wie in Abbildung 3.8 skizziert ist. Dies wird als Richtungsquantelung bezeichnet^[97]. Für I_z mit der magnetischen Quantenzahl m_l gilt daher:

$$I_z = m_l \hbar \quad (3.8)$$

$$\text{mit } m_l = +I, I - 1, \dots, -I + 1, -I.$$

Für die z -Komponente des magnetischen Moments μ_z ergibt sich somit:

$$\mu_z = m_l \gamma \hbar. \quad (3.9)$$

Folglich kann der Kernspin $2I + 1$ Eigenzustände, das heißt Orientierungen bezüglich der z -Achse, annehmen. Bei einem ^1H -Kern mit $I = 1/2$ sind das zwei Eigenzustände, die durch $m_l = \pm 1/2$ vorgegeben werden.

Gleichung (3.10) beschreibt die Energie E des magnetischen Dipolmoments μ_z in einem externen Magnetfeld B_0 . Durch Einsetzen der Gleichung (3.9) wird deutlich, dass die Spin-Eigenzustände energetisch aufgespalten sind. Die verschiedenen Energieniveaus werden auch als (Kern-)Zeeman-Niveaus bezeichnet^[97]. Abbildung 3.8 gibt exemplarisch die Zeeman-Niveaus eines ^1H -Spinsystems wieder.

$$E = -\mu_z B_0 = -m_l \gamma \hbar B_0 \quad (3.10)$$

Für ^1H -Kerne ergibt sich aus Gleichung (3.11) die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Zeeman-Niveaus wie folgt:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (3.11)$$

Da ΔE im Vergleich zu dem Produkt aus Boltzmann-Konstante k_B und Temperatur T in der Regel sehr klein ist, ist die Besetzungszahl des energieärmeren Zustands N_α nur geringfügig größer als die des energiereicheren Niveaus N_β ^[97]. Nach der Boltzmann-Verteilung gilt für das Besetzungsverhältnis Gleichung (3.12).

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}} \quad (3.12)$$

Übergänge zwischen benachbarten Zeeman-Niveaus können durch elektromagnetische Strahlung, deren Frequenz ν die Resonanzbedingung aus Gleichung (3.13) erfüllt, hervorgerufen werden. Dabei findet aufgrund des Besetzungsunterschieds hauptsächlich Absorption statt^[97].

$$h\nu = \gamma \hbar B_0 \quad (3.13)$$

Die Frequenz, für welche die Resonanzbedingung erfüllt ist und mit deren Betrag die magnetischen Dipolmomente um die z -Achse präzessieren, wird als Larmor-Frequenz ν_L bezeichnet^[96].

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.14)$$

In der NMR-Spektroskopie werden heutzutage Magnetfelder mit Feldstärken von bis zu $B_0 = 28,2$ T eingesetzt, wobei die dazugehörige Larmor-Frequenz von ^1H -Kernen bis zu $\nu_L = 1,2$ GHz beträgt^[98]. Die Spin-Anregung erfolgt in NMR-Experimenten durch Einzelpulse oder Puls-Sequenzen orthogonal zum Magnetfeld B_0 . Die Spin-Antwort wird als freier Induktionszerfall im zeitlichen Verlauf aufgezeichnet. Durch Fourier-Transformation des freien Induktionszerfalls wird das NMR-Spektrum erhalten, dessen Signale in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen werden^[99].

Neben der bereits beschriebenen Zeeman-Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments μ mit einem magnetischen Feld B_0 , welche die dominierende Wechselwirkung eines Kernspin-Systems ist, beeinflussen weitere Wechselwirkungen die Position und Form eines NMR-Signals^[99]. Der Hamilton Operator \hat{H} (Gleichung (3.15)) gibt die Summe der verschiedenen Spin-Wechselwirkungs-Operatoren \hat{H}_Z (Zeeman-Wechselwirkung), \hat{H}_Q (Quadrupol-Wechselwirkung), \hat{H}_K (Knight-Verschiebung), \hat{H}_D (Dipol-Dipol-Wechselwirkung), \hat{H}_{CS} (chemische Abschirmung) und \hat{H}_J (J -Kopplung) wieder^[100].

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q + \hat{H}_K + \hat{H}_D + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J \quad (3.15)$$

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators \hat{H} entsprechen den verschiedenen Energieniveaus, welche in der Regel als Frequenzen aufgeführt werden^[100]. Im Folgenden wird eine Auswahl an Spin-Wechselwirkungen behandelt.

Quadrupol-Wechselwirkung

Quadrupol-Wechselwirkungen treten ausschließlich bei Kernen mit Spin-Quantenzahlen $I > 1/2$, wie beispielsweise ^{23}Na ($I = 3/2$) oder ^{27}Al ($I = 5/2$), aufgrund der Wechselwirkung des Kerns mit dem z -Anteil des elektrischen Feldgradienten $V_{zz} = eq$ am Kernort auf⁹⁹. Ursache für den elektrischen Feldgradienten ist die elektrische Ladungsverteilung in der Kernumgebung. Die Stärke der Quadrupol-Wechselwirkung spiegelt die Quadrupol-Kopplungskonstante C_{QCC} (Gleichung (3.16)) wieder.

$$C_{QCC} = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (3.16)$$

Die Quadrupol-Kopplungskonstante geht in die Quadrupol-Frequenz ν_Q in folgender Weise ein:

$$\nu_Q = \frac{3}{2I(2I-1)} C_{QCC} = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h}. \quad (3.17)$$

Chemische Verschiebung

Die Magnetfeldstärke am Kernort unterscheidet sich aufgrund der Abschirmung des magnetischen Moments durch die Elektronenhülle des Atoms von dem extern angelegten Magnetfeld B_0 . Dabei wird durch die Elektronen in der nahen Kernumgebung ein zusätzliches Magnetfeld induziert, welches sowohl proportional zu B_0 ist, als auch dem externen Magnetfeld entgegensteht. Unter diesen Gegebenheiten, ergibt sich für den Hamilton-Operator der chemischen Abschirmung \hat{H}_{CS} aus dem Zeeman-Hamilton $\hat{H}_Z = -\gamma\hbar\hat{I}B_0$ Gleichung (3.18), wobei σ die Abschirmungskonstante darstellt⁹⁵.

$$\hat{H}_{CS} = +\gamma\hbar\hat{I}\sigma B_0 \quad (3.18)$$

Bei gleicher Kernart können sich durch unterschiedliche chemische Umgebungen verschiedene Abschirmungskonstanten σ ergeben. Somit liefert die chemische Verschiebung δ wichtige Informationen für die Strukturaufklärung. In der NMR-Spektroskopie wird δ in der Regel nach Gleichung (3.19) als Unterschied der Resonanzfrequenzen des untersuchten Kerns ν zu einem Referenzkern ν^{ref} berechnet⁹⁶. Die Angabe der einheitslosen chemischen Verschiebung erfolgt resultierend aus dem Faktor 10^6 meist in parts-per-million (ppm).

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{\text{ref}}}{\nu^{\text{ref}}} 10^6 \quad (3.19)$$

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen nahestehenden Kernen treten in Folge von lokalen Magnetfeldern am Ort des resonanten Kerns auf, die durch magnetische Dipol-Momente benachbarter Kerne induziert werden⁹⁹. Der Hamilton-Operator \hat{H}_D der heteronuklearen Kopplung zweier Kerne k und l in der Hochfeldnäherung $|\hat{H}_Z| \gg |\hat{H}_D|$ ist in Gleichung (3.20) gegeben, wobei μ_0

die Induktionskonstante und θ_{kl} den Winkel zwischen der B_0 -Magnetfeldrichtung und dem Kern-Kern-Verbindungsvektor darstellt. Dabei ist die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung abhängig von dem Kern-Kern-Abstand r_{kl} ^[100].

$$\hat{H}_D = \gamma_k \gamma_l \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi r_{kl}^3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}}{2} \right) (3\hat{I}_{kz}\hat{I}_{lz} - \hat{I}_k\hat{I}_l) \quad (3.20)$$

J-Kopplung

Neben der beschriebenen direkten Wechselwirkung der magnetischen Dipole existiert eine zusätzliche indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung, welche über die Bindungselektronen hervorgerufen und als J -Kopplung bezeichnet wird^[95,100]. Der entsprechende Hamilton-Operator \hat{H}_J für eine J -Kopplung zwischen den Kernen k und l ergibt sich mit der skalaren Kopplungskonstante J wie folgt:

$$\hat{H}_J = h\hat{I}_k J \hat{I}_l. \quad (3.21)$$

Der Kopplungstensor J ist proportional zum Skalarprodukt der wechselwirkenden Kernspins und unabhängig von der B_0 -Magnetfeldstärke. Die Angabe von J erfolgt in Hertz (Hz)^[96]. In der NMR-Spektroskopie liefern J -Kopplungen Informationen zur Strukturaufklärung, wobei entsprechende Kopplungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie aufgrund der großen Signalbreiten meist überlagert werden^[95].

3.3.2. Magnetische Festkörper-Kernresonanz

Die Festkörperkernspinresonanzspektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Festkörperstrukturen, bspw. von synthetischen Polymeren oder Zeolithen, die durch Röntgenbeugungsmethoden in dieser Form nicht möglich sind^[96]. Die schlechte Auflösung stellt dabei jedoch eine große Herausforderung dar. Bei der NMR-Spektroskopie von flüssigen Proben ermöglichen schnelle, zufällige molekulare Bewegungen eine effektive Mittelung des lokalen Magnetfeldes. In Folge dessen können anhand der spektralen Feinverteilung chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungen ohne weitere Einflussnahme erfasst werden^[95].

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie führen in der Regel Dipol-Dipol-, Quadrupol-Wechselwirkungen und der anisotrope Anteil, das heißt der richtungsabhängige Anteil, der chemischen Verschiebung zu einer Signalverbreiterung und somit zu einer Reduktion der Signalauflösung. Die wichtigste Methode zur Reduktion der Linienbreite in der Festkörper-NMR ist das Magic-Angle-Spinning (MAS). Die Grundlagen dieser Technik gehen auf ANDREW et al., LOWE sowie KESSEMEIER und NORBERG zurück^[101-103]. Dabei wird die Probe mit hoher Geschwindigkeit um eine spezifische Achse gedreht^[95]. Die zeitunabhängigen Terme des Hamilton-Operators \hat{H} , die Dipol-Dipol-Wechselwirkung \hat{H}_D ,

Quadrupol-Wechselwirkungen \hat{H}_Q und die chemische Verschiebung \hat{H}_{CS} weisen eine Winkelabhängigkeit auf, die proportional zum zweiten Legendre-Polynom in Gleichung (3.22) ist.

$$3 \cos^2 \theta - 1 \quad (3.22)$$

Der Term wird für den magischen Winkel (Gleichung (3.23)) gleich Null bzw. stark reduziert.

$$\theta = \arccos 3^{-1/2} \approx 54,7^\circ \quad (3.23)$$

Somit mittelt sich der zeitabhängige Anteil bei einer ausreichend hohen Winkelgeschwindigkeit zu Null. Dabei muss die Rotationsfrequenz jedoch größer sein als die Breite des Spektrums, welches für eine nicht rotierenden Pulverprobe erwartet wird^[96]. Das Schema der Probenrotation ist in Abbildung 3.9 gegeben.

Folglich schwinden bei schneller Probenrotation im magischen Winkel zum Magnetfeld B_0 die Einflüsse der Dipol-Dipol- beziehungsweise Quadrupol-Wechselwirkungen. Gleichzeitig wird die chemische Verschiebung auf ihren isotropen Anteil, das heißt den richtungsunabhängigen Anteil, reduziert. Durch MAS werden somit die gleichen isotropen chemischen Verschiebungen erhalten wie bei willkürlichen Bewegungen in Flüssigkeiten und eine Signalverschmälerung erzielt^[95].

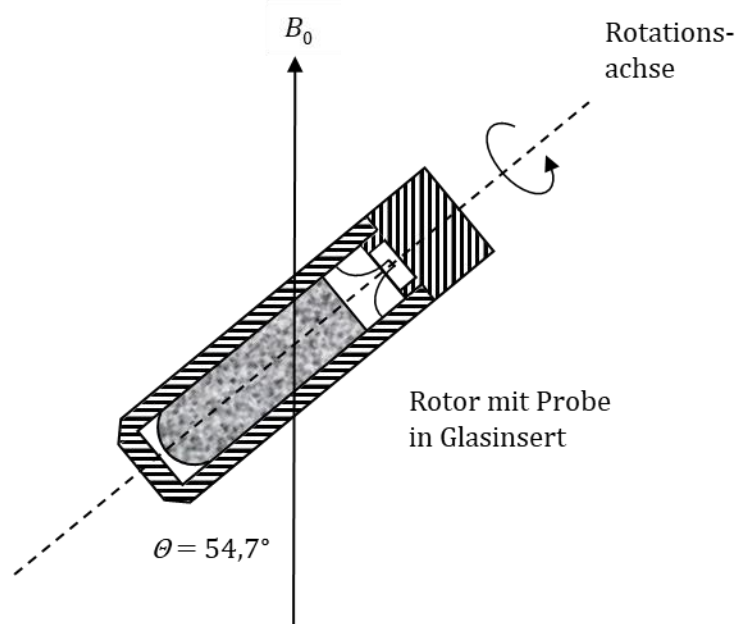


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung einer rotierenden Probe um den magischen Winkel $\theta = 54,7^\circ$ zum magnetischen Feld B_0 nach ^[104].

3.3.3. Charakterisierungstechniken der MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels MAS-NMR-Spektroskopie ist es möglich, Festkörperkatalysatoren und deren aktiven Zentren zu untersuchen. Zur Charakterisierung von Alumosilikaten stehen neben der ^{29}Si -MAS-NMR- und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie, bei der die Nahstruktur der resonanten T-Atome in der Zeolithmatrix analysiert wird, ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie sowie eine Vielzahl an Sondenmolekülen zur Bestimmung von Oberflächengruppen zur Verfügung. Im Folgenden wird eine Auswahl dieser NMR-spektroskopischen Methoden näher erläutert.

Charakterisierung mit ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie

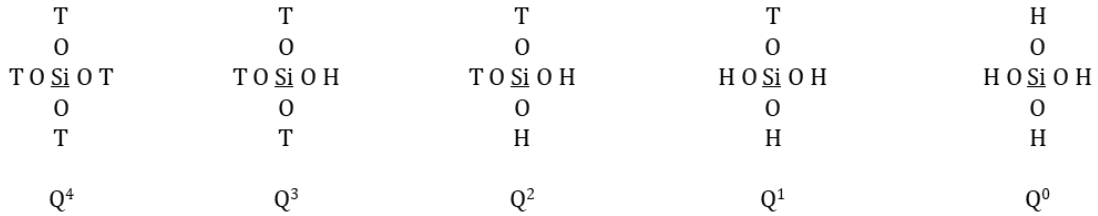
Siliziumatome können in Zeolithgerüsten anhand ihres nächsten Nachbarn differenziert werden, da in ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren verschiedene ^{29}Si -Signale für unterschiedlich gebundene Siliziumatome auftreten. Die isotrope chemische Verschiebung $\delta_{29\text{Si}}$ gibt Hinweise über die Anzahl der im Gerüst bestehenden SiOT-Brücken (Grad der Polymerisation) bzw. die Anzahl der Si- oder Al-Atome in der zweiten Koordinationssphäre des zentralen Silizium-Atoms (Grad der tetraedrischen Al-Substitution). Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto höhere Signal-Hochfeldverschiebungen um etwa 10 ppm pro neuer SiO-T_n-Verbrückung treten auf. Dabei bewegt sich die Bandbreite der chemischen Verschiebungen zwischen etwa $\delta_{29\text{Si}} = -65$ ppm für Q⁰-Spezies in Monosilikaten bis ca. $\delta_{29\text{Si}} = -110$ ppm der komplett polymerisierten Q⁴-Spezies^[95,105-108]. Eine Übersicht der Signal-Verschiebungen der verschiedenen Qⁿ-Spezies in aluminiumfreien Silikaten ist in Abbildung 3.10 illustriert. Die Signalintensitäten der ^{29}Si -Kerne, welche eine geringe Häufigkeit und ein kleines gyromagnetisches Verhältnis aufweisen, können durch Polarisationstransfer von häufigen, dipolar gekoppelten Spins (*hier*: ^1H -Kerne), einer sogenannten Kreuzpolarisation, engl. cross polarization (CP), erhöht werden. Somit lassen sich mittels ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektroskopie besonders Oberflächenspezies mit niedrigem Polymerisationsgrad empfindlicher untersuchen.

Gleichzeitig führt eine Erhöhung des Al-Substitutionsgrades der Qⁿ-Spezies aufgrund der Entschirmung des zentralen Silizium-Atoms zu Tieffeldverschiebungen der ^{29}Si -MAS-NMR-Signale. Pro substituiertem Atom ist eine Signalverschiebung um ca. 5 ppm zu beobachten^[95]. Entsprechende Bereiche der chemischen Verschiebungen sind in Abbildung 3.11 für die fünf möglichen Q⁴(mAl)-Einheiten wiedergegeben^[99]. Die Zuordnung der in der Regel gut getrennten ^{29}Si -MAS-NMR-Signale zu den entsprechenden Q⁴(mAl)-Spezies ist trotz Überschneidungen in den Verschiebungsbereichen möglich. Demzufolge kann über die relativen Signalintensitäten $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ der verschiedenen Spezies in Materialien mit einer molaren Zusammensetzung von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} < 10$ die Gitterzusammensetzung von kristallinen Alumosilikaten über Gleichung (3.24) bestimmt werden:

$$\frac{n_{Si}}{n_{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25 n I_{Si(nAl)}} \quad (3.24)$$

Bei der chemischen Verschiebung gilt zusätzlich der Zeolithtyp zu berücksichtigen, da aufgrund abweichender Si-O-T-Winkel und Si-O-Bindungsabstände eine unterschiedliche Kernabschirmung entsteht, welche zu unterschiedlichen Signal-Verschiebungen führt^[109].

Benachbarte Umgebung des Siliziums



Bereiche der chemischen Verschiebung

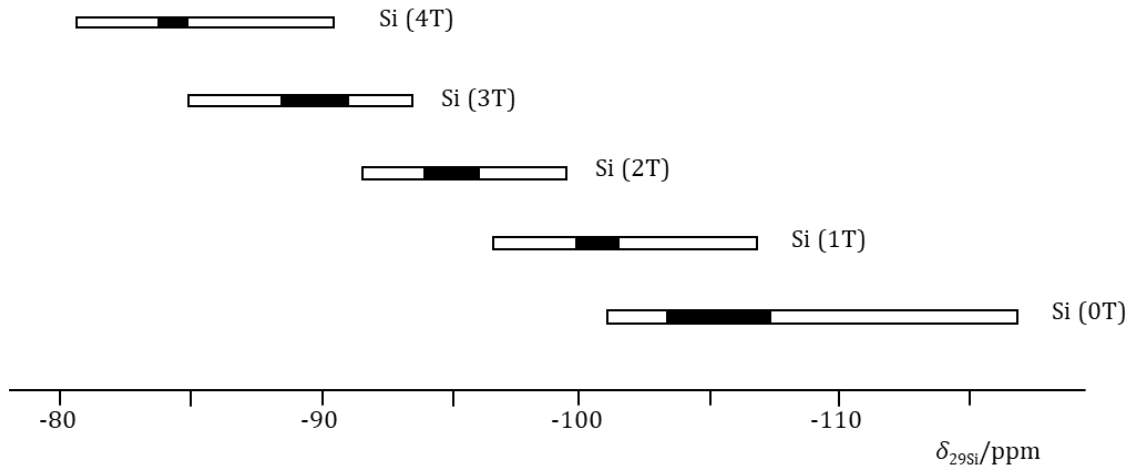
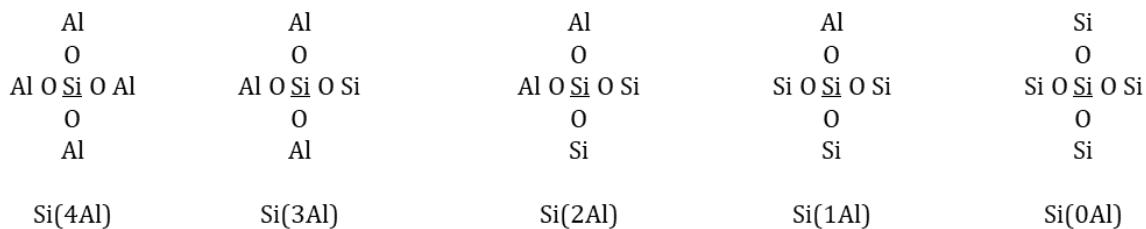


Abbildung 3.10: Chemische Verschiebungen von ²⁹Si-Atome der unterschiedlichen Qⁿ-Einheiten in Silikaten nach ^[109]. T stellen tetraedrisch koordinierte Zentralatome auf Gitterpositionen dar.

Benachbarte Umgebung des Siliziums



Bereiche der chemischen Verschiebung

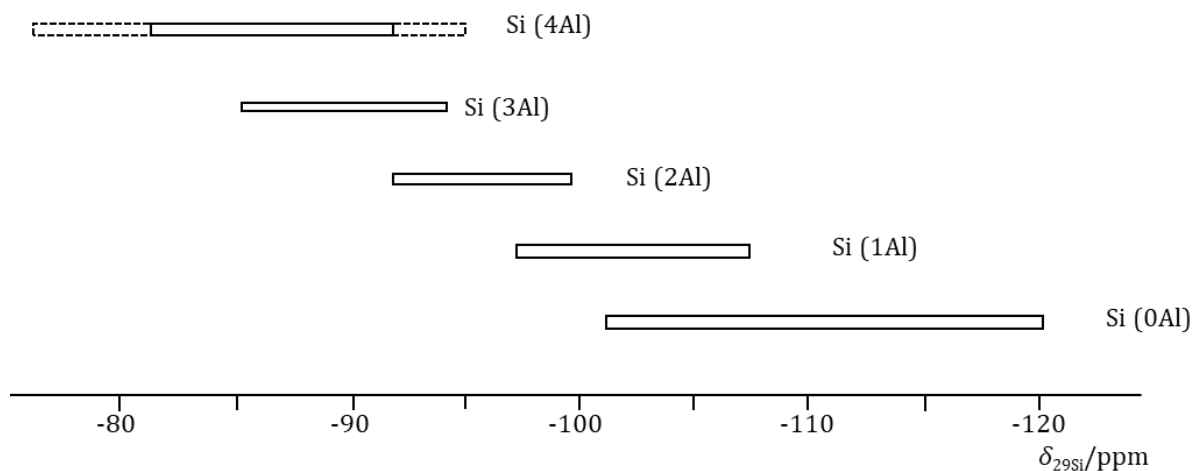


Abbildung 3.11: Übersicht der chemischen Verschiebungsbereiche der $Q^4(m\text{Al})$ -Spezies in Alumosilikaten nach [95].

Charakterisierung mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie

Strukturelle Informationen über polykristalline Alumosilikate können aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren unter anderem über die chemische Verschiebung gewonnen werden. Aus der bereits beschriebenen Löwensteinregel (siehe Kapitel 3.2.1) geht hervor, dass keine Al-O-Al-Verbindungen im Zeolithgitter existieren. Gitteraluminiumatome erzeugen Signale im Verschiebungsbereich von $\delta_{27\text{Al}} = 35 - 60$ ppm für tetraedrisch koordiniertes Aluminium (Al^{IV}) (Referenzmaterial: 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung in D_2O) [95,110,111]. Signale im Verschiebungsbereich von $\delta_{27\text{Al}} = 30 - 50$ ppm erzeugen hingegen fünffach koordinierte Al-Atome (Al^{V}) oder gestörte Al-Tetraeder Signale [95,112]. Für EFAl, welches in oktaedrischer Koordination (Al^{VI}) vorliegt, sind in hydratisierten Zeolithen Signale im Bereich von $\delta_{27\text{Al}} = -15 - 0$ ppm beobachtbar [95,110,111]. Aufgrund der separaten Verschiebungsbereiche können die einzelnen Aluminiumspezies in ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren eindeutig unterschieden werden. Zudem steht die Dichte von BSZ, wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, in direktem Zusammenhang mit der Konzentration von Aluminium im Kristallgitter.

Die Quantifizierung des Aluminiumanteils in Alumosilikaten über Signalintensitäten aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren sind aufgrund des quadrupolaren Moments der Aluminiumatome nicht möglich. Grund hierfür ist zum einen, dass einige Al-Zentren durch starke quadrupolare Wechselwirkungen eine so hohe Signalverbreiterung erfahren, dass diese nicht mehr detektiert werden können. Folglich wird in den Spektren nicht der gesamte Aluminiumgehalt der Proben erfasst. Zum anderen finden neben dem Zentral-Übergang $+1/2$ und $-1/2$ zusätzlich Satellitenübergänge statt, die Intensitätsänderungen zur Folge haben^[95]. Die quadrupolare Wechselwirkung und Linienverbreiterung zweiter Ordnung wird durch Hydratisierung vermindert, da diese zu geringeren symmetrischen Abweichungen eines idealen AlO_4 -Tetraeders führen. Die Adsorption von starken Basen, wie Ammoniak, auf zuvor kalzinierten Zeolithen können zu einer Teil-Transformation der oktaedrisch in tetraedrisch koordinierte Al-Spezies führen^[113,114].

Charakterisierung mit ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie ist es prinzipiell möglich die unterschiedlichen protonentragenden Gruppen in Zeolithen und amorphen Materialien zu unterscheiden. Wasserstoffatome finden sich bspw. in Silanolgruppen (SiOH -Gruppen) der äußeren Oberfläche oder an Defektstellen von kristallinen und amorphen Alumosilikaten und können so erste Informationen über die Beschaffenheit des Materials liefern. Durch eine Dealuminierung können erzeugte Extragerüst- AlOH -Gruppen oder andere OH-Gruppen-tragende Metall-Ionen untersucht werden. Die wichtigste Anwendung der ^1H -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchung von Alumosilikaten ist die Charakterisierung von Säurezentren (SZ). Für das Verstehen von katalytischen Mechanismen in Zeolithen ist es von höchstem Interesse, diese Zentren in Bezug auf ihre Art, Säurestärke, Dichte und Zugänglichkeit genau zu untersuchen^[37]. Hierzu können geeignete Sondenmoleküle Informationen liefern, wie in nachfolgenden Kapiteln erläutert wird.

In Tabelle 3.2 findet sich eine Auswahl an unterschiedlichen Hydroxylgruppen und deren chemischen Verschiebungen. Dabei geht hervor, dass sich manche Signaltbereiche überlagern. Eine direkte Zuordnung ist daher nicht immer gegeben. Eine quantitative Bestimmung der OH-Gruppendichte ρ_{OH} ist mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie über die Signalintensitäten I und Masse m der Probe und eines externen Standards als Referenz nach Gleichung (3.25) möglich.

$$\rho_{\text{OH}} = \frac{m^{\text{ref}}}{m_{\text{Probe}}} \frac{I_{\text{Probe}}}{I^{\text{ref}}} \rho_{\text{OH}}^{\text{ref}} \quad (3.25)$$

Tabelle 3.2: Auswahl literaturbekannter ^1H -MAS-NMR-Verschiebungen von OH-Gruppen in festen Katalysatoren.

δ_{1H} / ppm	Zuordnung	Referenz
-0,5 – 0,9	Wechselwirkungsfreie terminale AlOH-Gruppen	[117–122]
1,2 – 2,2	SiOH-Gruppen an der Kristalloberfläche bzw. an Defektstellen	[116,123–125]
2,8 – 3,6	AlOH-Gruppen von EFAl in Hohlräumen und Kanälen	[126–128]
3,7 – 4,2	Brønstedsaure SiOHAl-Gruppen in großen Hohlräumen und Kanälen	[95,116,117,125]
4,6 – 5,2	SiOHAl-Gruppen in kleinen Hohlräumen	[115,116,122,126,129]
6,3	Ammonium-Ionen an brønstedsauren Zentren	[117]

Charakterisierung saurer Zentren mit Sondenmolekülen

Die Untersuchung von aktiven Oberflächenzentren auf mikro- und mesoporösen Materialien ist von besonderem Interesse bei der Bestimmung katalytischer Eigenschaften und ermöglicht unter anderem Einflüsse von chemischen und physikalischen Modifizierungen auf SZ zu ermitteln. Dabei hat sich die Festkörper-NMR-Spektroskopie in den vergangenen Jahrzehnten als eine durchaus nützliche Methode erwiesen^[92,115,116,118,122,130–133]. Durch unterschiedliche Sondenmoleküle können verschiedene Informationen zur Art, Stärke, Dichte und Zugänglichkeit der sauren Zentren gewonnen werden. Im Folgenden wird eine Auswahl an Sondenmolekülen eingehender beleuchtet.

Sondenmolekül Ammoniak

Ammoniak eignet sich hervorragend zur Charakterisierung von brønstedsauren Zentren auf Alumosilikaten. Durch die Wechselwirkungen zwischen Sondenmolekül und BSZ werden, wie in Abbildung 3.12 gezeigt, Ammonium-Ionen gebildet, wodurch die ^1H -MAS-NMR-Signale des belegten BSZ um ca. 2 - 3 ppm ins Tieffeld verschoben werden^[137]. Diese charakteristische Verschiebung führt in der Regel zu separaten Signalen. Zugleich werden aufgrund der zusätzlichen beteiligten Protonen die Signalintensitäten um das Vierfache erhöht, wodurch die Messgenauigkeit der BSZ-Dichte zunimmt. Die Dichte der BSZ kann unter Verwendung der Signalintensität der Ammonium-Ionen nach Gleichung (3.26) bestimmt werden:

$$\rho_{\text{NH}_4} = \frac{1}{4} \frac{m^{\text{ref}}}{m_{\text{Probe}}} \frac{I_{\text{Probe}}}{I^{\text{ref}}} \rho_{\text{OH}}^{\text{ref}} \quad (3.26)$$

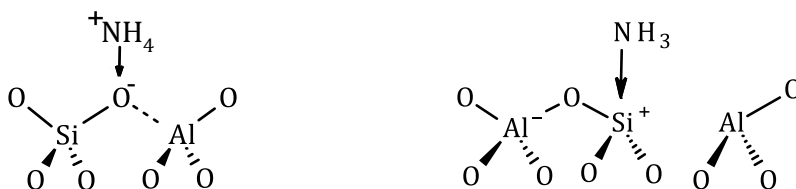


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül Ammoniak mit einem brønstedsauren Zentrum (links) und einem möglichen lewissauren Zentrum (rechts) nach [135,136].

An LSZ koordinierte Ammoniakmoleküle verursachen laut Yin et al. hingegen ^1H -MAS-NMR-Signale im Bereich von $\delta_{1\text{H}} = 2 - 3 \text{ ppm}$ [137]. Jedoch werden diese Signale von Silanol-Hydroxylgruppen überlagert und können daher nicht quantitativ bestimmt werden.

Ammoniak zählt mit seinem kinetischen Durchmesser von 0,26 nm zu den kleineren Sondenmolekülen und gibt deswegen keine nützlichen Aussagen über die Zugänglichkeit der SZ für heterogenkatalysierte Prozesse, da Reaktandenmoleküle üblicherweise deutlich größer sind[138]. Des Weiteren lassen sich aus den beladenen ^1H -MAS-NMR-Spektren keine Informationen über die Säurestärke der BSZ durch die Signalverschiebung ableiten.

Sondenmolekül Aceton-2- ^{13}C

Zur Untersuchung der SZ-Stärke auf Alumosilikaten eignet sich das Sondenmolekül Aceton-2- ^{13}C in Verbindung mit ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie. In der Literatur wurden Signale von $\delta_{^{13}\text{C}} = 210 \text{ ppm}$ für die Adsorption von Aceton-2- ^{13}C an nicht sauren Silanolgruppen von Silikaten beobachtet[134,139,140]. Die Beladung des Sondenmoleküls auf Y-Zeolithe mit moderaten Brønstedsäurestärken führte dahingegen zu einem charakteristischen Signal bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 220 \text{ ppm}$, welches auf das adsorbierte Carbonylatom zurückzuführen ist[104]. In Abbildung 3.13 ist die Wechselwirkung von Aceton mit SZ dargestellt. Durch die Tieffeldverschiebung des Sondenmolekülsignals auf $\delta_{^{13}\text{C}} = 233 \text{ ppm}$ bei Erhöhung der Säurestärke mittels Dealuminierung von Y-Zeolithen konnte gezeigt werden, dass je azider die OH-Gruppe ist, desto größer ist die Tieffeldverschiebung[141].

Für Aceton-2- ^{13}C auf LSZ wurden in der Literatur hingegen Verschiebungen im Bereich von $\delta_{^{13}\text{C}} = 233 - 245 \text{ ppm}$ beobachtet[104,134]. Interessanterweise führte die Adsorption der Acetonmoleküle an starken LSZ zu einer katalytischen Umsetzung via Aldolkondensation, weshalb die Detektion von Umsetzungsprodukten ein indirekter Nachweis für die Anwesenheit von starken LSZ ist[142-145].

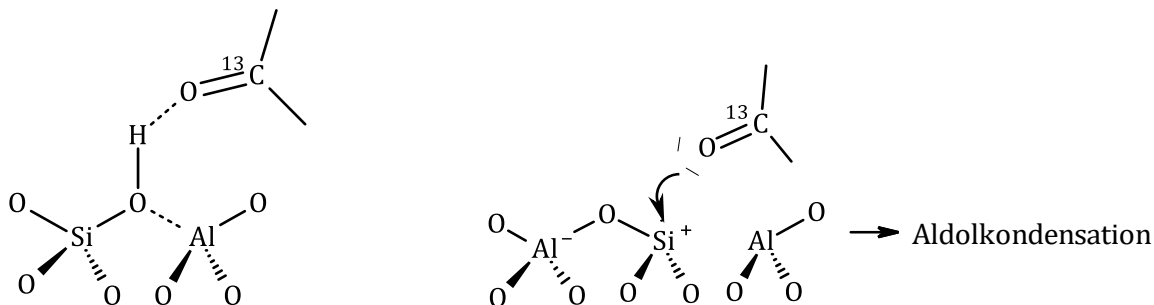


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül Aceton mit einem brønstedsauren Zentrum (links) und einem möglichen lewissauren Zentrum (rechts) nach ^[143,144].

Sondenmolekül Trimethylphosphinoxid

Saure Zentren auf Festkörpern wurden erstmals 1986 von BALTUSIS et al. mit Trialkylphosphinoxiden via ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht^[146]. Mit dem Sondenmolekül Trimethylphosphinoxid (TMPO) können sowohl die Art sowie die Zugänglichkeit der sauren Zentren bestimmt werden. Aufgrund seines kinetischen Durchmessers von $\phi_{\text{kin}} = 0,55$ nm erlaubt dieses Sondenmolekül die Unterscheidung von leicht zugänglichen Zentren und denen in kleinen Hohlräumen^[147,148].

In ³¹P-MAS-NMR-Spektren werden Signalverschiebungen von TMPO adsorbiert auf Alumosilikaten typischerweise im Bereich von $\delta_{31\text{P}} = 37 - 70$ ppm beobachtet. Dabei wurden für gut zugängliche BSZ Verschiebungen von $\delta_{31\text{P}} = 60 - 70$ ppm ermittelt^[118,134,149-151]. Eine schlechte BSZ-Zugänglichkeit führt zu einer Hochfeldverschiebung des beladenen Sondenmoleküls, sodass Signale bei etwa $\delta_{31\text{P}} \approx 55$ ppm erscheinen. Abbildung 3.14 zeigt die Koordinierung eines TMPO-Moleküls an ein BSZ und LSZ. In der Literatur wurden von RAKIEWICZ et al. ³¹P-MAS-NMR-Signale von $\delta_{31\text{P}} = 37$ ppm von Proben nach Beladung mit TMPO der Wechselwirkung mit LSZ zugeordnet^[152]. Jedoch zeigte eine systematische Studie, welche im Rahmen dieser Arbeit entstand (siehe Kapitel 6.1.2), dass die chemische Verschiebung von $\delta_{31\text{P}} \approx 37$ ppm kristallinem TMPO entspricht^[1].

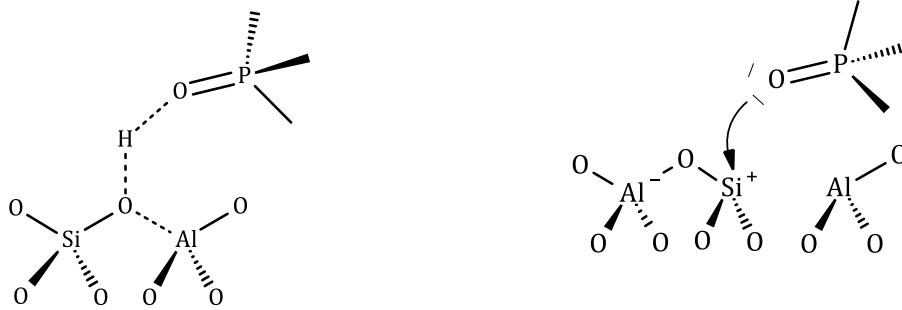


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül Trimethylphosphinoxid mit einem Brønstedsauren Zentrum (links) und einem möglichen Lewis sauren Zentrum (rechts) nach ^[148].

4. MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

Die vorliegende Arbeit war Teil des EU-finanzierten Forschungsprojekts FASTCARD (FAST industrialization by CAlysts Research and Development), dessen Ziel die Entwicklung und Verbesserung von Katalysatorsystemen ist, welche die Umsetzung von Biomasse zu Biokraftstoffen im industriellen Maßstab ermöglichen sollen. Die Erhöhung des Bioöl-Anteils im FCC-Verfahren birgt einige Herausforderung, insbesondere wenn eine gleiche oder gar verbesserte Prozesseffizienz im Vergleich zum Betrieb mit fossilen Ölen angestrebt wird. Ein wichtiger Ansatzpunkt ist die Katalysatorentwicklung. Hierbei soll erreicht werden, dass Katalysatoren aufgrund der Zugabe von Biokomponenten zum Einsatz nicht frühzeitig deaktivieren und die Umsetzungsraten bzw. die Produktqualitäten auf mindestens gleichem Niveau verbleiben. Um den Prozess weiterhin ökonomisch und möglichst nachhaltig zu betreiben, gilt es zudem, Katalysatorbestandteile, wie seltene Erden, zu reduzieren, ohne die katalytischen Eigenschaften oder die Stabilität der Katalysatoren zu mindern.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand daher die Modifizierung mikro- und mesoporöser Materialien im Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Umsetzung der Bioöl-Modellverbindung EtPh als gemeinsamer Einsatz mit Dec sowie der reinen Phenolverbindung. Aus der Literatur ist bekannt, dass die post-synthetische Metallaufbringung auf Alumosilikaten Lewis-saure Zentren auf dem Katalysatorgerüst generiert. In der vorliegenden Arbeit erfolgte daher die Modifizierung mit AlCl_3 . Um den Effekt der Modifizierung auf die SZ zu erfassen, sollten diese mit Sondenmolekülen und MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wie in Kapitel 3.3.3 bereits erwähnt wurde, fehlen systematische Studien zur Charakterisierung von LSZ auf Festkörpern, sodass durch die Wahl geeigneter Sondernormoleküle eine Methode zur Bestimmung der Natur und Quantifizierung der LSZ mittels MAS-NMR-Spektroskopie entwickelt wurde.

Als Ausgangskatalysatoren wurden siliziumreiche und aluminiumreiche Materialien gewählt, um die Auswirkungen der post-synthetischen AlCl_3 -Modifizierung auf die Bildung bzw. Eliminierung von SZ und die katalytischen Eigenschaften zu analysieren. Bei den katalytischen Umsetzungen stand besonders die Deoxygenierung von Phenol bzw. den alkylierten Phenolen im Fokus, da die funktionelle Hydroxylgruppe als Hauptursache der zusätzlichen Katalysatordeaktivierung während des katalytischen Crackens gilt. Um den Beitrag der kritischen Bioöl-Modellkomponente in den Festbettreaktorexperimenten mit gemischtem Einsatz besser analysieren zu können, wurde das reine EtPh zusätzlich in Satzreaktorexperimenten umgesetzt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

5. EXPERIMENTELLES

In Tabelle 5.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Herkunft aufgelistet.

Tabelle 5.1: *Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad.*

Chemikalie	Lieferant
Aceton-2- ¹³ C	Sigma-Aldrich, 99,5%
Aluminiumtrichlorid	Acros Organics
Ammoniak	Westfalen, 99,98 %
Ammoniumnitrat	Merck, > 99 %
<i>n</i> -Decan	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %
2-Ethylphenol	Sigma-Aldrich, > 99%
Lithiumnitrat	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich
Pluronic P123	Sigma Aldrich
Quantofix® Nitratteststreifen	Macherey-Nagel
Salzsäure	Merck, 37 %
SBA-15	Institut für Technische Chemie ^[153]
Trimethylphosphinoxid	Alfa Aesar
Tetraethylortosilikat (TEOS)	Sigma Aldrich, 98 %
Titandioxid, Anatas	Alfa Aesar, 99,7 %
Y-Zeolith, dealuminiert	Degussa, Lot Nr. 00148/43320160
Y-Zeolith, 52Li,48Na-Form	Institut für Technische Chemie
Y-Zeolith, ultrastabilisiert	GRACE, Lot Nr. SP14-0106
γ -Al ₂ O ₃	Saint-Gobain

5.1. Katalysatorpräparation

5.1.1. Lithium-Ionenaustausch am Y-Zeolith

Der Ionenaustausch des in dieser Arbeit verwendeten 52Li,48Na-Y-Zeolith wurde am Institut für technische Chemie durchgeführt. Hierfür wurde ein NaY-Zeolith von Degussa AG (Hanau) mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2,7 zuerst von kationischen Verunreinigungen befreit, indem 25 g des hydratisierten Zeolith in 750 mL einer 1 M wässrigen Natriumnitrat-Lösung bei 353 K für 4 h gerührt wurden. Der gereinigte Zeolith wurde mit demineralisiertem (demin.) Wasser gewaschen bis kein Nitrat im Waschwasser nachweisbar war und anschließend bei 353 K an Luft getrocknet. Für den Lithium-Ionenaustausch wurden 5 g des gereinigten Na-Y-Zeolith anschließend in 100 mL einer 1 M wässrigen Lithiumnitrat-Lösung bei 353 K für 12 h gerührt. Der Feststoff wurde danach wie eben beschrieben gewaschen und getrocknet. Der Ionenaustauschgrad von 52 % des Li,Na-Y-Zeolithen wurde mittels ICP-OES-Spektrometrie ermittelt.

5.1.2. Synthese des porösen Materials SBA-15

Die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten SBA-15 wurde von Herrn J. Frey im Institut für Technische Chemie an der Universität Stuttgart im Jahr 2009 durchgeführt. Hierbei wurden, wie von ZHAO et al. beschrieben, 6 g des Triblock-Copolymers P123 in 29,4 g konzentrierter Salzsäure und 192 g deionisiertem Wasser gelöst ($\text{pH} \approx 1$)^[85]. Anschließend wurde tropfenweise 13,2 g TEOS zugegeben und die Mischung für 10 min stark gerührt. Nach Erhitzen der Mischung auf 313 K für 24 h wurde die Mischung in einen 200 ml-Stahlautoklaven mit Tefloninlet überführt und weitere 24 h bei 373 K erhitzt. Die Feststoffprobe wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit demin. Wasser gewaschen und bei 353 K über Nacht getrocknet. Das verwendete Templat wurde durch Kalzinierung an Luft bei 823 K mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ über thermische Zersetzung entfernt.

5.1.3. Kommerziell erhältliche Zeolithkatalysatoren

Neben dem im Institut für Technische Chemie synthetisierten SBA-15-Material wurden auch zwei kommerziell erhältliche Zeolithkatalysatoren in dieser Arbeit verwendet. Der dealuminierte Y-Zeolith (DeaY) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 116 und USY mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2,9 wurden jeweils von Degussa AG (Hanau) und GRACE GmbH & Co. KG (Worms) erworben.

