

Untersuchung von aluminiumreichen Zeolithkatalysatoren ohne große Hohlräume zur Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure

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

vorgelegt von
Dorothea Martina Häussermann
aus Esslingen am Neckar

Hauptberichterin: Frau Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa
Mitberichterin: Frau Dr. Johanna Bruckner

Tag der mündlichen Prüfung: 02. November 2023

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart

2023

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**Untersuchung von aluminiumreichen Zeolithkatalysatoren
ohne große Hohlräume zur Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure**

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

**Untersuchung von aluminiumreichen Zeolithkatalysatoren
ohne große Hohlräume zur Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure**

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

Name, Name :

Dorothea Martina Häussermann

Unterschrift, Signed:

Datum, Date:

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank geht an Frau Apl. Prof. Dr. Yvonne Traa für die Überlassung dieses bedeutsamen und anspruchsvollen Themas. Vielen Dank für fachliche Diskussionen, Vertrauen und Unterstützung. Bei Herrn Prof. Dr. Ing. Elias Klemm möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, die Promotion am Institut für Technische Chemie durchführen zu können. Frau Dr. Johanna Bruckner danke ich für die Übernahme des Mitberichts. Bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid möchte ich mich für die Übernahme des Vorsitzes bedanken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung des Forschungsprojekts.

Bei meinen Forschungspraktikanten Isabelle Lorenz, Alan Kurtz und Richard Schömig bedanke ich mich für die erfolgreiche Unterstützung bei den Synthesen. Auch bei allen ITC-Mitarbeitern für die kollegiale Zusammenarbeit sowie die kooperative und konstruktive Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bedanken. Frau Heike Fingerle, Frau Barbara Gehring, Frau Carolin Rieg, Herrn Daniel Dittmann, Herrn Dr. Michael Dyballa, Herrn Jan Florenski, Herrn Zheng Li, Herrn Hang Liu danke ich für die Charakterisierung verschiedener Katalysatoren. Herrn Daniel Mack danke ich für die Gespräche und Unterstützung zu Beginn meiner Promotionszeit. Frau Ines Lauerwald, Herrn Andreas Stieber und Herrn Slavco Mihov danke ich für die Unterstützung beim Anlagenbau. Herrn Ingo Nägele danke ich für die IT. Bei Frau Elisa Favaro möchte ich mich für die Verwaltung und die allmorgendliche fröhliche Begrüßung bedanken. Bei Herrn Apl. Prof. Michael Hunger und Deven Estes möchte ich mich für die anregenden fachlichen Diskussionen bedanken.

Bei Nağme Ay möchte ich mich für Ihre tiefe Freundschaft, unendliche Gespräche, verständnisvolle Worte und Ihre wundervolle Art bedanken.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden und Kommilitonen, insbesondere Valerie Frideres, die mich im Studium und privat in den letzten Jahren begleitet haben.

Dankbar bin ich auch meiner Familie, die mich auf meinem Weg durch das Studium unterstützt hat.

Vielen Dank an meine Liebe, Nico Waidelich, für seine unendliche Geduld, Verständnis, Unterstützung und seinen Glauben an mich.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Januar 2018 und Januar 2022 angefertigt. Aus der Arbeit gingen zwei Veröffentlichungen hervor:

- D. Häussermann, R. Schömig, B. Gehring, Y. Traa, Influence of Synthesis Protocol on the Catalytic Performance of PHI-Type Zeolites for Lactic Acid Dehydration, *Catalysts*, 2023, 13, 261-275.
- D. Häussermann, Y. Traa, Influence of the Zeolite Framework Type on the Green Synthesis of Acrylic Acid from Lactic Acid K³/C³ - Defossilizing the chemical industry – Conference Proceedings, 2022, Dresden, Deutschland.