5.1.4. Katalysator-Waschung

Der kommerziell erhältliche USY von GRACE wurde einer chemischen Waschung unterzogen, wofür der Katalysator zuerst in einer 0,2 M Salzsäurelösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Der gewaschene Feststoff wurde danach über eine Filternutsche mit Filterpapier filtriert und mit demin. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen neutralen pH-Wert aufwies. Der gewaschene Katalysator wurde vor der weiteren Behandlung über Nacht bei 353 K getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Katalysator für eine 1 h bei Raumtemperatur in 0,5 M Natriumhydroxid-Lösung gerührt. Wie zuvor beschrieben, wurde der Feststoff abfiltriert und anschließend mit demin. Wasser gewaschen. Zur Überführung des Katalysators in seine H-Form wurde nach dem chemischen Waschen ein Ionenaustausch mit einer 1,0 M NH_4NO_3 -Lösung durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator bei 353 K für 4 h in der NH_4NO_3 -Lösung gerührt. Der Ionenaustausch wurde zwei weitere Male wiederholt, bevor der Katalysator abfiltriert und mit demin. Wasser nitratfrei gewaschen wurde. Für die Waschung und den Ionenaustausch wurden jeweils 10 ml Lösung auf 1 g Katalysator verwendet. Der derartig behandelte USY-Katalysator wird in der Arbeit stets als USY* bezeichnet.

5.1.5. Katalysatormodifizierung mit AlCl_3

Die verwendeten AlCl_3 -modifizierten Katalysatoren wurden zum Teil von den Bachelor- und Forschungsstudenten M. Benz und K. Schotka im Rahmen ihrer studentischen Tätigkeiten am Institut für Technische Chemie nach Anweisung von S. Lang hergestellt. Die AlCl_3 -Modifizierung wurde ausschließlich in Duran-Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm in einem Satzexperiment durchgeführt. Dazu wurde zuerst AlCl_3 in hydratisierter Form in das Glasröhrchen gefüllt und anschließend das ebenfalls hydratisierte Probenmaterial darüber gegeben, wobei das Probenmaterial durch Glaswolle räumlich vom Aluminiumchlorid separiert wurde. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumchlorid und Probenmaterial betrug 1:5. Zur Probenmodifizierung wurde das Gemisch im Glasröhrchen mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} auf 392 K unter Vakuum ($p < 10^{-2} \text{ mbar}$) erhitzt und für weitere 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Durch die Evakuierung der Probe wurde die Desorption der Nebenprodukte HCl und SiCl_4 der AlCl_3 -Reaktion sowie Rückstände von Aluminiumtrichlorid und adsorbiertem Wasser sichergestellt. Anschließend wurde das Glasröhrchen verschlossen und für 36 h bei 423 K behandelt. Nach der thermischen Behandlung wurden die Proben für mindestens 4 h in einem Exsikkator über einer gesättigten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hydratisiert und für 10 h bei 723 K im Vakuum ($p < 10^{-2} \text{ mbar}$) kalziniert.

Für die Nomenklatur der modifizierten Katalysatoren wurde folgendes Schema verwendet:

„Namenskürzel“|Al.

5.2. Durchführung der angewandten Analytikmethoden

5.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der Gerüststruktur und der Intaktheit des Kristallgitters der Ausgangs- sowie der modifizierten Festkörperproben wurden jeweils Röntgenpulverdiffraktometrie-Messungen (XRD) mit einem Bruker D8 ADVANCE Spektrometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei der Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ durchgeführt. Zur Untersuchung von SBA-15 wurden die Probe als feines Pulver auf einen Probenträger aufgebracht, in einem Winkelbereich von $2\theta = 0,5 - 5^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ und einer Messdauer von 3,0 s pro Schritt über einen Szintillationsdetektor vermessen. Die verwendeten Y-Zeolith-Pulver wurden dagegen in einem Winkelbereich von $2\theta = 3 - 50^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ sowie einer Schrittdauer von 0,3 s und einem VANTEC-1 PSD-Detektor auf Probenträgern untersucht. Alle Messungen wurden unter Atmosphärenbedingungen bei 293 K durchgeführt. Einzelne Messungen wurden unter anderem von M. Benz und K. Schotka durchgeführt. Aufnahme und Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software DIFFRAC plus XRD Commander bzw. EVA 20.0.0.0 (Bruker).

5.2.2. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Festkörperproben wurde von H. Fingerle mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an einem Vista-MPX CCD ICP-OES der Firma Varian durchgeführt. Hierzu wurden ca. 0,05 – 0,10 g der hydratisierten Festkörperprobe in einem Gemisch aus 3 ml Flusssäure (10 Gew.-% HF in bidestilliertem Wasser) und 6 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend auf ein Volumen von 250 ml mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Die verdünnte Lösung wurde zur Analyse eingesetzt.

5.2.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) zur Feuchtigkeitsbestimmung der Festkörperkatalysatoren wurden von B. Gehring, D. Beierlein und P. Rößner an einem Setsys TG 16/18 der Firma Setaram durchgeführt. Zur Einstellung eines konstanten Wassergehalts wurden ca. 0,02 – 0,05 g der Festkörperproben über Nacht (12 h) über einer gesättigten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in einem Exsikkator gelagert.

Die Feuchtigkeitsbestimmung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre und umfasste eine Temperaturerhöhung von 293 K auf 873 K mit einer Heizrate von 20 K min⁻¹, wobei der Gewichtsverlust fortlaufend aufgezeichnet wurde.

Zur Bestimmung der organischen Koks-Ablagerungen auf den Katalysatoren, welche in der katalytischen Umsetzung von reinem EtPh oder der Mischung von Dec und EtPh verwendet wurden, erfolgte ebenfalls eine thermogravimetrische Analyse. Dazu wurde die Festkörperprobe von 293 K auf 1223 K in synthetischer Luft bei einer Heizrate von 5 K min⁻¹ erhitzt und die Endtemperatur für 1 h gehalten.

5.2.4. N₂-Physisorption

Zur Untersuchung des Porensystems und der spezifischen Oberfläche der Festkörperproben wurden N₂-Physisorptionen an einem Autosorb 3B der Firma Quantachrome durchgeführt. Vor der Messung wurden ca. 0,1 g der Festkörperproben in einer Messzelle eingewogen und anschließend für 16 h im Vakuum bei 623 K entgast. Mit Hilfe einer Flüssigstickstoffkühlung wurden die entgasten Proben auf 77 K gekühlt und statisch volumetrisch mit Stickstoff beladen. Hierbei wurde zur Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen kontinuierlich der relative Druck p/p^0 in der Messzelle aufgezeichnet. Nach Beendigung der Messung wurde die Masse der entgasten Festkörperprobe erfasst und anhand der Mehrpunktisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) die spezifische Oberfläche bestimmt. Zur Ermittlung des Porenvolumens wurde die t-plot-Methode nach Lippens und de Boer verwendet^[154,155]. Die Berechnung des Mesoporenvolumens erfolgte über die Differenz zwischen Gesamt- und Mikroporenvolumen. Die Auswertungen der Daten erfolgte über die Software ASi-Qwin, Version 3.01 (Quantachrome Instruments).

5.2.5. MAS-NMR-Spektroskopie

Alle MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Bruker Avance III 400 WB-Spektrometer mit $B_0 = 9,4$ T. Hierzu wurden die Proben in Zirkoniumoxidrotoren mit einem Durchmesser von 4 mm bzw. 7 mm gefüllt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug bei den Rotoren mit 4 mm Durchmesser zwischen 10 kHz und 8 kHz bzw. 3,5 kHz bei einem Rotordurchmesser von 7 mm. Messparameter der MAS-NMR-Spektroskopie (ohne CPMAS-NMR) können aus Tabelle 5.2 entnommen werden. Entsprechende Parameter der ¹H-Spin-Echo-NMR- und In-situ-¹H-MAS- bzw. ¹³C-CPMAS-NMR-Spektroskopie finden sich in Kapitel 5.3.3. Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde die Software TopSpin, WINFIT und WINNMR (Bruker) verwendet.

Tabelle 5.2: Messparameter der MAS-NMR-Spektroskopie (ohne Kreuzpolarisationsexperimente).

Kern (Rotorgröße)	Resonanzfrequenz / MHz	Pulslänge / μs	Wiederholzeit / s	Referenz
^1H (4 mm)	400,1	2,6 ($\pi/2$)	20	Tetramethylsilan
^{27}Al (4 mm)	104,3	0,6 ($<\pi/8$)	0,5	Aluminiumnitratlösung
^{29}Si (7 mm)	79,5	4,5 ($\pi/2$)	30	Tetramethylsilan
^{31}P (4 mm)	161,9	4,0 ($\pi/2$)	30	Phosphorsäure

Zur Untersuchung der Gerüststruktur mittels ^{27}Al -MAS-NMR- und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie wurden die Festkörperproben zuvor über Nacht über einer gesättigten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hydratisiert. Vor der Untersuchung der Katalysatoren mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie sowie vor der Beladung mit Ammoniak, Aceton- $2\text{-}^{13}\text{C}$, TMPO und EtPh wurden die Proben in Glasröhrchen dehydratisiert. Dafür wurden die gefüllten Glasröhrchen mit einer Heizrate von $1,6 \text{ K min}^{-1}$ im Vakuum auf 393 K temperiert. Nach 120 min bei 393 K wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $1,4 \text{ K min}^{-1}$ auf 723 K erhöht und diese Endtemperatur für 10 h gehalten. Nachdem die gefüllten Glasröhrchen auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden sie durch Abschmelzen mit einem Erdgasbrenner verschlossen.

^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Für die ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie wurden die dehydratisierten Proben unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in 4 mm Rotoren gefüllt, mit einer Kel-F-Rotorkappe verschlossen und anschließend analysiert. Zur Beladung mit dem Sondenmolekül Ammoniak wurden die gefüllten Rotoren unter N_2 -Atmosphäre in ein Glasröhrchen überführt, welches mit einem Hahn verschlossen wurde. Die zu beladende Probe wurde zusammen mit einer NH_3 -befüllten Gasbombe an einen Vakuumpumpstand angeschlossen (siehe Abbildung 5.1). Nach der Evakuierung der gefüllten Rotoren wurden 100 mbar Ammoniak in den Pumpstand gefüllt und der Rotor im Glasröhrchen von außen mit flüssigem N_2 gekühlt, bis das Auftauen der Probe zu keinem weiteren Druckabfall führte. Überschüssiges Ammoniak wurde danach für 10 min bei Raumtemperatur und anschließend für 2 h bei 453 K abgepumpt.

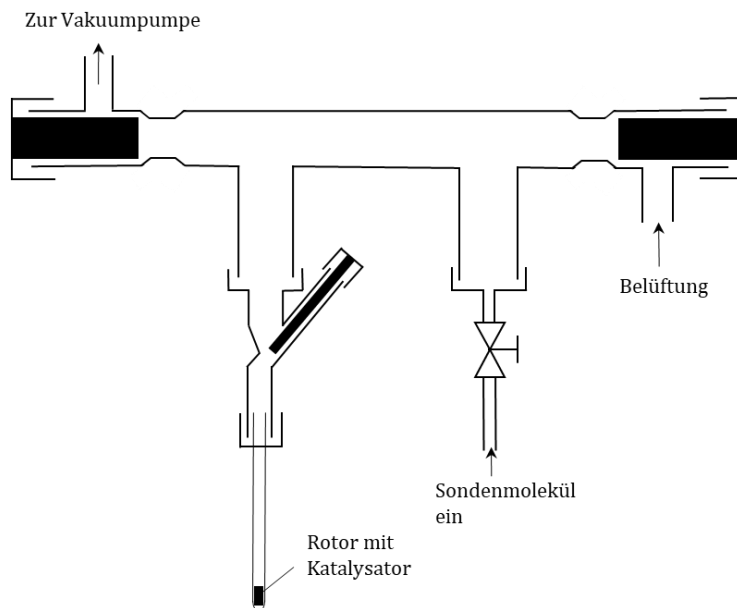


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Vakuumpumpstandanlage, welche für die Katalysatorbeladung mit Ammoniak und Aceton-2- ^{13}C verwendet wurde.

Anhand der Signalintensitäten I des adsorbierten Ammoniaks an LSZ und Ammonium-Ionen an BSZ wurde mit Hilfe eines externen Intensitätsstandards (Zeolith H,Na-Y) mit einer bekannten OH-Gruppendichte und Masse von $1,776 \text{ mmol g}^{-1}$ und $58,5 \text{ mg}$ die Protonen der NH_3 -beladenen Katalysatoren nach Gleichung (3.25) bestimmt. Für die Berechnung der SZ-Dichten ρ_{NH_X} muss neben der Probenmasse m zusätzlich die Anzahl der resonanten Protonen des adsorbierten Ammoniaks am Zentrum X beachtet werden. Die Dichte der BSZ ($X = 4$) und LSZ ($X = 3$) lässt sich somit nach Gleichung (5.1) über die Signalintensitäten I der Differenzspektren ermitteln.

$$\rho_{\text{NH}_X} = \frac{1}{X} \frac{58,5 \text{ mg}}{m_{\text{Probe}}} \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{ref}}} 1,776 \text{ mmol g}^{-1} \quad (5.1)$$

^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Zur Unterscheidung der SZ-Arten und -Stärken wurde zudem eine Beladung mit isotonenangereicherem Aceton-2- ^{13}C durchgeführt. Dafür wurden die dehydratisierten Festkörperproben im Glasröhrchen über einen Hahn an einen Pumpstand angeschlossen und für 10 min im Vakuum evakuiert. Danach wurde Aceton-2- ^{13}C mit einem Druck von ca. 50 mbar auf die Probe beladen, wobei der untere Teil des Glasröhrchens für 10 s mit Flüssigstickstoff gekühlt wurde. Nach 10 min wurde die Probe für weitere 10 min im Vakuum evakuiert. Anschließend erfolgte die Überführung der mittels Hahn verschlossenen Probe unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in einen Rotor, welcher wiederum mit einer Kel-

F-Rotorkappe verschlossen wurde. Die ^{13}C -CPMAS-NMR-Untersuchungen wurden mit einer Resonanzfrequenz von 100,6 MHz und Kreuzpolarisation gemessen. Der entsprechende Kontaktpuls und die Wiederholzeit betragen 4 ms bzw. 4 s.

^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie

Zur Beladung mit TMPO wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre Rotoren bis etwa zur Hälfte mit einer dehydratisierten Probe befüllt und anschließend etwa 2,5 mg TMPO zugegeben. Der Rotor wurde vollständig mit dem Probenmaterial befüllt und mit einer Marcor-Rotorkappe mit O-Ring verschlossen. Damit sich das TMPO homogen auf dem Probenmaterial verteilt, wurde der Rotor zudem für 120 min auf 443 K temperiert. Vor der ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde die Marcor-Rotorkappe durch eine Kel-F-Rotorkappe unter N_2 -Schutzgasatmosphäre ersetzt.

^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Zur Untersuchung mittels ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektroskopie wurden die hydratisierten Proben in 7 mm-Rotoren gefüllt und mit einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz mit einer Kontaktzeit von 5 ms und einer Wiederholzeit von 10 s mittels Kreuzpolarisation gemessen.

5.3. Durchführung und Auswertung der heterogenen Katalyse

Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die in den Umsetzungsexperimenten verwendeten Ausgangs- und modifizierten Katalysatoren.

Tabelle 5.3: Übersicht der in dieser Arbeit für Umsetzungsexperimente verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	Modifizierung	Ursprung der Probe
SBA-15	Keine	SBA-15-Synthese, durchgeführt von J. Frey
SBA-15 Al	AlCl_3	SBA-15-Synthese, durchgeführt von J. Frey
DeaY	keine	Erworben von Degussa AG
DeaY Al	AlCl_3	Erworben von Degussa AG
USY	Keine	Erworben von GRACE GmbH & Co. KG
USY Al	AlCl_3	Erworben von GRACE GmbH & Co. KG
USY*	Chemische Waschung	Erworben von GRACE GmbH & Co. KG
USY* Al	Chemische Waschung und AlCl_3	Erworben von GRACE GmbH & Co. KG

5.3.1. Durchführung der katalytischen Reaktionen im Strömungsreaktor

Die katalytische Umsetzung eines Gemisches aus Dec und EtPh in dem Verhältnis 90 Gew.-% zu 10 Gew.-% wurde unter kontinuierlicher Strömung in einem Quarzglasfestbettreaktor von M. Heuchel durchgeführt, wobei der kontinuierliche Massenfluss der Substrate 50 mg h^{-1} betrug. Für die Reaktion wurden 600 mg trockene Katalysatormasse im Reaktor eingewogen, welcher anschließend mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} auf 753 K temperiert wurde. Dabei wurde der Reaktor mit trockenem Stickstoff gespült. Nach 120 min Temperaturstabilisierung wurde kontinuierlich ein Gemisch von Dec und EtPh über einen Stickstoffstrom als Trägergas (25 ml min^{-1}) in den Reaktor eingespeist. Das Trägergas wurde dafür in einem Zwei-Komponentensättiger, wie von WEITKAMP und DAUNS beschrieben, mit dem Eduktgemisch gesättigt^[156]. Daraus ergab sich eine auf die Masse bezogene Raumgeschwindigkeit, engl. weight hourly space velocity (*WHSV*) von $0,08 \text{ h}^{-1}$. Die Reaktion wurde nach 1504 min beendet (siehe auch ^[33]).

Der Produktstoffmengenanteil der gasförmigen Reaktionsmischung wurde mit on-line-Gaschromatographie (GC) durch einen Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Hierbei erfolgte die Gasauftrennung an einem on-line-Gaschromatographen 7890A von der Firma Agilent Technologies mit einer Säule PoraPlot Q gesteuert über die Software Agilent Chemstation. In Tabelle 5.4 sind die Prozessparameter der GC-Analyse aufgelistet. Zur Detektion von H_2O , CO und CO_2 wurde ein zweiter Gaschromatograph des gleichen Gerätetyps mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Die Parameter dieser Untersuchung sind in Tabelle 5.5 gegeben, jedoch waren die detektierten Mengen von H_2O , CO und CO_2 vernachlässigbar gering, sodass diese nicht weiter diskutiert werden.

Tabelle 5.4: *Parameter der gaschromatographischen Messungen mit Flammenionisationsdetektion von organischen Verbindungen.*

Säule	Poraplot Q (Agilent)
Stationäre Phase	Styrol-Divinylbenzol
Länge	50 m
Innendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	10 μm
Temperaturprogramm	10 min bei 308 K, mit 5 K min^{-1} auf 513 K, 30 min bei 513 K
Probeninjektion	Über eine Probenschleife
Injektionsvolumen	250 μl
Injektionstemperatur	523 K
Temperatur der Ventilbox	573 K
Detektor 1	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Detektortemperatur	523 K
Volumenstrom, H_2 , Referenz	35 ml min^{-1}
Detektor 2	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur	523 K
Volumenstrom, H_2	35 ml min^{-1}
Volumenstrom, Luft	350 ml min^{-1}
Trägergas	Wasserstoff
Volumenstrom	19 ml min^{-1}
Split-Verhältnis	3:1

Tabelle 5.5: Parameter der gaschromatographischen Messungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektion von H_2O , CO und CO_2 .

Säule	Shincarbon ST (Restek)
Länge	2 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Temperaturprogramm	5 min bei 308 K, mit 7 K min^{-1} auf 433 K, mit 20 K min^{-1} auf 533 K, 58 min bei 533 K
Probeninjektion	Über eine Probenschleife
Injektionsvolumen	1 ml
Injektionstemperatur	523 K
Temperatur der Ventilbox	353 K
Detektor 1	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Detektortemperatur	523 K
Volumenstrom, He, Referenz	20 ml min^{-1}
Detektor 2	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur	523 K
Volumenstrom, H_2	35 ml min^{-1}
Volumenstrom, Luft	350 ml min^{-1}
Trägergas	Helium
Konstanter Druck	2 bar
Split-Verhältnis	Splitless

5.3.2. Auswertung der katalytischen Strömungsexperimente

Die Auswertung der durchgeführten Experimente erfolgte wie von HEUCHEL beschrieben^[33]. Dabei wurde die Masse m_j eines Produkts j aus der Peakfläche A_j , welche aus der GC-Analyse erhalten wurde, der gerätespezifischen Konstante k und dem massenabhängigen FID-Faktor f_j nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_j = k \cdot f_j \cdot A_j. \quad (5.2)$$

Die FID-Faktoren wurden nach Gleichung (5.3) berechnet, wobei M_j die molare Masse und $Z_{C,j}$ die Anzahl der Kohlenstoffatome des Produkts j darstellt^[157].

$$f_j = 7,6923 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{M_j}{Z_{C,j}} \quad (5.3)$$

Über die Stoffmengenströme $\dot{n}_{i,\text{ein}}$ bzw. $\dot{n}_{i,\text{aus}}$ und $\dot{n}_{j,\text{ein}}$ sowie $\dot{n}_{j,\text{aus}}$ des Eduktgemisches i , welches in Kapitel 5.3.1 beschrieben wurde, und eines Produkts j können Umsatz X , Ausbeute Y_j und Selektivität S_j nach Gleichungen (5.4) - (5.6) berechnet werden.

$$X = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = 1 - \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (5.4)$$

$$Y_j = \frac{\frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}} (\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}})}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (5.5)$$

$$S_j = \frac{Y_j}{X} \quad (5.6)$$

Mit $m_i = n_i \cdot M_i$ ergibt sich

$$n_i = k \cdot f_i \cdot \frac{A_i}{M_i}. \quad (5.7)$$

Über Bypass-Messungen können $n_{i,\text{ein}}$ bzw. $A_{i,\text{ein}}$ bestimmt werden. Da $A_{j,\text{ein}} = 0$ gilt, können der Umsatz X sowie die Ausbeute Y_j nach Gleichung (5.8) bzw. (5.9) berechnet werden.

$$X = 1 - \frac{A_{i,\text{aus}}}{A_{i,\text{ein}}} \quad (5.8)$$

$$Y_j = \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}} \cdot \frac{A_{j,\text{aus}} \cdot f_j \cdot M_i}{A_{i,\text{ein}} \cdot f_i \cdot M_j} \quad (5.9)$$

Des Weiteren gilt für die Masse an Edukten am Reaktoreingang und die Masse der Summe der Produkte sowie nicht umgesetzter Edukte am Reaktorausgang in dem geschlossenen System folgendes:

$$m_{\text{ein}} = m_{\text{aus}}. \quad (5.10)$$

Hieraus ergibt sich:

$$m_{\text{aus}} = m_{i,\text{aus}} + \sum_j m_{j,\text{aus}}. \quad (5.11)$$

Somit können Umsatz X und Selektivität S_j über die Gleichungen:

$$X = 1 - \frac{m_{i,\text{aus}}}{m_{i,\text{aus}} + \sum_j m_{j,\text{aus}}} \quad (5.12)$$

und

$$S_j = \frac{m_{j,\text{aus}}}{\sum_j m_{j,\text{aus}}} \quad (5.13)$$

berechnet werden.

Der Gesamtphenolumsatz $X_{\text{Phenol,ges}}$ lässt sich näherungsweise durch:

$$X_{\text{Phenol,ges}} = \frac{1 - (n_{\text{Phenole,aus}} + n_{\text{EtPh,aus}})}{n_{\text{EtPh,ein}}} \quad (5.14)$$

bestimmen.

5.3.3. Durchführung der katalytischen Umsetzung von 2-Ethylphenol unter Satzbedingungen

Die katalytische Umsetzung der reinen Bioöl-Modellverbindung EtPh wurde in einem Satzreaktorexperiment durchgeführt. Hierzu wurden die dehydratisierten Katalysatoren jeweils unter N_2 -Schutzgasatmosphäre tropfenweise mit $1,0 \pm 0,2$ mmol EtPh pro Gramm Katalysator mit einer GC-Spritze beladen. Die Beladungsmenge wurde mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie überprüft. Die beladenen Festkörperproben wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in ein Glasröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser überführt, sodass die Schütthöhe der Katalysatoren ca. 15 mm betrug, und mit einem Hahn verschlossen. Vor der Reaktion wurden die Katalysatoren an einem Vakuumpumpstand evakuiert ($p < 2$ mbar) und anschließend wurde das Glasröhrchen verschlossen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Länge des verschlossenen Glasröhrchens ca. 80 mm beträgt. Für die heterogen katalysierte Reaktion wurde das eingeschlossene Probenmaterial für 10 min auf 723 K erhitzt.

Die in-situ-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker Avance III 400 WB-Spektrometer mit $B_0 = 9,4$ T durchgeführt. Zur Untersuchung der flüchtigen Bestandteile im Gasraum des verschlossenen Glasröhrchens mittels ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektroskopie wurde ein 10 mm-Flüssig-NMR-Probenkopf der Firma Bruker verwendet, wobei sich die Katalysatoren mit den organischen Rückständen etwa 30 mm außerhalb der Radiofrequenz (RF)-Spule befanden. Die Probenanordnung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Zur Messung der flüchtigen Phase wurde ein Spin-Echo-Experiment mit einer Echosequenz von $\pi/2$ - τ - π - τ durchgeführt. Dabei wurde eine Pulsdauer von 20 μs ($\pi/2$) und 40 μs (π) sowie eine Puls-Verzögerung τ von 470 μs gewählt. Die Wiederholzeit betrug 20 s.

Nach erfolgter ^1H -Spin-Echo-NMR-Messung wurden die verschlossenen Glasröhrchen unter N_2 -Schutzgasatmosphäre geöffnet und die Katalysatoren mit organischen Reaktionsrückständen in einen 4 mm-Rotor gefüllt, welcher mit einer Kel-F-Rotorkappe verschlossen wurde. Die organischen Rückstände auf den Festkörperproben wurden durch in-situ- ^1H -MAS- und ^{13}C -CPMAS-NMR-spektroskopische Methoden wie in Kapitel 5.2.5 beschrieben analysiert.

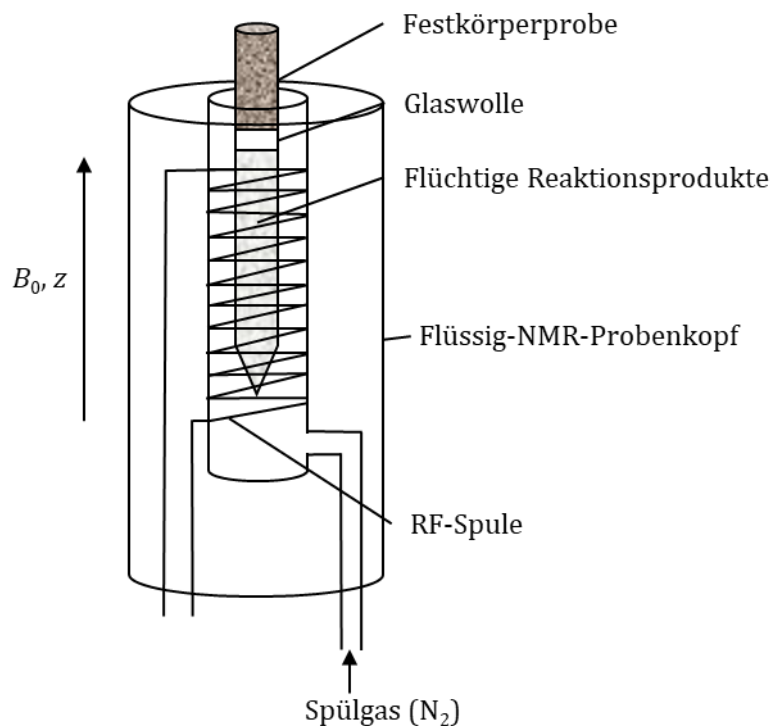


Abbildung 5.2: Aufbau des In-situ- ^1H -Spin-Echo-NMR-Experiments zur Untersuchung der flüchtigen Reaktionsprodukte nach der Umsetzung von 2-Ethylphenol.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1. Methodenentwicklung zur Bestimmung lewissaurer Zentren

6.1.1. Charakterisierung lewissaurer Zentren mit Aceton

Dieses Kapitel behandelt die Entwicklung einer Methode zur Charakterisierung von LSZ auf Feststoffkatalysatoren mittels ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie. Die Verwendung von Aceton-2- ^{13}C als Sondenmolekül liefert nicht nur Informationen über die Zugänglichkeit der Poren, sondern zusätzlich Hinweise auf die Stärke der SZ^[141]. Daneben ermöglichen charakteristische Signalverschiebungen in ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren die Unterscheidung von LSZ und BSZ.

Zur Überprüfung der chemischen Instabilität von Aceton an starken LSZ wurde zunächst mit γ - Al_2O_3 , $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und 52Li,48Na-Y eine Auswahl an in der Literatur als lewissauer beschriebenen Feststoffen nach Kapitel 5.2.5 mit Aceton-2- ^{13}C beladen und vermessen^[141,145,158]. Die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von γ - Al_2O_3 und $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C wiesen, wie in Abbildung 6.1 a) und b) erkennbar, jeweils Signale bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 208$ ppm auf, welche die Anwesenheit von reinem Aceton auf den Festkörperoberflächen ohne Wechselwirkungen mit Oberflächengruppen indiziert^[159].

In den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren a) – c) sind Signale bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 213 - 215$ ppm des resonanten ^{13}C -Atoms zu sehen, welche auf physisorbiertes Aceton an den AlOH- und SiOH-Gruppen der Materialienoberflächen zurückgeführt werden können^[134,139]. Im Spektrum c) der Abbildung 6.1 ist im Tieffeldbereich des Signals bei $\delta_{^{13}\text{C}} = 215$ ppm zusätzlich eine Signalschulter erkennbar. Diese Schulter hat zwar nur eine geringe Signalintensität, jedoch kann aufgrund der chemischen Verschiebung von $\delta_{^{13}\text{C}} = 220$ ppm auf chemisorbiertes Aceton an BSZ geschlossen werden^[99,139]. Die geringe Signalintensität spricht dabei für eine geringe Dichte der BSZ auf 52Li,48Na-Y-Zeolith.

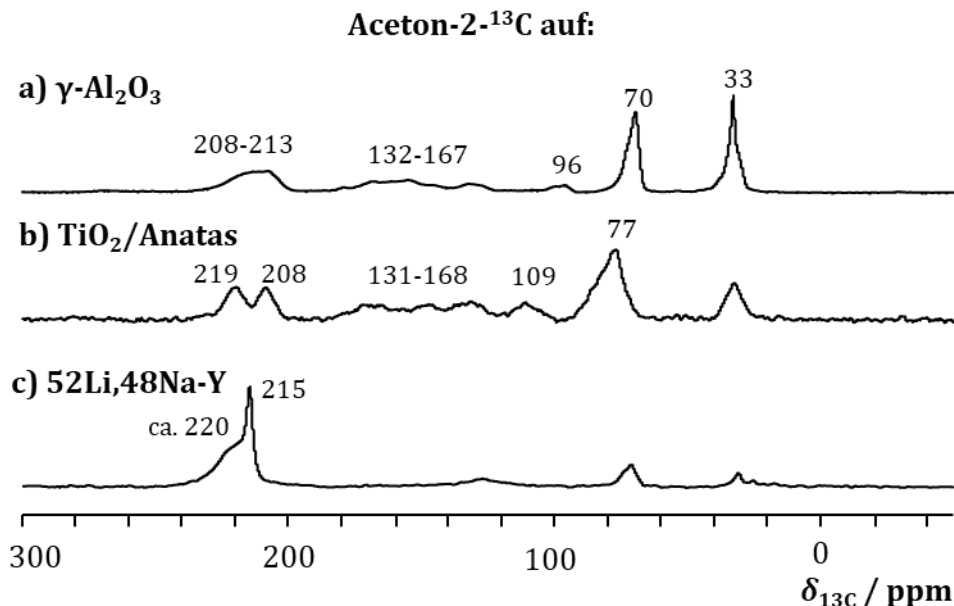


Abbildung 6.1: ¹³C-CPMAS-NMR-Spektren von a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) TiO_2 und c) 52Li,48Na-Y-Zeolith nach Beladung mit Aceton-2-¹³C. Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Vor allem in den ¹³C-CPMAS-NMR-Spektren a) und b) sind weitere Signale im Hochfeldbereich zu erkennen, die im Spektrum c) deutlich geringere Signalintensitäten aufweisen. Die Signale im Bereich von $\delta_{13\text{C}} = 31 - 33$ ppm, $70 - 77$ ppm bzw. $96 - 168$ ppm deuten auf eine katalytische Umsetzung des Acetons hin, welche in der Literatur auf starke LSZ zurückgeführt wird^[142-144]. Die vergleichsweise niedrigen Signalintensitäten im Spektrum des beladenen 52Li,48Na-Y-Zeoliths sprechen für eine geringere LSZ-Dichte als auf Al_2O_3 und TiO_2 .

6.1.2. Charakterisierung lewisaurer Zentren mit TMPO

Die weitere SZ-Charakterisierung der Modellkatalysatoren aus Kapitel 6.1.1 erfolgte mit ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie und dem Sondenmolekül TMPO. Die geringere Toxizität des TMPO im Vergleich zu dem in der Literatur häufig verwendeten Trimethylphosphin vereinfacht dessen routinemäßige Anwendung zur Charakterisierung von SZ auf Katalysatoren deutlich^[147,148]. Darüber hinaus sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen des adsorbierten TMPO auf SZ in der Literatur beschrieben^[134]. Lediglich die TMPO-Beladungsmenge stellt eine Fehlerquelle bei der Untersuchung dar. Aktive Zentren werden bei einer zu klein gewählten Menge an TMPO lediglich teilweise beladen, auf der anderen Seite kann das ³¹P-MAS-NMR-Spektrum bei einer zu hohen Menge vom Signal des kristallinen TMPO überlagert werden^[118]. Der größere sterische Anspruch des TMPO (kinetischer

Durchmesser $\phi_{\text{kin}} = 0,55$ nm) im Vergleich zu Aceton ($\phi_{\text{kin}} = 0,45$ nm) gibt zusätzliche Informationen zur Position der SZ in unterschiedlich großen Hohlräumen. Die Probenvorbereitungen für die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen erfolgte wie in Kapitel 5.2.5 beschrieben. Um den Einfluss der Beladung zu verdeutlichen und einen Fehler durch eine falsch gewählte Beladungsmenge auszuschließen, erfolgte die Beladung des γ - Al_2O_3 -Materials mit zwei unterschiedlichen Mengen an TMPO.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des mit a) 2,5 mg TMPO beladenen γ - Al_2O_3 in Abbildung 6.2 zeigt zwei Signale bei $\delta_{31\text{P}} = 48$ ppm und 65 ppm. Die chemische Verschiebung von $\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm gilt als typisch für Wechselwirkungen zwischen TMPO und BSZ^[1,118,150]. Verglichen mit dem Spektrum bei doppelter Beladungsmenge b) wird deutlich, dass die zusätzliche Beladungsmenge eine schwache Schulter bei ca. $\delta_{31\text{P}} \approx 40$ ppm erzeugt. Bei einer Untersuchung von SZ durch RAKIEWCZS et al. auf γ - Al_2O_3 mit hoher TMPO-Beladung wurde ein Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 37$ ppm beobachtet und als Hinweis für die Präsenz von LSZ gewertet^[152]. Da die Beladungsmenge keinen Einfluss auf Signalpositionen und Intensitäten hatte, kann jedoch daraus geschlossen werden, dass die Signalschulter bei ca. $\delta_{31\text{P}} \approx 40$ ppm auf überschüssiges TMPO hindeutet und nur auftritt, sobald keine weiteren SZ zur Interaktion zur Verfügung stehen. Die ^{31}P -MAS-NMR-Messung von kristallinem TMPO unterstützt diese Annahme, da das entsprechende Spektrum lediglich ein Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 41$ ppm enthält (siehe Abbildung A 4 im Anhang). Somit ist das Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 48$ ppm auf eine Interaktion von TMPO und LSZ zurückzuführen^[1].

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TiO_2 (c) nach Beladung mit TMPO unterstützt diese These. Die Ergebnisse aus Kapitel 6.1.1 zeigten bereits, dass eine hohe Dichte an LSZ auf TiO_2 vorhanden ist und bestärkt somit die Zuordnung des dominierenden Signals im Spektrum c) bei $\delta_{31\text{P}} = 48$ ppm als TMPO an LSZ. Die schwache Signalschulter im Tieffeld deutet auf eine geringe Dichte an BSZ hin, die mit TMPO wechselwirken. Eine zu geringe Beladung wird durch das schwache Signal bei $\delta_{31\text{P}} \approx 39$ ppm, welches die Anwesenheit von einem geringen TMPO-Überschuss andeutet, ausgeschlossen.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der TMPO-beladenen Probe 52Li,48Na-Y (d) wird hingegen von zwei sich überlagernden Signalen bei $\delta_{31\text{P}} = 49$ ppm und 51 ppm dominiert. Das ähnliche Intensitätsverhältnis der sich überlagernden Signale entspricht etwa dem Verhältnis der Kationen Li^+ und Na^+ des Y-Zeolithen (Verhältnis ca. 1:1) und deutet daher auf die Adsorption des TMPO an diesen lewissauren Kationen hin. Im Tieffeld ist ein schwaches Signal bzw. eine Signalschulter bei $\delta_{31\text{P}} = 67$ ppm bzw. 55 ppm sichtbar. Die geringe Intensität der Signale im Tieffeld des Spektrums d) spricht für eine geringe Dichte an wechselwirkenden BSZ.

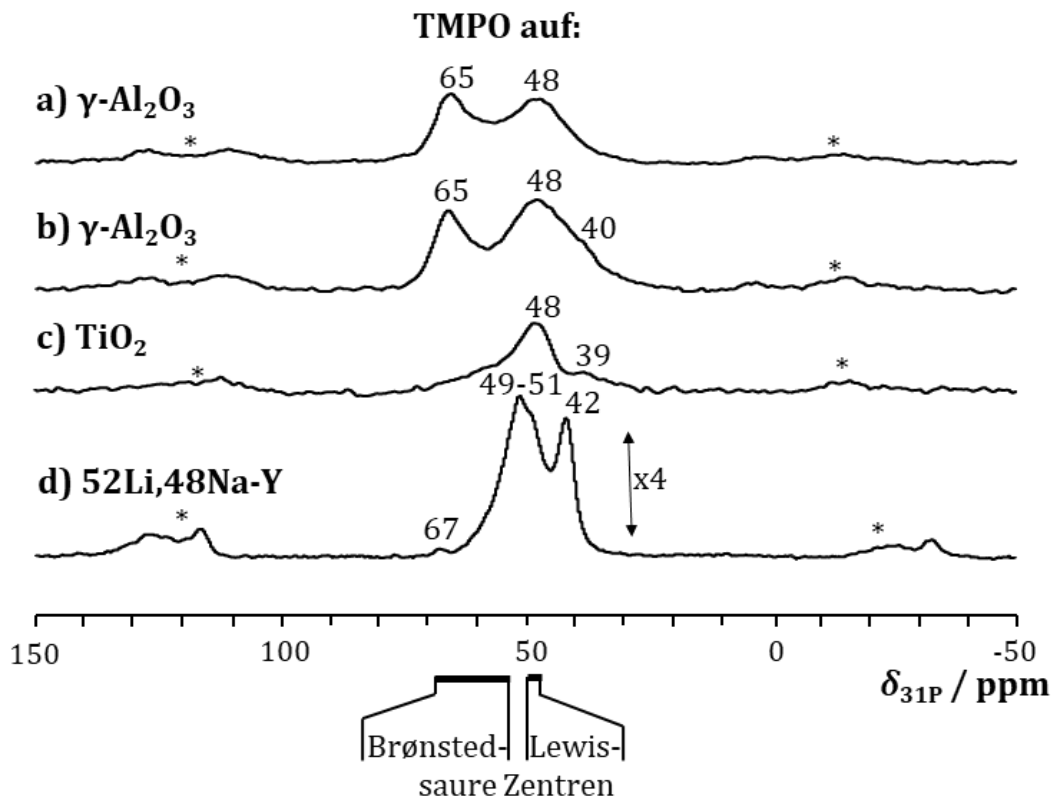


Abbildung 6.2: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Beladung mit etwa a) 2,5 mg und b) 5 mg TMPO und c) $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ sowie d) 52Li,48Na-Y-Zeolith nach Beladung mit TMPO. Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der interagierenden BSZ lassen sich Rückschlüsse auf deren Position im Zeolithkristall ziehen. So wird das Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 67$ ppm und 55 ppm durch TMPO an BSZ in großen Hohlräumen bzw. Soldalith-Käfigen erzeugt^[1,118,150]. Ein weiteres Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 42$ ppm lässt sich analog zu den Spektren b) und c) als überschüssiges TMPO einordnen.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass TMPO sich als Sondenmolekül für den LSZ-Nachweis auf Festkörperkatalysatoren eignet. Trotz der unterschiedlichen Probenmaterialien wurden in allen Fällen ^{31}P -MAS-NMR-Signale in einem reproduzierbaren Bereich von $\delta_{31\text{P}} = 48 - 51$ ppm detektiert, welche somit eine eindeutige Zuordnung des Signals zu TMPO an LSZ ermöglicht. Jedoch ergibt sich anhand der chemischen Verschiebung keine weitere Information über Säurestärke oder Position der LSZ. Eine Übersicht der Erkenntnisse der Untersuchung der Proben mit Aceton- ^{13}C und TMPO ist in Tabelle A 2 im Anhang wiedergegeben. Hierbei sind die chemischen Verschiebungen der Sondenmoleküle den jeweiligen wechselwirkenden Oberflächenspezies zugeordnet.

6.1.3. Charakterisierung lewisaurer Zentren mit Ammoniak

Zahlreiche Publikationen beschreiben die Quantifizierung von BSZ-Dichten^[104,118,134]. Hierbei wird der Umstand genutzt, dass bei der Wechselwirkung zwischen der Base Ammoniak und einem BSZ ein Ammonium-Ion gebildet wird, welches an der sauren Gruppe chemisorbiert. ^1H -MAS-NMR-Signale der Ammonium-Spezies haben eine Verschiebung von ca. $\delta_{1\text{H}} = 6 - 7$ ppm und lassen sich somit gut von brønstedsauren OH-Gruppen ($\delta_{1\text{H}} \approx 3,7 - 5,2$ ppm, siehe Tabelle 3.2) unterscheiden. Als kleinstes der in dieser Arbeit verwendeten Sondenmoleküle ($\phi_{\text{kin}} = 0,26$ nm) erreicht Ammoniak selbst BSZ in schlecht zugänglichen Positionen. Dennoch können nach Beladung mit Ammoniak weiterhin aktive brønstedsaure OH-Gruppen im ^1H -MAS-NMR-Spektrum bei ca. $\delta_{1\text{H}} = 3,7 - 5,2$ ppm beobachtet werden.

Für die quantitative Bestimmung der SZ auf den Modellkatalysatoren mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie wurden zuerst die unbeladenen und dehydratisierten Materialien nach Kapitel 5.2.5 vermessen. Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 6.3 a) des noch unbeladenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist Signale bei $\delta_{1\text{H}} = -0,2$ ppm und 1,7 ppm auf. Diese chemischen Verschiebungen gehen auf die unterschiedlichen AlOH-Spezies des Materials zurück und entsprechen den bekannten Literaturergebnissen^[120]. Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum b) des beladenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein zusätzliches Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 6,7$ ppm erkennbar, welches auf gebildete Ammonium-Ionen an BSZ zurückzuführen ist. Die niedrige Signalintensität lässt auf eine geringe Dichte an BSZ schließen. Zudem kann eine Intensitätssteigerung im Bereich zwischen $\delta_{1\text{H}} = -0,3$ ppm und 2,6 ppm verzeichnet werden. Ammoniak adsorbiert an LSZ wurde in früheren Publikationen zu Signalen bei $\delta_{1\text{H}} = 2 - 3$ ppm zugeordnet^[137,160].

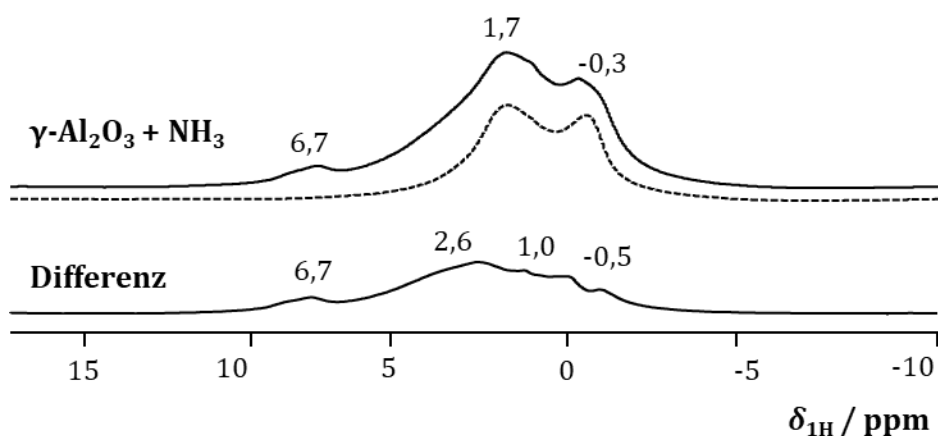


Abbildung 6.3: ^1H -MAS-NMR-Spektren von dehydratisiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor (gestrichelte Linie) und nach der Beladung mit NH_3 (durchgezogene Linie). Das Differenzspektrum ist das Ergebnis der Subtraktion der Spektren.

Unter Berücksichtigung der bestätigten LSZ-Präsenz auf γ - Al_2O_3 werden die Signale bei $\delta_{1\text{H}} = -0,3$ ppm und 1,7 ppm im ^1H -MAS-NMR-Differenzspektrum Ammoniak-beladenen LSZ zugeordnet^[1].

Die ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen der Katalysatoren $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und 52Li,48Na-Y nach Beladung mit Ammoniak ergeben vergleichbare ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren (siehe Abbildung 6.4), in denen Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 6,6$ ppm und 6,5 ppm sowie $\delta_{1\text{H}} = 1,8$ ppm und 0,8 ppm beobachtet werden. Während das Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 1,8$ ppm von $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ eine Schulter im Tieffeld aufweist, führt die Beladung des Zeoliths 52Li,48Na-Y zu einem schmalen Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 0,8$ ppm im Differenzspektrum, bei dem keine weiteren darunterliegenden Signale erkennbar sind. Dies ist wahrscheinlich auf die kristalline Struktur des Zeoliths und der damit einhergehenden einheitlichen chemischen Umgebung zurückzuführen. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren vor und nach Beladung mit Ammoniak finden sich in Abbildung A 3 im Anhang.

Da Ammonium-Ionen an BSZ mit $\delta_{1\text{H}} = 6,5 - 6,7$ ppm und Ammoniak-Moleküle an LSZ mit $\delta_{1\text{H}} = -0,5$ bis 3 ppm in allen ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren separate Signalbereiche aufweisen, können diese zur Quantifizierung der jeweiligen SZ herangezogen werden. Aus den Signalintensitäten der ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren und dem Vergleichsspektrum eines externen Standards mit bekannter Masse und OH-Gruppendichte lassen sich über die Gleichung (5.1) die BSZ- sowie LSZ-Dichten bestimmen. Die ermittelten SZ-Dichten von γ - Al_2O_3 , TiO_2 und 52Li,48Na-Y sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben. $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ weist mit $\rho_{\text{BSZ}} = 0,002$ mmol g^{-1} die geringste BSZ-Dichte der Modellkatalysatoren auf, während die Werte von γ - Al_2O_3 und 52Li,48Na-Y mit jeweils $\rho_{\text{BSZ}} = 0,018$ mmol g^{-1} und $0,020$ mmol g^{-1} nahezu identisch sind. In Übereinstimmung mit der Literatur und den bisherigen Ergebnissen der SZ-

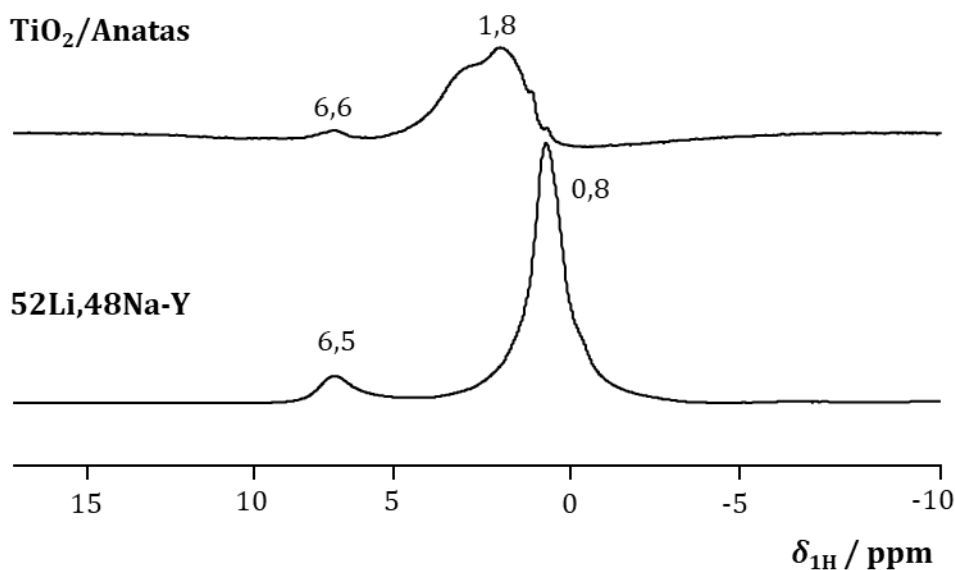


Abbildung 6.4: ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und 52Li,48Na-Y-Zeolith nach Ammoniak-Beladung.

Tabelle 6.1: Chemische Verschiebungen der ^1H -MAS-NMR-Signale nach Beladungen der lewis-sauren Modellkatalysatoren mit Ammoniak unter Angabe der jeweiligen SZ-Dichte.

Katalysator	$\delta_{1\text{H}}$ von NH_4^+ / ppm	BSZ $n_{\text{NH}_4^+}$ / mmol g $^{-1}$	$\delta_{1\text{H}}$ von NH_3 / ppm	LSZ n_{NH_3} / mmol g $^{-1}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,7	0,020	-0,5 bis 3	0,088
$\text{TiO}_2/\text{Anatas}$	6,6	0,002	1,8	0,051
52Li,48Na-Y	6,5	0,018	0,8	0,212

Messungengenauigkeit $\pm 10\%$

Charakterisierung wurden bei allen drei untersuchten Materialien mit $\rho_{\text{LSZ}} = 0,051 - 0,212 \text{ mmol g}^{-1}$ höhere LSZ- als BSZ-Dichten ($\rho_{\text{BSZ}} = 0,002 - 0,020 \text{ mmol g}^{-1}$) ermittelt. Dabei wies der untersuchte Y-Zeolith mit $\rho_{\text{LSZ}} = 0,212 \text{ mmol g}^{-1}$ die höchste LSZ-Dichte der Modellkatalysatoren auf. Diese vergleichsweise hohe Dichte lässt sich auf die gitterstabilisierenden Kationen zurückführen.

Es bleibt jedoch zu klären, ob die chemische Verschiebung der Ammoniak-beladenen LSZ durch die Säurestärke der Zentren beeinflusst wird. Wie in Kapitel 6.1.1 diskutiert, waren die ^{13}C -CPMAS-NMR-Signale der Aceton-Umsetzungsprodukte über 52Li,48Na-Y im Vergleich zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ gering. Die Ergebnisse der ^1H -MAS-NMR-Ammoniak-Untersuchung ergaben mit $\rho_{\text{LSZ}} = 0,212 \text{ mmol g}^{-1}$ jedoch eine vergleichsweise hohe LSZ-Dichte. Daher deutet die chemische Verschiebung der Ammoniak-beladenen LSZ in Abbildung 6.4 von $\delta_{1\text{H}} = 0,8 \text{ ppm}$ womöglich auf eine geringe Säurestärke hin. Im Vergleich zeigten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\delta_{1\text{H}} = -0,5 \text{ ppm bis } 3 \text{ ppm}$) und $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ ($\delta_{1\text{H}} = 1,8 \text{ ppm}$) höhere chemischen Verschiebungen der ^1H -MAS-NMR-Signale von Ammoniak-Molekülen an LSZ.

Mit dem sterisch anspruchsvollen Sondenmolekül TMPO konnte gezeigt werden (siehe Abbildung 6.2 d)), dass die LSZ des Zeoliths prinzipiell gut zugänglich sind. Daher ist davon auszugehen, dass die LSZ ebenfalls für vergleichsweise kleinere Aceton-Moleküle zugänglich sein müssen, sodass potentielle Umsetzungsreaktionen lediglich von der SZ-Stärke abhängig sind.

Die systematische Untersuchung von lewis-sauren Katalysatoren, die mit den Sondenmolekülen Aceton-2- ^{13}C , TMPO und Ammoniak beladen sind, belegt, dass mittels MAS-NMR-Spektroskopie nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Ergebnisse über LSZ gewonnen werden können. Diese Erkenntnisse ermöglichten die Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren und erlaubten zusätzlich die Auswirkung von Modifizierungen auf die SZ-Dichte zu untersuchen.

6.2. Ermittlung des Einflusses der AlCl_3 -Modifizierung

Die Desaktivierung herkömmlicher FCC-Katalysatoren durch Verkokung stellt den FCC-Prozess bei Umsetzung von sauerstoffreichen biogenen Rohölen vor Herausforderungen. Zur Verminderung der Katalysatordesaktivierung werden post-synthetische Modifizierungen der Alumosilikate, wie bspw. eine Dealuminierung durchgeführt^[57,161-164], wodurch unter anderem EFAl-Spezies als LSZ auf der Materialoberfläche erzeugt werden. Wie in der Literatur beschrieben, können LSZ auch durch Metal-
laufbringung auf dem Katalysatorgerüst erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden mikro- und mesoporösen Katalysatoren durch post-synthetische AlCl_3 -Behandlung nach Kapitel 5.1.5 modifiziert und der Einfluss der Behandlung in diesem Kapitel charakterisiert.

6.2.1. Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der mikro- und mesoporösen Materialien

Die strukturelle Integrität der Katalysatoren wurde vor und nach der Modifizierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung A 1 sowie Abbildung A 2 im Anhang gezeigt. Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der eingesetzten Ausgangs- und modifizierten Materialien erfolgte über optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma nach Kapitel 5.2.2. Die siliziumreichen Ausgangsmaterialien SBA-15 und DeaY wiesen ein molares Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \cong 600$ bzw. 116 auf (siehe Tabelle 6.2), welches durch die AlCl_3 -Modifizierung auf $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$ (SBA-15|Al) bzw. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$ (DeaY|Al) deutlich gesenkt wurde. Dennoch bleibt der Aluminiumgehalt im Vergleich zu den verwendeten USY-Katalysatoren niedrig.

Dahingegen ist der Einfluss der Modifizierung auf das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der aluminiumreichen Materialien USY und USY* viel geringer. So wurde das molare $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von USY durch die AlCl_3 -Modifizierung von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,9$ auf $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,7$ gesenkt, während es bei USY* nicht verändert wurde ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,3$). Dennoch bleiben erkennbare Unterschiede in den $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen der oben genannten Proben bestehen, sodass die Zuordnung in siliziumreiche bzw. aluminiumreiche Materialien auch nach der AlCl_3 -Modifizierung beibehalten wurde.

Somit konnte der Aluminiumgehalt in allen Materialien bis auf USY* durch die post-synthetische AlCl_3 -Behandlung erhöht werden. Die stärkere Abnahme des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von SBA-15 im Vergleich zu DeaY und die in etwa konstant bleibenden $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von USY und USY* sprechen

Tabelle 6.2: Molare Verhältnisse von Silizium zu Aluminium in der gesamten Probe und im Gerüst, BET-Oberfläche und Mikro- sowie Mesoporenvolumen der untersuchten Katalysatoren.

Material	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	Gerüstverhältnis	A_{BET} / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / cm ³ g ⁻¹	
		$n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}}$		V_{mikro}	V_{meso}
SBA-15	≅ 600	*	841	0,090	1,099
SBA-15 Al	10	*	595	0,051	0,779
DeaY	116	*	820	0,281	0,156
DeaY Al	20	*	720	0,245	0,163
USY	2,9	4,4	842	0,293	0,125
USY Al	2,7	4,5	650	0,193	0,138
USY*	3,3	4,8	679	0,232	0,120
USY* Al	3,3	5,2	694	0,241	0,097

*Bestimmung aufgrund des hohen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses nicht möglich.

für eine geringere Neigung von Zeolithen zur Aufnahme von Al-Atomen als beim Material SBA-15, das amorphe Porenwände besitzt.

6.2.2. Untersuchung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens mittels N₂-Physisorption

Die Ergebnisse der Bestimmung des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche der untersuchten Katalysatoren über die Physisorption von Stickstoff nach Kapitel 5.2.4 ist in Tabelle 6.2, Spalten 4, 5 und 6 wiedergegeben. Für die untersuchten Katalysatoren wurden BET-Oberflächen von $A_{\text{BET}} = 841 - 595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porenvolumina von $V_{\text{mikro}} = 0,293 - 0,051 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und $V_{\text{meso}} = 1,099 - 0,097 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bestimmt.

Außer USY* und USY*|Al, deren Ergebnisse mit $679 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (USY*) bzw. $694 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (USY*|Al) keine signifikanten Unterschiede aufwiesen, wurde die BET-Oberfläche aller untersuchter Materialien durch die AlCl₃-Modifizierung um ca. 12 – 29 % verringert. Der größte Verlust an BET-Oberfläche verzeichnete dabei das mesoporöse Material SBA-15 von $841 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $595 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Im Allgemeinen kann ein Rückgang der Porenvolumina verzeichnet werden. So sank V_{meso} von SBA-15 durch die Modifizierung von $1,099 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0,779 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, d.h. um ca. 30 %. Der Zeolith USY verlor durch die AlCl₃-Behandlung ungefähr ein Drittel des Mikroporenvolumens, wobei das Mesoporenvolumen mit $0,125 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (USY) und $0,138 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (USY|Al) in etwa konstant blieb. Keinen nen-

nenswertem Einfluss hatte die Modifizierung auf das Mesoporenvolumen von DeaY sowie das Mikroporenvolumen von USY*. Die Rückgänge der Volumina können auf eine Verkleinerung bzw. eine Blockierung der Poren durch aufgenommenes Aluminium hindeuten. Der geringere Verlust von BET-Oberfläche und Porenvolumina für DeaY und DeaY|Al als bei SBA-15 und SBA-15|Al lässt sich durch die in Kapitel 6.2.1 erläuterte geringere Menge an aufgenommenem Aluminium durch den Zeolith erklären.

6.2.3. Charakterisierung der Gerüststruktur mittels ^{29}Si -MAS-NMR- und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektroskopie

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung gibt keinen Aufschluss darüber, wie das Aluminium nach der Modifizierung in den Probenmaterialien vorliegt. Eine detailliertere Einsicht in die Gerüststruktur gibt die Untersuchung der Katalysatoren mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie. Sowohl bei SBA-15 (links oben) als auch bei SBA-15|Al (links unten) zeigen die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.5 hohe Signalbreiten, welche auf das amorphe Gerüst des SBA-15 zurückzuführen und typisch für amorphe Silikate und Alumosilikate sind^[95,165-167]. Die Signale mit der chemischen Verschiebung bei $\delta_{29\text{Si}} = -110$ ppm sind charakteristisch für Q^4 -koordinierte T-Atome der $\text{Si}(\text{OAl})$ -Spezies^[95,107,168]. Im Tieffeld der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren sind schwache Schultern bei $\delta_{\text{Si}} = -101$ ppm und -92 ppm erkennbar. Da der Aluminiumgehalt der Katalysatoren gering ist, deuten diese Signalpositionen auf Q^3 - und Q^2 -koordinierte Si-Atome hin, also T-Atome welche von drei ($\text{Si}(\text{3T},\text{1OH})$) oder zwei ($\text{Si}(\text{2T},\text{2OH})$) weiteren T-Atomen umgeben sind^[95,165]. Eine Bestimmung des Gerüstverhältnisses $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}}$ nach Gleichung (3.25) ist aufgrund des amorphen Gerüsts nicht durchführbar.

Für eine detailliertere Untersuchung der Silizium-Konnektivität in den untersuchten Proben wurden ^{29}Si -CPMAS-NMR-Messungen durchgeführt. Die Kreuzpolarisationstechnik erlaubt eine spezifischere Detektion von Silizium-Atomen anhand ihrer OH-Gruppenbindung in direkter Nachbarschaft (siehe Kapitel 3.3.3). ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15 (rechts oben) und SBA-15|Al (rechts unten) in Abbildung 6.5 weisen jeweils Signale bei $\delta_{29\text{Si}} = -108$ ppm, -101 ppm und -92 ppm auf. Das dominierende ^{29}Si -CPMAS-NMR-Signal für den modifizierten sowie nicht modifizierten Katalysator liegt jeweils bei $\delta_{29\text{Si}} = -101$ ppm und wird durch Q^3 -Spezies ($\text{Si}(\text{3T},\text{1OH})$) hervorgerufen. Die beiden schwächeren ^{29}Si -CPMAS-NMR-Signale deuten auf Silizium-Atome der Spezies Q^4 ($\delta_{29\text{Si}} = -108$ ppm) und Q^2 ($\delta_{29\text{Si}} = -92$ ppm) hin. Durch die Modifizierung des SBA-15 zu SBA-15|Al nehmen die ^{29}Si -CPMAS-NMR-Signale der Oberflächenspezies Q^3 und Q^2 ab. Diese Beobachtung deutet auf einen Einbau der aufgetragenen Aluminiumatome in diese Oberflächendefektzentren hin. Die Aluminiumaufbringung zeigte nur in den ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren erkennbare Auswirkungen.

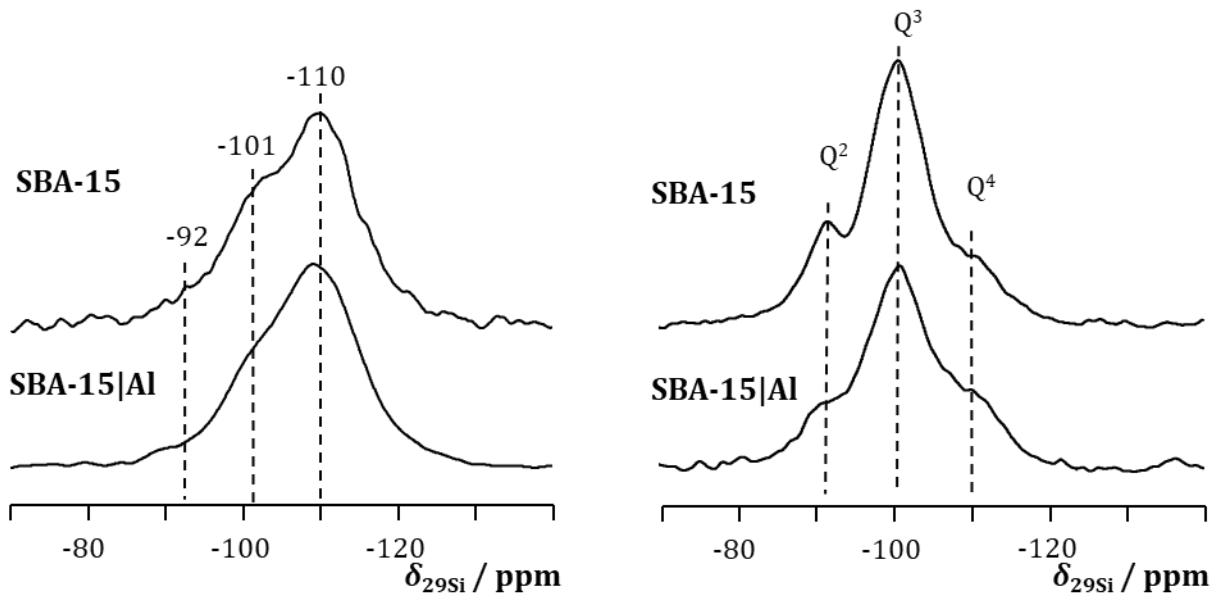


Abbildung 6.5: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren (rechts) der Katalysatoren SBA-15 und SBA-15|Al.

Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der siliziumreichen Zeolithe DeaY (links oben) und DeaY|Al (links unten) in Abbildung 6.6 zeigen jeweils schmale Signale bei $\delta_{29\text{Si}} = -108$ ppm und eine schwache Signalschulter bei $\delta_{29\text{Si}} = -101$ ppm, die auf die Anwesenheit von Q^3 -Spezies hindeuten. Ursächlich für die geringe Signalbreite ist die kristalline Struktur dieser Materialien, welche die hohe Signalintensität der dominierenden Q^4 -Spezies ($\delta_{29\text{Si}} = -108$ ppm) erklärt^[95,107,168]. Eine Bestimmung des Gerüstverhältnisses $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}}$ nach Gleichung (3.24) ist wegen des geringen Aluminiumanteils nicht durchführbar^[109].

In den ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von DeaY (rechts oben) und DeaY|Al (rechts unten) in Abbildung 6.6 sind, wie bei SBA-15 und SBA-15|Al, die Si-Spezies Q^3 bei $\delta_{29\text{Si}} = -101$ ppm vorherrschend. Durch die AlCl₃-Modifizierung nehmen die Intensitäten der Q^3 - und Q^2 -Signale (Q^2 : $\delta_{29\text{Si}} = -92$ ppm) ab, wohingegen für das Signal von Q^4 -Spezies bei $\delta_{29\text{Si}} = -108$ ppm eine leichte Intensitätszunahme verzeichnet wird. Der Einbau von Aluminium griff demnach Oberflächen- Q^2 - und Q^3 -Spezies an, wohingegen Q^4 -Siliziumnetzwerke nicht in die Modifizierung involviert waren.

Durch den hohen Aluminiumanteil und die kristalline Zeolithstruktur der USY- und USY*-Katalysatoren können in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.7 (links) einzelnen Q^4 -Si(*m*Al)-Spezies unterschieden werden. Für USY (oben links) weist das Si(1Al)-Signal bei $\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm die höchste Intensität, gefolgt vom Si(0Al)-Signal bei $\delta_{29\text{Si}} = -106$ ppm, auf. Zusätzlich sind Signale bzw. Signalschultern im Tieffeld bei $\delta_{29\text{Si}} = -96$ ppm und -89 ppm zu erkennen, welche sich Si(2Al)- bzw. Si(3Al)-Spezies zuordnen lassen. Durch die Modifizierung wurde die Signalintensität der Si(1Al)-Spezies bei

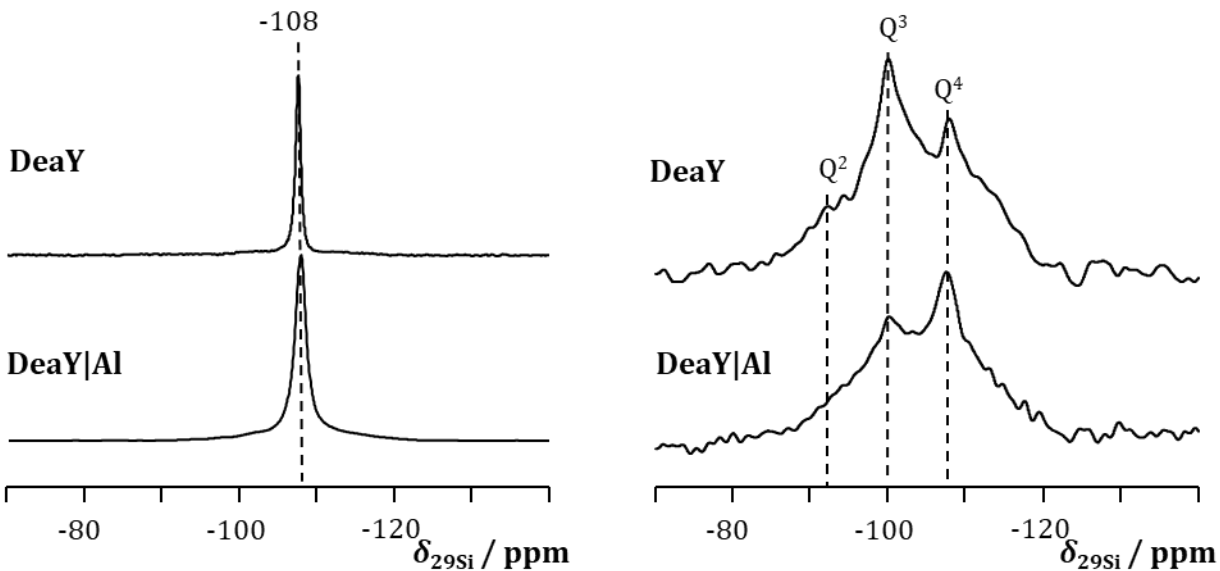


Abbildung 6.6: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren (rechts) der Katalysatoren DeaY und DeaY|Al.

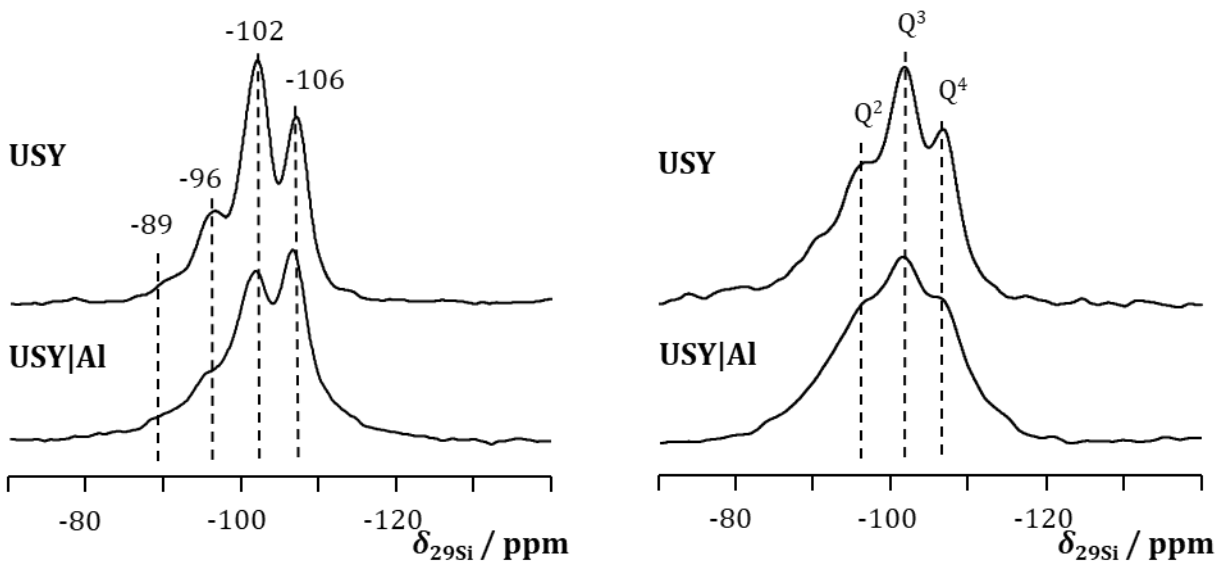


Abbildung 6.7: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren (links) und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren (rechts) der Katalysatoren USY und USY|Al.

$\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm bei USY|Al (links unten) gesenkt, wodurch das Signal bei $\delta_{29\text{Si}} = -106$ ppm (Si(0Al)-Spezies) nunmehr die höchste Intensität aufweist. Im Tieffeld verbleiben die Signalschultern der Si(2Al)- bzw. Si(3Al)-Spezies mit schwacher Intensität bei $\delta_{29\text{Si}} = -96$ und -89 ppm.

Die Berechnung des Gitterverhältnisses $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}}$ nach Gleichung (3.24) aus den Signalintensitäten ergibt für USY und USY|Al Werte von jeweils $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}} = 4,4$ bzw. $4,5$ (siehe Tabelle 6.2, Spalte 3). Folglich führt die AlCl₃-Modifizierung zu einer Abnahme des Aluminiumanteils im Zeolithkristall, welcher sich möglicherweise durch eine Dehydroxylierung bei den angewendeten Modifizierungsparametern (siehe Kapitel 5.1.5) erklären lässt^[64]. Zusätzlich könnte gebildetes HCl aus der AlCl₃-Zersetzung das Gerüstaluminium angegriffen haben^[51,169].

Die ²⁹Si-CPMAS-NMR-Spektren der Materialien USY (rechts oben) und USY|Al (rechts unten) in Abbildung 6.7 ermöglichen aufgrund der charakteristischen chemischen Signalverschiebungen eine Unterscheidung zwischen Q²-, Q³- und Q⁴-Spezies. Mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm besitzen die Q³-Spezies im ²⁹Si-CPMAS-NMR-Spektrum des Ausgangsmaterials die höchste Signalintensität gefolgt von der Q⁴-Spezies. Die Modifizierung hat einen Rückgang der Signalintensitäten von Q⁴- und insbesondere Q³-Spezies zur Folge. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Aluminium bei der Modifizierung vor allem an Silanol-Gruppen angreift. Daneben findet in ähnlichem Ausmaß die Aluminiumaufnahme in Gerüst-SiO₂-Gruppen statt, da diese im Ausgangszeolith in höherer Anzahl als die SiOH-Gruppen vorliegen.

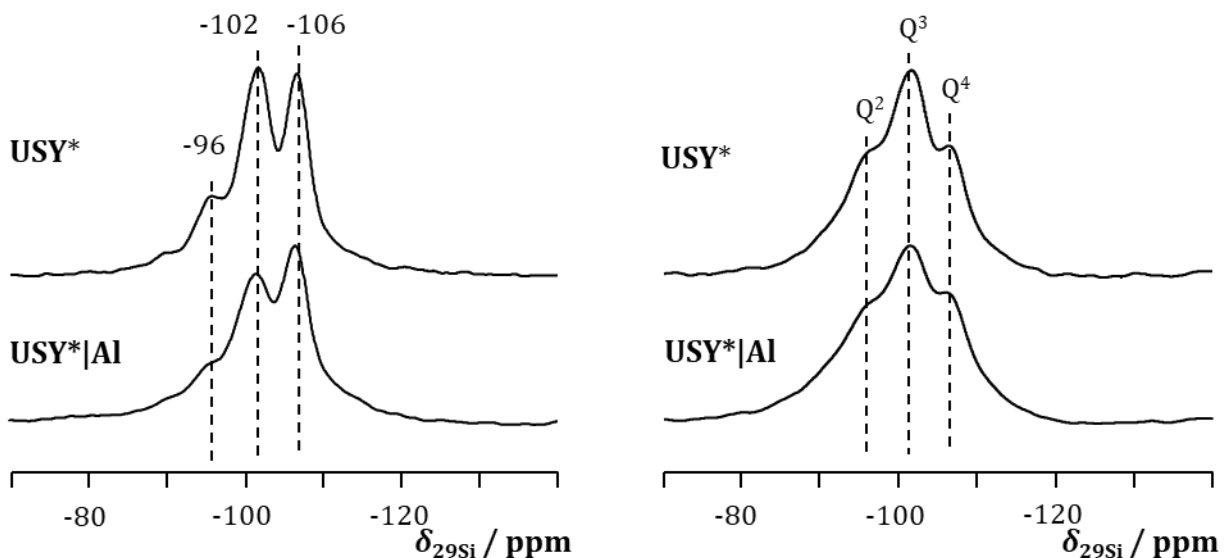


Abbildung 6.8: ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren (links) und ²⁹Si-CPMAS-NMR-Spektren (rechts) der Katalysatoren USY* und USY*|Al.

Für die Katalysatoren USY* und USY*|Al ist es aufgrund des hohen Aluminiumanteils ebenfalls möglich, die verschiedenen Q⁴-Si(*m*Al)-Spezies anhand der ²⁹Si-MAS-NMR-Signalverschiebung zu identifizieren. Aus Abbildung 6.8 geht hervor, dass USY* (links oben) primär aus Si(1Al) ($\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm) und Si(0Al) ($\delta_{29\text{Si}} = -106$ ppm), gefolgt von Si(2Al) ($\delta_{29\text{Si}} = -96$ ppm), besteht.

Das berechnete Gerüstverhältnis von USY* ist mit $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}} = 4,8$ etwas höher als der zuvor beschriebene USY. Durch die post-synthetische AlCl₃-Modifizierung verschiebt sich dieses Verhältnis aufgrund der Abnahme der Si(1Al)-Spezies ($\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm) zu Gunsten der Si(0Al)-Spezies ($\delta_{29\text{Si}} = -106$ ppm) auf $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}} = 5,2$. Darüber hinaus weist das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von USY*|Al geringere Si(2Al)-Signalintensitäten bei $\delta_{29\text{Si}} = -96$ ppm auf. Die Abnahme des kristallinen Aluminiumanteils lässt sich analog zu den USY-Materialien auf eine Dehydroxylierung bzw. Dealuminierung des Gerüsts zurückführen.

Die ²⁹Si-CPMAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY* (rechts oben) und USY*|Al (rechts unten) zeigen, dass die höchsten Signalintensitäten jeweils für die Oberflächenspezies Q³ bei $\delta_{29\text{Si}} = -102$ ppm vorliegen. Wie bereits für den Zeolith USY festgestellt werden konnte, ist durch die AlCl₃-Behandlung ein Intensitätsrückgang vor allem des Q³-Signals zu verzeichnen. Folglich reagierten die verschiedenen Oberflächenspezies der Zeolithe USY und USY* ähnlich auf die AlCl₃-Modifizierung.

6.2.4. Charakterisierung der Aluminiumspezies mittels ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie

Mittels ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie wird die Unterscheidung der verschiedenen Al-Spezies ermöglicht, wodurch ermittelt werden kann, ob das Aluminium als Gerüstaluminium oder als EFAl vorliegt. Die generell geringen Aluminiumanteile der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b) und DeaY (c) sowie DeaY|Al (d) (siehe Tabelle 6.2, Spalte 3) führten zu geringen Signalintensitäten in den ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.9. So weisen SBA-15 und DeaY lediglich sehr schwache Signale von tetraedrisch (Al^{IV}: $\delta_{27\text{Al}} = 53 - 58$ ppm) und oktaedrisch (Al^{VI}: $\delta_{27\text{Al}} = 0 - 4$ ppm) koordinierten Aluminiumatomen auf^[107,168]. In den ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren der AlCl₃-behandelten Katalysatoren SBA-15|Al und DeaY|Al lässt sich eine weitere Aluminiumspezies identifizieren. Die chemische Verschiebung dieser Signale bei $\delta_{27\text{Al}} = 35$ ppm weist auf fünffach-koordinierte Al-Spezies (Al^V) hin. Studien von Aluminium-getauschten Y-Zeolithen mittels ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie ordneten Signale der Al^V-Spezies bei $\delta_{27\text{Al}} = 35$ ppm Extragerüst-Kationen (Alⁿ⁺) zu^[170,171]. Zudem führt die Erhöhung des Aluminiumanteils mittels AlCl₃-Modifizierung im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Signalintensitäten. Signale von AlCl_n-Rückständen, die typischerweise bei $\delta_{27\text{Al}} = 90 - 110$ ppm sichtbar sind, konnten in keinem der ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren beobachtet werden^[172]. Die ²⁷Al-MAS-NMR-

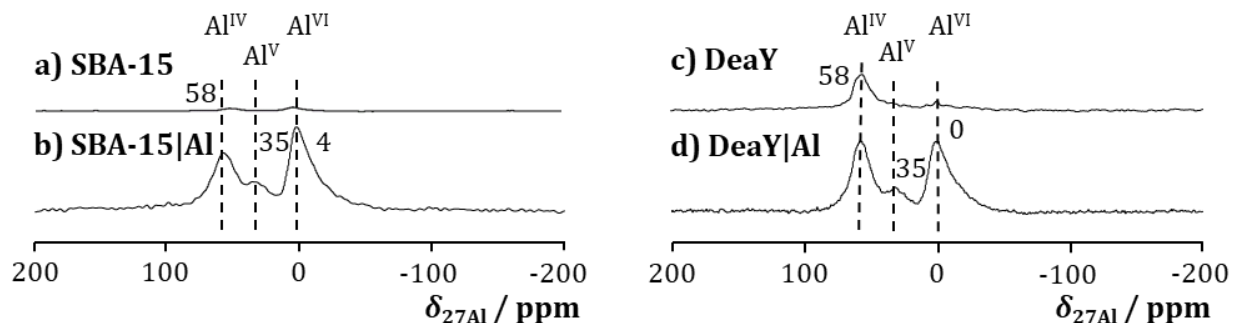


Abbildung 6.9: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b) und DeaY (c) sowie DeaY|Al (d).

Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b) und USY* (c) sowie USY|Al (d) in Abbildung 6.10 zeigen jeweils Signale bei $\delta_{27\text{Al}} = 60$ ppm, 31 ppm und 0 ppm. Im Vergleich weisen die ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren der modifizierten Katalysatoren höhere Signalintensitäten an oktaedrischem Al^{VI} ($\delta_{27\text{Al}} = 0$ ppm) und fünffachem Al^V ($\delta_{27\text{Al}} = 31$ ppm) auf. Somit führt die post-synthetische Modifizierung zu einer Erhöhung des EFAl-Anteils auf den Katalysatoren vor allem in Form von Al^{VI} und in geringeren Anteilen von Al^V, während der Anteil von Gerüstaluminium rückläufig ist. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Beobachtungen und der Berechnung des Gerüstverhältnisses $n_{\text{Si}}^{\text{G}}/n_{\text{Al}}^{\text{G}}$ aus den ²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen aus Kapitel 6.2.3. Wie bei den siliziumreichen Katalysatoren werden AlCl_n-Rückstände aufgrund des Fehlens von ²⁷Al-MAS-Signale bei $\delta_{27\text{Al}} = 90 - 110$ ppm ausgeschlossen^[172].

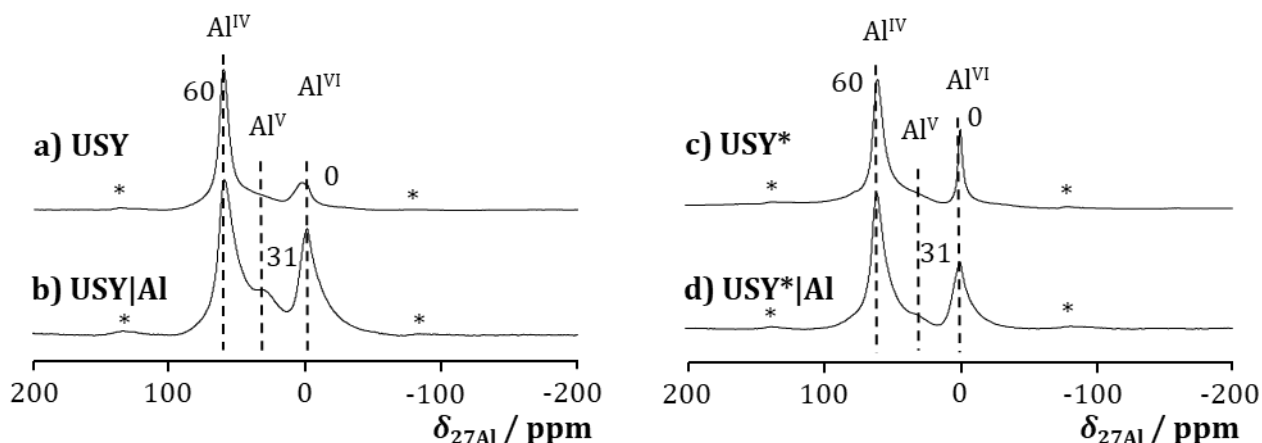


Abbildung 6.10: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY (a), USY|Al (b) und USY* (c) sowie USY*|Al (d). Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

6.2.5. Charakterisierung der Hydroxylbedeckung mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Die Untersuchung der dehydratisierten, porösen Materialien mittels ^1H -MAS-NMR-Technik erlaubt eine Charakterisierung der OH-Gruppen auf den Katalysatoren, wobei unterschiedliche Hydroxylgruppen, wie z.B. BSZ und SiOH-Gruppen, über ihre jeweilige chemische Verschiebung unterschieden werden können. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren der siliziumreichen, unbehandelten Katalysatoren SBA-15 (a) und DeaY (c) in Abbildung 6.11, zeigen jeweils ein Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 1,5$ ppm bzw. 1,6 ppm. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für SiOH-Gruppen von Silikaten und Zeolithen (siehe Tabelle 3.2)^[123-125]. Das Fehlen weiterer Signale im ^1H -MAS-NMR-Spektrum von SBA-15 (a) belegt, dass das mesoporöse Silikat keine weiteren OH-Gruppenarten besitzt. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der ICP-OES-Analyse aus Kapitel 6.2.1 unterstützt, anhand derer nachgewiesen werden konnte, dass SBA-15 nahezu aluminiumfrei ist. Somit können brønstedsaure SiOHAl-Gruppen ausgeschlossen werden. Das ^1H -MAS-NMR-Spektrum von DeaY (c) zeigt hingegen eine schwache Signalschulter bei ca. $\delta_{1\text{H}} \approx 4$ ppm, welche auf eine geringe Dichte an BSZ auf dem Katalysator hindeutet.

Die ^1H -MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren SBA-15|Al (b) und DeaY|Al (d) in Abbildung 6.11 werden nur geringfügig durch die AlCl_3 -Modifizierung beeinflusst. So bleiben die Signale bei $\delta_{1\text{H}} \approx 1,6$ ppm der SiOH-Gruppen dominierend. Bei SBA-15|Al deutet sich eine schwache Signalschulter bei $\delta_{1\text{H}} = 2 - 3$ ppm an, welche bei DeaY|Al deutlicher ausgeprägt ist. Diese Signalschulter wird SiOH-Gruppen an Defektstellen sowie AlOH-Gruppen zugeordnet (siehe Tabelle 3.2). Weitere schwache

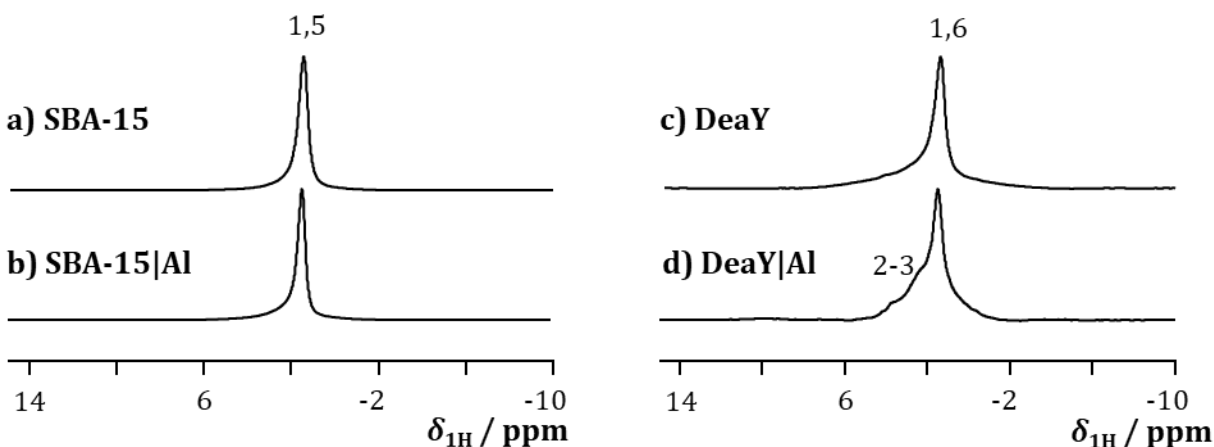


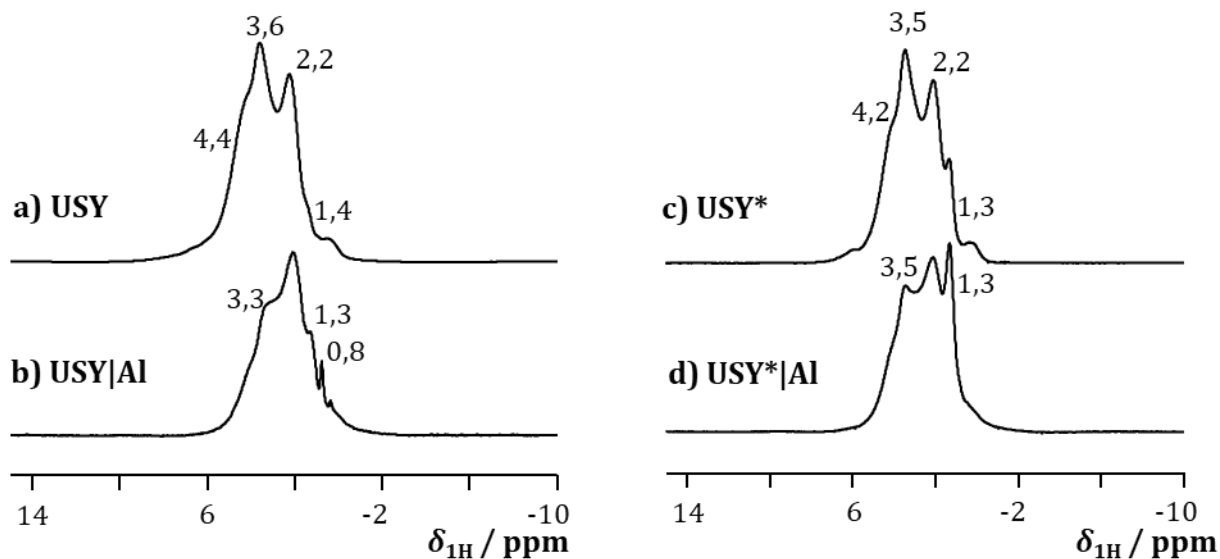
Abbildung 6.11: ^1H -MAS-NMR-Spektren der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b), DeaY (c) und DeaY|Al (d).