Die Veröffentlichungen werden in dieser Arbeit mit den Referenzen [186] und [164] zitiert.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XI
Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Einführung	5
2 Stand des Wissens	6
2.1 Acrylsäure.....	6
2.2 Milchsäure als Ausgangschemikalie zur Acrylsäure-Herstellung.....	7
2.3 Milchsäuredehydratisierung an Katalysatoren.....	10
2.4 Zeolithe.....	12
2.4.1 Strukturen der verwendeten Zeolithe.....	14
2.4.2 Formselektivität.....	18
2.4.3 Diffusion in Zeolithen.....	18
2.4.4 Säure-Base-Eigenschaften von Zeolithen.....	20
2.4.5 Charakterisierung der basischen und sauren Eigenschaften.....	23
2.4.6 Besonderheiten der engporigen 8-Ring-Zeolithe.....	28
2.4.7 Teilkristalline, röntgenamorphe und nanokristalline Zeolithe.....	31
2.5 Zeolithe für die Milchsäuredehydratisierung.....	33
2.5.1 Zeolith Faujasit in der Milchsäuredehydratisierung.....	34
2.5.2 Weitere Zeolithe für die Milchsäuredehydratisierung.....	38
2.6 Mechanismen der Milchsäuredehydratisierung.....	42
2.7 Weitere in dieser Arbeit verwendete Katalysatoren.....	45
2.7.1 Silicoaluminophosphate.....	45
2.7.2 Amorphes Silica-Alumina.....	46
3 Motivation und Aufgabenstellung	47
4 Experimenteller Teil	49
4.1 Verwendete Katalysatoren und Darstellung.....	49
4.1.1 Verwendete Chemikalien.....	49
4.1.2 Hydrothermalsynthese der Zeolithe.....	50
4.1.3 Ionenaustausch.....	54
4.1.4 Pressen und Sieben.....	54

4.1.5	Katalysatorbenennung.....	54
4.2	Charakterisierung der Katalysatoren.....	55
4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	55
4.2.2	Thermogravimetrische Analyse.....	55
4.2.3	Chemische Analyse.....	57
4.2.4	MAS-NMR-Spektroskopie.....	57
4.2.5	Argon-Physisorption.....	57
4.2.6	Kohlenstoffdioxid-Physisorption.....	57
4.2.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	58
4.2.8	Infrarot-Spektroskopie.....	58
4.2.9	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak.....	59
4.3	Hydrothermale Desaktivierung.....	59
4.4	Durchführung der katalytischen Experimente.....	60
4.4.1	Versuchsapparatur.....	60
4.4.2	Vorbereitung der wässrigen Milchsäurelösung.....	61
4.4.3	Milchsäuredehydratisierung.....	62
4.4.4	Produktanalyse.....	63
4.5	Definition relevanter Größen.....	65
5	Ergebnisse und Diskussion.....	69
5.1	Voruntersuchungen und Reproduktion der katalytischen Reaktion.....	69
5.2	Einfluss des Porensystems auf die Milchsäuredehydratisierung.....	71
5.2.1	Charakterisierung der Katalysatoren.....	71
5.2.2	Milchsäuredehydratisierung an Katalysatoren mit unterschiedlichen Porensystemen.....	91
5.2.3	Zusammenfassung über den Einfluss des Porensystems.....	104
5.3	Milchsäuredehydratisierung an Na-SAPO-42.....	105
5.4	Milchsäuredehydratisierung an amorphem Na-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	108
5.5	Einfluss der Syntheseparameter von PHI-Zeolithen auf die Milchsäuredehydratisierung.....	111
5.5.1	Katalytische Leistung der PHI-Katalysatoren.....	111
5.5.2	Charakterisierung der PHI Katalysatoren.....	113
5.5.3	Diskussion.....	119
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	123
7	Anhang.....	127
7.1	Ausführliche katalytische Werte.....	127
7.2	Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoren nach der Reaktion.....	133

7.3	Übersicht der Physisorptionsergebnisse	134
7.4	Spektren der FT-IR-Messungen mit Pyridin als Sondenmolekül	135
7.5	Relative Abnahme der Pyridinkonzentration	136
7.6	²⁷ Al MAS-NMR Spektren der hydratisierten PHI- Zeolithe	136
7.7	Zylinder um das Milchsäuremolekül	137
8	Literatur	139