Tabelle 6.3: Hydroxylgruppendichte ρ_{OH} der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15, SBA-15|Al, DeaY und DeaY|Al.

	SBA-15	SBA-15 Al	DeaY	DeaY Al
$\rho_{OH} / \text{mmol g}^{-1}$	1,150	0,950	0,215	0,165

che Signale im ¹H-MAS-NMR-Spektrum von DeaY|Al bei ca. $\delta_{1H} \approx 3,8$ ppm weisen auf geringe Dichten von BSZ hin^[95,116,117,125]. Die Berechnung der OH-Gruppen-Dichte nach Gleichung (3.25) belegt zudem, dass die Hydroxylgruppen an der Modifizierung aktiv beteiligt waren. So zeigt der Vergleich der OH-Gruppendichten in Tabelle 6.3 einen Rückgang der OH-Gruppen um ca. 18 % bei SBA-15|Al im Vergleich zu SBA-15 und um etwa 24 % bei DeaY|Al im Vergleich zu DeaY.

Die ¹H-MAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen USY- (a) und USY*-Katalysatoren (c) sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Hohe Intensitäten weisen dabei die ¹H-MAS-NMR-Signale bei ca. $\delta_{1H} = 2,2$ ppm, 3,6 ppm sowie 4,4 ppm auf. Nach der Modifizierung verringern sich die Intensitäten der ¹H-MAS-NMR-Signale bei $\delta_{1H} \approx 3,3$ ppm und 4,2 ppm für die Katalysatoren USY|Al (b) und USY*|Al (d). Zusätzlich treten schmale Signale bei $\delta_{1H} = 1,3$ ppm und 0,8 ppm auf, welche auf Extragerüst-AlOH-Gruppen bzw. terminale AlOH-Gruppen in großen Hohlräumen hindeuten^[2,120]. Das Auftreten von EFAl wurde bereits bei der ²⁷Al-MAS-NMR-Untersuchung der aluminiumreichen Katalysatoren in Abbildung 6.10 (siehe Kapitel 6.2.4) beobachtet. ¹H-MAS-NMR-Signale im Bereich $\delta_{1H} = 1,8 - 3$ ppm, die auf SiOH-Gruppen des Kristallgitters und an Defektstellen schließen lassen, verlieren durch die post-synthetische AlCl₃-Modifizierung an Intensität. Die größten Intensitätsrückgänge sind bei $\delta_{1H} \approx 3,5$ ppm bzw.

**Abbildung 6.12:** ¹H-MAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b), USY* (c) und USY*|Al (d).

4,2 ppm zu beobachten. Dies lässt sich mit dem Rückgang an Gerüstaluminium erklären, der bereits bei den Untersuchungen mittels ^{27}Al -MAS-NMR- und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie erkennbar war (siehe Kapitel 6.2.3 und 6.2.4).

Die Ergebnisse der OH-Gruppendichteberechnung (siehe Tabelle 6.4) nach Gleichung (3.25) zeigen zudem, dass die Modifizierung zu einem hohen Rückgang an Hydroxylspezies von etwa 45 % und 26 % für USY|Al bzw. USY*|Al führt. Der Rückgang lässt sich jedoch nur bedingt mit dem Verlust von Silanol-Gruppen erklären. Zwar waren in den ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von USY|Al und USY*|Al Intensitätsverluste von Silanol-Signalen zu beobachten (siehe Kapitel 6.2.3), diese stehen jedoch nicht im Verhältnis zu den hier berechneten OH-Gruppendichten.

Aus den Beobachtungen der Kapitel 6.2.3 - 6.2.5 lässt sich somit schlussfolgern, dass die Modifizierung von SBA-15, DeaY, USY und USY* über die Sublimation von AlCl_3 und anschließende Kalzinierung bei 723 K bei allen eingesetzten Materialien zu Änderungen der SZ führt. Wie LANG et al. darlegen konnten, erfolgt die Aluminium-Einbindung in die Katalysatoroberflächen bei SBA-15 und DeaY über SiOH-Nester und Gitter- SiO_2 -Gruppen^[2]. Bei den in dieser Arbeit zusätzlich untersuchten aluminiumreichen Katalysatoren waren wahrscheinlich außerdem brønstedsaure SiOHAl-Gruppen beteiligt. Da nach der Löwenstein-Regel keine AlOHAl-Tetraeder in Zeolithen existieren, werden BSZ-Zentren beim Aluminiumeinbau durch die Modifizierung zerstört. Eine hohe BSZ-Dichte würde demnach prozentual stärker durch die Modifizierung minimiert als eine kleine BSZ-Dichte.

Tabelle 6.4: Hydroxylgruppendichte ρ_{OH} der aluminiumreichen Katalysatoren USY, USY|Al, USY* und USY*|Al.

	USY	USY Al	USY*	USY* Al
$\rho_{\text{OH}} / \text{mmol g}^{-1}$	1,746	0,961	1,677	1,240

6.3. Säurezentren-Charakterisierung mittels MAS-NMR-Spektroskopie

6.3.1. ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Aceton- ^{13}C

Wie bereits in Kapitel 6.1.1 gezeigt wurde, ermöglicht die Verwendung von isotopenangereichertem Aceton-2- ^{13}C als Sondenmolekül die Identifizierung von SZ auf sauren Festkörperkatalysatoren mittels ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie. Über Umsetzungsprodukte von Aldolkondensationsreaktionen, die bei Adsorption von Aceton an starken LSZ bereits bei Raumtemperatur erfolgen, kann zudem auf starke LSZ geschlossen werden. Dagegen führt die Adsorption des Sondenmoleküls an starken BSZ zu einer größeren Tieffeldverschiebung der ^{13}C -CPMAS-NMR-Signale als bei schwachen BSZ.

Die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15 (a) und DeaY (c) nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C zeigen, wie in Abbildung 6.13 zu sehen ist, jeweils ein Signal bei $\delta_{13\text{C}} = 210$ ppm, welches charakteristisch für physisorbiertes Aceton-2- ^{13}C an SiOH-Gruppen ist^[134,139]. Die niedrigen Signalintensitäten sprechen für geringe Mengen an Aceton-2- ^{13}C auf den Katalysatoroberflächen. Da keine weiteren Signale von wechselwirkendem Aceton zu beobachten sind, können SZ auf den siliziumreichen Ausgangsmaterialien vermutlich ausgeschlossen werden. Das schwache Signal bei $\delta_{13\text{C}} = 29$ ppm im ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum des Y-Zeoliths (c) wird von den nicht ^{13}C -angereicherten Methylgruppen des Sondenmoleküls erzeugt^[2].

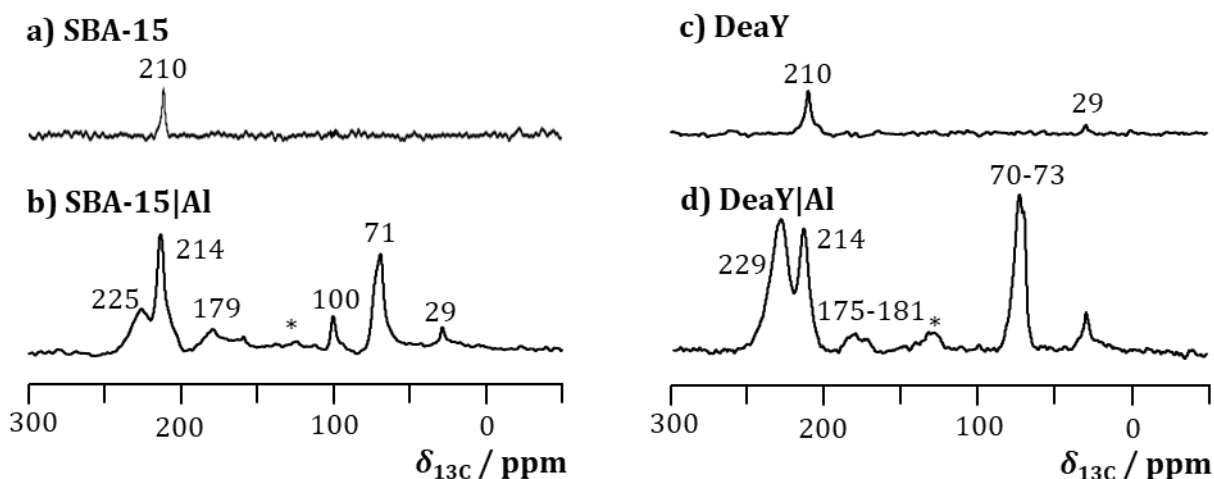


Abbildung 6.13: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Katalysatoren SBA-15 (a) und SBA-15|Al (b) sowie DeaY (c) und DeaY|Al (d) nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C . Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Durch die AlCl_3 -Modifizierung tritt ein neues Signal in den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15|Al (b) und DeaY|Al (d) bei $\delta_{13\text{C}} = 214$ ppm auf (siehe Abbildung 6.13). Die chemische Verschiebung spricht für die Anwesenheit von BSZ mit moderaten Säurestärken, die als neue aktive Zentren auf den Katalysatoren generiert wurden und mit dem Sondenmolekül interagieren^[99,145]. Auf schwache LSZ deuten dagegen die ^{13}C -CPMAS-NMR-Signale bei $\delta_{13\text{C}} = 225$ ppm bzw. 229 ppm hin. ^{13}C -CPMAS-NMR-Signale von Umsetzungsprodukten des Sondenmoleküls bei $\delta_{13\text{C}} = 70 - 73$ ppm und 175 - 181 ppm untermauern die Anwesenheit von starken LSZ auf SBA-15|Al und DeaY|Al^[134,144,145].

Die hohen Signalintensitäten in den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY (a) und USY* (c) nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C in Abbildung 6.14 deuten auf eine deutlich höhere Adsorption des Sondenmoleküls als bei den siliziumreichen Materialien hin. Charakteristische Signalverschiebungen bei jeweils $\delta_{13\text{C}} = 214$ ppm bzw. 232 ppm verweisen auf Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit moderat starken BSZ und LSZ^[99]. Die Signale der beiden Spektren bei $\delta_{13\text{C}} = 29$ ppm lassen sich den nicht-isotopenangereicherten Methylgruppen des Acetons zuordnen. Die Präsenz der Signale von Aldolkondensationsprodukten bei $\delta_{13\text{C}} = 72 - 81$ ppm und 175 - 181 ppm gibt den indirekten Hinweis auf die Anwesenheit von starken LSZ auf beiden Katalysatoren^[134,144,145].

Die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der modifizierten Katalysatoren USY|Al (b) und USY*|Al (d) nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C in Abbildung 6.14 ähneln denen der nicht modifizierten, aluminiumreichen Materialien. So zeigen die Signale dieselben chemischen Verschiebungen, welche die Anwesenheit der gleichen SZ-Spezies sowohl auf den behandelten als auch unbehandelten, aluminiumreichen Katalysatoren belegen.

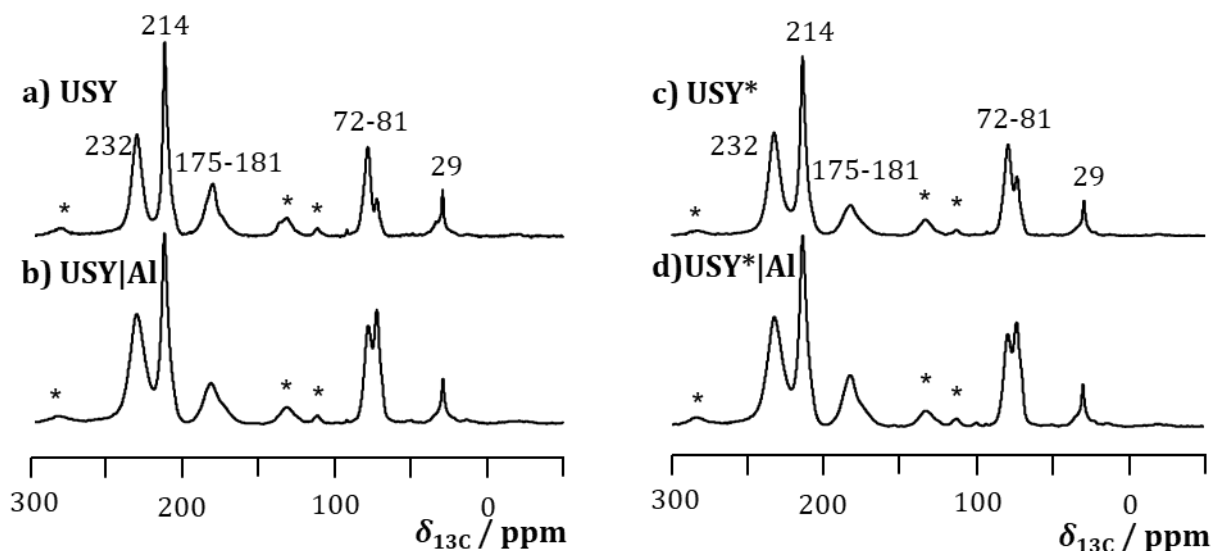


Abbildung 6.14: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY und USY|Al (links) sowie USY* und USY*|Al (rechts) nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C . Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

Bei Spektrum b) ist eine Verbreiterung des Signals bei $\delta_{13\text{C}} = 232$ ppm zu erkennen, welche auf eine Verringerung der Beweglichkeit des adsorbierten Sondenmoleküls an den LSZ hinweist. Zudem lässt sich für die ^{13}C -CPMAS-NMR-Signale bei $\delta_{13\text{C}} = 72$ ppm in den Spektren b) und d) ein Intensitätsgewinn im Vergleich zu den nicht modifizierten Materialien verzeichnen. Dies lässt eine erhöhte Bildung von Aldolkondensationsprodukten vermuten und deutet so auf eine höhere Dichte an starken LSZ auf USY|Al und USY*|Al hin^[144].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Verwendung von Aceton-2- ^{13}C als Sondenmolekül die Bildung von SZ auf siliziumreichen Katalysatoren in Folge der AlCl_3 -Modifizierung mittels ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Bei den aluminiumreichen Materialien sind die Veränderungen in den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren weniger ausgeprägt. Die Spektren der Katalysatoren nach Beladung mit Aceton lassen jedoch eine AlCl_3 -induzierte Zunahme der LSZ-Dichte vermuten.

6.3.2. ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem TMPO

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der sauren Oberflächenzentren auf porösen Katalysatoren, insbesondere hinsichtlich ihrer Zugänglichkeit, stellt die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie mit dem Sondenmolekül TMPO dar. Diese in der Literatur anerkannte NMR-Technik ist ein geeignetes Mittel zur Unterscheidung von lewis- und brønstedsauren Zentren^[118,150]. Im Gegensatz zur Analyse mit Aceton-2- ^{13}C als Sondenmolekül erlaubt die Verwendung von TMPO in Verbindung mit ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie eine direkte Bestimmung von lewis-sauren Zentren anhand der chemischen Signalverschiebung des an LSZ adsorbierten Sondenmoleküls^[1]. Aufgrund der Größe des Sondenmoleküls (TMPO: $\phi_{\text{kin}} = 0,55$ nm) kann ermittelt werden, ob SZ für sterisch anspruchsvolle Reaktanden ähnlicher Größe zugänglich sind.

Abbildung 6.15 zeigt das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von SBA-15 nach Beladung mit TMPO (a). Das breite Signal bei ca. $\delta_{31\text{P}} = 44$ ppm ist auf physisorbiertes TMPO an SiOH zurückzuführen, welches bereits in der Literatur bei Materialien mit geringer aktiver Oberflächengruppendichte beobachtet und bestätigt wurde (siehe Kapitel 6.1.2)^[1,173]. Weitere Signale sind in diesem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum nicht erkennbar. Die Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der ^{13}C -CPMAS-NMR-Untersuchung mit Aceton-2- ^{13}C (siehe Kapitel 6.3.1). Daher ist davon auszugehen, dass keine SZ auf SBA-15 vorhanden sind.

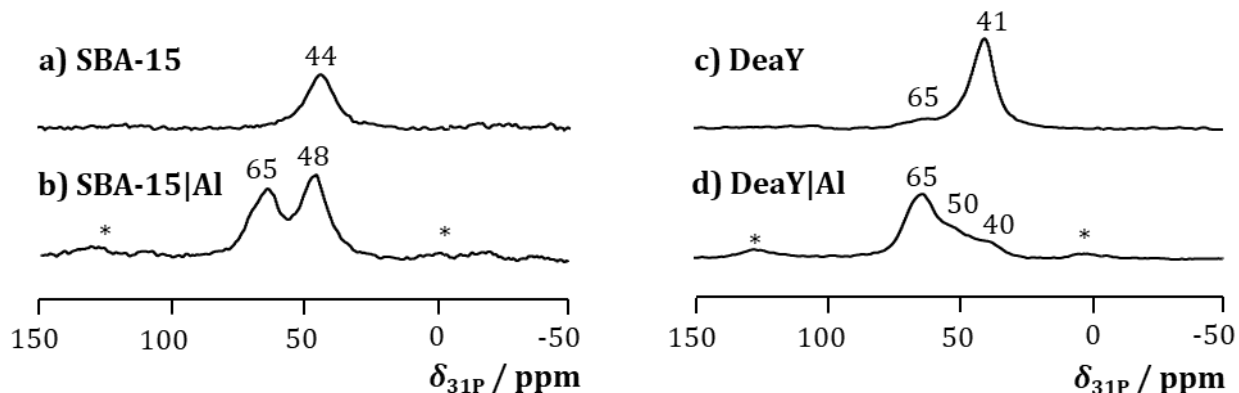


Abbildung 6.15: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b), DeaY (c) und DeaY|Al (d) nach Beladung mit TMPO. Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

In Kapitel 6.3.1 konnte bereits gezeigt werden, dass mittels AlCl_3 -Modifizierung aktive Oberflächengruppen auf dem Katalysator SBA-15|Al erzeugt wurden. Die ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchung nach Beladung mit TMPO bestätigt dieses Erkenntnis. So sind im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 6.15 des beladenen SBA-15|Al (b) zwei Signale erkennbar. Die höchste Intensität weist das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{31\text{P}} = 48$ ppm auf, welche typisch für die Interaktion von TMPO mit LSZ ist^[1]. Das Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm ist charakteristisch für die Wechselwirkung des TMPO mit BSZ^[118,150].

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des TMPO-beladenen Zeoliths DeaY (c) weist ein Signal mit sehr geringer Intensität bei $\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm und ein weiteres mit hoher Intensität bei $\delta_{31\text{P}} = 41$ ppm auf. Während das letztgenannte Signal von kristallinem TMPO auf DeaY erzeugt wird, deutet das schwache Signal im Tieffeld auf die Anwesenheit einer geringen BSZ-Dichte hin. Wie auch bei SBA-15 wurden durch die AlCl_3 -Modifizierung neue aktive Zentren auf DeaY|Al generiert (siehe auch Kapitel 6.3.1). Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von DeaY|Al nach Beladung mit dem Sondenmolekül TMPO (d) ist das zuvor schwache Signal bei $\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm nach der post-synthetischen Modifizierung deutlich intensiver. Dies belegt die Zunahme der BSZ-Dichte auf dem Katalysator durch die AlCl_3 -Behandlung.

Neben der beschriebenen Intensitätszunahme treten im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von TMPO-beladenem DeaY|Al zusätzliche Signale im Bereich von $\delta_{31\text{P}} = 50 - 52$ ppm auf. Die Signalverschiebungen sind charakteristisch für die Wechselwirkung von TMPO mit LSZ^[1]. Das ^{31}P -MAS-NMR-Signal von kristallinem TMPO bei $\delta_{31\text{P}} = 40$ ppm belegt, dass alle zugänglichen SZ mit TMPO besetzt wurden.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY (a) und USY|Al (b) nach Beladung mit TMPO in Abbildung 6.16 unterscheiden sich lediglich geringfügig. Die Signale in beiden ^{31}P -MAS-NMR-Spektren bei $\delta_{31\text{P}} = 39$ ppm sind kristallinem TMPO auf der Katalysatoroberfläche und bei 55 ppm sowie

65 ppm TMPO adsorbiert an BSZ zuzuordnen. Unterschiede sind hingegen in den Intensitäten der TMPO-BSZ-Signale bei $\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm erkennbar. So könnte die höhere Intensität des Signals im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum b) auf eine höhere Dichte an BSZ in großen Hohlräumen des USY|Al hindeuten. Da in beiden ^{31}P -MAS-NMR-Spektren zudem Signale von kristallinem TMPO ($\delta_{31\text{P}} = 39$ ppm) auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass alle zugänglichen BSZ mit TMPO besetzt wurden und Intensitätsunterschiede daher nicht auf eine TMPO-Minderbeladung zurückzuführen sind.

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY* (c) und USY*|Al (d) nach Beladung mit TMPO in Abbildung 6.16 weisen Signale bei den charakteristischen chemischen Verschiebungen auf, die bereits in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von USY und USY|Al beobachtet wurden. So sind Signale von TMPO an BSZ in großen Hohlräumen ($\delta_{31\text{P}} = 65$ ppm) bzw. in kleinen Sodalith-Käfigen ($\delta_{31\text{P}} = 55$ ppm) und von kristallinem TMPO ($\delta_{31\text{P}} = 40$ ppm) in beiden Spektren vorhanden. Zusätzlich zeigt sich im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum c) von TMPO-beladenem USY* eine breite Signalschulter bei $\delta_{31\text{P}} = 75$ ppm. In der Literatur wird dieses Signal TMPO an sehr starken BSZ zugeordnet^[118]. Signale von LSZ-TMPO-Wechselwirkungen, die typischerweise bei $\delta_{31\text{P}} \approx 50$ ppm beobachtet werden, sind in den Spektren nicht zu erkennen. Eine Überlagerung durch die dominierenden Signale kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dennoch deutet diese Beobachtung darauf hin, dass die aluminiumreichen Katalysatoren primär brønstedsaure sind.

Die Resultate der ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen von porösen sauren Katalysatoren mit dem Sondenmolekül TMPO stehen im Einklang mit den Erkenntnissen der ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektroskopie

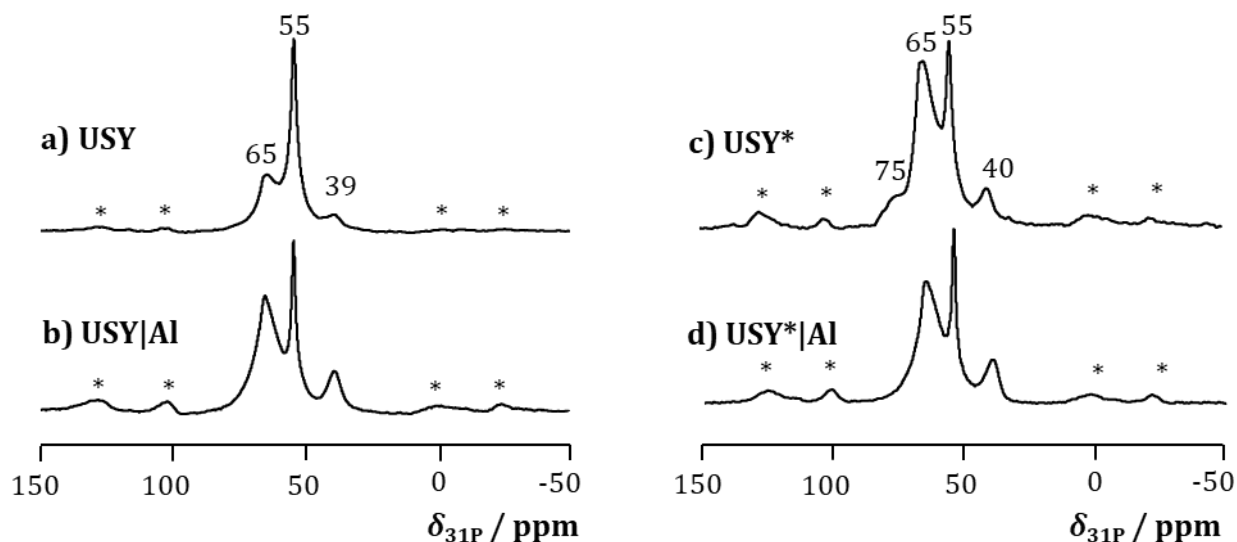


Abbildung 6.16: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b), USY* (c) und USY*|Al (d) nach Beladung mit TMPO. Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen (*) gekennzeichnet.

mit Aceon-2-¹³C. Es konnte gezeigt werden, dass auf den siliziumreichen Materialien SBA-15 und DeaY trotz des Rückgangs an BET-Oberfläche und Porenvolumens durch die post-synthetische AlCl₃-Modifizierung die LSZ- und BSZ-Dichte gesteigert wurde. Bei den verwendeten aluminiumreichen Katalysatoren USY und USY|Al sowie USY* und USY*|Al konnte gezeigt werden, dass diese Materialien überwiegend BSZ aufweisen und dass sich ein gewisser Anteil dieser Zentren in den schlecht zugänglichen Sodalith-Käfigen befindet. Die Beobachtung des Signals bei $\delta_{31P} \cong 40$ ppm von überschüssigem TMPO auf den Katalysatoren belegt eine ausreichende Beladungsmenge und schließt damit aus, dass SZ aufgrund der eingesetzten TMPO-Menge nicht besetzt wurden. Denkbar ist jedoch, dass aufgrund des großen kinetischen Durchmessers des TMPO ($\phi_{kin} = 55$ nm) nicht alle SZ erreicht werden konnten, die jedoch mit kleineren Sondenmolekülen wie beispielsweise Ammoniak charakterisierbar sind.

6.3.3. ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie von adsorbiertem Ammoniak

Wie in Kapitel 6.1.3 gezeigt werden konnte, ist die Quantifizierung sowohl von brønsted- als auch lewissauren Zentren durch Beladung mit Ammoniak als Sondenmolekül und ¹H-MAS-NMR-spektroskopischer Untersuchung möglich. Um die Auswirkungen der post-synthetischen AlCl₃-Modifizierung auf die SZ-Dichte quantitativ zu erfassen, wurden die verwendeten Katalysatoren mit dieser NMR-Technik nach Kapitel 5.2.5 charakterisiert. Aus den ¹H-MAS-NMR-Spektren der beladenen und unbeladenen Katalysatoren wurden Differenzspektren erzeugt, anhand derer die Bestimmung der SZ-Dichte über Gleichung (5.1) erfolgte.

Abbildung 6.17 zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren der unbeladenen (gestrichelte Linien, oben) und der Ammoniak-beladenen Katalysatoren (durchgezogene Linien, oben) sowie die Differenzspektren (unten) von SBA-15 (links) und SBA-15|Al (rechts). Die Beladung mit Ammoniak hat auf das ¹H-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15 keinen erkennbaren Einfluss. So weist das entsprechende Differenzspektrum keine ¹H-MAS-NMR-Signale auf. Dies belegt die Beobachtungen aus Kapitel 6.3.1 und 6.3.2, wonach auf SBA-15 keine SZ vorhanden sind, an denen Ammonium-Ionen oder Ammoniak-Moleküle adsorbieren können.

Im ¹H-MAS-NMR-Spektrum von SBA-15|Al nach Beladung mit Ammoniak zeigt sich im Gegensatz zum Spektrum der unbeladenen Probe eine Signalschulter bei etwa $\delta_{1H} \approx 2,0$ ppm sowie ein zusätzliches Signal bei $\delta_{1H} = 6,3$ ppm von geringer Intensität. Dementsprechend verbleibt im ¹H-MAS-NMR-Differenzspektrum von SBA-15|Al ein Signal bei $\delta_{1H} = 2,0$ ppm, welches sich auf Ammoniak-Moleküle an LSZ zurückführen lässt, sowie ein Signal bei $\delta_{1H} = 6,3$ ppm, hervorgerufen durch Ammonium-Ionen chemisorbiert an BSZ. Eine Übersicht der Dichte-Bestimmungen befindet sich in Tabelle 6.5. Aus

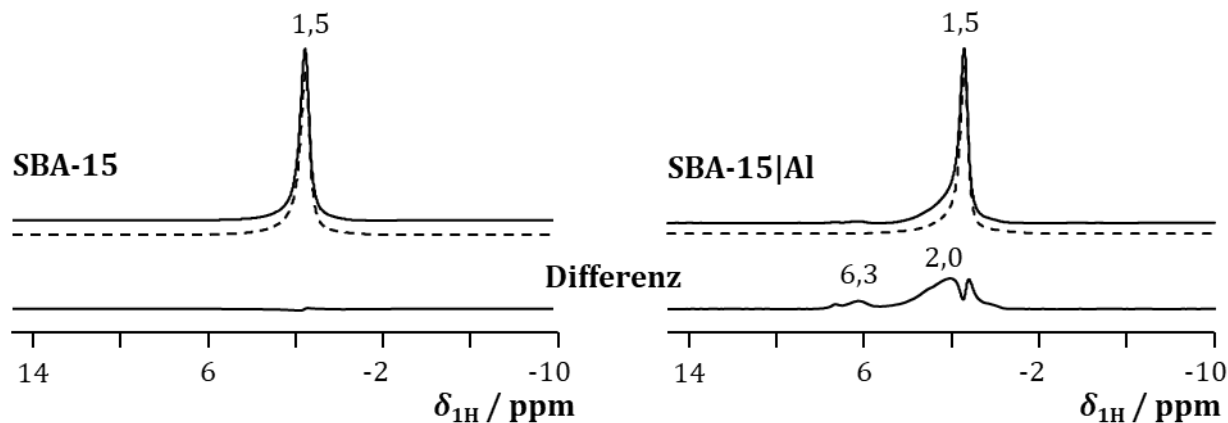


Abbildung 6.17: ^1H -MAS-NMR-Spektren von SBA-15 und SBA-15|Al vor (gestrichelte Linie) und nach Beladung mit NH_3 (durchgezogene Linie). Die Differenzspektren sind die Ergebnisse der Subtraktion der Spekten vor und nach Beladung.

Spalte 6 der Tabelle geht hervor, dass die post-synthetische AlCl_3 -Modifizierung von SBA-15 zur LSZ-Bildung mit einer Dichte von $\rho_{\text{LSZ}} = 0,165 \text{ mmol g}^{-1}$ geführt hat. Zusätzlich konnten BSZ auf SBA-15|Al generiert werden, wobei die BSZ-Dichte mit $\rho_{\text{BSZ}} = 0,020 \text{ mmol g}^{-1}$ ca. 12 % der ermittelten LSZ-Dichte betrug. Resultierend aus der Modifizierung wurden daher im Wesentlichen LSZ auf der Katalysatoroberfläche gebildet.

Nach Beladung mit Ammoniak sind in den ^1H -MAS-NMR-Spektren von DeaY (oben links) und DeaY|Al (oben rechts) in Abbildung 6.18 im Vergleich zu den unbeladenen Spektren Sondenmolekül-induzierte Signale erkennbar. Die jeweiligen ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von DeaY (unten links) und DeaY|Al (unten rechts) weisen Signale von Ammonium-Ionen an BSZ bei ca. $\delta_{1\text{H}} = 6,3 \text{ ppm}$ und von Ammoniak-Molekülen an LSZ bei $\delta_{1\text{H}} = 1,6 - 2,3 \text{ ppm}$ auf. Dabei ist eine Intensitätszunahme der Ammoniak-LSZ- und Ammonium-BSZ-Signale bei DeaY|Al verglichen mit DeaY zu verzeichnen. Während für DeaY SZ-Dichten von $\rho_{\text{BSZ}} = 0,015 \text{ mmol g}^{-1}$ und $\rho_{\text{LSZ}} = 0,005 \text{ mmol g}^{-1}$ berechnet wurden, führt die post-synthetische AlCl_3 -Modifizierung in etwa zu einer Verdoppelung der BSZ-Dichte auf $\rho_{\text{BSZ}} = 0,035 \text{ mmol g}^{-1}$. Gleichzeitig stieg die LSZ-Dichte um Faktor 20 auf $0,100 \text{ mmol g}^{-1}$. Demnach bewirkte die AlCl_3 -Behandlung hauptsächlich eine LSZ-Bildung auf DeaY|Al, welche vermutlich durch EFAl-Spezies hervorgerufen werden (siehe Kapitel 6.2.4).

In den ^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von USY (links unten) und USY|Al (rechts unten) in Abbildung 6.19 dominiert jeweils das Ammonium-BSZ-Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 6,0 \text{ ppm}$, wobei die AlCl_3 -Modifizierung zu einem erkennbaren Intensitätsrückgang führt. Darüber hinaus finden sich in den Differenzspektren ^1H -MAS-NMR-Signale bei jeweils $\delta_{1\text{H}} \approx 2 \text{ ppm}$, die sich auf Ammoniak-Moleküle an LSZ zurückführen lassen.

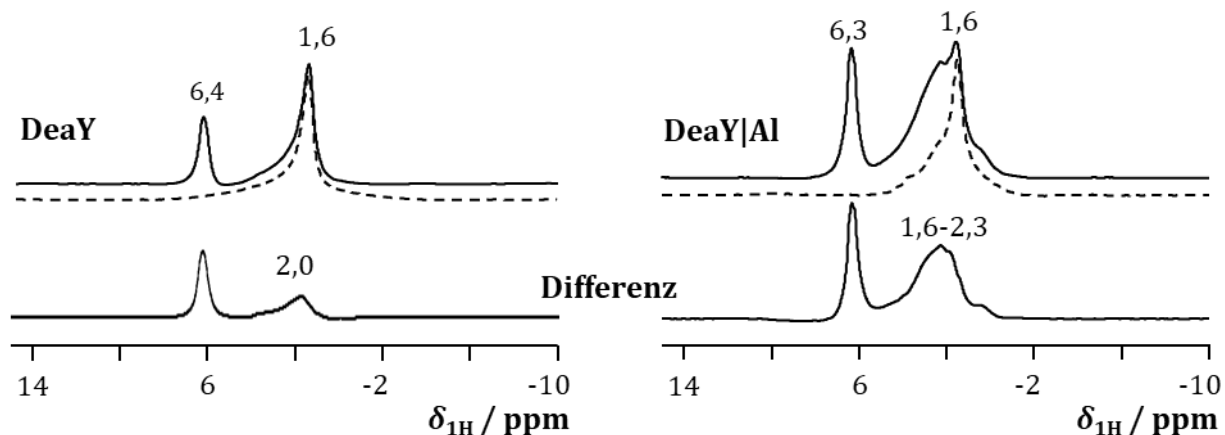


Abbildung 6.18: ^1H -MAS-NMR-Spektren von *DeaY* und *DeaY|Al* vor (gestrichelte Linie) und nach Beladung mit NH_3 (durchgezogene Linie). Die Differenzspektren sind die Ergebnisse der Subtraktion der Spekten vor und nach Beladung.

Schwache ^1H -MAS-NMR-Signale bei ca. $\delta_{1\text{H}} = 4,8 - 5,0$ ppm werden einer geringfügigen Verunreinigung mit Wasser bei der Zeolithbeladung zugerechnet. Das negative ^1H -MAS-NMR-Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 3,6$ ppm im Differenzspektrum des Katalysators USY resultiert aus der Verschiebung des Signals aktiver BSZ ($\delta_{1\text{H}} = 3,6$ ppm) durch die Ammonisierung der BSZ nach $\delta_{1\text{H}} = 6$ ppm. Die hohe Intensität des BSZ-Signals im ^1H -MAS-NMR-Spektrum des unbeladenen Materials ist dabei für das Auftreten von Intensitätswerten < 0 ppm im Differenzspektrum verantwortlich.

Tabelle 6.5: Chemische Verschiebungen der ^1H -MAS-NMR-Signale und die berechneten Dichten der sauren Zentren der analysierten Katalysatoren nach Beladung mit NH_3 .

Katalysator	ρ_{OH} / mmol g ⁻¹	$\delta_{1\text{H}} (\text{NH}_4^+)$ / ppm	ρ_{BSZ} / mmol g ⁻¹	$\delta_{1\text{H}} (\text{NH}_3)$ / ppm	ρ_{LSZ} / mmol g ⁻¹
SBA-15	1,150	kS	nb	kS	nb
SBA-15 Al	0,950	6,3	0,020	1,3-2,0	0,165
DeaY	0,215	6,4	0,015	2,0	0,005
DeaY Al	0,165	6,4	0,035	1,6-2,3	0,100
USY	1,746	6,0	0,972	1,9	0,185
USY Al	0,961	6,0	0,400	1,9	0,324
USY*	1,677	6,1	0,730	1,4-2,5	0,121
USY* Al	1,240	6,1	0,437	1,9	0,271

kS: keine Signale beobachtbar

nb: nicht bestimmbar

Durch die AlCl_3 -Modifizierung verringerte sich die BSZ-Dichte des Katalysators USY um 59 % von $\rho_{\text{BSZ}} = 0,972 \text{ mmol g}^{-1}$ auf $\rho_{\text{BSZ}} = 0,400 \text{ mmol g}^{-1}$ (siehe Tabelle 6.5, Spalte 6). Dagegen konnte eine um 75 % höhere LSZ-Dichte auf USY|Al ($\rho_{\text{LSZ}} = 0,324 \text{ mmol g}^{-1}$) als auf USY ($\rho_{\text{LSZ}} = 0,185 \text{ mmol g}^{-1}$) bestimmt werden. Während der LSZ-Dichteanstieg sich mit der Steigerung des EFAl-Anteils durch die post-synthetische AlCl_3 -Modifizierung erklären lässt, geht der BSZ-Dichterückgang auf die in Kapitel 6.2.3 und 6.2.4 diskutierte Gerüstdealuminierung zurück.

Analog zu den Spektren von USY und USY|Al weisen die ^1H -MAS-NMR-Spektren der Katalysatoren USY* (linke Seite) und USY*|Al (rechte Seite) nach Beladung mit Ammoniak in Abbildung 6.20 Ammonium-BSZ- ($\delta_{1\text{H}} \approx 6,0 \text{ ppm}$) und Ammoniak-LSZ-Signale ($\delta_{1\text{H}} \approx 1,4 - 2,5 \text{ ppm}$) auf. Die höchsten Intensitäten zeigen auch hier die vergleichsweise schmalen Ammonium-BSZ-Signale. Dies führt dazu, dass die BSZ-Dichte nach der AlCl_3 -Modifizierung um ca. 40 % von $\rho_{\text{BSZ}} = 0,730 \text{ mmol g}^{-1}$ auf $\rho_{\text{BSZ}} = 0,437 \text{ mmol g}^{-1}$ abnahm, wohingegen die LSZ-Dichte um 124 % von vormals $\rho_{\text{LSZ}} = 0,121 \text{ mmol g}^{-1}$ auf $\rho_{\text{LSZ}} = 0,271 \text{ mmol g}^{-1}$ anstieg (siehe Tabelle 6.5, Spalte 4 bzw. 6).

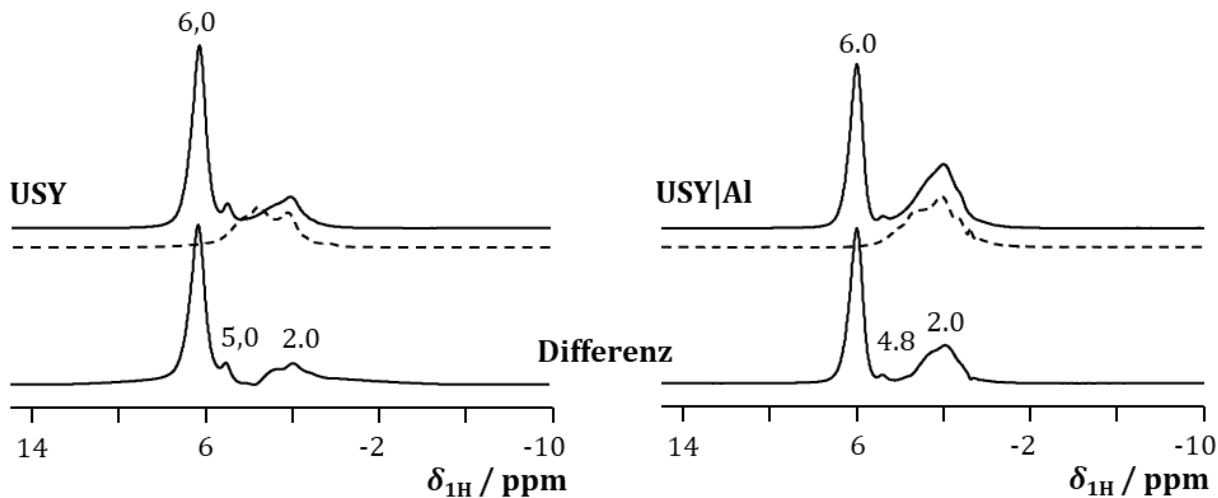


Abbildung 6.19: ^1H -MAS-NMR-Spektren von USY und USY|Al vor (gestrichelte Linie) und nach Beladung mit NH_3 (durchgezogene Linie). Die Differenzspektren sind die Ergebnisse der Subtraktion der Spekten vor und nach Beladung.

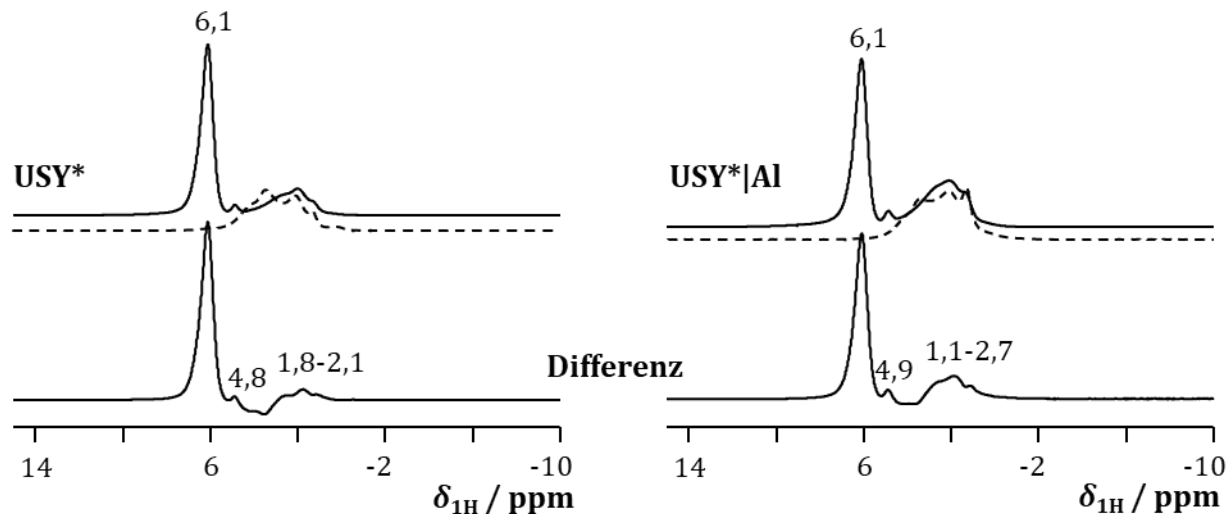


Abbildung 6.20: ^1H -MAS-NMR-Spektren von USY^* und USY^*/Al vor (gestrichelte Linie) und nach Beladung mit NH_3 (durchgezogene Linie). Die Differenzspektren sind die Ergebnisse der Subtraktion der Spekten vor und nach Beladung.

Die Resultate der SZ-Dichtebestimmung mittels Ammoniak-Beladung und ^1H -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die AlCl_3 -Behandlung bei allen untersuchten Materialien zu einer signifikanten Steigerung der LSZ-Dichte um mindestens 75 % führt. Bei den siliziumreichen Katalysatoren wurden zudem zusätzlich geringe BSZ-Mengen auf der Oberfläche erzeugt. Dagegen verloren die aluminiumreichen Katalysatoren 40 % bis 59 % an BSZ-Dichte. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen aus Kapitel 6.2.3 und 6.2.4, in denen mittels ^{29}Si -MAS-NMR- und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, dass die Modifizierung zu einer Gerüstdealuminierung und zu EFAl auf den Katalysatoren führt.