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AA	Acrylsäure
AcH	Acetaldehyd
am.	amorph
a.s.	wie synthetisiert; engl. as-synthesized
AFI	Zeolith-Typ AFI (Aluminophosphate-five)
BEA	Zeolith-Typ β (Beta)
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
B-SZ	Brønsted-Säurezentrum
calc	kalziniert
CHA	Zeolith-Typ CHA (Chabazit)
C-SZ	kationisches Säurezentrum
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DDR	Zeolith-Typ DDR (Deca-dodecasil 3R)
DR	DUBININ-RADUSHKEVICH
EDI	Zeolith-Typ EDI (Edingtonit)
EEl	Zeolith-Typ EEI (Eniricerche-molecular-sieve-eighteen)
EDTAH ₄	Ethylendiamintetraessigsäure
EFAL	Extragerüstaluminium
ERI	Zeolith-Typ ERI (Erionit)
El	elektrophiles Zentrum
EtOH	Ethanol
FAU	Zeolith-Typ FAU (Faujasit)
FER	Zeolith-Typ FER (Ferrierit)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GIS	Zeolith-Typ GIS (Gismondin)
GME	Zeolith-Typ GME (Gmelinit)
HAct	Hydroxyaceton
HAP	Hydroxyapatit
HOMO	höchstes besetztes Orbital eines Moleküls; engl.: highest occupied Molecular Orbital
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

hs	große Oberfläche; engl.: high-surface
HSS	Häussermann
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
LA	Milchsäure
ls	kleine Oberfläche; engl.: low-surface
L-SZ	Lewis-Säurezentrum
LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls; engl.: lowest unoccupied Molecular Orbital
LTA	Zeolith-Typ LTA (Linde Type A)
LTL	Zeolith-Typ LTL (Linde Type L)
MAS-NMR	Magic-Angle-Spinning-Festkörper- Kernspinresonanzspektroskopie
MAZ	Zeolith-Typ MAZ (Mazzit)
MCM-22	Zeolith des Zeolith-Typs MWW
MEL	Zeolith-Typ MEL (Zeolite Socony Mobil – eleven)
MER	Zeolith-Typ MER (Merlinoit)
MFI	Zeolith-Typ MFI (Zeolite Socony Mobil – five)
MOR	Zeolith-Typ MOR (Mordenit)
MWW	Zeolith-Typ MWW (Mobil Composition of Matter-twenty-two)
n.a.	nicht analysiert
NAT	Zeolith-Typ NAT (Natrolith)
NLDFT	nicht-lokale-Dichtefunktionaltheorie
Nu	nukleophiles Zentrum
OHAc	Essigsäure
OFF	Zeolith-Typ OFF (Offretit)
PA	Propansäure
PHI	Zeolith-Typ PHI (Phillipsit)
PP	Polypropylen
PTDN	2,3-Pentandion
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHO	Zeolith-Typ RHO (Rho)
R&I	Rohrleitungen und Instrumente

SAPO	Silicoaluminophosphat
SZ	Säurezentrum
SZR	Zeolith-Typ SZR (Sunbury Zeolite – four)
TGA	thermogravimetrische Analyse
TOS	Katalysatorstandzeit, engl.: time-on-stream
TON	Zeolith-Typ TON (Theta-one)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
XRD	Röntgenbeugung; engl.: X-Ray diffraction
ZSM-5	Zeolith des Struktur-Typs MFI
ZSM-11	Zeolith des Struktur-Typs MEL
ZSM-22	Zeolith des Struktur-Typs TON
ZSM-35	Zeolith des Struktur-Typs FER

Griechische Buchstaben

δ	ppm	chemische Verschiebung
δ_0	-	Partialladung nach Sanderson
ϵ	$\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}$	Extinktionskoeffizient
2θ	$^\circ$	Beugungswinkel
κ	-	Kristallinität
μ	-	mikro
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
$\tilde{\nu}$	m^{-1}	Wellenzahl
τ	s^{-1}	Verweilzeit

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Fläche
a	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Oberfläche
B	-	Bilanz
c	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Konzentration
d	m	Durchmesser
D	-	Dimensionalität des Zeolithporensystems
f	-	Kalibrierfaktor
GHSV	s^{-1}	Raumgeschwindigkeit, engl.: Gas hourly space velocity