6.4. Katalytische Testung in Festbettreaktorexperimenten

Zur Untersuchung des Effekts der post-synthetischen AlCl_3 -Modifizierung auf die katalytischen Eigenschaften der silizium- bzw. aluminiumreichen Katalysatoren SBA-15, DeaY, USY und USY^* wurden Modellverbindungsreaktionen in einem Festbettreaktor unter Strömungsbedingungen nach Kapitel 5.3 durchgeführt. Es wurde ein Gemisch aus Dec/EtPh (90 Gew.-% / 10 Gew.-%) verwendet, welches der Simulation einer Mischung aus fossilen und biogenen Edukten im FCC-Verfahren diente. Die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien erfolgten in einem von HEUCHEL optimierten Crack-Prozess, wobei die Prozessparameter so gewählt wurden, dass die Desaktivierung der aluminiumreichen Katalysatoren über die Reaktionslaufzeit, engl. Time on Stream (TOS), beobachtet werden konnte^[33]. Untersuchungen von GRACA et al. zeigten, dass ein Co-Cracken

von linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit phenolischen Komponenten zu einer beschleunigten Desaktivierung führt. Aufgrund dessen wurde für die *WHSV* mit $0,08 \text{ h}^{-1}$ ein geringer Wert festgelegt^[37].

Um den Blindumsatz durch thermisches Cracken auf einen vernachlässigbaren Wert zu reduzieren, erfolgten die Reaktionen bei einer Reaktionstemperatur $T_{\text{RKT}} = 753 \text{ K}$. Voruntersuchungen von HEUCHEL zeigten, dass bei einer *WHSV* von $0,08 \text{ h}^{-1}$ und $T_{\text{RKT}} = 753 \text{ K}$ ein Blindumsatz von weniger als 3 % für die Crack-Reaktion von Dec/EtPh (90 Gew.-%/10 Gew.-%) über katalytisch inerten Quarzglasperlen als Füllmaterial erzielt wurde^[33]. Die Verwendung eines Zwei-Komponentensättigers nach der Beschreibung von WEITKAMP und DAUNS ermöglichte es, mehrere Substrate über die Gasphase kontrolliert zu dosieren^[156,174]. Wie von HEUCHEL gezeigt wurde, konnte auf diese Weise ein konstanter Massefluss der Dec/EtPh-Mischung in gleichbleibendem Verhältnis über die gesamte Reaktionslaufzeit gewährleistet werden^[33].

6.4.1. Umsatz von Dec/EtPh über siliziumreichen Katalysatoren

In Abbildung 6.21 sind die ermittelten Umsätze X des Dec/EtPh-Gemischs (90 Gew.-%/10 Gew.-%) über die verwendeten siliziumreichen Katalysatoren gegen die Reaktionslaufzeit *TOS* aufgetragen. Daraus geht hervor, dass das mesoporöse Silikat SBA-15 keinen katalytischen Beitrag zur Spaltung der Reaktanden leistete. So ist der Umsatz X mit maximal 2,4 % äußerst gering und liegt unter dem von HEUCHEL ermittelten Blindumsatz dieser Anlage mit gleichen Prozessparametern von etwa 3 %^[33]. Dies lässt sich anhand der fehlenden aktiven Oberflächengruppen und der amorphen Struktur erklären (siehe Kapitel 6.3.3).

Die Umsatzfunktion der Reaktion über SBA-15|Al zeigt im Vergleich zur Reaktion über SBA-15 eine um ca. das Vierfache höhere Aktivität. Ursächlich für die Umsatzsteigerung sind die generierten SZ ($\rho_{\text{LSZ}} = 0,165 \text{ mmol g}^{-1}$, $\rho_{\text{BSZ}} = 0,020 \text{ mmol g}^{-1}$) auf der Materialoberfläche, welche in Kapitel 6.3 nachgewiesen wurden. Die Umsätze über SBA-15|Al sind relativ konstant und schwanken lediglich zwischen 8,6 % und 6,5 % über die gesamte Reaktionslaufzeit. Eine Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung ist anhand der Umsatzkurve somit nicht ersichtlich. Ähnliche Umsatzverläufe konnten von HEUCHEL über amorphen Alumosilikaten mit etwa $X = 9 \%$ erzielt werden^[33]. Zusätzlich ist der Koksgehalt auf SBA-15|Al mit 8,81 Gew.-% deutlich höher als auf SBA-15 (6,25 Gew.-%). Resultierend lässt sich sagen, dass das amorphe SBA-15 trotz seines großen Porensystems für die Crack-Reaktion des verwendeten Reaktandengemischs ungeeignet ist. Die AlCl_3 -Modifizierung bewirkt zwar eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften, allerdings blieben die Umsätze mit maximal $X = 8,6 \%$ gering.

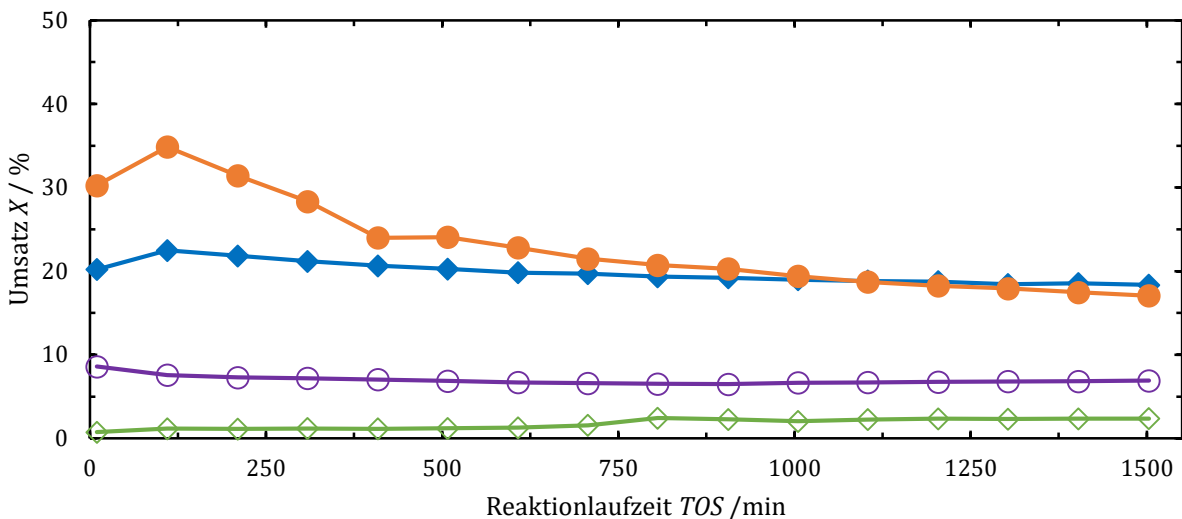


Abbildung 6.21: Auftragung des Umsatzes X gegen die Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Gemischs Dec/EtPh (90 Gew.-%/10 Gew.-%) bei 753 K und $WHSV$ von $0,08 \text{ h}^{-1}$ über jeweils 600 mg der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (◇), SBA-15|Al (○), DeaY (◆) und DeaY|Al (●).

Höhere Umsätze lassen sich hingegen für die Reaktionen über den kristallinen Katalysatoren DeaY und DeaY|Al beobachten. So liegt der maximale Umsatz von $X = 22 \%$ über DeaY in Abbildung 6.21 deutlich über der katalytischen Leistung des modifizierten SBA-15. Die Umsatzkurve bleibt über die gesamte Reaktionslaufzeit wie auch bei SBA-15|Al relativ konstant. Wie in Kapitel 6.3.3 ermittelt wurde, weist DeaY mit $\rho_{LSZ} = 0,005 \text{ mmol g}^{-1}$ und $\rho_{BSZ} = 0,015 \text{ mmol g}^{-1}$ geringere SZ-Dichten auf als SBA-15|Al ($\rho_{LSZ} = 0,165 \text{ mmol g}^{-1}$ und $\rho_{BSZ} = 0,020 \text{ mmol g}^{-1}$), daher ist der höhere Umsatz über DeaY insbesondere auf die Mikroporen des Y-Zeoliths zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Literatur bei der Untersuchung einer *n*-Heptan-Crack-Reaktion über amorphen Alumosilikaten sowie stabilisierten Y-Zeolithe berichtet^[175].

Über DeaY|Al konnte durch die $AlCl_3$ -Modifizierung eine Umsatzsteigerung für $TOS < 1100 \text{ min}$, mit einem Maximum bei $TOS = 110 \text{ min}$ von $X = 35 \%$ ermitteln werden. Ursächlich für die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften sind die höheren SZ-Dichten von DeaY|Al (siehe Kapitel 6.3.3). Nach dem Umsatzmaximum bei $TOS = 110 \text{ min}$ ist zunächst eine Abnahme um 11 Prozentpunkte auf $X = 24 \%$ innerhalb von 300 min TOS erkennbar. Im weiteren Reaktionsverlauf zeigt die Umsatzkurve einen linearen, leichten Abfall, so dass ab $TOS = 1100 \text{ min}$ geringere Umsätze als über dem nicht-modifizierten DeaY-Katalysator erzielt wurden. Die beobachtete Umsatzabnahme über DeaY|Al lässt sich vermutlich auf die Verkokung des Katalysators zurückführen, wodurch eine Porenblockade und Belegung der SZ durch organische Ablagerungen erfolgte^[72]. Der Koksgehalt ist mit 5,39 Gew.-% auf

Tabelle 6.6: Koksgehalte der Katalysatoren nach TOS = 1504 min der Crack-Reaktion des Gemischs Dec/EtPh (90 Gew.-%/10 Gew.-%) bei 753 K und WHSV von 0,08 h⁻¹ über jeweils 600 mg der Katalysatoren in Gew.-%.

Katalysator	Verkokung via TGA / Gew.-%
SBA-15	6,25
SBA-15 Al	8,81
DeaY	4,97
DeaY Al	5,39
USY	16,68
USY Al	16,28
USY*	15,21
USY* Al	13,85

DeaY|Al im Vergleich zu DeaY mit 4,97 Gew.-% leicht erhöht (siehe Tabelle 6.6). Hierfür sind vermutlich primär die im geringen Maße generierten BSZ verantwortlich.

Durch die Verwendung der siliziumreichen Materialien als Crack-Katalysatoren zeigte sich, dass die katalytischen Eigenschaften nicht nur von der Dichte an sauren Zentren beeinflusst wird, sondern auch vom Porensystem des Materials. So wiesen die amorphen Katalysatoren deutlich geringe Umsätze als die Y-Zeolithe auf. Die katalytischen Eigenschaften der jeweiligen Materialien ließen sich durch die AlCl₃-Modifizierung erkennbar verbessern, wobei DeaY|Al gleichzeitig eine stärkere Desaktivierung aufwies.

6.4.2. Umsatz von Dec/EtPh über aluminiumreichen Katalysatoren

Aus den Voruntersuchungen aus Kapitel 6.3.3 ist bekannt, dass die aluminiumreichen Katalysatoren wesentlich höhere BSZ-Dichten als die bereits diskutierten siliziumreichen Materialien aufweisen. Für die aluminiumreichen Zeolithe konnte festgestellt werden, dass die post-synthetische AlCl₃-Modifizierung zu einer Verminderung der BSZ-Dichten führte. Somit kann eine weitere Unterteilung in Zeolithe mit einer hohen ($\rho_{\text{BSZ}} > 0,700 \text{ mmol g}^{-1}$) und mittleren BSZ-Dichte ($\rho_{\text{BSZ}} \approx 0,400 \text{ mmol g}^{-1}$) vorgenommen werden. Zusätzlich ließen sich die LSZ-Dichten der aluminiumreichen Katalysatoren durch die Modifizierung erhöhen, sodass die Zeolithe mit mittlerer BSZ-Dichte gleichzeitig eine hohe

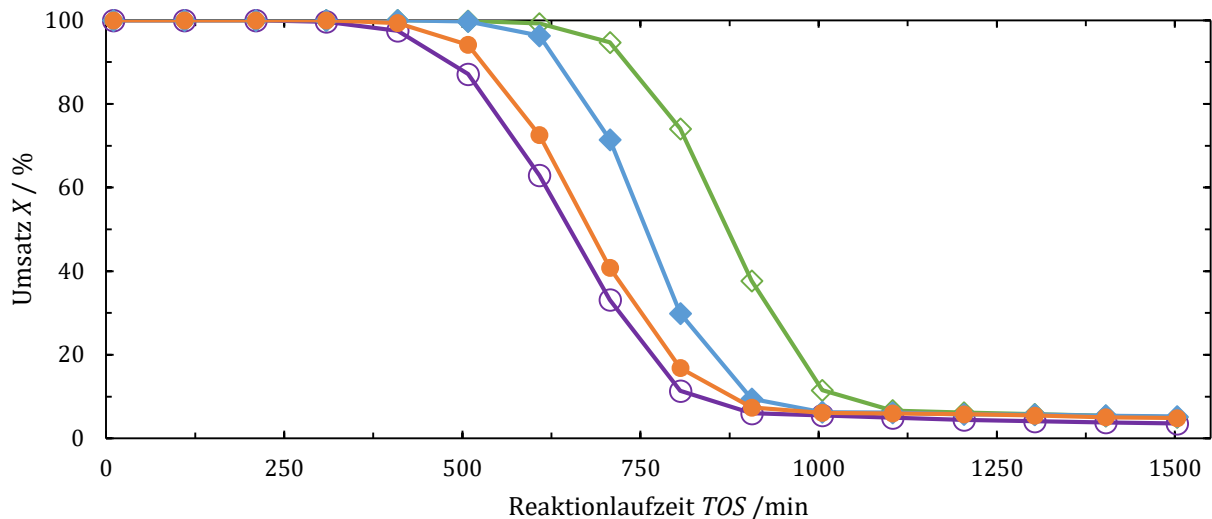


Abbildung 6.22: Auftragung des Umsatzes X gegen Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Gemischs Dec/EtPh (90 Gew.-%/10 Gew.-%) bei 753 K und $WHSV$ von $0,08 \text{ h}^{-1}$ über jeweils 600 mg den aluminiumreichen Katalysatoren USY (◇), USY|Al (○), USY* (◆) und USY*/Al (●).

LSZ-Dichte ($\rho_{LSZ} > 0,250 \text{ mmol g}^{-1}$) aufwiesen. Die Ausgangsmaterialien besitzen dagegen mit weniger als $0,190 \text{ mmol g}^{-1}$ eine mittlere LSZ-Dichte.

Die Umsatzfunktionen über die Reaktionslaufzeit TOS über die aluminiumreichen Katalysatoren USY und USY|Al sowie USY* und USY*/Al sind in Abbildung 6.22 gezeigt. Dabei lassen sich in allen Fällen sigmoidale Verläufe mit Vollumsätzen zu Beginn der Reaktionslaufzeit feststellen. Für die Reaktion über Katalysatoren mit hoher BSZ-Dichte (USY und USY*) ist ab $TOS = 600 \text{ min}$ eine abrupte Umsatzabnahme zu verzeichnen. Mit abnehmender BSZ-Dichte verschiebt sich der Umsatzrückgang zu niedrigeren TOS . So beginnt die Desaktivierung der modifizierten Zeolithe USY|Al und USY*/Al bereits nach $TOS = 400 \text{ min}$. Nach vollständiger Desaktivierung wiesen alle Katalysatoren einen Umsatz von ca. $X = 6 \%$ auf.

Während HEUCHEL et al. über Y-Zeolithen mit mittleren BSZ-Dichten (nach Literatur zwischen $0,500 \text{ mmol g}^{-1} < \rho_{BSZ} < 0,900 \text{ mmol g}^{-1}$) tendenziell eine lineare Umsatzabnahme feststellten^[43], konnte eine solche Korrelation bei den hier diskutierten Untersuchungen nicht beobachtet werden. Möglicherweise ist dies auf LSZ zurückzuführen, welche bei den modifizierten Katalysatoren USY|Al und USY*/Al in höheren Dichten vorlagen und somit einen sigmoidalen Umsatzverlauf förderten.

Im Vergleich zu den siliziumreichen Katalysatoren mit wenig BSZ konnten auf den aluminiumreichen Materialien höhere Koksablagerungen nach der Reaktion festgestellt werden (siehe Tabelle 6.6). Laut Literatur wird die Koksabildung sowohl von der BSZ-Dichte sowie vom Mesoporensystem der

Katalysatoren beeinflusst^[33,176]. In dieser Arbeit konnte für den Katalysator mit USY, welcher die höchste BSZ-Dichte der untersuchten Materialien aufweist ($\rho_{BSZ} = 0,972 \text{ mmol g}^{-1}$), mit 16,68 Gew.-% die größte Verkokung festgestellt werden. Auf USY|Al, welcher mit $\rho_{BSZ} = 0,400 \text{ mmol g}^{-1}$ eine weitaus geringere BSZ-Dichte aufweist, wurde hingegen mit 16,28 Gew.-% eine ähnliche Koks menge bestimmt. Ursächlich hierfür ist vermutlich das größere Mesoporenvolumen von USY|Al (siehe Tabelle 6.2, Spalte 6). Dies erklärt zudem, dass auf dem gebrauchten USY* trotz der größeren BSZ-Dichte weniger Koks ermittelt wurde. Der Einfluss des Mesoporenvolumens wird beim Vergleich zwischen USY|Al und USY*|Al noch deutlicher. Beide besitzen mit etwa $\rho_{BSZ} \approx 0,400 \text{ mmol g}^{-1}$ ähnliche BSZ-Dichten. Auf dem Katalysator USY*|Al, welcher ein um etwa 30 % kleineres Mesoporenvolumen besitzt, lagerte sich jedoch mit 13,85 Gew.-% etwa ein Sechstel weniger Koks ab.

Verschiedene BSZ-Dichten bzw. Mesoporenvolumina erschweren die Untersuchung des LSZ-Einflusses. Die Umsätze über den modifizierten silizium- und aluminiumreichen Katalysatoren lassen jedoch vermuten, dass LSZ eine aktive Rolle in der Umsatzreaktion spielen und somit ebenfalls zur Koks bildung beitragen. In der Literatur werden LSZ hingegen keine direkte Rolle in der Koks bildung bei Kohlenwasserstoff-Umsetzungen zugeschrieben^[176].

6.4.3. Produktselektivitäten der siliziumreichen Katalysatoren

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der post-synthetischen AlCl_3 -Modifizierung auf die Produktselektivitäten der siliziumreichen Katalysatoren diskutiert. Hierzu werden die Selektivitäten zunächst bei einem vergleichbaren Umsatz und anschließend von ausgewählten Produkten im Reaktionsverlauf betrachtet. Bei der Betrachtung der Produktselektivitäten bestätigten sich die fehlenden katalytischen Eigenschaften des SBA-15-Materials, wie in Kapitel 6.4.1 gezeigt wurde. Über die Hälfte der Produkte sind bei einem betrachteten Umsatz von $X = 2 \%$ Phenole ($S_{\text{Phenole}} = 26 \%$) und große Moleküle (C_9+ ; $S_{\text{C}_9+} = 26 \%$), welche aus thermischen Umsetzungsreaktionen der Edukte entstehen (siehe Tabelle 6.7).

Die AlCl_3 -Modifizierung führt dazu, dass bei einem betrachteten Umsatz von $X = 6 \%$ über SBA-15|Al die Selektivitäten zu Phenolen auf $S_{\text{Phenole}} = 15 \%$ und zu C_9+ -Produkten auf $S_{\text{C}_9+} = 0 \%$ reduziert wurden. Zugleich konnte eine höhere Neigung zur Bildung von leichten Olefinen beobachtet werden. Wie aus Tabelle 6.7 hervorgeht, ist ein Anstieg der Selektivitäten zu Ethen von $S_{\text{Ethen}} = 5 \%$ und Butenen $S_{\text{Butene}} = 0 \%$ über SBA-15 auf $S_{\text{Ethen}} = 23 \%$ und $S_{\text{Butene}} = 11 \%$ über SBA-15|Al zu verzeichnen. Die Selektivitäten zu Propen und Aromaten verbleiben dagegen mit $S_{\text{Propen}} = 8 \%$ bzw. $S_{\text{Aromaten}} = 18 \%$ (SBA-15|Al) auf einem vergleichbaren Niveau (SBA-15: $S_{\text{Propen}} = 7 \%$, $S_{\text{Aromaten}} = 15 \%$).

Tabelle 6.7: Reaktionsprodukte und deren Selektivität S_j für die Umsetzungsreaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15, SBA-15|Al, DeaY und DeaY|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von 0,08 h⁻¹.

Katalysator	SBA-15	SBA-15 Al	DeaY	DeaY Al
TOS / min	906	906	608	707
X / %	2	6	20	21
Selektivität S_j / %				
Methan	6	2	1	1
Ethen	5	23	12	12
Ethan	15	2	1	1
Propen	7	8	12	15
Propan	0	0	2	2
Isobutan	0	0	1	3
Butene	0	11	13	18
n-Butan	0	3	3	4
Pentane	0	8	13	12
C ₆ – C ₈ a)	0	4	7	8
Phenole	26	15	25	9
Aromaten	15	18	4	10
Naphthanlene	0	6	5	4
C ₉ + b)	26	0	1	1

a) Ohne Aromaten

b) Moleküle größer als C₈

In Abbildung 6.23 sind die Selektivitäten der leichten Olefine Ethen, Propen und Butene als Funktionen der Reaktionslaufzeit dargestellt. S_{Ethen} ist für SBA-15 a) und SBA-15|Al b) im gesamten Reaktionsverlauf jeweils weitestgehend konstant, wobei die Neigung zu Ethen nach der Modifizierung um ca. das Dreifache zunimmt. Für S_{Butene} weisen die SBA-15-Katalysatoren zu Beginn der Reaktion mit ca. 18 – 19 % ähnliche Werte auf. Über dem nicht modifizierten Ausgangsmaterial ist jedoch ein deutlich stärkerer Kurvenabfall als bei SBA-15|Al zu verzeichnen, sodass ab TOS = 900 min keine Butene mehr nachweisbar waren. Dahingegen waren zu Reaktionsende über SBA-15|Al noch $S_{\text{Butene}} = 7\%$ vorhanden. Vergleichbare Kurvenverläufe zeigten sich über SBA-15 und SBA-15|Al für S_{Propen} , wobei in beiden Fällen ein Selektivitätsrückgang im Reaktionsverlauf beobachtet werden konnte.

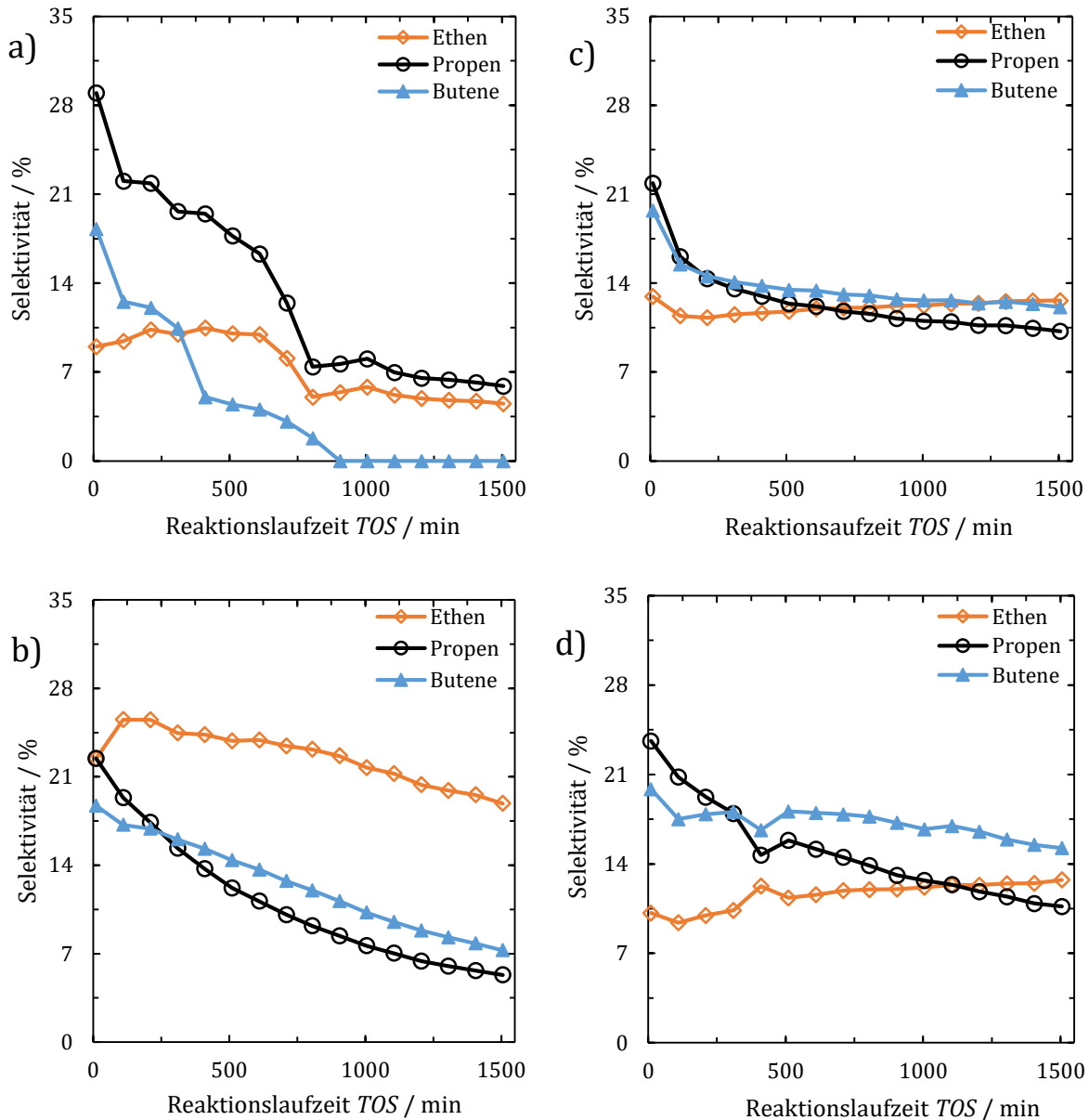


Abbildung 6.23: Selektivitätsverläufe der leichten Olefine über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der siliziumreichen Katalysatoren a) SBA-15, b) SBA-15|Al, c) DeaY und d) DeaY|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.

Folglich führte die Generierung von vornehmlich LSZ auf SBA-15 mittels AlCl_3 -Behandlung neben der Umsatzsteigerung zu einer erhöhten Olefinbildung. Die Selektivitätsverläufe der weiteren Produkte sind in Abbildung A 5 a) und b) im Anhang gezeigt. Da während der gesamten Reaktionslaufzeit kein Isobutan gebildet wurde, ist der bevorzugte Crack-Mechanismus über die SBA-15-Katalysatoren der protolytische Mechanismus.

Analog zu SBA-15 führte die AlCl_3 -Modifizierung des Katalysators DeaY zur Verringerung der Phenolselektivität von $S_{\text{Phenole}} = 25\%$ auf $S_{\text{Phenole}} = 9\%$ bei Umsätzen von $X = 20\%$ bzw. 21% (siehe Tabelle 6.7). Die Bildung großer Produktmoleküle (C_9+) wird vermutlich aufgrund des Mikroporensystem beider Y-Zeolithe unterdrückt, wodurch nur geringe Selektivitäten mit jeweils $S_{\text{C}_9+} = 1\%$ erhalten wurden. Gleichzeitig stieg die Selektivität zu Aromaten mit $S_{\text{Aromaten}} = 4\%$ auf 10% über DeaY|Al um mehr als das Doppelte an. Nennenswerte Veränderungen hinsichtlich der Selektivität zu Alkanen konnten nicht festgestellt werden, während für den Anteil der leichten Olefine Propen mit $S_{\text{Propen}} = 12\%$ auf 15% und Butene mit $S_{\text{Butene}} = 13\%$ auf 18% über DeaY|Al eine Zunahme zu verzeichnen ist. S_{Ethen} hingegen bleibt im beobachteten Umsatzbereich konstant bei 12% .

Die Auftragung der Selektivitäten der leichten Olefine über die Reaktionslaufzeit in Abbildung 6.23 c) und d) zeigt, dass die Selektivität zu Ethen durch die AlCl_3 -Modifizierung des Katalysators DeaY|Al über den gesamten Reaktionsverlauf etwas niedriger ist als über DeaY. Zudem ist zu erkennen, dass für $TOS = 110 \text{ min} - 1200 \text{ min}$ die Selektivitäten zu Propen und Butenen über DeaY|Al höher sind als über DeaY. Selektivitäten zu den weiteren Produkten und die Auftragung des *CMR* über die Reaktionslaufzeit sind in Abbildung A 5 c) und d) bzw. Abbildung A 7 im Anhang gezeigt. Aus den Abbildungen geht hervor, dass die AlCl_3 -Modifizierung die Bildung von Isobutan und damit den klassischen Crack-Mechanismus begünstigen.

Eine Generierung von überwiegend LSZ auf den siliziumreichen Materialien erhöht demnach die Selektivität zu Aromaten und senkt die zu Phenolen. Da gleichzeitig die Selektivitäten zu leichten Paraffinen und Olefinen erhöht wurden, erscheint es unwahrscheinlich, dass die höhere Aromatenselektivität durch Oligomerisierungsreaktionen der leichten Olefine bewirkt wird.

6.4.4. Produktselektivitäten der aluminiumreichen Katalysatoren

Die post-synthetische AlCl_3 -Modifizierung zeigt einen ähnlichen Effekt auf die Produktselektivitäten der aluminiumreichen Materialien in Tabelle 6.8 wie für die siliziumreichen Katalysatoren. So sanken die Selektivitäten zu Phenolen über USY bzw. USY|Al von $S_{\text{Phenole}} = 18\%$ auf 12% bei $X \approx 12\%$ und insbesondere über USY* bzw. USY*|Al von $S_{\text{Phenole}} = 25\%$ auf 3% bei $X = 10\%$ bzw. 17% . Gleichzeitig wurde die Bildung große Reaktionsprodukte über USY|Al und USY*|Al unterdrückt. Die Trends der Aromatenselektivitäten waren gegenläufig. So führt die Modifizierung von USY zu einer Erhöhung von $S_{\text{Aromaten}} = 23\%$ auf 28% , während bei USY* eine Abnahme von $S_{\text{Aromaten}} = 29\%$ auf 22% beobachtet werden konnte. Die AlCl_3 -Modifizierung des Katalysators USY führt zu keiner signifikanten Änderung der C<5-Olefinselektivitäten ($S_{\text{Ethen}} = 6\%$ auf 7% , S_{Propen} bzw. $S_{\text{Butene}} = 11\%$ auf 12%). Dahingegen bewirkte die Behandlung von USY* mit AlCl_3 eine Erhöhung der Selektivitäten zu Propen mit $S_{\text{Propen}} = 7\%$ auf 16% und zu Butenen mit $S_{\text{Butene}} = 8\%$ auf 15% , während die Selektivitäten zu Ethen relativ konstant blieben ($S_{\text{Ethen}} = 6\%$ bzw. 7%). Aus Abbildung 6.24 a) - d) geht hervor, dass die Ethenselektivitäten über allen aluminiumreichen Katalysatoren während der Reaktionslaufzeit bis auf einen leichten Anstieg bei ca. 800 – 1000 min TOS relativ konstant abnehmen. Diese Maxima treten an den jeweiligen TOS-Punkten der vollständigen Katalysatordesaktivierung auf.

Die Selektivitätsverläufe von Propen sind bei den Zeolithen USY, USY|Al, USY* und USY*|Al ebenfalls ähnlich. Nach einem leichten Abfall zu Beginn der Reaktion erreichen die Kurven ein Maximum in etwa an den Wendepunkten der in Kapitel 6.4.2 diskutierten Umsatzfunktionen. Danach lässt sich ein rapider Selektivitätsabfall verzeichnen und die Selektivitäten verbleiben für USY und USY|Al auf einem niedrigem Niveau von ca. $S_{\text{Propen}} = 2\%$. Über USY* und USY*|Al wurde darüber hinaus ab TOS = 1200 min die Propenbildung komplett unterdrückt. Durch die AlCl_3 -Modifizierung sind jeweils eine Verbreiterung und leichte Erhöhung der Maxima der Propenselektivitäten zu beobachten.

Entsprechende Selektivitätsverläufe über die Reaktionslaufzeit lassen sich für die Butene beobachten. Zu Beginn der Reaktion sind konstante Werte von $S_{\text{Butene}} = 3 - 4\%$ über allen aluminiumreichen Katalysatoren zu verzeichnen, welche zu einem Maximum ansteigen und anschließend abrupt auf $S_{\text{Butene}} = 0\%$ abfallen. Die Maxima befinden sich wie bei Propen in etwa am Umsatzwendepunkt der jeweiligen Reaktion (siehe Kapitel 6.4.2). Des Weiteren zeigen die Maxima der Selektivitäten zu Butenen nach der AlCl_3 -Modifizierung jeweils breitere Verläufe und leicht erhöhte Maximalwerte.

Die Selektivitätsverläufe der weiteren Reaktionsprodukte sowie die Auftragung des CMR über die Reaktionslaufzeit sind in Abbildung A 6 bzw. Abbildung A 7 wiedergeben. Bis TOS = 610 min wurden im Durchschnitt CMR-Werte von 0,87 für USY bzw. 0,79 für USY* ermittelt. Wie bereits bei DeaY und

Tabelle 6.8: Reaktionsprodukte und deren Selektivität S_j für die Umsetzungsreaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der aluminiumreichen Katalysatoren USY, USY|Al, USY* und USY*|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von 0,08 h⁻¹.

Katalysator	USY	USY Al	USY*	USY* Al
TOS / min	1005	806	906	806
X / %	12	11	10	17
Selektivität S_j / %				
Methan	3	3	2	2
Ethen	6	7	6	7
Ethan	1	1	1	1
Propen	11	12	7	16
Propan	3	1	0	2
Isobutan	1	0	0	2
Butene	11	12	8	15
n-Butan	3	3	1	4
Pentan	7	6	5	9
C ₆ – C ₈ ^{a)}	3	3	3	6
Phenole	18	12	25	3
Aromaten	23	28	29	22
Naphthalene	6	12	7	11
C ₉₊ ^{b)}	4	0	6	0

a) Ohne Aromaten

b) Moleküle größer als C₈

DeaY|Al beobachtet wurde, führt die AlCl₃-Modifizierung bei beiden Katalysatoren mit 0,68 (USY|Al) bzw. 0,70 (USY*|Al) zu niedrigeren CMR-Werten und somit einer Begünstigung des klassischen Crack-Mechanismus.

Die in Kapitel 6.3.3 detektierte BSZ-Dichtenreduzierung und gleichzeitiger LSZ-Dichtenerhöhung der AlCl₃-modifizierten USY- und USY*-Katalysatoren ist vermutlich verantwortlich für die jeweils beobachtete Selektivitätssteigerung zu leichten Olefinen. Eindeutige Aussagen über den genauen Einfluss der jeweiligen SZ-Art der aluminiumreichen Katalysatoren auf die Crack-Reaktion des Eduktgemisches können nicht getroffen werden, da in allen Materialien sowohl LSZ- als auch BSZ-Dichten auftraten, die die Reaktion beeinflussen können. Wie jedoch aus Spalte 6 der Tabelle 6.2 hervorgeht,

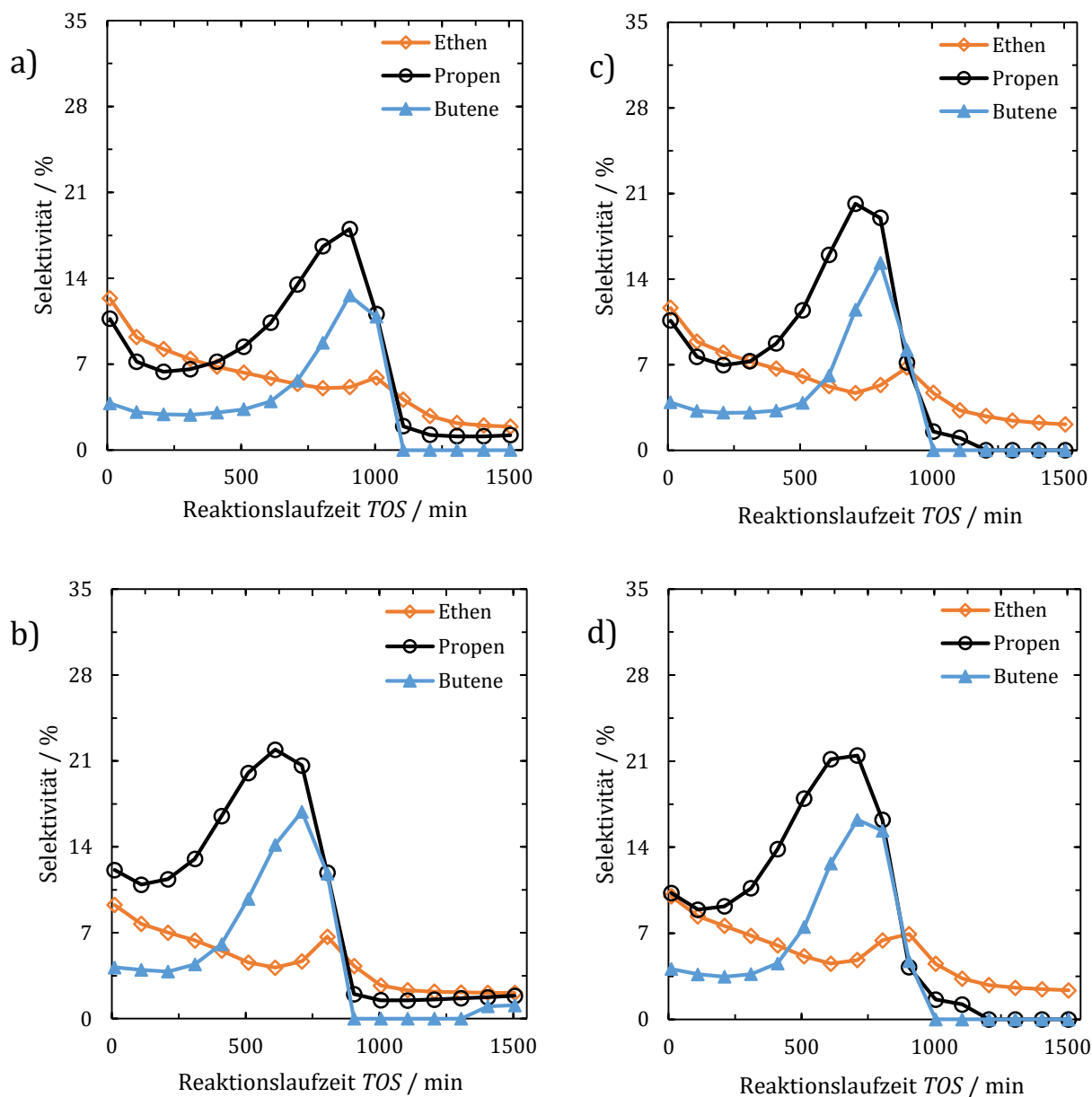


Abbildung 6.24: Selektivitätsverläufe der leichten Olefine über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der aluminiumreichen Katalysatoren a) USY, b) USY|Al, c) USY* und d) USY*|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.

wurde das Mesoporenvolumen des Katalysators USY|Al durch die Modifizierung vergrößert, während das von USY*|Al verringert wurde. Dies könnte die gegenläufigen Trends der modifizierten USY- bzw. USY*-Katalysatoren mit erhöhten LSZ-Dichten in Bezug auf die Selektivitäten zu Olefinen und Aromaten erklären. So wurden vermutlich Folgereaktionen von Olefinen zu Aromaten über USY*|Al teilweise sterisch gehindert.

6.4.5. Betrachtung des Phenolumsatzes über den verwendeten Katalysatoren

Analyse des Phenolumsatzes für die siliziumreichen Katalysatoren

Die Deoxygenierung der biogenen Modellkomponente EtPh ist von großer Bedeutung für die technische Anwendung, daher wird die Gesamtphenolumsatzung $X_{\text{Phenole,ges}}$ in diesem Kapitel gesondert betrachtet. Hierbei wurden neben dem Umsatz alkylierter und dealkylierter Phenole auch X_{EtPh} berücksichtigt. Da der Phenolumsatz am Rektorausgang bestimmt wird, während eingesetztes EtPh über eine Bypass-Messung ermittelt wurde, kann eine irreversible Phenoladsorption an der Katalysatoroberfläche hohe Gesamtphenolumsätze vortäuschen.

In Abbildung 6.25 sind die Gesamtphenolumsätze als Funktion der Reaktionslaufzeit TOS über den siliziumreichen Katalysatoren aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass SBA-15 bis $TOS = 600$ min einen Vollumsatz der gesamten Phenole aufweist, welcher sich mit steigenden TOS bis auf $X_{\text{Phenole,ges}} = 60$ % am Reaktionsende verringert. Der Umsatz des Eduktgemischs über SBA-15 beläuft sich jedoch, wie in Kapitel 6.4.1 gezeigt wurde, auf einen geringen Wert unterhalb des Blindumsatzes. Dies steht im Widerspruch zu den hier ermittelten, hohen Gesamtphenolumsätzen. Die große Oberfläche und fehlende SZ des amorphen SBA-15 (siehe Kapitel 6.2.2 und 6.3.3) legen nahe, dass trotz der hier bestimmten, hohen Gesamtphenolumsätze keine Deoxygenierung in nennenswertem Ausmaß, sondern eine Phenoladsorption stattfand. Ab $TOS = 600$ min ist vermutlich die Adsorptionskapazität des SBA-15 erreicht, wodurch der Gesamtphenolumsatz bis zum Reaktionsende sinkt.

$X_{\text{Phenole,ges}}$ von SBA-15|Al zeigt im Vergleich zur Umsatzkurve von SBA-15 einen deutlich flacheren Verlauf mit noch $X_{\text{Phenole,ges}} = 87$ % zu Reaktionsende. Aufgrund der in Kapitel 6.2.1 bestimmten Oberflächenverkleinerung und dem Mesoporenverlust ist davon auszugehen, dass bei SBA-15|Al weniger Adsorption als bei SBA-15 auftrat. Somit ließ sich der Gesamtphenolumsatz durch die AlCl_3 -Behandlung verbessern.

Der Gesamtphenolumsatz über DeaY ist im Vergleich der siliziumreichen Katalysatoren am geringsten. Aufgrund der kleineren Oberfläche und des Porensystems ist davon auszugehen, dass die Adsorptionskapazität der Phenole bei den Y-Zeolithen im Vergleich zum untersuchten SBA-15 verringert ist. Die Auftragung von $X_{\text{Phenole,ges}}$ zeigt bei $TOS = 110$ min bereits einen deutlichen Rückgang

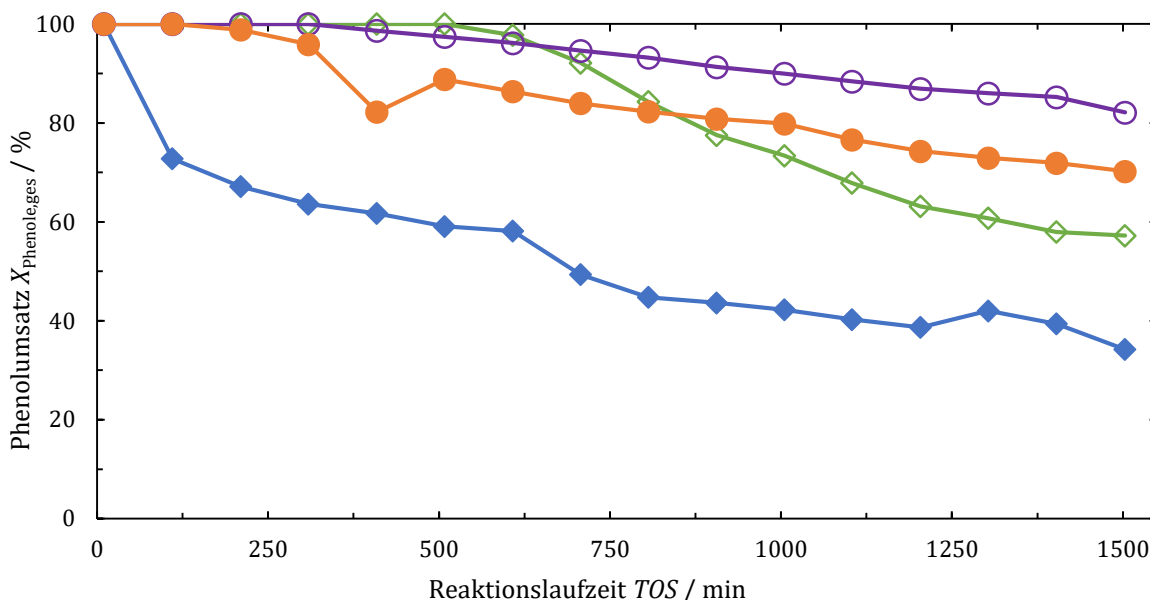


Abbildung 6.25: Umsatzverläufe des Gesamtphenols über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (◇), SBA-15/Al (○), DeaY (◆) und DeaY/Al (●) bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von 0,08 h⁻¹.

des Umsatzes auf $X_{\text{Phenole,ges}} = 73\%$. Mit fortschreitender Reaktionslaufzeiten reduzierte sich der Gesamtphenolumsatz weiter relativ linear bis zum Reaktionsende auf $X_{\text{Phenole,ges}} = 34\%$.

Durch die post-synthetische AlCl₃-Modifizierung konnte der Gesamtphenolumsatz erhöht werden. So lässt sich bis TOS = 210 min ein Vollumsatz beobachten, wonach der Gesamtphenolumsatz bis zum Reaktionsende auf $X_{\text{Phenole,ges}} = 70\%$ sank.

Wie gezeigt werden konnte, verbesserten die durchgeführten Katalysatormodifizierungen den Gesamtphenolumsatz durch die Generierung von SZ (siehe Kapitel 6.3) deutlich. Da, wie bei SBA-15 zu sehen ist, Moleküle auf der Oberfläche adsorbieren, können keine detaillierten Aussagen getroffen werden, dennoch ist ein positiver Effekt ersichtlich. Nach HEUCHEL et al. sind hauptsächlich BSZ in Verbindung mit guten H-Transfer-Molekülen, wie bspw. *n*-Decan, über den in Abbildung 3.2 dargestellten Mechanismus für die Deoxygenierung von Phenolen verantwortlich^[43].

Analyse des Phenolumsatzes für die aluminiumreichen Materialien

Die Auftragung der Gesamtphenolumsätze über die Reaktionslaufzeit der aluminiumreichen Katalysatoren ist in Abbildung 6.26 wiedergegeben. Über den Ausgangskatalysator USY lässt sich bis TOS = 800 min ein Vollumsatz beobachten. Anschließend sinkt die Umsatzkurve auf $X_{\text{Phenole,ges}} = 58\%$ bis

zum Ende der Reaktion ab. Die AlCl_3 -Behandlung führt zu einer Verschlechterung der Gesamtphenolumsetzung. Die Umsatzabnahme beginnt über USY|Al bereits bei $TOS = 700$ min, sodass zu Reaktionsende $X_{\text{Phenole,ges}}$ nur noch 49 % betrug. HEUCHEL et al. beobachteten, dass Phenole durch Katalysatoren mit geringen BSZ-Dichten länger umgesetzt werden^[43]. Dies konnte anhand von USY und USY|Al nicht beobachtet werden, da der modifizierte Katalysator weniger als die Hälfte der BSZ-Dichte des Ausgangsmaterials besitzt (siehe Kapitel 6.3.3). Ursächlich für die stärkere Abnahme des Gesamtphenolumsatzes über USY|Al ist vermutlich die frühere Desaktivierung des Katalysators im Vergleich zu USY (siehe Kapitel 6.4.2).

Die Reaktionen über USY^* und $\text{USY}^*|\text{Al}$ zeigen beide Vollumsätze des Gesamtphenols bis $TOS = 800$ min. Mit einsetzender Desaktivierung sinkt $X_{\text{Phenole,ges}}$ bei der Reaktion über USY^* stärker ab als über $\text{USY}^*|\text{Al}$, sodass am Reaktionsende über USY^* lediglich $X_{\text{Phenole,ges}} = 32\%$ ermittelt wurde ($\text{USY}^*|\text{Al}$: $X_{\text{Phenole,ges}} = 49\%$). Während bei den USY -Katalysatoren die AlCl_3 -Modifizierung eine Verschlechterung des Gesamtphenolumsatzes ab $TOS = 700$ min zur Folge hatte, konnte $X_{\text{Phenole,ges}}$ bei den USY^* -Katalysatoren verbessert werden. Da $\text{USY}^*|\text{Al}$ eine niedrigere BSZ-Dichte aufweist als USY^* , deckt sich die Verbesserung des Gesamtphenolumsatzes mit den Literaturergebnissen^[43].

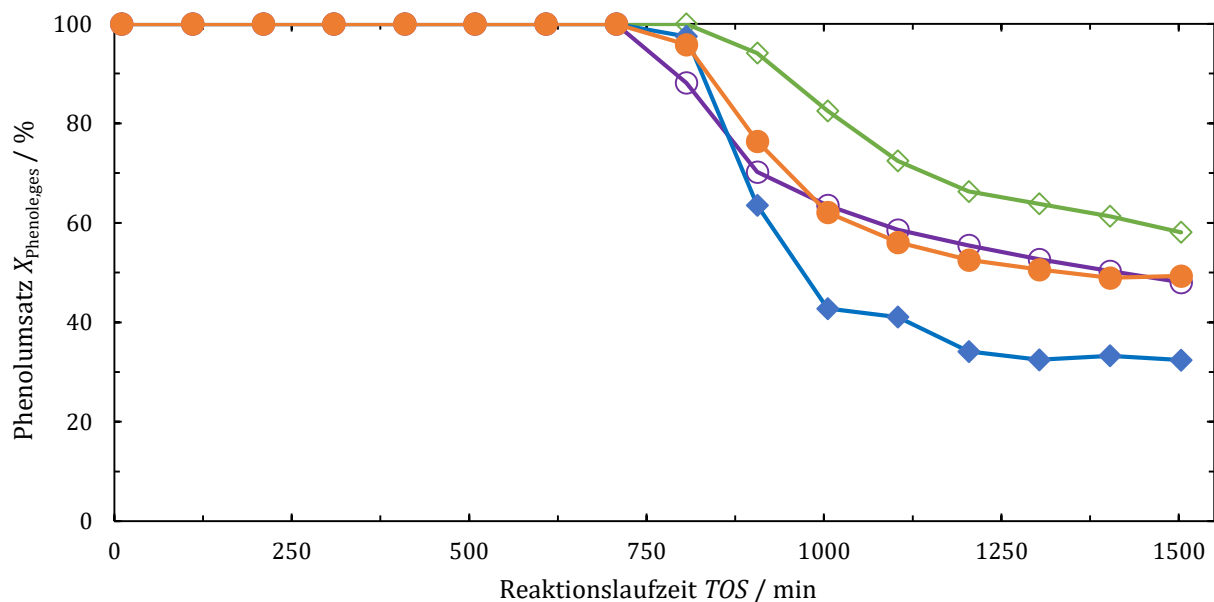


Abbildung 6.26: Umsatzverläufe des Gesamtphenols über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crack-Reaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der aluminiumreichen Katalysatoren USY (◇), USY|Al (○), USY^* (◆) und $\text{USY}^*|\text{Al}$ (●) bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.

6.5. Katalytische Untersuchungen mittels In-situ-NMR in Satzreaktorexperimenten

6.5.1. ^1H -Spin-Echo-NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte nach Reaktion über siliziumreichen Katalysatoren in einem Satzreaktorexperiment

Die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchte Umsetzung des Dec/EtPh-Eduktgemischs über den silizium- und aluminiumreichen Katalysatoren lässt keine Rückschlüsse über die Details der EtPh-Umsetzung zu. Für eine derartige Analyse des EtPh-Crackens wäre ein Strömungsexperiment mit reinem EtPh nötig. Die Durchführung eines solchen Experiments würde jedoch aufgrund abrupten Katalysatordeaktivierungen durch Verkokung stark gehindert werden. In diesem Kapitel wird daher eine neue in-situ-NMR-spektroskopische Technik zur Charakterisierung der flüchtigen Reaktionsprodukte aus Satzreaktorexperimenten der reinen EtPh-Umsetzung angewendet. Hierbei wurde, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, der Gasphasenbereich des Reaktionsglasröhrchens in der Radiofrequenzspule eines ^1H -Flüssigphasen-NMR-Probenkopfs positioniert. Der Bereich, in dem die Katalysatoren mit den adsorbierten organischen Verbindungen vorliegen, verbleibt dagegen außerhalb der Spule. Zur Unterdrückung von ^1H -NMR-Signalen der adsorbierten Verbindungen erfolgte die Untersuchung der flüchtigen Produkte mittels Spin-Echo-Experiment ($\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ -Echo).

Trotzdem wurden in den ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren Signale, die auf adsorbierte Verbindungen auf den Katalysatoren hindeuten, beobachtet. Diese Signale werden im Folgenden als Schattensignale bezeichnet und treten aufgrund eines abweichenden Magnetfelds B_0 bedingt durch die Position außerhalb der Radiofrequenzspule des Probenkopfes auf. Die Schattensignale weisen eine Hochfeldverschiebung um ca. $\Delta\delta_{1\text{H}} = 2$ ppm in den negativen Verschiebungsbereich auf und erscheinen, wenn vorhanden, bei gleichen chemischen Verschiebungen, welche in den Spektren mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind.

In Abbildung 6.27 sind die ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der Satzreaktorexperimente über den siliziumreichen Katalysatoren gezeigt. Im ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektrum (a) der Gasphase über SBA-15 sind nur sehr schwache Signale erkennbar. Folglich bewirkte die Reaktion von reinem EtPh über diesem Katalysator nur eine geringe Bildung von flüchtigen Produkten. Der Umsatz über SBA-15|Al (b) führt hingegen zu einem deutlichen ^1H -Spin-Echo-NMR-Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 0,8$ ppm, welches auf Ethan hindeutet, sowie schwache Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 0,1$ ppm und 5,2 ppm, verursacht durch Methan bzw. Ethen. Dabei steht die erhöhte Selektivität zu Ethen des Satzreaktorexperiments in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Strömungsexperiments in Kapitel 6.4.3.

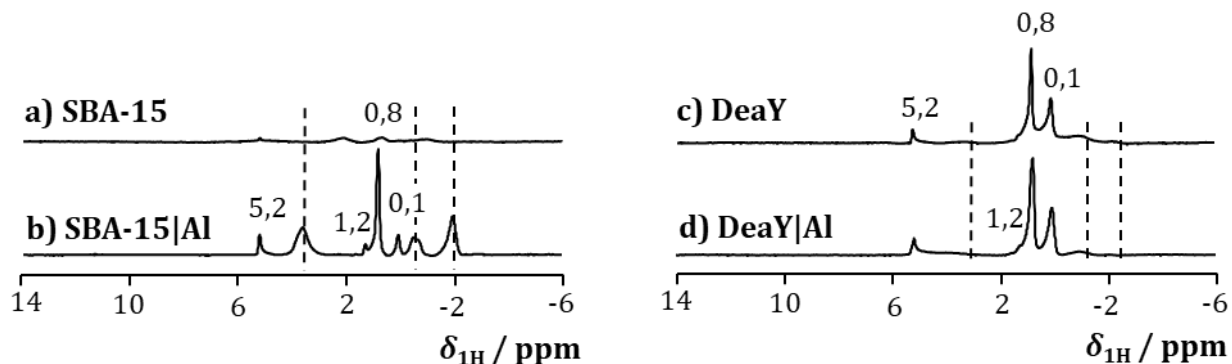


Abbildung 6.27: ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Produkte nach der Reaktion von EtPh über den siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b) und DeaY (c) sowie DeaY|Al (d) für 10 min bei 723 K. Gestrichelte Linien markieren die Positionen der Schattensignale, welche durch adsorbierte organische Verbindungen und Ablagerungen auf den Katalysatoren erhalten wurden.

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die lange Kontaktzeit in den Satz-Reaktionen von 10 min die Oligomerisierung von reaktiven Produkten wie Ethen fördert. Solche Folgereaktionen verbrauchen demnach diese flüchtigen Produkte und führen zu einer Intensitätsverminderung der Olefin-Signale, während die Signalintensitäten der stabileren, aliphatischen Produkte Propan, Ethan und Methan in den ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren konstant bleiben.

Zusätzlich ist im ^1H -NMR-Spektrum des SBA-15|Al (b) ein schwaches Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 1,2$ ppm erkennbar. Dieses ^1H -Spin-Echo-NMR-Signal deutet auf Methylen-Gruppen ($-\text{CH}_2-$) hin, welche vermutlich aus Propan- oder größeren n -Alkan-Molekülen stammen. Die Methylgruppen-Signale von Propan und Ethan sind nicht voneinander zu unterscheiden und überlappen sich bei $\delta_{1\text{H}} = 0,8$ ppm. Darüber hinaus zeigt das ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektrum die zuvor erwähnten Schattensignale bei ca. $\delta_{1\text{H}} = -1,9$ ppm, $-0,2$ ppm und $3,8$ ppm mit leicht erhöhten Signalbreiten, welche auf bewegliche organische Verbindungen im Mesoporensystem des Katalysators hindeuten. Olefinische Produkte, die in den Strömungsexperimenten beobachtet wurden, jedoch in den ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren fehlen, sind Propen und Butene. Es wird davon ausgegangen, dass diese Alkene unter den Reaktionsbedingungen sofort in Folgereaktionen verbraucht werden und deswegen nicht beobachtet werden konnten.

Die ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren nach Umsetzung von EtPh über DeaY (c) und DeaY|Al (d) zeigen beide deutliche Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 0,1$ ppm und $0,8$ ppm, die auf Methan bzw. Ethan hinweisen. Zudem sind jeweils schwache ^1H -Spin-Echo-NMR-Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 1,2$ ppm und $5,2$ ppm erkennbar, welche wie bereits erläutert, auf die Anwesenheit von Propan und Ethen hindeuten. Schattensignale wurden

in den ^1H -NMR-Spektren nicht beobachtet. Die Ähnlichkeit beider ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren wird durch die Ergebnisse der Strömungsexperimente in Kapitel 6.4.3 unterstützt, in denen ebenfalls vergleichbare Selektivitäten für C<4-Produkte beobachtet wurden.

6.5.2. ^1H -Spin-Echo-NMR-Untersuchung der flüchtigen Produkte nach Reaktion über aluminiumreichen Katalysatoren in einem Satzreaktorexperiment

Die ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Reaktionsprodukte nach der EtPh-Umsetzung über den aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b), USY* (c) und USY*|Al (d) in Abbildung 6.28 zeigen eine große Ähnlichkeit. Das starke ^1H -Spin-Echo-NMR-Signal bei $\delta_{1\text{H}} = 0,9$ ppm belegt die Bildung von Ethan. Weitere, schwächere ^1H -Spin-Echo-NMR-Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 0,1$ ppm und 1,3 ppm deuten auf gebildetes Methan bzw. Propen hin. Andere Olefine ließen sich nicht mittels In-situ- ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektroskopie detektieren. Die hohen BSZ-Dichten der aluminiumreichen Katalysatoren führt wahrscheinlich unmittelbar zu Folgereaktionen, in denen unter anderem Ethen komplett verbraucht wurde. Dahingegen hatten höhere Ethenselektivitäten und geringere BSZ-Dichten (siehe Kapitel 6.4.3 bzw. 6.3.3) vermutlich zur Folge, dass Ethen-Signale in den ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der Gasphasenprodukte über den siliziumreichen Katalysatoren SBA-15|Al, DeaY und DeaY|Al noch erkennbar waren. Sowohl bei USY als auch USY* lässt sich kein nennenswerter Effekt der AlCl_3 -

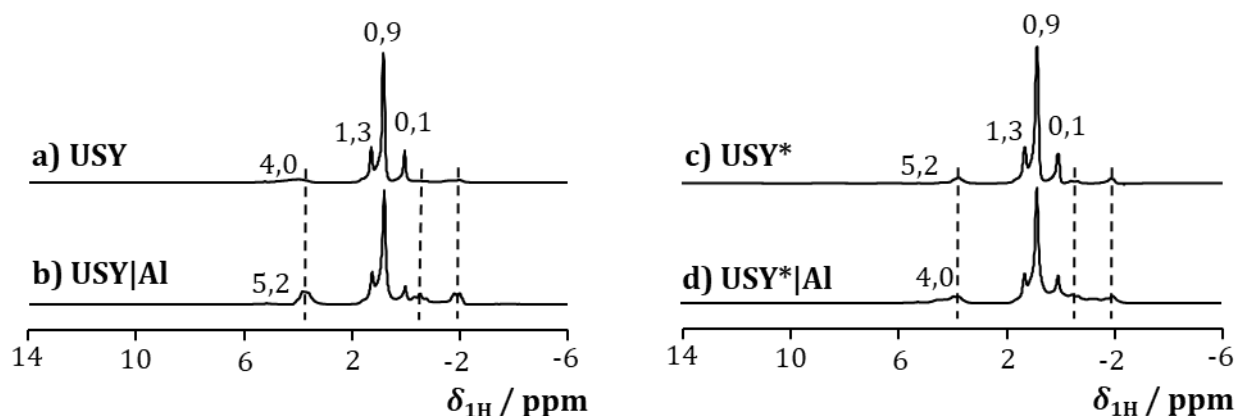


Abbildung 6.28: ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Produkte nach der Reaktion von EtPh über den aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b) und USY* (c) sowie USY*|Al (d) für 10 min bei 723 K. Gestrichelte Linien markieren die Positionen der Schattensignale, welche durch adsorbierte organische Verbindungen und Ablagerungen auf den Katalysatoren erhalten wurden.

Modifizierung und der damit einhergehenden SZ-Veränderung auf die Bildung von C<4-Produkten aus EtPh erkennen. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der Strömungsexperimente aus Kapitel 6.4.4, in denen durch die AlCl₃-Behandlung lediglich eine Erhöhung der Propen- und Butenselektivitäten, welche hier aus den zuvor genannten Gründen nicht detektiert wurden, erzielt werden konnte. Der breite Signalbuckel bei $\delta_{1H} = 4,0$ ppm bis 5,0 ppm, welcher sich teilweise mit Schattensignalen überlagert, deutet auf die Bildung von Wasser, verursacht durch die Deoxygenierung des Phenols, hin. Neben den genannten Produktsignalen sind Schattensignale in den ¹H-Spin-Echo-NMR-Spektren erkennbar, wobei die Schattensignale bei den verschiedenen Materialien unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Dies deutet auf unterschiedliche Mengen der adsorbierten organischen Verbindungen hin, wofür unter anderem die Mesoporenvolumina der Katalysatoren eine Rolle spielen könnten.

Zusammenfassend zeigten die Ergebnisse der ¹H-Spin-Echo-NMR-Untersuchungen der flüchtigen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von EtPh in Satzreaktoorexperimenten, dass mit Ausnahme von SBA-15 stabile Alkane sowohl über den Ausgangs- als auch den modifizierten Katalysatoren gebildet wurden. Niedrige Signalintensitäten bzw. das Fehlen von Ethen-Signalen der Gasphasenprodukte lassen sich mit der Instabilität des leichten Olefins unter den Reaktionsbedingungen erklären. Während diese Produkte aus Dealkylierungsreaktionen des Reaktanden stammen, deuten die Wassersignale in den ¹H-Spin-Echo-Spektren der USY- bzw. USY*-Katalysatoren auf eine Deoxygenierung des Phenols hin. Die AlCl₃-Modifizierung hatte bei SBA-15 einen positiven Effekt auf die Bildung von flüchtigen Produkten, insbesondere von Ethen. Bei den DeaY- und aluminiumreichen Katalysatoren, die bereits vor der AlCl₃-Behandlung höhere katalytische Aktivitäten aufwiesen, konnten mittels ¹H-Spin-Echo-NMR-Spektroskopie keine signifikanten Veränderungen in der Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte erkannt werden.

6.5.3. Untersuchung der organischen Rückstände auf den siliziumreichen Katalysatoren

Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte, welche bei den Satzreaktoorexperimenten auf den Katalysatoren verblieben und somit nicht mittels In-situ-¹H-Spin-Echo-NMR-Spektroskopie der Gasphase erfasst werden konnten, wurden die gebrauchten Katalysatoren nach Kapitel 5.3.3 unter Schutzgasatmosphäre in MAS-Rotoren überführt und mittels In-situ-¹H-MAS-NMR- und In-situ-¹³C-CPMAS-NMR-Spektroskopie analysiert. Abbildung 6.29 zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren der mit EtPh beladenen Katalysatoren SBA-15 (a)/SBA-15|Al (b) und DeaY (c)/DeaY|Al (d) vor und nach der Reaktion unter den in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Bedingungen.

Die ^1H -MAS-NMR-Spektren der EtPh-beladenen Katalysatoren vor der Reaktion weisen schmale Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 0,9 - 1,0$ ppm und $\delta_{1\text{H}} = 2,3 - 2,4$ ppm auf, welche auf Methyl- und Methylen-Protonen der Ethylseitenkette von EtPh zurückzuführen sind. Die aromatischen Protonen des Phenolrings zeigen Signale zwischen $\delta_{1\text{H}} = 6,5 - 6,8$ ppm. Hydroxylgruppen-Signale traten bei $\delta_{1\text{H}} = 5,0$ ppm (DeaY/DeaY|Al) bzw. $\delta_{1\text{H}} = 5,8 - 6,0$ ppm (SBA-15/SBA-15|Al) auf. Da Hydroxyl-Protonen des EtPh vermutlich Wasserstoffbrückenbindungen mit der Katalysatoroberfläche eingehen, kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden ^1H -MAS-NMR-Signals bei den SBA-15-Katalysatoren.

In den Spektren nach den Satzreaktorexperimenten bei 753 K verloren die Hydroxyl-Protonen-Signale deutlich an Intensität bzw. waren nicht mehr vorhanden. Dieser Effekt spricht für eine Deoxygenierung der Phenole zu alkylierten aromatischen Verbindungen während der Umsetzung. Die Aufspaltung der Signale bei $\delta_{1\text{H}} = 2,3 - 2,4$ ppm in den ^1H -MAS-NMR-Spektren der SBA-15|Al- (b), DeaY- (c) bzw. DeaY|Al-Katalysatoren (d) zu zwei Signalen bei $\delta_{1\text{H}} = 1,8 - 2,2$ ppm deutet auf Methylgruppen an Aromaten hin, die durch Spaltung der Alkylseitenkette von EtPh entstehen. Zusätzlich spricht die Intensitätsabnahme des Signals bei $\delta_{1\text{H}} = 0,9 - 1,0$ ppm für eine Abspaltung der Ethylseitenkette. In den ^1H -Spin-Echo-Spektren aus Kapitel 6.5 wurde gezeigt, dass die entsprechenden

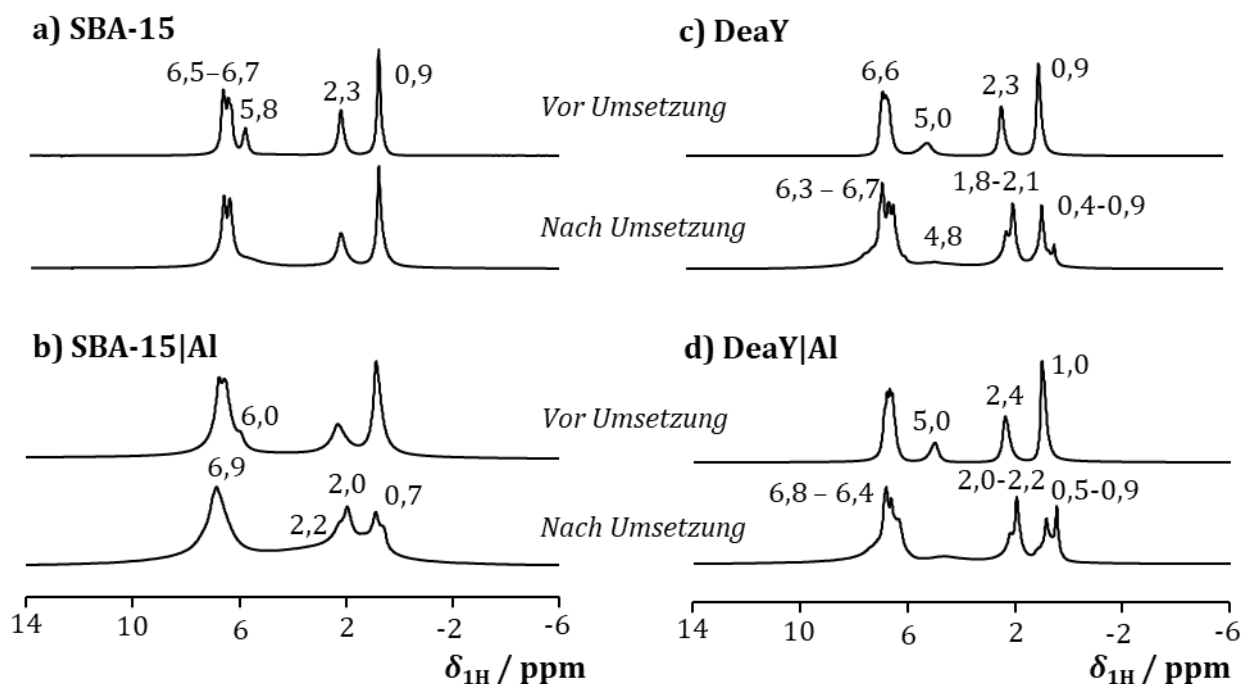


Abbildung 6.29: In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b), und DeaY (c) sowie DeaY|Al (d) nach Beladung mit EtPh vor und nach der Reaktion für 10 min bei 723 K.

flüchtigen Dealkylierungsprodukte nach der Reaktion über SBA-15|Al und der DeaY-basierten Katalysatoren in der Gasphase vorhanden sind. Diese Seitenkettenreaktionen führen zu Veränderungen in den Intensitäten und chemischen Verschiebungen der aromatischen ^1H -MAS-NMR-Signale bei ca. $\delta_{1\text{H}} = 6,3 - 6,9$ ppm. Die Signalverbreiterung nach der Umsetzungsreaktion über SBA-15|Al deutet zudem auf die Bildung von stärker adsorbierten polyaromatischen Verbindungen mit folglich eingeschränkter Beweglichkeit hin.

Die In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der EtPh-beladenen SBA-15- und DeaY-basierten Katalysatoren in Abbildung 6.30 vor und nach den Satzreaktorexperimenten unterstützen die Ergebnisse der in-situ- ^1H -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Vor der Umsatzreaktion zeigen die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der beladenen SBA-15- (links) und DeaY-Katalysatoren (rechts) deutliche Signale der Methyl- und Methylen-Seitenkettenkohlenstoffatome bei $\delta_{13\text{C}} = 13$ ppm bzw. 23 ppm. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe weisen jeweils Signale zwischen $\delta_{13\text{C}} = 116 - 130$ ppm auf, während chemische Verschiebungen von $\delta_{13\text{C}} = 150 - 153$ ppm für die *ipso*- ^{13}C -Atome sprechen. Die ^{13}C -Signale des Phenolrings sind vor allem auf SBA-15|Al (b) deutlich verbreitert. Dies lässt sich auf eine starke Adsorption des EtPh auf der Katalysatoroberfläche zurückführen.

In den In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15|Al (b), DeaY (c) und DeaY|Al (d) sind nach der Umsatzreaktion Intensitätsrückgänge der *ipso*- ^{13}C -Signale zu verzeichnen, welche auf eine Deoxygenierung des Phenols hindeuten. Des Weiteren sind zwar ähnliche Intensitäten der aromatischen Kohlenstoffe vorhanden, jedoch sprechen zusätzliche Tieffeldsignale bei $\delta_{13\text{C}} = 134 - 140$ ppm für die Bildung von methylierten Aromaten, wie Toluol, auf SBA-15|Al, DeaY und DeaY|Al. Dies wird durch die hinzukommenden, charakteristischen Signale bei $\delta_{13\text{C}} = 21$ ppm, welche auf Methylgruppen an Aromaten hindeuten, sowie den Ergebnissen der In-situ- ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen unterstützt. Die Intensitätszunahme der Signale im Bereich von ca. $\delta_{13\text{C}} = 120 - 130$ ppm wird von aromatischen Kohlenstoffen, wie beispielsweise Polyaromaten, erzeugt.

Der deutliche Intensitätsrückgang der Seitenkettenkohlenstoff-Signale bei $\delta_{13\text{C}} = 13$ ppm und 23 ppm weist auf eine Dealkylierungsreaktion hin, welche eine Polymerisierung begünstigt. Dagegen wurden zwischen den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren des beladenen SBA-15 (a) vor und nach dem Satzreaktorexperiment kaum Unterschiede beobachtet. Die erkennbaren Signalverbreiterungen der aromatischen Kohlenstoffe werden auf eine geringere Beweglichkeit der EtPh-Moleküle auf SBA-15 zurückgeführt. Ursächlich hierfür ist die EtPh-Adsorption an den SiOH-Gruppen der Katalysatoroberfläche, welche vermutlich die Kreuzpolarisation auf das *ipso*- ^{13}C -Atom verstärkt und so zu einer Intensitätsverstärkung dieses Signals führt.

Wie aus den In-situ- ^1H -MAS-NMR- und In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Untersuchungen hervorgeht, führt die Umsetzung von EtPh zu polyaromatischen Verbindungen, die die Katalysatordesaktivierung

maßgeblich beeinflussen. Nichtsdestotrotz agieren diese organischen Ablagerungen als Protonenquelle und unterstützen somit vermutlich die Bildung leichter Paraffine und Olefine. Die lewissauren Katalysatoren SBA-15|Al und DeaY|Al haben in der Umsetzung des Eduktgemisches in Kapitel 6.4 gezeigt, dass hohe LSZ-Dichten zur Bildung von flüchtigen Produkten beitragen.

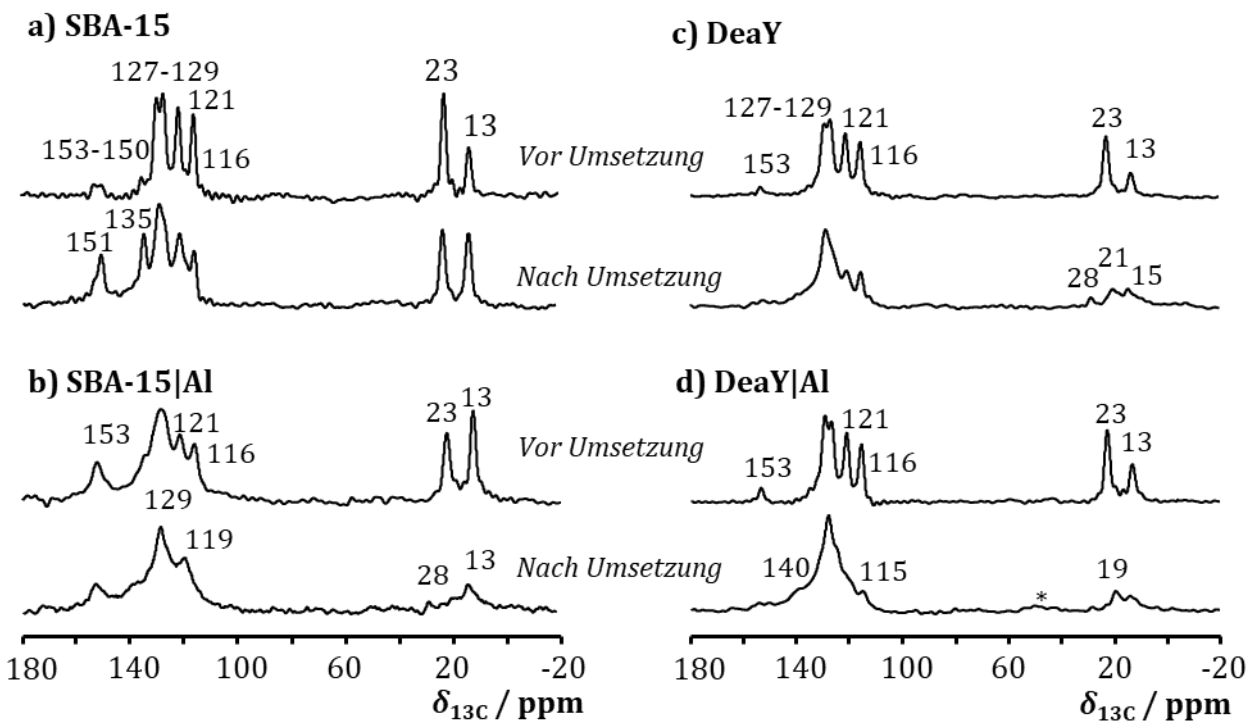


Abbildung 6.30: In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15 (a), SBA-15|Al (b) und DeaY (c) sowie DeaY|Al (d) nach Beladung mit EtPh vor und nach der Reaktion für 10 min bei 723 K.

6.5.4. Untersuchung der organischen Rückstände auf den aluminiumreichen Katalysatoren

Die In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren nach Beladung mit EtPh in Abbildung 6.31 weisen deutlich breitere Signale auf als bei den siliziumreichen Materialien. Diese Signalverbreiterung ist auf homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen, welche nicht vollständig mittels MAS-Technik ausgemittelt werden konnten. Ursächlich hierfür ist vermutlich die verminderte Mobilität der Reaktanden-Moleküle in den Porensystemen der USY- und USY*-Katalysatoren im Vergleich zu den SBA-15- und DeaY-basierten Materialien. Die geringere Auflösung, welche insbesondere im Spektrum des beladenen USY beobachtet wurde, erschwert die detaillierte Aufklärung der EtPh-Umsetzung mittels ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie.

In den In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren vor der Umsetzung sind Signale bei den charakteristischen chemischen Verschiebungen von EtPh, welche bereits in den Spektren der beladenen siliziumreichen Katalysatoren in Abbildung 6.29 beobachtet wurden, erkennbar. So deuten die Signale $\delta_{1\text{H}} = 0,8 - 0,9$ ppm und $2,0 - 2,3$ ppm jeweils auf die Methyl- und Methylenprotonen der Seitenkette

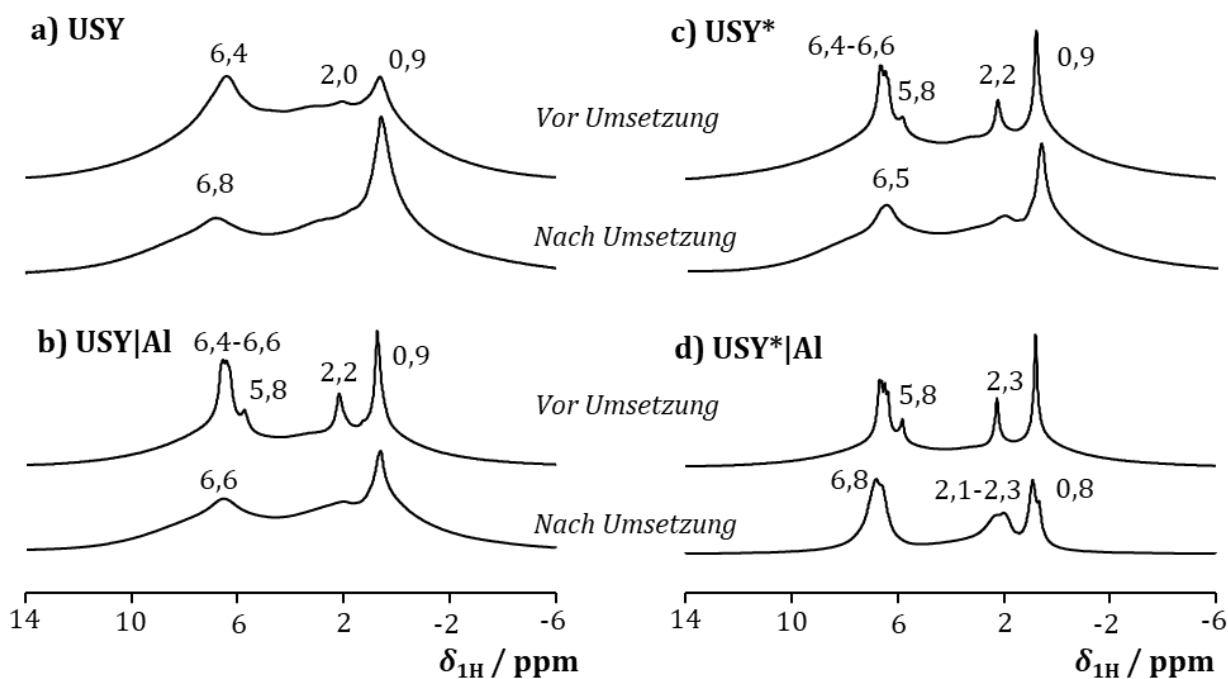


Abbildung 6.31: In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b) und USY* (c) sowie USY*|Al (d) nach Beladung mit EtPh vor und nach der Reaktion für 10 min bei 723 K.

hin, während die Signale bei $\delta_{1H} = 6,4 - 6,8$ ppm durch die aromatischen H-Atome des Phenolrings hervorgerufen werden. Das Signal bei $\delta_{1H} = 5,8$ ppm der phenolischen Hydroxylprotonen zeigt die bereits bei SBA-15-Katalysatoren beobachtete Tieffeldverschiebung aufgrund von Wechselwirkungen mit den Katalysatoroberflächen. Das Verschwinden des 1H -MAS-NMR-Signals der Hydroxylprotonen nach der Umsatzreaktion spricht für eine Deoxygenierung der Reaktandenmoleküle. Gleichzeitig geht aus den Spektren der gebrauchten Katalysatoren hervor, dass die EtPh-Umsetzung zu einer weiteren Signalverbreiterung führt, welche vor allem auf die Bildung von aromatischen und polyaromatischen Verbindungen mit geringer Beweglichkeit hindeutet. Zudem kann von einer Dealkylierung des EtPh über allen aluminiumreichen Katalysatoren ausgegangen werden, da für die Seitenketten-signale bei $\delta_{1H} = 0,8 - 0,9$ ppm und $\delta_{1H} = 2,0 - 2,3$ ppm ein Intensitätsverlust zu verzeichnen ist. Unterstützt wird diese Aussage durch die Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte über allen aluminiumreichen Materialien, welche bei den In-situ- 1H -NMR-Untersuchungen der Gasphase in Kapitel 6.5.2 beobachtet wurden.

Signalverbreiterungen, die bereits in den In-situ- 1H -MAS-NMR-Spektren beobachtet werden konnten, ließen sich auch in den In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der beladenen aluminiumreichen Katalysatoren vor der Umsatzreaktion in Abbildung 6.32 erkennen. Trotz der verminderten Auflösung sind in den Spektren der EtPh-beladenen USY- und USY*-Katalysatoren vor den Satzreaktorexperimenten die Signale des EtPh bei $\delta_{13C} = 150 - 151$ ppm (*ipso*-C-Atom), $\delta_{13C} = 116 - 130$ ppm (andere phenolische C-Atome) und $\delta_{13C} = 13$ ppm und 23 ppm (Methyl- und Methylen-C-Atome) enthalten.

Nach der EtPh-Umsetzung findet eine weitere Verbreiterung der ^{13}C -CPMAS-Signale statt. In allen Spektren der gebrauchten, aluminiumreichen Katalysatoren verschwindet zudem das *ipso*-Kohlenstoff-Signal, was auf die Deoxygenierung der Phenolmoleküle hindeutet. Zusätzlich sind breite Signalschultern bei $\delta_{13C} = 134 - 140$ ppm entstanden, welche, wie zuvor beschrieben, zusammen mit den schwachen Signalen bei ca. $\delta_{13C} = 21$ ppm für die Bildung von methylierten Aromaten, wie Toluol, sprechen. Aromatische Kohlenstoffe, die beispielsweise in Koks vorkommen, werden durch die Signale bei $\delta_{13C} = 122 - 129$ ppm auf den Katalysatoren nachgewiesen. Aufgrund des starken Intensitätsrückgangs der Ethylketten-Signale bei $\delta_{13C} = 23$ ppm und insbesondere bei $\delta_{13C} = 13$ ppm ist davon auszugehen, dass ein Cracken bzw. eine Dealkylierung der Seitenkette stattgefunden hat.

Die Ergebnisse der In-situ- 1H -MAS-NMR- und In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Untersuchungen belegen, dass die Umsetzung von reinem EtPh in Satzreaktorexperimenten über alle Katalysatoren außer SBA-15 zu aromatischen und polyaromatischen Verbindungen durch Deoxygenierung bzw. Dealkylierung führt. Signalverbreiterungen in den Spektren der USY- und USY*-Katalysatoren mit hohen SZ-Dichten lassen sich durch die Immobilisierung der stark adsorbierten Reaktanden- und Produktmoleküle erklären.

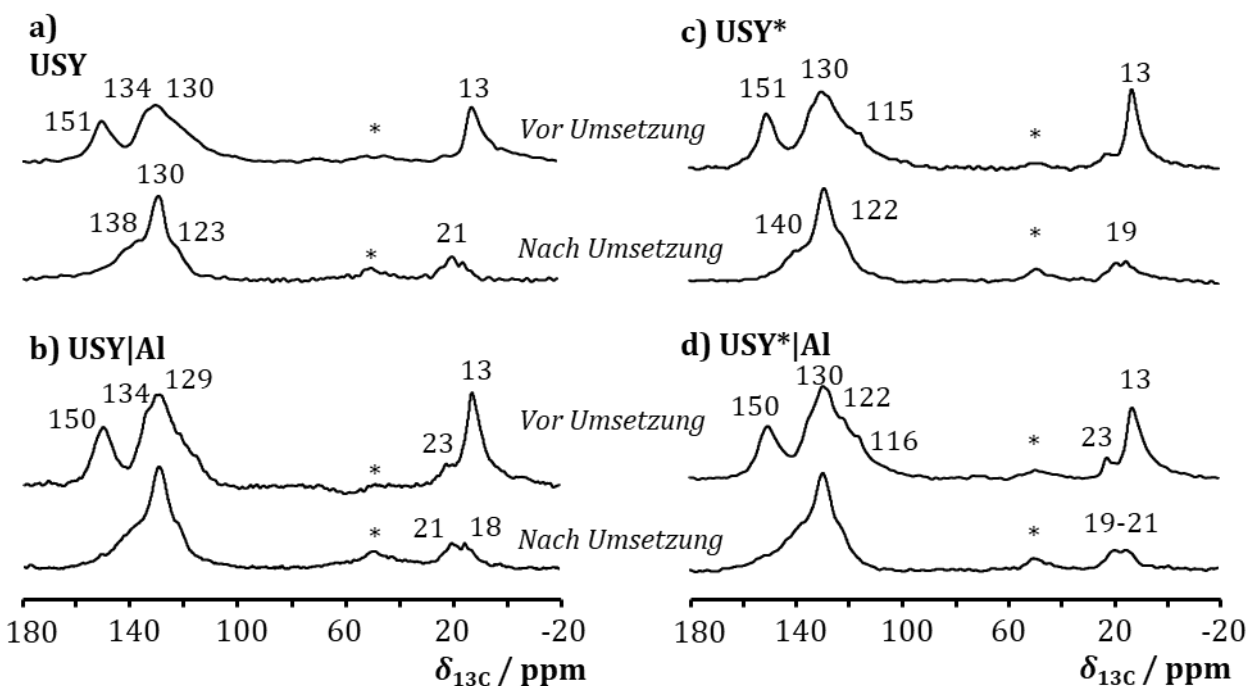


Abbildung 6.32: In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der aluminiumreichen Katalysatoren USY (a), USY|Al (b) und USY* (c) sowie USY*|Al (d) nach Beladung mit EtPh vor und nach der Reaktion für 10 min bei 723 K. Rotationsseitenbänder sind durch Sternchen gekennzeichnet.

Wie bereits die ^1H -Spin-Echo-NMR-Untersuchungen der flüchtigen Reaktionsprodukte zeigten, führt die AlCl_3 -Modifizierung des SBA-15 zu einer verbesserten Deoxygenierung und Dealkylierung von EtPh. Wiederum konnten bei den anderen Katalysatoren, die bereits vor der AlCl_3 -Behandlung höhere katalytische Aktivitäten aufwiesen, keine nennenswerte Steigerung in der Bildung von Deoxygenierungs- bzw. Dealkylierungsprodukten mittels In-situ-NMR-Spektroskopie festgestellt werden. Für die aluminiumreichen Katalysatoren, die sowohl hohe bis mittlere BSZ- als auch LSZ-Dichten aufweisen, ist keine eindeutige Aussage zum LSZ-Einfluss möglich. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auf USY|Al und USY*|Al mit hohen LSZ- und mittleren BSZ-Dichten eine Deoxygenierung und Dealkylierung stattfindet. Zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.3 kann deshalb geschlossen werden, dass die höheren LSZ-Dichten vermutlich eine Oligomerisierung von leichten Olefinen zu Polyaromaten vermindert.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zur Erreichung von selbstgesetzten Klimaschutzzielen hat die Europäische Union (EU) Projekte wie das „Klima- und Energiepaket 2020“ ins Leben gerufen, dessen wichtigste Ziele, die sogenannten 20-20-20-Ziele, unter anderen die Deckung des Energiebedarfs der EU aus 20 % erneuerbaren Quellen bis zum Jahr 2020 beinhaltet. Hierbei sollen 10 % der Treibstoffe aus biogenen Quellen stammen. Die Verwendung von Bioölen, beispielsweise aus der Pyrolyse von Lignocellulose, in bereits existierenden Raffinerieprozessen verlangt jedoch Veredelungsprozesse, wie Hydrodeoxygenierungs (HDO)-Verfahren, um so die Eigenschaften und Stabilität der Bioöle deutlich zu verbessern. Von den oxygenierten Stoffklassen in Pyrolyseölen besitzen Phenol- und Furanderivate die höchste Resistenz in HDO-Prozessen, weswegen diese Verbindungstypen häufig als Modellverbindungen gewählt werden, um die Katalysatoreigenschaften an die veränderten Prozessparameter für die kommerzielle Verarbeitung der Bioöle anzupassen.