<i>l</i>	m	Länge
<i>m</i>	g	Masse
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol·s ⁻¹	Stoffmengenstrom
<i>p</i>	bar	Druck
pK _s	-	Säurekonstante
<i>q</i>	C	Ladung
<i>r</i>	m	Radius
RZA	kg·s ⁻¹ ·m ⁻³	Raum-Zeit-Ausbeute
<i>S</i>	-	Selektivität
<i>T</i>	°C	Temperatur
<i>t</i>	s	Zeit
TOS	s	Katalysatorstandzeit, engl.: Time-on-stream
<i>V</i>	m ³	Volumen
<i>w</i>	-	Massenanteil
w.E.	-	willkürliche Einheiten
WHSV	s ⁻¹	massenstrombezogene Raumgeschwindigkeit, engl.: weight hourly space velocity
<i>Y</i>	-	Ausbeute
<i>X</i>	-	Umsatz

Indices

0	Startbedingungen
1,2,3,...	Laufzahlen
ads	adsorbiert
aus	aus dem Reaktor
BET	BRUNAUER-EMMET-TELLER
C	Kohlenstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO _x	Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DR μ-Pore	DUBININ-RADUSHKEVICH Mikropore
ein	in den Reaktor/Verdampfer hinein

ges.	gesamt
int.	mittlere; engl.: intermediate
IS	interner Standard
K	Kugel
Kat.	Katalysator
Kat-bett	Katalysatorbett
Kristall	Kristall
m	Masse
rel.	relativ
μ-Pore	Mikropore
Partikel	Partikel
Pyridin	Pyridin
T	titriert

Kurzfassung

Um erdöl-basierte Grundchemikalien zukünftig bio-basiert herzustellen, müssen bio-basierte Plattformchemikalien effizient umgesetzt werden können. Acrylsäure könnte beispielsweise aus bio-basierter Milchsäure hergestellt werden. Dazu fehlt bislang noch ein geeigneter Katalysator. In dieser Arbeit sollen Zeolithkatalysatoren für diese Reaktion systematisch untersucht werden.

Für eine belastbare Bestimmung der katalytischen Leistung werden vergleichende Voruntersuchungen durchgeführt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die katalytischen Messungen zuverlässig sind. Die katalytischen Untersuchungen zeigen, dass die aluminiumreichen 12-Ring-Zeolithkatalysatoren eher ungeeignet für die Milchsäuredehydratisierung sind. Die ausschließlich Lewis-sauren 12-Ring-Zeolithkatalysatoren zeigen einen schnellen Rückgang der Acrylsäure-Selektivität, aufgrund der starken Adsorption von Milchsäure. Die 12-Ring-Katalysatoren, bei denen Brønsted-Säurezentren vorhanden sind, haben eine sehr hohe Acetaldehyd-Selektivität und sind daher ebenfalls ungeeignet. Die mittelporigen Zeolithkatalysatoren sind vielversprechende Katalysatoren. Mit abnehmendem Aluminiumgehalt steigt die Acrylsäure-Selektivität. Die Katalysatoren zeigen ein stationäres Reaktionsverhalten. Der Austausch von Natrium gegen Kalium steigert die Acrylsäure-Selektivität signifikant. Bei den engporigen Zeolithkatalysatoren findet die katalytische Reaktion auf der äußeren Oberfläche statt und nicht im Porensystem. Bei einem ausgeglichenen Säure-Base-Verhältnis kann Acrylsäure auf der äußeren Oberfläche gebildet werden. Allerdings wird auch 2,3-Pentandion gebildet, da es keine dirigierenden Effekte durch die Poren gibt. Ist der Katalysator jedoch zu nukleophil, dann wird überwiegend Acetaldehyd gebildet. Na-SAPO-42 ist für die Milchsäuredehydratisierung ungeeignet, da die schwachen Säurezentren und die stark nukleophilen Gittersauerstoffatome nicht die entsprechende Balance erreichen, um Milchsäure zu dehydratisieren. An amorphem Silica-Alumina kann keine Acrylsäure gebildet werden, da überwiegend starke Lewis-Säurezentren vorhanden sind, die die Decarbonylierung katalysieren. Am Beispiel des engporigen Zeoliths PHI kann gezeigt werden, dass die Syntheseparameter einen deutlichen Einfluss auf den synthetisierten Katalysator und seine katalytische Leistung haben. Bei einer dichten Struktur muss die Reaktion auf der äußeren Oberfläche stattfinden, dadurch finden weniger Folgereaktionen statt und die gebildete Acrylsäure kann die Katalysatoroberfläche schnell wieder verlassen. Auch hier wird deshalb 2,3-Pentandion gebildet. Ist das enge Porensystem dagegen zugänglich beziehungsweise teilweise zugänglich ist, dann können aufgrund der langsamen Diffusion Folgereaktionen ablaufen, und die Acrylsäure-Selektivität ist gering.

Abstract

In order to produce petroleum-based basic chemicals in a bio-based manner, bio-based platform chemicals must be efficiently converted. For example, acrylic acid could be produced from bio-based lactic acid. A suitable catalyst is still missing. Zeolite catalysts for this reaction are systematically investigated in this work.

For a reliable determination of the catalytic performance, comparative preliminary tests are performed. This is to ensure that the catalytic measurements are reliable. The catalytic studies show that the aluminum-rich 12-ring-zeolite catalysts are rather unsuitable for lactic acid dehydration. The exclusively Lewis acidic 12-ring-zeolite catalysts show a rapid decrease in acrylic acid selectivity, due to the strong adsorption of lactic acid. The 12-ring catalysts where Brønsted acid sites are present had very high acetaldehyde selectivity and are therefore also unsuitable. The medium-pore zeolites are promising catalysts. As the aluminum content decreases, the acrylic acid selectivity increases. The catalysts show steady-state reaction behavior. The exchange of sodium for potassium significantly increases the acrylic acid selectivity. In the small-pore zeolite catalysts, the catalytic reaction occurs on the outer surface and not in the pore system. When the acid-base ratio is balanced, acrylic acid can be formed on the outer surface. However, 2,3-pentanedione is also formed, as there are no confinement effects within the pores. If the catalyst is too nucleophilic, acetaldehyde is the predominant product. Na-SAPO-42 is unsuitable for lactic acid dehydration because the weak acid sites and the strongly nucleophilic lattice oxygen atoms do not reach the appropriate balance to dehydrate lactic acid. Acrylic acid cannot be formed on amorphous silica-alumina because strong Lewis acid sites are predominantly present to catalyze decarbonylation. Using the small-pore zeolite PHI, it is shown that the synthesis parameters have a significant influence on the synthesized catalyst and its catalytic performance. If a dense structure is used, the reaction must take place on the outer surface, therefore fewer subsequent reactions take place and the acrylic acid formed can quickly leave the catalyst surface. Also here 2,3-pentanedione is formed. If the narrow pore system is accessible or partially accessible, subsequent reactions can occur due to slow diffusion, and the acrylic acid selectivity is low.

1 Einführung

Die aktuelle Wissenschaftsgeneration steht im Zeichen der Nachhaltigkeit und fossiler Unabhängigkeit. Schon seit geraumer Zeit wird in vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen und in den Tageszeitungen darüber berichtet: „Das Ende des Erdöls kommt“^[1], „Ab dem Jahr 2036 dürfen wir nichts mehr emittieren!“^[2] „die Menschheit [muss] [...] ihre CO₂-Emissionen reduzieren“^[3] und „entschlossene Maßnahmen für den Klimaschutz“^[4] werden gefordert. Dies ist eine riesige Herausforderung für Wissenschaft und Politik. Denn möchte nicht der Großteil der Bevölkerung das Leben weiterhin so bequem leben wie bisher, wenn nicht sogar bequemer? Es liegt an uns Wissenschaftlern einen Weg zu finden fossile Rohstoffe *klimaneutral* zu ersetzen. Um den Bedarf an Kraftstoffen, Chemikalien und Materialien aus erneuerbaren Ressourcen nachhaltig zu decken, könnte Biomasse verwendet werden. Biomasse ist, neben CO₂, die einzige nachhaltige Kohlenstoffquelle auf der Erde.^[5] Bio-basierte Rohstoffe haben einen hohen Gehalt an sauerstoffhaltigen Gruppen (zum Beispiel -OH, -C=O, -COOH), dies führt zu einer hohen Reaktivität, geringer Flüchtigkeit und hoher Wasserlöslichkeit.^[6]