In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck zwei siliziumreiche Materialien, SBA-15 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \cong 600$) und DeaY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 116$), sowie zwei aluminiumreiche Katalysatoren USY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,9$) und USY* ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,3$) mittels AlCl_3 -Sublimation und anschließender Kalzination bei 723 K modifiziert und der Einfluss der AlCl_3 -Modifizierung auf die Katalysatoren charakterisiert. Um den Einfluss der brønstedsauren Zentren (BSZ) bzw. lewissauren Zentren (LSZ) in Reaktionen analysieren zu können, wurde die Bildung saurer Oberflächenzentren auf den Materialien mittels verschiedener MAS-NMR-Techniken unter Verwendung geeigneter Sondenmoleküle untersucht. Hierzu erfolgte zunächst die Entwicklung einer Methode zur Identifizierung und Quantifizierung lewissaurer Zentren auf Festkörperkatalysatoren mittels MAS-NMR, wobei die Sondenmoleküle Aceton-2- ^{13}C , Trimethylphosphinoxid (TMPO) und Ammoniak auf den lewissauren Modellkatalysatoren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und dem lithiumausgetauschten Zeolith 52Li,48Na-Y getestet wurden.

Die katalytischen Eigenschaften der Ausgangs- und der AlCl_3 -modifizierten SBA-15-, DeaY-, USY- und USY*-Katalysatoren wurden in

- 1) kontinuierlich betriebenen Festbettreaktorexperimenten mit einem Eduktgemisch aus *n*-Decan und 2-Ethylphenol (90 Gew.-% und 10 Gew.-%) und on-line GC-Analyse der Reaktionsprodukte und in
- 2) Satzreaktorexperimenten von reinem 2-Ethylphenol mit In-situ- ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektroskopie der flüchtigen Reaktionsprodukte sowie In-situ- ^1H -MAS-NMR- und In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Analysen absorbiertes Reaktionsprodukte untersucht.

In den ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der Aceton-2- ^{13}C -beladenen lewissauren Modellkatalysatoren lässt sich die Bildung von Aldolkondensationsprodukten beobachten, welche indirekt auf die Anwesenheit von starken lewissauren Zentren hindeuten. ^{31}P -MAS-NMR-Signale bei etwa $\delta_{31\text{P}} = 55 - 67$ ppm werden, wie in der Literatur beschrieben, an brønstedsauren Zentren koordiniertem TMPO zugeordnet. Da die ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchung von kristallinem TMPO, sowie die Überbeladung mit dem Sondenmolekül, Signale bei $\delta_{31\text{P}} = 39 - 42$ ppm erzeugte, konnten die Signale bei $\delta_{31\text{P}} = 48 - 51$ ppm TMPO an lewissauren Zentren zugeordnet werden. Somit erwies sich die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie in Verbindung mit dem Sondenmolekül TMPO als geeignete Methode zur Identifizierung lewissaurer Oberflächenzentren.

Die Quantifizierung dieser sauren Zentren erfolgte jedoch aufgrund dem herausfordernden TMPO-Beladungsprozess über die Untersuchung der Festkörperkatalysatoren mit dem Sondenmolekül Ammoniak und ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie. Während die Bestimmung der brønstedsauren Zentren-Dichte (BSZ-Dichte) über Ammoniumsignal-Intensitäten in der Literatur anerkannt ist, fehlte für lewissauren Zentren-Dichten (LSZ-Dichten) hingegen eine systematische Untersuchung zur quantitativen Bestimmung. Neben den literaturbekannten Signalen von Ammonium an BSZ ließen sich nach Beladung der lewissauren Modellmaterialien mit Ammoniak Intensitätszunahmen bestehender Signale im Bereich $\delta_{1\text{H}} = -0,5$ bis 3 ppm beobachten, die chemisorbierten Ammoniak an LSZ zugeordnet werden konnten. Die Auswertung der Differenzspektren von beladenen und unbeladenen Katalysatoren erlaubte die Erfassung der Sondenmolekül-induzierten Signale und die Quantifizierung der LSZ- bzw. BSZ-Dichten über die Integralintensitäten der jeweiligen ^1H -MAS-NMR-Signale.

Die Anwendung dieser MAS-NMR-Techniken bei den SBA-15-, DeaY-, USY- und USY*-basierten Katalysatoren zeigte eine deutliche Erhöhung der LSZ-Dichten nach AlCl_3 -Modifizierung, welche vermutlich in Form von Extragerüst-Aluminium-Spezies gebildet wurden. Bei den siliziumreichen Materialien wurden zudem die BSZ-Dichten über die Bildung brønstedsaurer SiOHAl-Gruppen durch Einbringung von Aluminiumatomen des Modifizierungsreagenzes in Q²- und Q³-Silizium-Oberflächenspezies leicht erhöht. Dabei wurde das molare Verhältnis auf $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 10$ (SBA-15|Al) bzw. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$ (DeaY|Al) deutlich gesenkt. Bei den aluminiumreichen Katalysatoren wurde dagegen eine deutliche Abnahme der BSZ-Dichten nach der AlCl_3 -Behandlung um 60 % (USY) bzw. 40 % (USY*) beobachtet, welche auf die Dealuminierung des Zeolithgerüsts und damit den Rückgang an brønstedsaurer SiOH-Gruppen zurückzuführen war. Die gleichzeitige Erhöhung des Extragerüst-Aluminium-Anteils führt dazu, dass das molare Verhältnis $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ in etwa konstant blieb.

In den Umsetzungsreaktionen des *n*-Decan/2-Ethylphenol-Gemischs konnte festgestellt werden, dass die AlCl_3 -Modifizierung der siliziumreichen Katalysatoren zu deutlich höheren Umsätzen von bis zu $X = 8,6$ % (SBA-15|Al) bzw. $X = 35$ % (DeaY|Al) führte. Daneben konnte die Bildung unerwünschter

Nebenprodukte, wie Phenol und großen Molekülen (C9+), gesenkt und die Selektivitäten zu leichten Olefinen, insbesondere zu Ethen über SBA-15|Al auf $S_{\text{Ethen}} = 23 \%$, erhöht werden. Die Betrachtung des Gesamtphenolumsatzes zeigte, dass die Modifizierung die Deoxygenierungseigenschaften der siliziumreichen Katalysatoren erhöhte. Die Selektivitäten zu Aromaten verblieben auf einem ähnlichen Niveau (SBA-15-Katalysatoren) bzw. wurden verdoppelt (DeaY-Katalysatoren). Möglicherweise findet eine Unterdrückung der Oligomerisation leichter Olefine und Folgereaktionen zu weiteren Aromaten statt. Zudem trat nur eine leichte Desaktivierung der siliziumreichen Katalysatoren auf, sodass für Reaktionslaufzeiten größer als 1000 min DeaY-basierte Katalysatoren die besten katalytischen Eigenschaften aller untersuchter Materialien aufwiesen. Ursache hierfür ist vermutlich die geringe Verkokung der siliziumreichen Katalysatoren mit $< 9 \text{ Gew.}\%$, die auf die geringe BSZ-Dichte dieser Materialien zurückzuführen ist.

In-situ-NMR-Untersuchungen der Satzreaktorexperimente zeigten, dass 2-Ethylphenol via Dealkylierungs- und Deoxygenierungsreaktionen bereits über Katalysatoren mit geringen SZ-Dichten zu flüchtigen Alkanen ($< C_4$), Ethen, aromatischen und polyaromatischen Verbindungen umgesetzt wurde. Die Kondensationsreaktionen zu Polyaromaten sind zwar ursächlich für eine Katalysatordeaktivierung durch Koks, fungieren aber auch als Protonenquelle für die Bildung flüchtiger Alkane und leichter Olefine. Da die siliziumreichen Katalysatoren nach der Modifizierung primär lewissaure Zentren aufwiesen, ist davon auszugehen, dass die Reaktionsmechanismen von diesen Oberflächenzentren beeinflusst wurden.

Die Umsetzung des Eduktgemischs aus *n*-Decan/2-Ethylphenol in Strömungsexperimenten zeigte über alle aluminiumreichen Materialien einen Vollumsatz bis Reaktionslaufzeiten von 400 – 600 min, ging jedoch mit einer deutlich kürzeren Katalysatorlebenszeit, bedingt durch eine höhere Verkokung (13,85 – 16,68 Gew.-% Koks), einher. Durch die AlCl_3 -Behandlung von USY* konnten die Selektivitäten zu Propen und Butenen bei vergleichbaren Umsatzgraden erhöht werden, während die Selektivität zu Phenolen von $S_{\text{Phenol}} = 25 \%$ auf $S_{\text{Phenol}} = 3 \%$ gesenkt und die Bildung von C9+-Produkten, wie auch bei USY, vollständig unterdrückt wurden. Zwar ließen sich für USY und USY|Al bei vergleichbaren Umsatzgraden keine signifikante Veränderung in den Selektivitäten zu leichten Olefinen erkennen, die Selektivitätsverläufe über die gesamte Reaktionszeit deuten jedoch eine geringe Erhöhung an. Anhand der Gesamtphenolumsätze zeigte sich, dass die Deoxygenierungseigenschaften der Katalysatoren USY* und USY*|Al verbessert sowie von USY und USY|Al durch die Modifizierung verschlechtert wurden. Dies steht vermutlich in Zusammenhang mit einer Verringerung der BSZ-Dichte (USY*-Katalysatoren) bzw. einer Verminderung der Katalysatorlebenszeit (USY-Katalysatoren).

Trotz Signalverbreiterungen aufgrund der Immobilisierung stark adsorbierter Reaktanden- und Produktmoleküle konnten mittels In-situ-NMR-Untersuchungen in den Satzreaktorexperimenten gezeigt werden, dass über allen aluminiumreichen Materialien eine Dealkylierung sowie Deoxygenierung von 2-Ethylphenol stattfand. Wassersignale in den In-situ- ^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Produkte und das Fehlen des *ipso*-C-Atom-Signals bei $\delta_{13\text{C}} = 150 - 151$ ppm in den In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren deuten dabei eine Deoxygenierungsreaktion an. Leichte Olefine wurden in den Satzreaktorexperimenten der aluminiumreichen Katalysatoren vermutlich aufgrund hoher BSZ-Dichten, die unerwünschte Folgereaktionen über Oligomere zu Aromaten begünstigen, nicht beobachtet. Da die aluminiumreichen Katalysatoren vor und nach der AlCl_3 -Modifizierung eine beachtenswerte Dichte an BSZ wie auch LSZ aufwiesen, konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die beobachteten Effekte der katalytischen Eigenschaften durch die Verminderung der BSZ-Dichte, die Erhöhung der LSZ-Dichte oder durch synergistische Effekte erzielt wurden.

In weiteren Studien könnten durch Messreihen mit Katalysatoren verschiedenster Strukturen, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und SZ-Dichten geprüft werden, auf welchen Umstand die oben genannten beobachteten Effekte zurückzuführen sind. Zum anderen gilt zu prüfen, wie die Stärke der LSZ die Umsetzungsreaktion beeinflusst. In diesem Zusammenhang könnte geklärt werden, ob die chemische Verschiebung der ^1H -MAS-NMR-Signale von koordiniertem Ammoniak an LSZ Aussagen über die Säurestärke zulässt. Interessant wäre auch die Untersuchung komplexerer Katalysatorsysteme mit Bindemittel und Katalysatormatrizen zur Optimierung und Erforschung des Crack-Verhaltens biogener Öle.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1. LANG, S.; BENZ, M.; OBENAU, U.; HIMMELMANN, R.; HUNGER, M., *Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy*, ChemCatChem, **2016**, 8(12), S. 2031–2036, DOI:10.1002/cctc.201600372.
2. LANG, S.; BENZ, M.; OBENAU, U.; HIMMELMANN, R.; SCHEIBE, M.; KLEMM, E.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M., *Mechanisms of the AlCl₃ Modification of Siliceous Microporous and Mesoporous Catalysts Investigated by Multi-Nuclear Solid-State NMR*, Top. Catal., **2017**, 60(19–20), S. 1537–1553, DOI:10.1007/s11244-017-0837-6.
3. LANG, S.; DYBALLA, M.; TRAA, Y.; ESTES, D.; KLEMM, E.; HUNGER, M., *Direct Proof of Volatile and Adsorbed Hydrocarbons on Solid Catalysts by Complementary NMR Methods*, Chemie Ing. Tech., **2021**, 93(6), S. 1020–1023, DOI:10.1002/cite.202000128.
4. *NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS)*, <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/> [6 Jan. 2021].
5. *Folgen des Klimawandels*, https://ec.europa.eu/clima/change/consequences_de [6 Jan. 2021].
6. *2050 long-term strategy*, https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en [6 Jan. 2021].
7. *Renewable energy statistics*, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics [6 Jan. 2021].
8. CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V., *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*, Energy & Fuels, **2004**, 18(2), S. 590–598, DOI:10.1021/ef034067u.
9. ENNAERT, T.; VAN AELST, J.; DIJKMANS, J.; DE CLERCQ, R.; SCHUTYSER, W.; DUSSELIER, M.; VERBOEKEND, D.; SELS, B.F., *Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass*, Chem. Soc. Rev., **2016**, 45(3), S. 584–611, DOI:10.1039/c5cs00859j.
10. AYDIN, F.; ÖÇÜT, H., *Effects of using ethanol-biodiesel-diesel fuel in single cylinder diesel engine to engine performance and emissions*, Renew. Energy, **2017**, 103, S. 688–694, DOI:10.1016/j.renene.2016.10.083.

11. LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; HERREROS, J.M., *Emissions from a diesel-bioethanol blend in an automotive diesel engine*, *Fuel*, **2008**, 87(1), S. 25–31, DOI:10.1016/j.fuel.2007.04.007.
12. HANSEN, A.C.; ZHANG, Q.; LYNE, P.W.L., *Ethanol-diesel fuel blends - A review*, *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96(3), S. 277–285, DOI:10.1016/j.biortech.2004.04.007.
13. GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; BILBAO, J., *Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, 97(1–2), S. 299–306, DOI:10.1016/j.apcatb.2010.04.021.
14. GOTO, D.; HARADA, Y.; FURUMOTO, Y.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; OUMI, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T., *Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, 383(1–2), S. 89–95, DOI:10.1016/j.apcata.2010.05.032.
15. GARBARINO, G.; RIANI, P.; LUCCHINI, M.A.; CANEPA, F.; KAWALE, S.; BUSCA, G., *Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38(1), S. 82–91, DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.10.054.
16. VICENTE, J.; MONTERO, C.; EREÑA, J.; AZKOITI, M.J.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G., *Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39(24), S. 12586–12596, DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.06.093.
17. MONTERO, C.; REMIRO, A.; BENITO, P.L.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G., *Optimum operating conditions in ethanol steam reforming over a Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor*, *Fuel Process. Technol.*, **2018**, 169, S. 207–216, DOI:10.1016/j.fuproc.2017.10.003.
18. GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J., *Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons*, *Fuel*, **2010**, 89(11), S. 3365–3372, DOI:10.1016/j.fuel.2010.03.002.
19. LIN, Y.C.; HUBER, G.W., *The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion*, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2(1), S. 68–80, DOI:10.1039/b814955k.
20. BRIDGWATER, A., *Fast pyrolysis processes for biomass*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2000**, 4(1), S. 1–73, DOI:10.1016/S1364-0321(99)00007-6.

21. BRIDGWATER, A.V., *Catalysis in thermal biomass conversion*, Appl. Catal. A Gen., **1994**, 116(1–2), S. 5–47, DOI:10.1016/0926-860X(94)80278-5.
22. BRIDGWATER, A.V., *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, Catal. Today, **1996**, 29(1–4), S. 285–295, DOI:10.1016/0920-5861(95)00294-4.
23. MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H., *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review*, Energy and Fuels, **2006**, 20(3), S. 848–889, DOI:10.1021/ef0502397.
24. PISKORZ, J.; SCOTT, D.S.; RADLEIN, D., *Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods*, **1988**, S. 167–178, DOI:10.1021/bk-1988-0376.ch016.
25. VENDERBOSCH, R.H.; ARDIYANTI, A.R.; WILDSCHUT, J.; OASMAA, A.; HEERES, H.J., *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils*, J. Chem. Technol. Biotechnol., **2010**, 85(5), S. 674–686, DOI:10.1002/jctb.2354.
26. CHENG, W.-C.; HABIB, E.T.; RAJAGOPALAN, K.; ROBERIE, T.G.; WORMSBECHER, R.F.; ZIEBARTH, M.S., *Fluid Catalytic Cracking*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, S. 2741–2778, ISBN:978-3-527-31241-2.
27. FORZATTI, P., *Catalyst deactivation*, Catal. Today, **1999**, 52(2–3), S. 165–181, DOI:10.1016/S0920-5861(99)00074-7.
28. PEACOCKE, G.V.C.; MADRALI, E.S.; LI, C.-Z.; GÜELL, A.J.; WU, F.; KANDIYOTI, R.; BRIDGWATER, A.V., *Effect of reactor configuration on the yields and structures of pine-wood derived pyrolysis liquids: A comparison between ablative and wire-mesh pyrolysis*, Biomass and Bioenergy, **1994**, 7(1–6), S. 155–167, DOI:10.1016/0961-9534(94)00055-X.
29. GRAÇA, I.; FERNANDES, A.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RAMÔA RIBEIRO, F., *Bio-oils and FCC feedstocks co-processing: Impact of phenolic molecules on FCC hydrocarbons transformation over MFI*, Fuel, **2011**, 90(2), S. 467–476, DOI:10.1016/j.fuel.2010.09.028.
30. JIANG, X.; ZHOU, J.; ZHAO, J.; SHEN, D., *Catalytic conversion of guaiacol as a model compound for aromatic hydrocarbon production*, Biomass and Bioenergy, **2018**, 111, S. 343–351, DOI:10.1016/j.biombioe.2017.06.026.
31. GRAÇA, I.; RIBEIRO, F.R.; CERQUEIRA, H.S.; LAM, Y.L.; DE ALMEIDA, M.B.B., *Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil*, Appl. Catal. B Environ., **2009**, 90(3–4),

- S. 556–563, DOI:10.1016/j.apcatb.2009.04.010.
32. GRAÇA, I.; CARMO, A.M.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F., *Improving HZSM-5 resistance to phenolic compounds for the bio-oils/FCC feedstocks co-processing*, *Fuel*, **2015**, 140, S. 484–494, DOI:10.1016/j.fuel.2014.10.002.
33. HEUCHEL, M., *Co-Catalytic Cracking of n-Decane and 2-Ethylphenol as Model Hydrocarbons over Zeolite Catalysts for Fossil- and Bio-Based Feeds in FCC; Dissertation*, Universität Stuttgart: **2018**, DOI:http://dx.doi.org/10.18419/opus-9754.
34. DOMINE, M.E.; VAN VEEN, A.C.; SCHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C., *Coprocessing of Oxygenated Biomass Compounds and Hydrocarbons for the Production of Sustainable Fuel*, *ChemSusChem*, **2008**, 1(3), S. 179–181, DOI:10.1002/cssc.200700049.
35. GRAÇA, I.; COMPAROT, J.-D.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; RAMÔA RIBEIRO, F., *Influence of Phenol Addition on the H-ZSM-5 Zeolite Catalytic Properties during Methylcyclohexane Transformation*, *Energy & Fuels*, **2009**, 23(9), S. 4224–4230, DOI:10.1021/ef9003472.
36. *Effect of phenol adsorption on HY zeolite for n-heptane cracking: Comparison with methylcyclohexane*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, 385(1–2), S. 178–189, DOI:10.1016/j.apcata.2010.07.011.
37. GRAÇA, I.; LOPES, J.M.M.; RIBEIRO, M.F.F.; BADAWI, M.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RAMÔA RIBEIRO, F.; GRAA, I.; LOPES, J.M.M.; RIBEIRO, M.F.F.; BADAWI, M.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RAMÔA RIBEIRO, F., *n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol*, *Fuel*, **2012**, 94, S. 571–577, DOI:10.1016/j.fuel.2011.11.033.
38. PRASOMSRI, T.; TO, A.T.; CROSSLEY, S.; ALVAREZ, W.E.; RESASCO, D.E., *Catalytic conversion of anisole over HY and HZSM-5 zeolites in the presence of different hydrocarbon mixtures*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, 106(1–2), S. 204–211, DOI:10.1016/j.apcatb.2011.05.026.
39. GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; RAMÔA RIBEIRO, F.; CERQUEIRA, H.S.; DE ALMEIDA, M.B.B., *Catalytic cracking in the presence of guaiacol*, *Appl. Catal. B Environ.*, **2011**, 101(3–4), S. 613–621, DOI:10.1016/j.apcatb.2010.11.002.
40. GRAÇA, I.; COMPAROT, J.-D.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; RIBEIRO, F.R., *Effect of phenol addition on the performances of H–Y zeolite during methylcyclohexane transformation*, *Appl. Catal. A Gen.*, **2009**, 353(1), S. 123–129,

- DOI:10.1016/j.apcata.2008.10.032.
41. GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; CERQUEIRA, H.S.; RIBEIRO, M.F., *Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels*, Ind. Eng. Chem. Res., **2013**, 52(1), S. 275–287, DOI:10.1021/ie301714x.
 42. TO, A.T.; RESASCO, D.E., *Role of a phenolic pool in the conversion of m-cresol to aromatics over HY and HZSM-5 zeolites*, Appl. Catal. A Gen., **2014**, 487, S. 62–71, DOI:10.1016/j.apcata.2014.09.006.
 43. HEUCHEL, M.; DÖRR, C.; BOLDUSHEVSKII, R.; LANG, S.; KLEMM, E.; TRAA, Y., *The influence of porosity and active sites of zeolites Y and beta on the co-cracking of n-decane and 2-ethylphenol*, Appl. Catal. A Gen., **2018**, 553, S. 91–106, DOI:10.1016/j.apcata.2017.11.026.
 44. CRONSTEDT, A.F., *Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites*, Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stock, **1756**, 17, S. 120 – 123.
 45. LOEWENSTEIN, W., *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*, Am. Mineral., **1954**, 39(1–2), S. 92–96.
 46. BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L.B.; OLSON, D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6.Rev. Ed. Elsevier: Amsterdam, **2007**, ISBN:978-0-444-53064-6.
 47. MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C., *Zeolite Structures*, In: Introduction to Zeolite Science and Practice; J. CEJKA, H. VAN BEKKUM, A. CORMA, F. SCHÜTH, Eds.; Elsevier: Amsterdam, **2007**, S. 13–38, ISBN:987-0-444-53063-9.
 48. SMITH, J. V., *Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry*, Chem. Rev., **1988**, 88(1), S. 149–182, DOI:10.1021/cr00083a008.
 49. SANTI, D., *Hydroconversion of cis-Decalin on Noble Metal-Containing Zeolites; Dissertation*, Universität Stuttgart: **2012**, DOI:http://dx.doi.org/10.18419/opus-1378.
 50. CORMA, A., *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*, Chem. Rev., **1995**, 95(3), S. 559–614, DOI:10.1021/cr00035a006.
 51. CORMA, A.; GARCÍA, H., *Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems*, Chem. Rev., **2002**, 102(10), S. 3837–3892, DOI:10.1021/cr010333u.
 52. TOWNSEND, R.P., *Ion Exchange in Zeolites*, In: Introduction to Zeolite Science and Practice; H. VAN BEKKUM, E.M. FLANIGEN, J.C. JANSEN, Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1991**, S.

- 359–390, ISBN:9780444889690.
53. WEITKAMP, J., *Zeolites and catalysis*, Solid State Ionics, **2000**, 131(1–2), S. 175–188, DOI:10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
54. CORMA, A.; NEMETH, L.T.; RENZ, M.; VALENCIA, S., *Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations*, Nature, **2001**, 412(6845), S. 423–425, DOI:10.1038/35086546.
55. TANG, B.; DAI, W.; SUN, X.; WU, G.; GUAN, N.; HUNGER, M.; LI, L., *Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides*, Green Chem., **2015**, 17(3), S. 1744–1755, DOI:10.1039/c4gc02116a.
56. ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.E., *Activation of Carbonyl-Containing Molecules with Solid Lewis Acids in Aqueous Media*, ACS Catal., **2011**, 1(11), S. 1566–1580, DOI:10.1021/cs200411d.
57. MOLINER, M., *State of the art of Lewis acid-containing zeolites: Lessons from fine chemistry to new biomass transformation processes*, Dalt. Trans., **2014**, 43(11), S. 4197–4208, DOI:10.1039/c3dt52293h.
58. PACHECO, J.J.; DAVIS, M.E., *Synthesis of terephthalic acid via Diels-Alder reactions with ethylene and oxidized variants of 5-hydroxymethylfurfural*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2014**, 111(23), S. 8363–8367, DOI:10.1073/pnas.1408345111.
59. TANG, B.; DAI, W.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L.; HUNGER, M., *Improved postsynthesis strategy to Sn-beta zeolites as lewis acid catalysts for the ring-opening hydration of epoxides*, ACS Catal., **2014**, 4(8), S. 2801–2810, DOI:10.1021/cs500891s.
60. HOLM, M.S.; SARAVANAMURUGAN, S.; TAARNING, E., *Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts*, Science (80), **2010**, 328(5978), S. 602–605, DOI:10.1126/science.1183990.
61. MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.E.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M.E., *Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., **2010**, 107(14), S. 6164–6168, DOI:10.1073/pnas.1002358107.
62. CHO, H.J.; DORNATH, P.; FAN, W., *Synthesis of hierarchical Sn-MFi as lewis acid catalysts for isomerization of cellulosic sugars*, ACS Catal., **2014**, 4(6), S. 2029–2037,

- DOI:10.1021/cs500295u.
63. DAI, W.; WANG, C.; TANG, B.; WU, G.; GUAN, N.; XIE, Z.; HUNGER, M.; LI, L., *Lewis Acid Catalysis Confined in Zeolite Cages as a Strategy for Sustainable Heterogeneous Hydration of Epoxides*, ACS Catal., **2016**, 6(5), S. 2955–2964, DOI:10.1021/acscatal.5b02823.
 64. KÜHL, G.H., *The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry*, J. Phys. Chem. Solids, **1977**, 38(11), S. 1259–1263, DOI:10.1016/0022-3697(77)90025-7.
 65. WEITKAMP, J., *Ring Opening of Aromatics*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**, S. 3133–3152, ISBN:978-3-527-31241-2.
 66. HAAG, W.O.; DESSAU, R.M., *Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed paraffin cracking*, In: 8th International Congress of Catalysis; Verlag Chemie: Weinheim, **1984**, S. 305–316.
 67. JENTOFT, F.C.; GATES, B.C., *Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules*, Top. Catal., **1997**, 4, S. 1–13, DOI:https://doi.org/10.1023/A:1019184004885.
 68. WEITKAMP, J.; HUNGER, M., *Acid and Base Catalysis on Zeolites*, In: Introduction to Zeolite Science and Practice; J. CEJKA, H. VAN BEKKUM, A. CORMA, F. SCHÜTH, Eds.; 3. ed., Studies in Surface Science, Bd. 168, Elsevier: Amsterdam, **2007**, S. 787–836, ISBN:978-0-444-53063-9.
 69. KOTREL, S.; KNÖZINGER, H.; GATES, B.C., *The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes*, Microporous Mesoporous Mater., **2000**, 35–36, S. 11–20, DOI:10.1016/S1387-1811(99)00204-8.
 70. WIELERS, A., *Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking*, J. Catal., **1991**, 127(1), S. 51–66, DOI:10.1016/0021-9517(91)90208-L.
 71. TRIMM, D., *The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts*, Appl. Catal. A Gen., **2001**, 212(1–2), S. 153–160, DOI:10.1016/S0926-860X(00)00852-8.
 72. PAWEEWAN, B.; BARRIE, P.J.; GLADDEN, L.F., *Coking during ethene conversion on ultrastable zeolite Y*, Appl. Catal. A Gen., **1998**, 167(2), S. 353–362, DOI:10.1016/S0926-860X(97)00330-X.
 73. MOULIJN, J.A.; VAN DIEPEN, A.E.; KAPTEIJN, F., *Deactivation and Regeneration*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed.

- Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, S. 1829–1845, ISBN:978-3-527-31241-2.
74. KARGE, H.G., *Coke formation on zeolites*, In: Introduction to Zeolite Science and Practice; H. VAN BEKKUM, E.M. FLANIGEN, P.A. JACOBS, J.C. JANSEN, Eds.; 2. ed., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, Elsevier: Amsterdam, London, New York, Tokyo, **2001**, S. 707–746, ISBN:9780080534794.
75. GUINET, M.; MAGNOUX, P., *Coking and deactivation of zeolites*, Appl. Catal., **1989**, 54(1), S. 1–27, DOI:10.1016/S0166-9834(00)82350-7.
76. BIBBY, D.M.; HOWE, R.F.; MCLELLAN, G.D., *Coke formation in high-silica zeolites*, Appl. Catal. A Gen., **1992**, 93(1), S. 1–34, DOI:10.1016/0926-860X(92)80291-J.
77. WOLF, E.E.; ALFANI, F., *Catalysts Deactivation by Coking*, Catal. Rev., **1982**, 24(3), S. 329–371, DOI:10.1080/03602458208079657.
78. ALBERS, P.W.; WEITKAMP, J., *Carbonaceous Deposits*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, S. 1197–1217, ISBN:978-3-527-31241-2.
79. ROLLMANN, L., *Shape selectivity and carbon formation in zeolites*, J. Catal., **1979**, 56(1), S. 139–140, DOI:10.1016/0021-9517(79)90099-X.
80. GATES, B.C.; KATZER, J.R.; SCHUIT, G.C.A., *Cracking*, In: Chemistry of Catalytic Processes; R. CIOFALO, D.J. MARSHALL, B. LEAP, Eds.; McGraw-Hill: New York, **1979**, S. 1–111, ISBN:0-07-022987-2.
81. DIMON, B.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUINET, M., *Coking, aging and regeneration of zeolites*, Appl. Catal. A Gen., **1993**, 101(2), S. 351–369, DOI:10.1016/0926-860X(93)80279-Y.
82. SING, K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*, Pure Appl. Chem., **1985**, 57(4), S. 603–619, DOI:10.1351/pac198557040603.
83. BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L., *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*, J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114(27), S. 10834–10843, DOI:10.1021/ja00053a020.
84. ZHAO, D.; WAN, Y., *The Synthesis of Delaminated and Pillard Zeolitic Materials*, In: Introduction to Zeolite Science and Practice; J. CEJKA, H. VAN BEKKUM, A. CORMA, F. SCHÜTH,

- Eds.; 3. ed., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier: Amsterdam, **2007**, S. 241–300, ISBN:978-0-444-53063-9.
85. ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*, *Science* (80), **1998**, 279(5350), S. 548–552, DOI:10.1126/science.279.5350.548.
86. ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D., *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120(24), S. 6024–6036, DOI:10.1021/ja974025i.
87. VINU, A.; KRITHIGA, T.; BALASUBRAMANIAN, V.V.; ASTHANA, A.; SRINIVASU, P.; MORI, T.; ARIGA, K.; RAMANATH, G.; GANESAN, P.G., *Characterization and Catalytic Performances of Three-Dimensional Mesoporous FeSBA-1 Catalysts*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(24), S. 11924–11931, DOI:10.1021/jp061523h.
88. LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L., *Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves*, *Chem. Mater.*, **1999**, 11(6), S. 1621–1627, DOI:10.1021/cm9900756.
89. CRUCIANELLI, M.; BIZZARRI, B.M.; SALADINO, R., *SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process*, *Catalysts*, **2019**, 9(12), S. 984, DOI:10.3390/catal9120984.
90. BLOCH, F.; HANSEN, W.W.; PACKARD, M., *The Nuclear Induction Experiment*, *Phys. Rev.*, **1946**, 70(7–8), S. 474–485, DOI:10.1103/PhysRev.70.474.
91. PURCELL, E.M.; TORREY, H.C.; POUND, R. V., *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid*, *Phys. Rev.*, **1946**, 69(1–2), S. 37–38, DOI:10.1103/PhysRev.69.37.
92. HAW, J.F.; NICHOLAS, J.B.; XU, T.; BECK, L.W.; FERGUSON, D.B., *Physical organic chemistry of solid acids: Lessons from in situ NMR and theoretical chemistry*, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29(6), S. 259–267, DOI:10.1021/ar950105k.
93. SPIESS, H.W., *50th Anniversary Perspective: The Importance of NMR Spectroscopy to Macromolecular Science*, *Macromolecules*, **2017**, 50(5), S. 1761–1777, DOI:10.1021/acs.macromol.6b02736.
94. AVRAM, L.; COHEN, Y., *Diffusion NMR of molecular cages and capsules*, *Chem. Soc. Rev.*,

- 2015**, 44(2), S. 586–602, DOI:10.1039/C4CS00197D.
95. ENGELHARDT, G.; MICHEL, D., *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley: Chichester, **1987**, ISBN:0471915971.
96. ATKINS, P.; DE PAULA, J., *Molekülspektroskopie 3: Magnetische Resonanz*, In: Physikalische Chemie; 4. ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2006**, S. 573–622, ISBN:3-527-31546-2.
97. HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B., *Kernresonanz-Spektren*, In: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; 7. ed., Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2005**, S. 74–241, ISBN:9783135761077.
98. *NMR-Spektrometer der Superlative*, **2020**, [https://www.mpg.de/15185601/0721-bich-056839-eines-der-drei-staerksten-hochaufloesenden-1-2-ghz-nmr-spektrometer-weltweit-steht-nun-in-goettingen#:~:text=Nicht nur deshalb ist das, mal stärker als das Erdmagnetfeld](https://www.mpg.de/15185601/0721-bich-056839-eines-der-drei-staerksten-hochaufloesenden-1-2-ghz-nmr-spektrometer-weltweit-steht-nun-in-goettingen#:~:text=Nicht%20nur%20deshalb%20ist%20das,%20mal%20st%C3%A4rker%20als%20das%20Erdmagnetfeld) [1 Jan. 2021].
99. HUNGER, M.; WANG, W., *Solid-State NMR Spectroscopy*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, S. 912–932, ISBN:978-3-527-31241-2.
100. BLÜMLICH, B.; SPIESS, H.W., *NMR-Spektroskopie*, In: Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper; D. HAARER, H.W. SPIESS, Eds.; Steinkopff: Darmstadt, **1995**, S. 3–28, ISBN:978-3-7985-1024-1.
101. ANDREW, E.R.; BRADBURY, A.; EADES, R.G., *Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed*, *Nature*, **1958**, 182(4650), S. 1659–1659.
102. LOWE, I.J., *Free Induction Decays of Rotating Solids*, *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, 2(7), S. 285–287, DOI:10.1103/PhysRevLett.2.285.
103. KESSEMEIER, H.; NORBERG, R.E., *Pulsed Nuclear Magnetic Resonance in Rotating Solids*, *Phys. Rev.*, **1967**, 155(2), S. 321–337, DOI:10.1103/PhysRev.155.321.
104. HUNGER, M., *NMR Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity*, In: Handbook of Heterogeneous Catalysis; G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP, Eds.; 2. ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, S. 1163–1178, ISBN:978-3-527-31241-2.
105. LIPPMAA, E.; MAEGI, M.; SAMOSON, A.; TARMAK, M.; ENGELHARDT, G., *Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-²⁹ NMR spectroscopy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103(17), S. 4992–4996, DOI:10.1021/ja00407a002.
106. ENGELHARDT, G.; RADEGLIA, R., *A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the*

- correlation between SiOSi angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites)*, Chem. Phys. Lett., **1984**, 108(3), S. 271–274, DOI:10.1016/0009-2614(84)87063-3.
107. KLINOWSKI, J., *Solid-state NMR studies of molecular sieve catalysts*, Chem. Rev., **1991**, 91(7), S. 1459–1479, DOI:10.1021/cr00007a010.
108. LIPPMAA, E.; MAEGI, M.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A.R., *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon- 29 NMR*, J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102(15), S. 4889–4893, DOI:10.1021/ja00535a008.
109. KOSSLICK, H.; FRICKE, R., *Chemical Analysis of Aluminosilicates, Aluminophosphates and Related Molecular Sieves*, In: Characterization II; H.G. KARGE, J. WEITKAMP, Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 1–66, ISBN:978-3-540-30457-9.
110. ZIBROWIUS, B.; LÖFFLER, E.; HUNGER, M., *Multinuclear MAS n.m.r. and i.r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves*, Zeolites, **1992**, 12(2), S. 167–174, DOI:10.1016/0144-2449(92)90079-5.
111. BLACKWELL, C.S.; PATTON, R.L., *Aluminum- 27 and phosphorus- 31 nuclear magnetic resonance studies of aluminophosphate molecular sieves*, J. Phys. Chem., **1984**, 88(25), S. 6135–6139, DOI:10.1021/j150669a016.
112. ROCHA, J.; CARR, S.W.; KLINOWSKI, J., *^{27}Al quadrupole nutation and ^1H ^{27}Al cross-polarization solid-state NMR studies of ultrastable zeolite Y with fast magic-angle spinning*, Chem. Phys. Lett., **1991**, 187(4), S. 401–408, DOI:10.1016/0009-2614(91)80272-Y.
113. BOURGEAT-LAMI, E.; MASSIANI, P.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P.; FAJULA, F.; DES COURIÈRES, T., *Study of the state of aluminium in zeolite- β* , Appl. Catal., **1991**, 72(1), S. 139–152, DOI:10.1016/0166-9834(91)85034-S.
114. ALTWASSER, S.; JIAO, J.; STEURNAGEL, S.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M., *Elucidating the dealumination mechanism of zeolite H-Y by solid-state NMR spectroscopy*, In: Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials; E. VAN STEEN, L.H. CALLANAN, M. CLAEYS, Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 154 C, Elsevier: Amsterdam, **2004**, S. 3094–3105.
115. HUNGER, M., *Multinuclear solid-state NMR studies of acidic and non-acidic hydroxyl protons in zeolites*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **1996**, 6(1), S. 1–29,

- DOI:10.1016/0926-2040(95)01201-X.
116. HUNGER, M., *Brønsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy*, Catal. Rev., **1997**, 39(4), S. 345–393, DOI:10.1080/01614949708007100.
117. PFEIFER, H.; FREUDE, D.; HUNGER, M., *Nuclear magnetic resonance studies on the acidity of zeolites and related catalysts*, Zeolites, **1985**, 5(5), S. 274–286, DOI:10.1016/0144-2449(85)90158-7.
118. OBENAU, U.; DYBALLA, M.; LANG, S.; SCHEIBE, M.; HUNGER, M., *Generation and Properties of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Rh-, Ir-, Pd-, and Pt-Containing Zeolites Y Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, **2015**, 119(27), S. 15254–15262, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b03149.
119. HUNGER, M.; FREUDE, D.; PFEIFER, H.; PRAGER, D.; RESCHETIŁOWSKI, W., *Proton MAS NMR studies of hydroxyl groups in alkaline earth cation-exchanged zeolite Y*, Chem. Phys. Lett., **1989**, 163(2–3), S. 221–224, DOI:10.1016/0009-2614(89)80039-9.
120. MASTIKHIN, V.M.M.; MUDRAKOVSKY, I.L.L.; NOSOV, A.V. V., *¹H NMR magic angle spinning (MAS) studies of heterogeneous catalysis*, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., **1991**, 23(3), S. 259–299, DOI:10.1016/0079-6565(91)80006-N.
121. ZHANG, W.; SUN, M.; PRINS, R., *Multinuclear MAS NMR Identification of Fluorine Species on the Surface of Fluorinated γ -Alumina*, J. Phys. Chem. B, **2002**, 106(45), S. 11805–11809, DOI:10.1021/jp0212489.
122. HUNGER, M.; ANDERSON, M.W.; OJO, A.; PFEIFER, H., *Study of the geometry and location of the bridging OH groups in aluminosilicate and silicoaluminophosphate type zeolites using ¹H MAS NMR sideband analysis and CP/MAS NMR*, Microporous Mater., **1993**, 1(1), S. 17–32, DOI:10.1016/0927-6513(93)80005-F.
123. HUNGER, M.; ERNST, S.; STEUERNAGEL, S.; WEITKAMP, J., *High-field ¹H MAS NMR investigations of acidic and non-acidic hydroxyl groups in zeolites H-Beta, H-ZSM-5, H-ZSM-58 and H-MCM-22*, Microporous Mater., **1996**, 6(5–6), S. 349–353, DOI:10.1016/0927-6513(96)00043-0.
124. LOHSE, U.; LÖFFLER, E.; HUNGER, M.; STÖCKNER, J.; PATZELOVÁ, V., *Hydroxyl groups of the non-framework aluminium species in dealuminated Y zeolites*, Zeolites, **1987**, 7(1), S. 11–13, DOI:10.1016/0144-2449(87)90111-4.