Acrylsäure ist eine Grundchemikalie und somit Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Chemikalien. Sie wird heutzutage noch erdölbasiert produziert. Über eine Dehydratisierung von bio-basierter Milchsäure könnte Acrylsäure aus erneuerbaren Ressourcen hergestellt werden. Für einen industriellen Prozess zur Herstellung von Acrylsäure aus Milchsäure muss ein selektiver Katalysator gefunden werden, der einen hohen Umsatzgrad und eine lange Laufzeit hat. Neben Hydroxyapatiten und phosphatbasierten Katalysatoren haben sich Zeolithe als vielversprechende Katalysatoren herausgestellt. Das richtige Maß an sauren und basischen Eigenschaften scheint die Voraussetzung für einen selektiven Katalysator zu sein. Vor allem Zeolithe in der Natrium- oder Kalium-Form zeigen eine gute Acrylsäure-Selektivität.

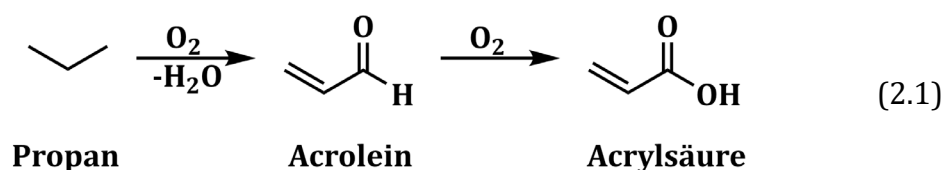
In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Umsetzung von bio-basierter Milchsäure zu Acrylsäure an alkaliausgetauschten Zeolithkatalysatoren untersucht. Der Fokus wird auf ausgewählte aluminiumreiche Zeolithe gelegt, deren Struktur keine großen Hohlräume hat. Es soll ein Verständnis des Zusammenspiels der elektrophilen und nukleophilen Zentren in den Zeolithkatalysatoren erlangt werden.

In der Zeolith-Literatur wird im Allgemeinen überwiegend über saure Zeolithe berichtet. Es wird weniger an kationenausgetauschten, aluminiumreichen Zeolithen geforscht. Die Erkenntnisse über die Eigenschaften von nicht-Brønsted-sauren, aluminiumreichen Zeolithkatalysatoren können neue Wege und Einsatzmöglichkeiten für diese Zeolithe öffnen.

2 Stand des Wissens

2.1 Acrylsäure

Acrylsäure (IUPAC-Nomenklatur: 2-Propensäure) ist eine entflammbare, flüchtige, mäßig toxische, farblose Flüssigkeit. Acrylsäure, Acrylsäureester und -derivate sind Ausgangsstoffe für Superabsorber, Beschichtungen, Farben, Klebstoffe, Ionenaustauscherharze, Bindemittel, Verdickungsmittel, Detergenzien, Fasern, Polyelektrolyte, Flockungsmittel, Dispergiermittel und vieles mehr.^[7] Diese Aufzählung zeigt, wie vielschichtig der Einsatz von Acrylsäure ist, und welche hohe wirtschaftliche Bedeutung diese Chemikalie hat. Die Zahlen sprechen ebenfalls für sich: Laut dem von Allied Market Research veröffentlichten Bericht hatte der globale Acrylsäuremarkt 2021 einen Wert von 2,4 Mrd. US-\$. Für 2031 wird der Wert auf 3,5 Mrd. US-\$ prognostiziert.^[8] Top-Produzenten von Acrylsäure sind Dow Chemical, BASF, Arkema, Nippon Shokubai, Jiangsu Jurong Chemical Co. und LG Chem.^[9] Heutzutage ist die dominierende Produktionsmethode eine zweistufige Propan-Oxidation über Acrolein (Gleichung (2.1)). Dabei ist das Propan erdölbasiert. Verschiedene Metall-Katalysatoren erreichen eine Gesamtacrylsäureselektivität von 95 %.^[7]



Die Nachteile dieses zweistufigen Verfahrens sind der niedrige Umsatz und die extrem eingeschränkten Reaktionsbedingungen. Hinzu kommt, dass dieses petrochemische Verfahren in hohem Maß von Erdöl abhängig ist. Die Verknappung des Erdöls, damit einhergehende Preissteigerung, Abhängigkeit von Erdölförderländern und sozialer Druck fördern die Suche nach Alternativen.^[10] Die Wissenschaft hat längst reagiert und forscht an der Produktion von nachhaltiger Acrylsäure. Denn Acrylsäure hat ein hohes Potential eine bio-basierte Grundchemikalie zu sein. *bio*-Acrylsäure kann aus den bio-basierten Ausgangsverbindungen Glycerin, Milchsäure (2-Hydroxypropansäure), 3-Hydroxypropansäure oder Essigsäure und Acetaldehyd hergestellt werden.^[7] In Abbildung 2.1 ist ein Überblick gezeigt, welche Herstellungsrouten von Acrylsäure möglich sind. Mit Glycerin als Ausgangsstoff kann theoretisch mit einer Kombination aus enzymatischem und chemischem Schritt eine Gesamtselektivität von 95% hinsichtlich Acrylsäure erreicht werden.^[9] Aus chemischer Sichtweise ist die Dehydratisierung von 3-Hydroxypropansäure der einfachste Weg Acrylsäure zu

erhalten. Die Reaktion läuft bestenfalls mit einer Acrylsäure-Selektivität von 98 % bei vollem Umsatz und moderaten Reaktionsbedingungen ab.^[7] Allerdings ist die Synthese und vor allem die Aufreinigung von 3-Hydroxypropansäure schwierig und kostenintensiv. Dahingegen ist die Fermentation zu Milchsäure bereits gut erforscht und effizient. Die selektive Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure ist allerdings schwierig und immer noch zu erforschen. In dem vorliegenden Forschungsprojekt soll ein wichtiger Teil zur Erforschung dieses Reaktionswegs beigetragen werden. Im Folgenden wird der aktuelle Wissensstand zur Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure zusammengefasst.