125. HUNGER, M.; FREUDE, D.; FRÖHLICH, T.; PFEIFER, H.; SCHWIEGER, W., *¹H-MAS n.m.r. studies of ZSM-5 type zeolites*, *Zeolites*, **1987**, 7(2), S. 108–110, DOI:10.1016/0144-2449(87)90068-6.
126. FREUDE, D.; HUNGER, M.; PFEIFER, H., *Investigation of Acidic Properties of Zeolites by MAS NMR**, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **1987**, 152, S. 171–182, DOI:10.1524/zpch.1987.152.Part_1_2.171.
127. BRUNNER, E.; ERNST, H.; FREUDE, D.; FRÖHLICH, T.; HUNGER, M.; PFEIFER, H., *MAS NMR Studies on Superacid Sites*, **1989**, S. 623–632, DOI:10.1016/S0167-2991(08)61760-7.
128. HUNGER, M.; FREUDE, D.; PFEIFER, H., *¹H MAS studies of acid sites in ZSM-5 type zeolites*, *Catal. Today*, **1988**, 3(5), S. 507–512, DOI:10.1016/0920-5861(88)87035-4.
129. MAKAROVA, M.A.; OJO, A.F.; KARIM, K.; HUNGER, M.; DWYER, J., *FTIR study of weak hydrogen bonding of Brønsted hydroxyls in zeolites and aluminophosphates*, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(14), S. 3619–3623, DOI:10.1021/j100065a013.
130. KALWEI, M.; KOLLER, H., *Quantitative Comparison of REAPDOR and TRAPDOR Experiments by Numerical Simulations and Determination of H–Al Distances in Zeolites*, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2002**, 21(3–4), S. 145–157, DOI:10.1006/ssnmr.2002.0055.
131. FREUDE, D.; ERNST, H.; WOLF, I., *Solid-state nuclear magnetic resonance studies of acid sites in zeolites*, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1994**, 3(5), S. 271–286, DOI:10.1016/0926-2040(94)90003-5.
132. KOBE, J.M.; GLUSZAK, T.J.; DUMESIC, J.A.; ROOT, T.W., *Deuterium NMR Characterization of Brønsted Acid Sites and Silanol Species in Zeolites*, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(15), S. 5485–5491, DOI:10.1021/j100015a035.
133. KAO, H.-M.; GREY, C.P., *Determination of the ³¹P–²⁷Al J-Coupling Constant for Trimethylphosphine Bound to the Lewis Acid Site of Zeolite HY*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119(3), S. 627–628, DOI:10.1021/ja962037i.
134. JIANG, Y.; HUANG, J.; DAI, W.; HUNGER, M., *Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts*, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, Elsevier: **2011**, 39(3–4), S. 116–141, DOI:10.1016/j.ssnmr.2011.03.007.
135. NIWA, M.; KATADA, N., *New method for the temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: A review*, *Chem. Rec.*,

- 2013**, 13(5), S. 432–455, DOI:10.1002/tcr.201300009.
136. OBENAUS, U., *Entwicklung von Methoden zur Aufklärung der Mechanismen heterogen katalysierter Hydrierreaktionen mittels In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie; Dissertaion*, Universität Stuttgart: **2018**, DOI:http://dx.doi.org/10.18419/opus-9918.
137. YIN, F.; BLUMENFELD, A.L.; GRUVER, V.; FRIPIAT, J.J., *NH₃ as a Probe Molecule for NMR and IR Study of Zeolite Catalyst Acidity*, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101(10), S. 1824–1830, DOI:10.1021/jp9618542.
138. BRECK, D.W., *Zeolite molecular sieves*, Krieger Publishing Company: Malabar, **1974**, ISBN:978-0471099857.
139. FILEK, U.; BRESSEL, A.; SULIKOWSKI, B.; HUNGER, M., *Structural Stability and Brønsted Acidity of Thermally Treated AlPW₁₂O₄₀ in Comparison with H₃PW₁₂O₄₀*, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112(49), S. 19470–19476, DOI:10.1021/jp807947v.
140. YANG, J.; JANIK, M.J.; MA, D.; ZHENG, A.; ZHANG, M.; NEUROCK, M.; DAVIS, R.J.; YE, C.; DENG, F., *Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study*, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127(51), S. 18274–18280, DOI:10.1021/ja055925z.
141. BIAGLOW, A.I.I.; GORTE, R.J.J.; KOKOTAILO, G.T.T.; WHITE, D., *A Probe of Brønsted Site Acidity in Zeolites: ¹³C Chemical Shift of Acetone*, J. Catal., **1994**, 148(2), S. 779–786, DOI:10.1006/jcat.1994.1264.
142. XU, T.; MUNSON, E.J.; HAW, J.F., *Toward a Systematic Chemistry of Organic Reactions in Zeolites: In situ NMR Studies of Ketones*, J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116(5), S. 1962–1972, DOI:10.1021/ja00084a041.
143. LI, S.; ZHENG, A.; SU, Y.; ZHANG, H.; CHEN, L.; YANG, J.; YE, C.; DENG, F., *Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study*, J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129(36), S. 11161–11171, DOI:10.1021/ja072767y.
144. BIAGLOW, A.I.; SEPA, J.; GORTE, R.J.; WHITE, D., *A ¹³C NMR Study of the Condensation Chemistry of Acetone and Acetaldehyde Adsorbed at the Brønsted Acid Sites in H-ZSM-5*, J. Catal., **1995**, 151(2), S. 373–384, DOI:10.1006/jcat.1995.1040.
145. LI, S.; HUANG, S.-J.; SHEN, W.; ZHANG, H.; FANG, H.; ZHENG, A.; LIU, S.-B.; DENG, F., *Probing the Spatial Proximities among Acid Sites in Dealuminated H-Y Zeolite by Solid-State NMR*

- Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112(37), S. 14486–14494, DOI:10.1021/jp803494n.
146. BALTUSIS, L.; FRYE, J.S.; MACIEL, G.E., *Phosphine oxides as NMR probes for adsorption sites on surfaces*, J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108(22), S. 7119–7120, DOI:10.1021/ja00282a055.
147. LUNSFORD, J.H.; ROTHWELL, W.P.; SHEN, W., *Acid sites in zeolite Y: a solid-state NMR and infrared study using trimethylphosphine as a probe molecule*, J. Am. Chem. Soc., **1985**, 107(6), S. 1540–1547, DOI:10.1021/ja00292a015.
148. ZHENG, A.; HUANG, S.-J.; LIU, S.-B.; DENG, F., *Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ³¹P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13(33), S. 14889, DOI:10.1039/c1cp20417c.
149. KAO, H.-M.; YU, C.-Y.; YEH, M.-C., *Detection of the inhomogeneity of Brønsted acidity in H-mordenite and H-β zeolites: a comparative NMR study using trimethylphosphine and trimethylphosphine oxide as P NMR probes*, Microporous Mesoporous Mater., **2002**, 53(1–3), S. 1–12, DOI:10.1016/S1387-1811(02)00279-2.
150. KARRA, M.D.; SUTOVICH, K.J.; MUELLER, K.T., *NMR Characterization of Bronsted Acid Sites in Faujasitic Zeolites with Use of Perdeuterated Trimethylphosphine Oxide*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124(6), S. 902–903, DOI:10.1021/ja017172w.
151. SUTOVICH, K.J.; PETERS, A.W.; RAKIEWICZ, E.F.; WORMSBECHER, R.F.; MATTINGLY, S.M.; MUELLER, K.T., *Simultaneous Quantification of Brønsted- and Lewis-Acid Sites in a USY Zeolite*, J. Catal., **1999**, 183(1), S. 155–158, DOI:10.1006/jcat.1998.2379.
152. RAKIEWICZ, E.F.; PETERS, A.W.; WORMSBECHER, R.F.; SUTOVICH, K.J.; MUELLER, K.T., *Characterization of acid sites in zeolitic and other inorganic systems using solid-state ³¹P NMR of the probe molecule trimethylphosphine oxide*, J. Phys. Chem. B, **1998**, 102(16), S. 2890–2896, DOI:10.1021/jp980808u.
153. FREY, J.; SANG OOI, Y.; THOMAS, B.; REDDY MARTHALA, V.R.; BRESSEL, A.; SCHÖLKOPF, T.; SCHLEID, T.; HUNGER, M., *Vanadium phosphates on mesoporous supports: model catalysts for solid-state NMR studies of the selective oxidation of n-butane*, Solid State Nucl. Magn. Reson., **2009**, 35(2), S. 130–137, DOI:10.1016/j.ssnmr.2009.02.005.
154. BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60(2), S. 309–319, DOI:10.1021/ja01269a023.

155. LIPPENS, B., *Studies on pore systems in catalysts V. The t method*, J. Catal., **1965**, 4(3), S. 319–323, DOI:10.1016/0021-9517(65)90307-6.
156. WEITKAMP, J.; DAUNS, H., *Generation of multicomponent gas mixtures in catalytic flow-type units: A novel high-pressure saturator*, Appl. Catal., **1988**, 38(1), S. 167–177, DOI:10.1016/S0166-9834(00)80995-1.
157. KRATZSCH, T., *Quantitative Analyse*, In: Handbuch der Gaschromatographie; E. LEIBNITZ, G. STRUPPE, Eds.; 3. ed., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig: Leipzig, **1984**, S. 418–428, ISBN:3-89141-001-8.
158. GRIFFITHS, D.M.; ROCHESTER, C.H., *Infrared study of the adsorption of acetone on rutile*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, **1978**, 74, S. 403, DOI:10.1039/f19787400403.
159. BABIJ, N.R.; MCCUSKER, E.O.; WHITEKER, G.T.; CANTURK, B.; CHOY, N.; CREEMER, L.C.; AMICIS, C.V. DE; HEWLETT, N.M.; JOHNSON, P.L.; KNOBELSDORF, J.A.; LI, F.; LORSBACH, B.A.; NUGENT, B.M.; RYAN, S.J.; SMITH, M.R.; YANG, Q., *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry*, Org. Process Res. Dev., **2016**, 20(3), S. 661–667, DOI:10.1021/acs.oprd.5b00417.
160. WANG, Z.; JIANG, Y.; HUNGER, M.; BAIKER, A.; HUANG, J., *Catalytic Performance of Brønsted and Lewis Acid Sites in Phenylglyoxal Conversion on Flame-Derived Silica-Zirconia*, ChemCatChem, **2014**, 6(10), S. 2970–2975, DOI:10.1002/cctc.201402397.
161. KERR, G.T., *Chemistry of crystalline aluminosilicates. VI. Preparation and properties of ultrastable hydrogen zeolite Y*, J. Phys. Chem., **1969**, 73(8), S. 2780–2782, DOI:10.1021/j100842a056.
162. DEBRAS, G.; NAGY, J.B.; GABELICA, Z.; BODART, P.; JACOBS, P.A., *Determination of silicon-aluminium orderings in mordenite and its aluminium deficient forms using high-resolution magic-angle-spinning ²⁹Si-NMR*, Chem. Lett., **1983**, 12(2), S. 199–202, DOI:10.1246/cl.1983.199.
163. O'DONOVAN, A.W.; O'CONNOR, C.T.; KOCH, K.R., *Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties*, Microporous Mater., **1995**, 5(4), S. 185–202, DOI:10.1016/0927-6513(95)00052-6.
164. VOGT, E.T.C.; WECKHUYSSEN, B.M., *Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis*, Chem. Soc. Rev., Royal Society of Chemistry: **2015**,

- 44(20), S. 7342–7370, DOI:10.1039/c5cs00376h.
165. PURSCH, M.; SANDER, L.C.; ALBERT, K., *Peer Reviewed: Understanding Reversed-Phase LC with solid-state NMR*, *Anal. Chem.*, **1999**, 71(21), S. 733A-741A, DOI:10.1021/ac990790z.
166. BRUNNER, E.; STERNBERG, U., *Solid-state NMR investigations on the nature of hydrogen bonds*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1998**, 32(1), S. 21–57, DOI:10.1016/S0079-6565(97)00018-6.
167. HUANG, J.; VAN VEGTEN, N.; JIANG, Y.; HUNGER, M.; BAIKER, A., *Increasing the Brønsted Acidity of Flame-Derived Silica/Alumina up to Zeolitic Strength*, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2010**, 49(42), S. 7776–7781, DOI:10.1002/anie.201003391.
168. THOMAS, J.M.; KLINOWSKI, J.; ANDERSON, M.W., *On the similarity of the high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al spectra of silicalite and dealuminated zeolite ZSM-5*, *Chem. Lett.*, **1983**, 12(10), S. 1555–1556, DOI:10.1246/cl.1983.1555.
169. BARRER, R.M.; MAKKI, M.B., *Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite*, *Can. J. Chem.*, **1964**, 42(6), S. 1481–1487, DOI:10.1139/v64-223.
170. HUANG, J.; JIANG, Y.; MARTHALA, V.R.R.R.; THOMAS, B.; ROMANOVA, E.; HUNGER, M., *Characterization and acidic properties of aluminum-exchanged zeolites X and Y*, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(10), S. 3811–3818, DOI:10.1021/jp7103616.
171. JIAO, J.; KANELLOPOULOS, J.; WANG, W.; RAY, S.S.; FOERSTER, H.; FREUDE, D.; HUNGER, M., *Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by ^{27}Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at $B_0 = 9.4$ to 17.6 T*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7(17), S. 3221, DOI:10.1039/b508358c.
172. ČERNÝ, Z.; MACHÁČEK, J.; FUSEK, J.; ČÁSENSKÝ, B.; KŘIŽ, O.; TUCK, D.G., *^{27}Al NMR studies of the hydrolysis of aluminium(III) chloride in non-aqueous media*, *Inorganica Chim. Acta*, **2000**, 300–302, S. 556–564, DOI:10.1016/S0020-1693(00)00017-7.
173. HAYASHI, S.; JIMURA, K.; KOJIMA, N., *Adsorption of Trimethylphosphine Oxide on Silicalite Studied by Solid-State NMR*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87(1), S. 69–75, DOI:10.1246/bcsj.20130192.
174. WEITKAMP, J.; DAUNS, H., *Eine neue Methode zur Dosierung gasförmiger Mehrkomponenten-Gemische in Strömungsapparaturen*, *Chemie Ing. Tech.*, **1984**, 56(12), S. 929–930, DOI:10.1002/cite.330561213.

175. CORMA, A.; GRANDE, M.S.; GONZALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLES, A.V., *Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite*, J. Catal., **1996**, 159(2), S. 375–382, DOI:10.1006/jcat.1996.0100.
176. GUISET, M., *Prevention of Zeolite Deactivation by Coking*, In: Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts; M. GUISET, F.R. RIBEIRO, Eds.; Bd. 9, Imperial Collage Press: London, **2011**, S. 195–216, ISBN:978-1-84816-637-0.

9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1:	Abweichung der globalen Temperatur.....	5
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung einer Fluid-Catalytic-Cracking-Einheit.....	11
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung eines möglichen Deoxygenierungsmechanismus ...	13
Abbildung 3.3:	FAU-Struktur eines Y-Zeolithen entlang der [111]-Achse.	15
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung der lewissauren Zentrenbildung.....	17
Abbildung 3.5:	Schematische Darstellung des bimolekularen Reaktionsmechanismus.....	18
Abbildung 3.6:	Schematische Darstellung des monomolekularen Crackmechanismus.....	19
Abbildung 3.7:	Schematische Darstellung der Synthese von mesoporösen SBA-15	21
Abbildung 3.8:	Schematische Darstellung der Zeeman-Niveaus und Dipolmomente	23
Abbildung 3.9:	Schematische Darstellung einer Probe um den magischen Winkel $\theta = 54,7^\circ$..	27
Abbildung 3.10:	Chemische Verschiebungen von ^{29}Si -Atome	29
Abbildung 3.11:	Übersicht der chemischen Verschiebungsbereiche der $\text{Q}^4(\text{mAl})$ -Spezies	30
Abbildung 3.12:	Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül Ammoniak und SZ.....	33
Abbildung 3.13:	Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül Aceton mit SZ.....	34
Abbildung 3.14:	Wechselwirkung zwischen dem Sondenmolekül TMPO mit SZ.....	35
Abbildung 5.1:	Schematische Darstellung der Vakuumpumpstandanlage.....	45
Abbildung 5.2:	Aufbau des In-situ- ^1H -Spin-Echo-NMR-Experiments.....	52
Abbildung 6.1:	^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) TiO_2 und c) $^{52}\text{Li},^{48}\text{Na}$ -Y-Zeolith nach Beladung mit Aceton- $2\text{-}^{13}\text{C}$	54
Abbildung 6.2:	^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und $^{52}\text{Li},^{48}\text{Na}$ -Y-Zeolith nach Beladung mit TMPO.....	56
Abbildung 6.3:	^1H -MAS-NMR-Spektren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit NH_3 -Beladung.....	57
Abbildung 6.4:	^1H -MAS-NMR-Differenzspektren $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und $^{52}\text{Li},^{48}\text{Na}$ -Y-Zeolith.....	58
Abbildung 6.5:	^{29}Si -MAS-NMR- und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15 und SBA-15 Al..	63
Abbildung 6.6:	^{29}Si -MAS-NMR- und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von DeaY und DeaY Al.....	64
Abbildung 6.7:	^{29}Si -MAS-NMR- und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von USY und USY Al	64
Abbildung 6.8:	^{29}Si -MAS-NMR- und ^{29}Si -CPMAS-NMR-Spektren von USY* und USY* Al	65
Abbildung 6.9:	^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al.....	67
Abbildung 6.10:	^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von USY, USY Al, USY* und USY* Al	67

Abbildung 6.11:	^1H -MAS-NMR-Spektren von SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	68
Abbildung 6.12:	^1H -MAS-NMR-Spektren von USY, USY Al, USY* und USY* Al	69
Abbildung 6.13:	^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C	71
Abbildung 6.14:	^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von USY, USY Al, USY* und USY* Al nach Beladung mit Aceton-2- ^{13}C	72
Abbildung 6.15:	^{31}P -MAS-NMR-Spektren von SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al nach Beladung mit TMPO.....	74
Abbildung 6.16:	^{31}P -MAS-NMR-Spektren von USY, USY Al, USY*, und USY* Al nach Beladung mit TMPO	75
Abbildung 6.17:	^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von SBA-15 und SBA-15 Al.....	77
Abbildung 6.18:	^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von DeaY und DeaY Al	78
Abbildung 6.19:	^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von USY und USY Al.....	79
Abbildung 6.20:	^1H -MAS-NMR-Differenzspektren von USY* und USY* Al.....	80
Abbildung 6.21:	Umsatz X gegen Reaktionslaufzeit der Crackreaktion des Gemischs Dec/EtPh über SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	82
Abbildung 6.22:	Umsatz X gegen Reaktionslaufzeit der Crackreaktion des Gemischs Dec/EtPh über USY, USY Al, USY* und USY* Al.....	84
Abbildung 6.23:	Selektivitätsverläufe der leichten Olefine nach der Crackreaktion von Dec/EtPh-Gemischs über SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al.....	87
Abbildung 6.24:	Selektivitätsverläufe der leichten Olefine nach der Crackreaktion von Dec/EtPh-Gemischs über USY, USY Al, USY* und USY* Al	91
Abbildung 6.25:	Gesamtphenol-Umsatzverläufe nach der von Crackreaktion Dec/EtPh-Gemischs über SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	93
Abbildung 6.26:	Gesamtphenol-Umsatzverläufe nach der Crackreaktion von Dec/EtPh-Gemischs über USY, USY Al, USY* und USY* Al	94
Abbildung 6.27:	^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Produkte nach Umsetzung von EtPh über SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	96
Abbildung 6.28:	^1H -Spin-Echo-NMR-Spektren der flüchtigen Produkte nach Umsetzung von EtPh über USY, USY Al, USY* und USY* Al	97
Abbildung 6.29:	In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren der gebrauchten Katalysatoren SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	99
Abbildung 6.30:	In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der gebrauchten Katalysatoren SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al	101

Abbildung 6.31:	In-situ- ^1H -MAS-NMR-Spektren der gebrauchten Katalysatoren USY, USY Al, USY* und USY* Al	102
Abbildung 6.32:	In-situ- ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der gebrauchten Katalysatoren USY, USY Al, USY* und USY* Al	104

10. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3.1:	Die Kernzusammensetzung und die Kernspin-Quantenzahlen.....	22
Tabelle 3.2:	Auswahl literaturbekannter ¹ H-MAS-NMR-Verschiebungen von OH-Gruppen	32
Tabelle 5.1:	Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad.....	39
Tabelle 5.2:	Messparameter der MAS-NMR-Spektroskopie	44
Tabelle 5.3:	Übersicht der verwendeten Katalysatoren.....	46
Tabelle 5.4:	Parameter der gaschromatographischen Messungen.....	48
Tabelle 5.5:	Parameter der gaschromatographischen Messungen von H ₂ O, CO und CO ₂	49
Tabelle 6.1:	Chemische Verschiebungen der Modellkatalysatoren und SZ-Dichten	59
Tabelle 6.2:	<i>n</i> _{Si} / <i>n</i> _{Al} -Verhältnis, BET-Oberfläche und Porvolumen der untersuchten Proben....	61
Tabelle 6.3:	ρ_{OH} von SBA-15, SBA-15 Al, DeaY und DeaY Al.....	69
Tabelle 6.4:	ρ_{OH} von USY, USY Al, USY* und USY* Al.....	70
Tabelle 6.5:	Chemische Verschiebungen und die berechneten SZ-Dichten	78
Tabelle 6.6:	Koksgehalte der gebrauchten Katalysatoren nach der Crackreaktion des Gemischs Dec/EtPh	83
Tabelle 6.7:	Reaktionsprodukte und Selektivität <i>S_j</i> nach Umsetzung von Dec/EtPh-Gemisch über die siliziumreiche Katalysatoren	86
Tabelle 6.8:	Reaktionsprodukte und Selektivität <i>S_j</i> nach Umsetzung von Dec/EtPh-Gemischs über die aluminiumreichen Katalysatoren	90

11. ANHANG

Tabelle A 1: Retentionszeiten der detektierten Verbindungen während des Crackens von Dec/EtPh (90 Gew.-% / 10 Gew.-%).

Verbindung	Retentionszeit /min	Verbindung	Retentionszeit /min
Methan	2,38	<i>n</i> -Hexan	39,82
Ethen	4,72	Lineares C6=	40,02
Ethan	6,14	Benzol	40,44
Wasser	13,13	C7	43,76
Propen	17,76	<i>n</i> -Heptan	44,67
Propan	18,75	Toluol	45,70
Isobutan	26,11	<i>n</i> -Octan	49,00
Isobuten	26,75	Ethylbenzol	49,94
1-Buten	26,87	<i>o</i> -Xylol	50,20
<i>n</i> -Butan	27,64	Styrol / <i>m,p</i> -Xylol	50,89
(E)-2-Buten	27,74	Phenol	51,96
(Z)-2-Buten	28,07	C9=	53,02
3-Methylbut-1-en	32,39	C9=	54,27
Isopentan	33,33	C9=	54,65
1-Penten	33,63	Mesitylen	55,68
2-Methylbut-1-en	34,12	C9	55,97
<i>n</i> -Pentan	34,27	C9	57,25
2-Methylbut-2-en	34,41	C9	57,44
verzweigtes C6=	38,31	<i>n</i> -Decan	58,83
verzweigtes C6=	38,40	3-Ethylphenol	60,29
2-Methylpentan	38,88	2-Ethylphenol	62,39
verzweigtes C6=	39,08	4-Ethylphenol	65,23
3-Methylpentan	39,29	Naphthalen	71,68
lineares C6=	39,42	1-Methylnaphthalen	91,00
lineares C6=	39,59	2-Methylnaphthalen	93,81

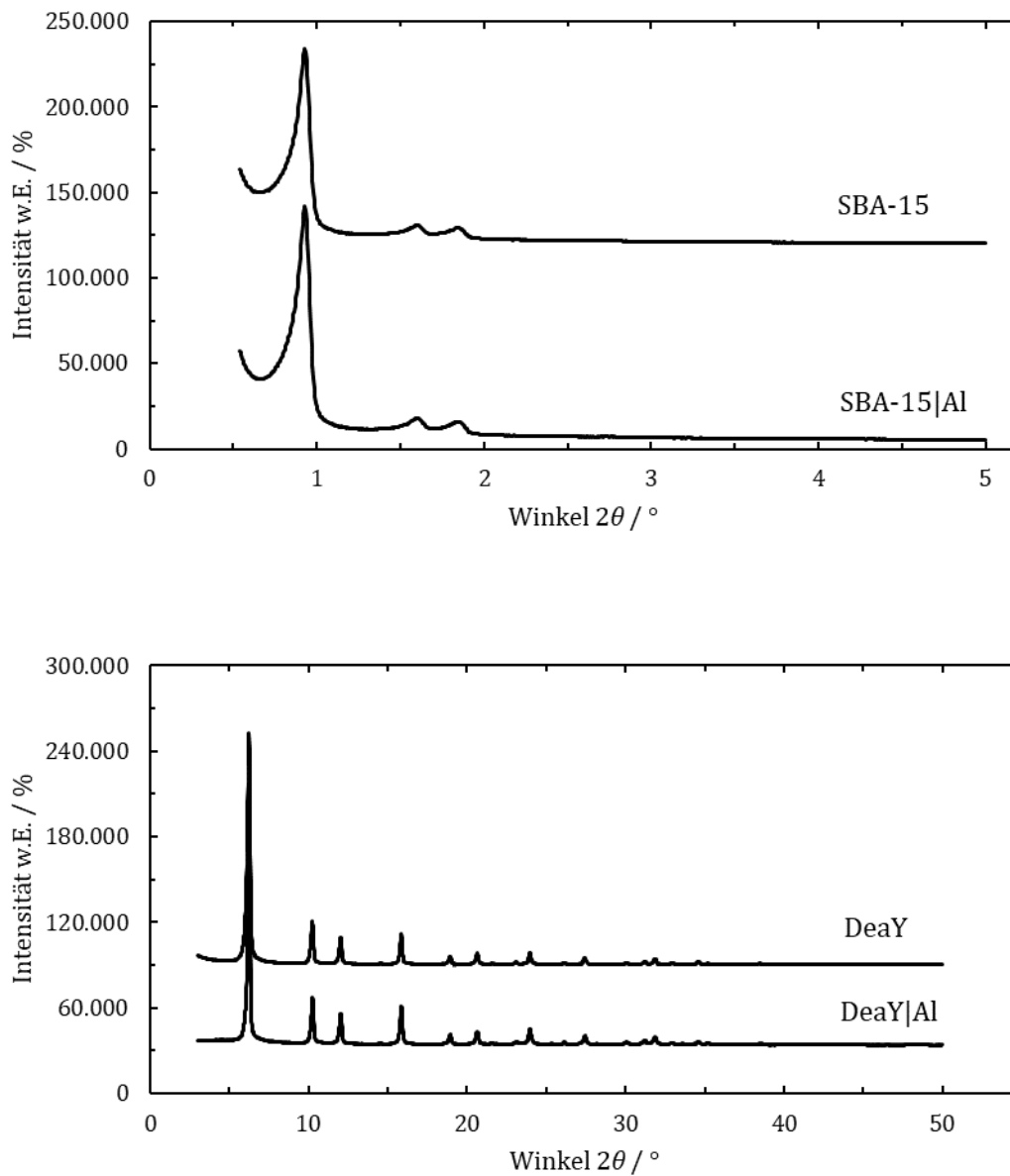


Abbildung A 1: Röntgenpulverdiffraktogramme der siliziumreichen Katalysatoren SBA-15, SBA-15|Al, DeaY und DeaY|Al.

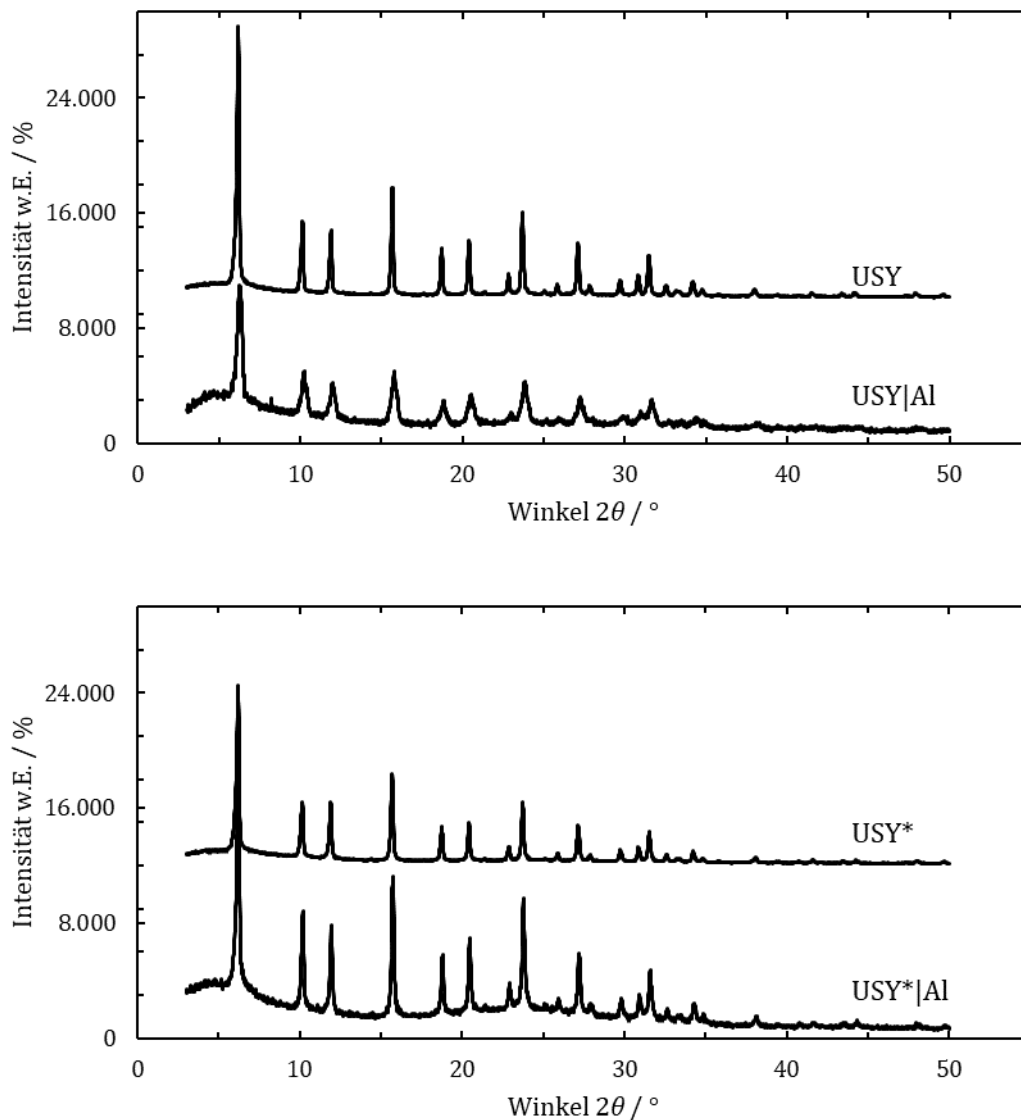


Abbildung A 2: Röntgenpulverdiffraktogramme der aluminiumreichen Katalysatoren USY, USY|Al, USY* und USY*|Al.

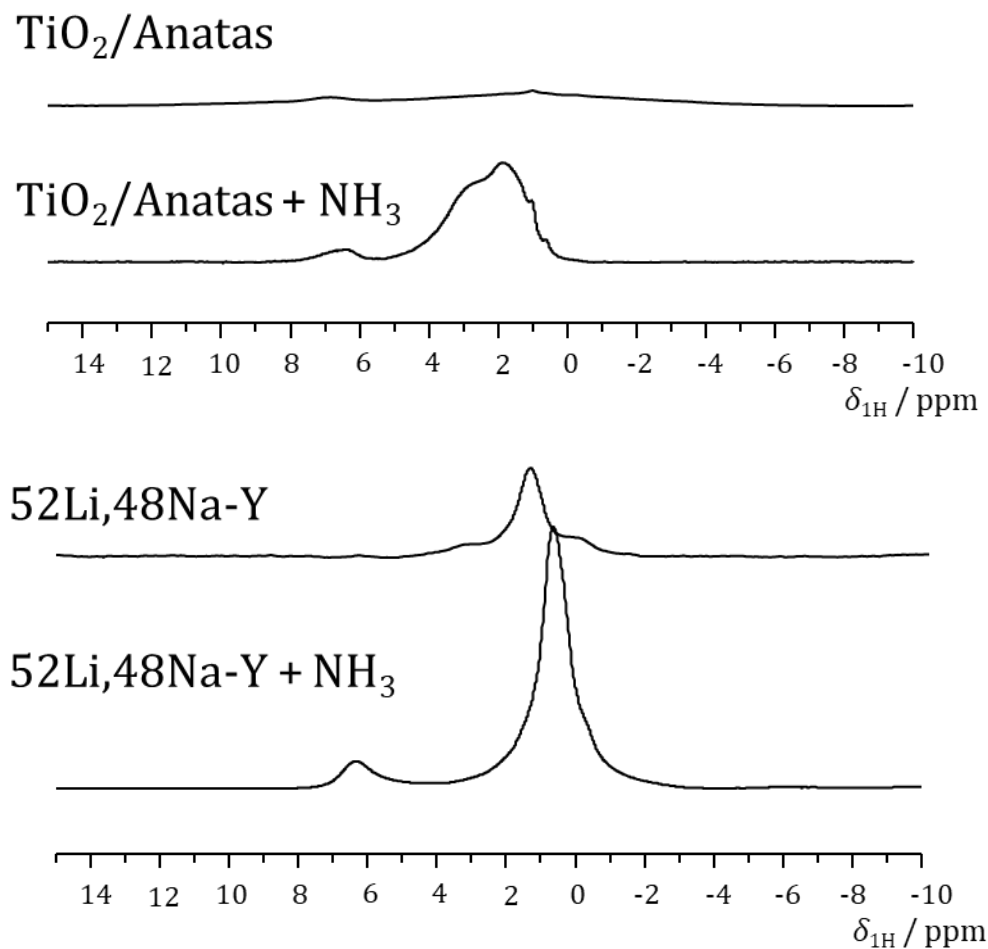


Abbildung A 3: ^1H -MAS-NMR-Spektren von TiO_2 und $52\text{Li},48\text{Na-Y}$ vor und nach Beladung mit Ammoniak.

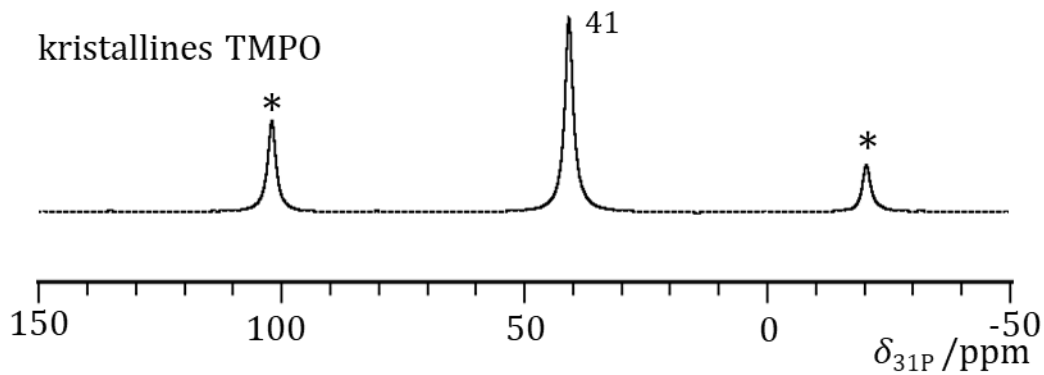


Abbildung A 4: ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchung von kristallinem TMPO. Rotationsseitenbänder sind mit Sternchen gekennzeichnet.

Tabelle A 2: Zuordnung der chemische Verschiebung von ^{13}C - und ^{31}P -Signalen bei den ^{13}C -CPMAS- bzw. ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Proben $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Anatas}$ und $52\text{Li},48\text{Na-Y}$ mit den Sondenmolekülen Aceton- $2\text{-}^{13}\text{C}$ und TMPO zu den jeweiligen Oberflächenspezies und Umsetzungsprodukten.

Probe	Oberflächenspezies	$\delta_{^{13}\text{C}}$ / ppm	$\delta_{^{31}\text{P}}$ / ppm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiOH	208	kS
	BSZ	213	65
	LSZ	kS	48
	Umsetzungsprodukte	70, 96 - 167	kS
$\text{TiO}_2/\text{Anatas}$	SiOH	208	ks
	BSZ	219	55-65*
	LSZ	kS	48
	Umsetzungsprodukte	77, 109 -168	ks
52Li,48Na-Y Zeolith	SiOH	215	kS
	BSZ	220	67
	LSZ	kS	49 – 51
	Umsetzungsprodukte	72	ks

kS: Kein Signal beobachtbar

* Breite Signalschulter mit schwacher Intensität

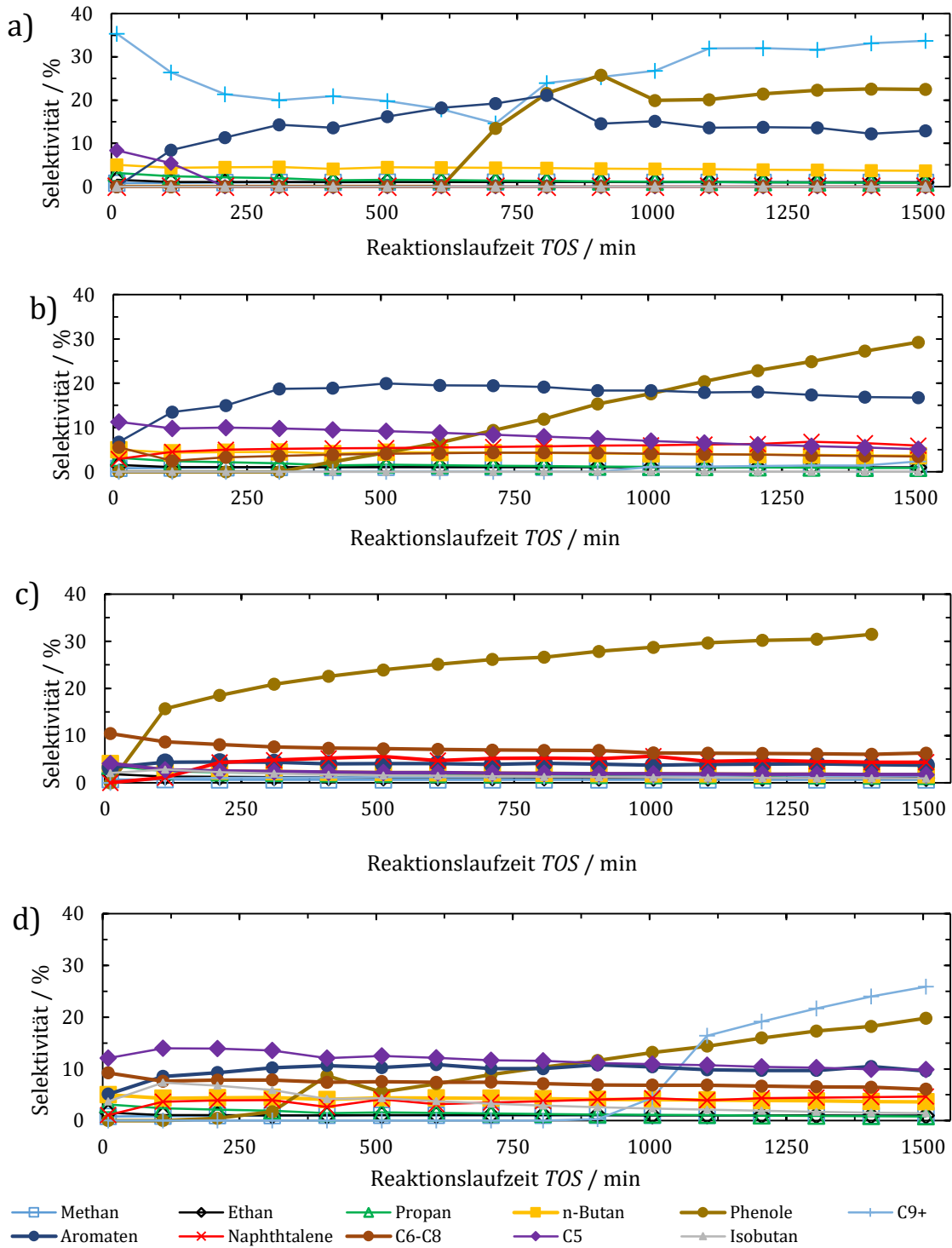


Abbildung A 5: Selektivitätsverläufe aller Produkte mit Ausnahme der leichten Olefine über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crackreaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der siliziumreichen Katalysatoren a) SBA-15, b) SBA-15|Al, c) DeaY und d) DeaY|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.

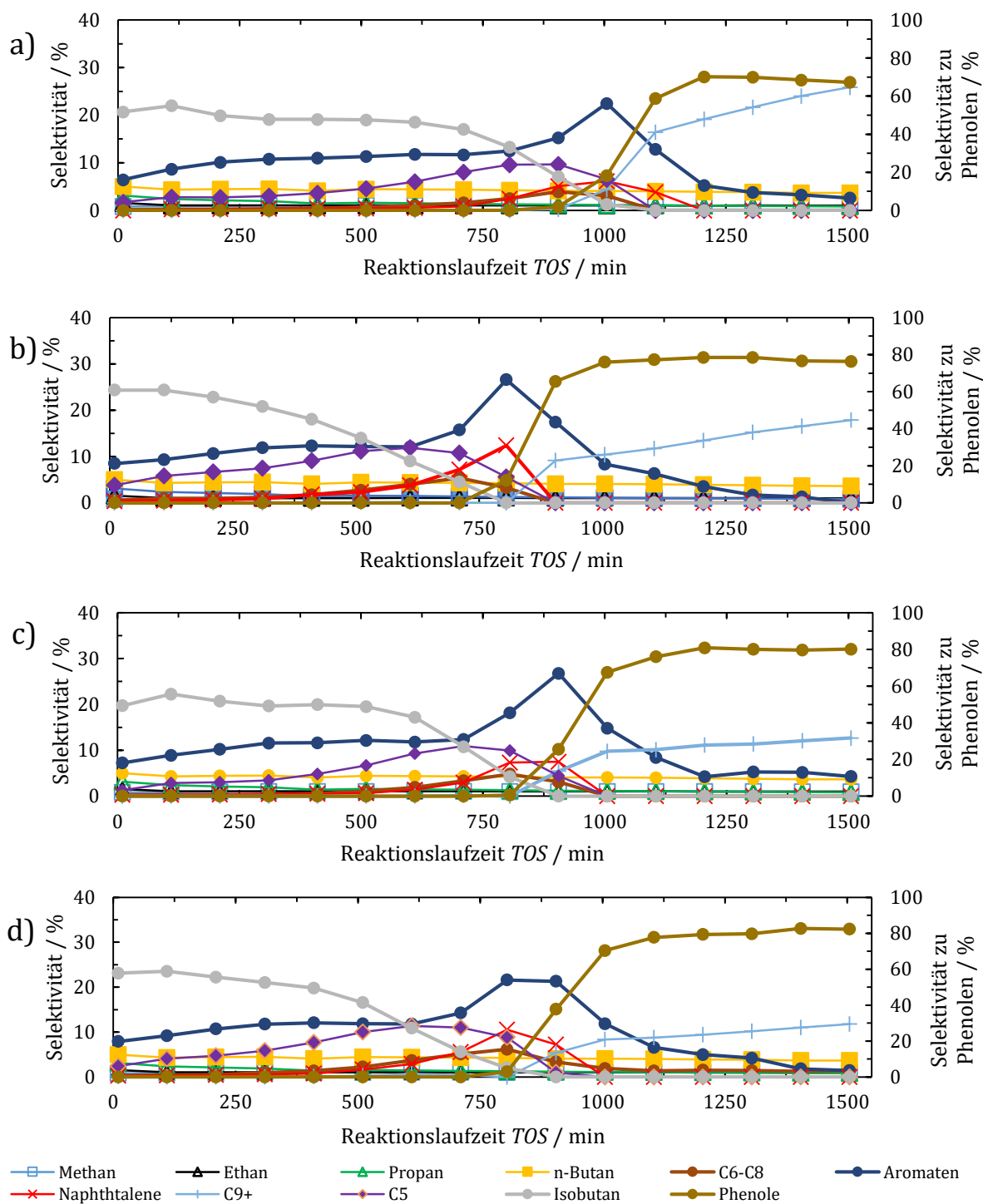


Abbildung A 6: Selektivitätsverläufe der Reaktionsprodukte mit Ausnahme der leichten Olefine über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crackreaktion des Dec/EtPh-Gemischs über jeweils 600 mg der aluminiumreichen Katalysatoren a) USY, b) USY|Al, c) USY* und d) USY*|Al bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.

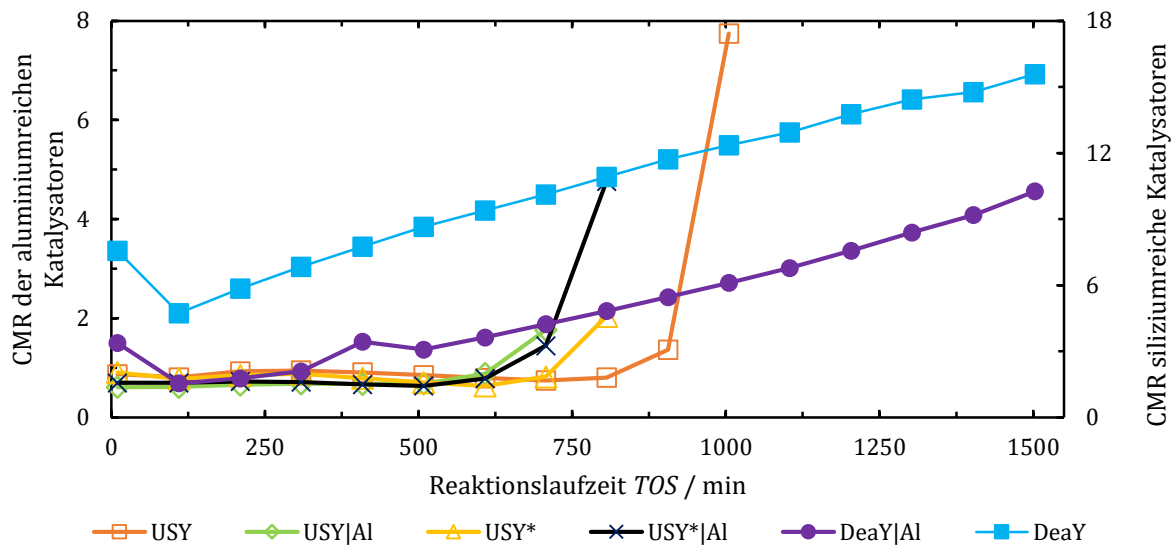


Abbildung A 7: Auftragung des Crackmechanismus-Verhältnisses (CMR) über die Reaktionslaufzeit TOS für die Crackreaktion von Dec/EtPh für die verwendeten Y-Zeolithe bei einer Reaktionstemperatur von 753 K und einer WHSV von $0,08 \text{ h}^{-1}$.