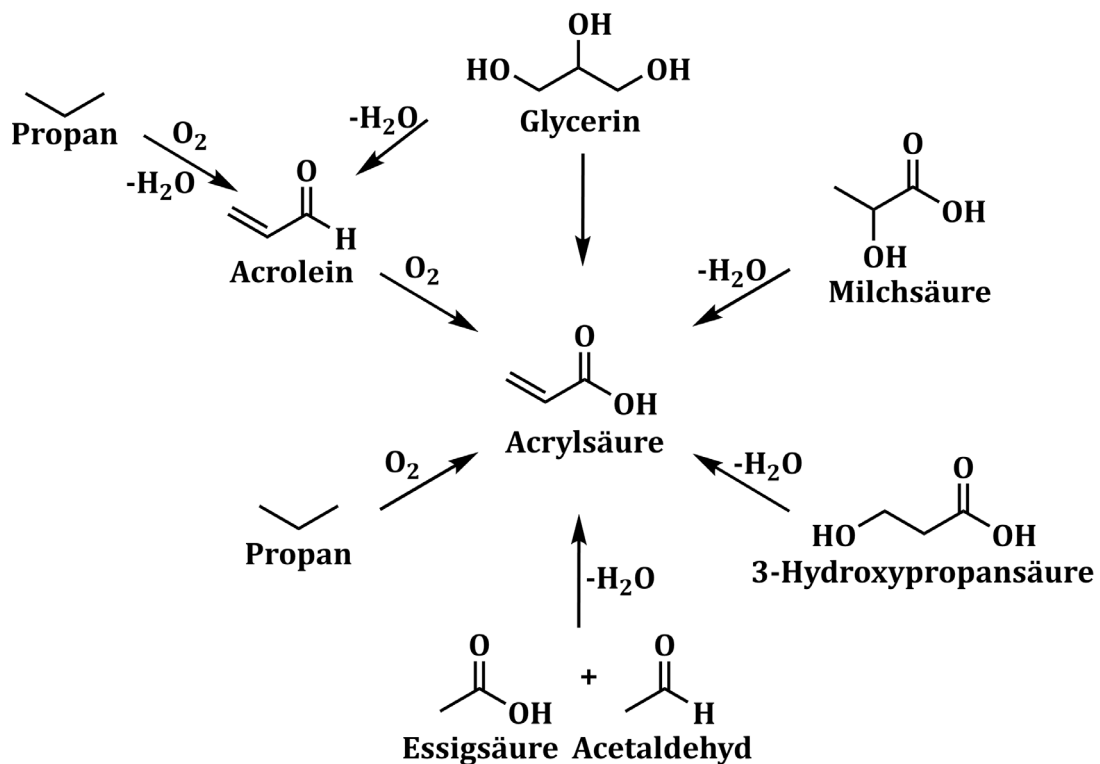


Abbildung 2.1. Mögliche Herstellungswege von Acrylsäure.^[7]

2.2 Milchsäure als Ausgangskemikalie zur Acrylsäure-Herstellung

Milchsäure oder nach der IUPAC-Nomenklatur 2-Hydroxypropansäure (Abbildung 2.2) eignet sich als bio-basiertes Ausgangsmolekül zur Herstellung von Acrylsäure. Milchsäure kann fermentativ aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Stärke oder Zucker, von anaeroben Bakterien hergestellt.^[11] Über oxidative Depolymerisation kann Milchsäure auch aus Lignin hergestellt werden.^[12] Ökonomisch weniger sinnvoll, jedoch auch möglich ist die Herstellung von Milchsäure über einen chemischen Prozess.^[11] Denn mit dem chemischen Prozess wird ein Racemat erhalten, das für den Einsatz in der Lebensmittelbranche ungeeignet ist. Der Mensch

kann das L(+)-Enantiomer sehr gut verstoffwechseln wohingegen das D(-)-Enantiomer zu einer Acidose führen kann.^[13]

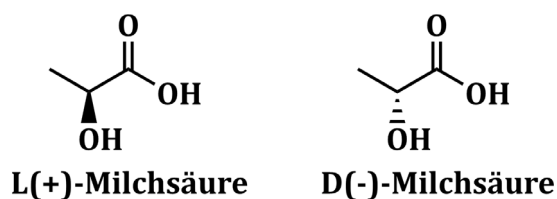


Abbildung 2.2. Die chemischen Strukturen der beiden Enantiomere von Milchsäure.

Milchsäure hat antibakterielle Eigenschaften und wird daher als Konservierungsmittel oder zur pH-Wert-Einstellung in Lebensmitteln und Getränken verwendet. In der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie wird Milchsäure Salben und Cremes zur Hautpflege hinzugefügt. Auch in Mundhygieneprodukten ist Milchsäure zu finden. Des Weiteren wird Milchsäure auch als Terminierungsreagenz bei Phenoplastharzen zugefügt oder ist bei der Entwicklung von Klebstoffen beteiligt. Polymilchsäure ist kompostierbar und biologisch abbaubar, dies begründet den Einsatz als chirurgisches Nahtmaterial oder in der Lebensmittelverpackungsindustrie.^[14] Die erhöhte Nachfrage nach biologisch abbaubaren Kunststoffen führt auch zu einem gesteigerten Interesse an Milchsäure.^[11] Milchsäure ist aktuell schon in großen Mengen auf dem Markt verfügbar. Der globale Milchsäuremarkt hatte 2020 einen Wert von 2,7 Mrd. US-\$ und wird für 2028 auf 5,02 Mrd. US-\$ prognostiziert.^[15] Daher ist der Prozess Milchsäure zu Acrylsäure umzusetzen sehr attraktiv - jedoch auch herausfordernd. Aufgrund der zwei funktionellen Gruppen (Hydroxygruppe und Carbonsäuregruppe) ist Milchsäure ein sehr reaktives Molekül. Dies macht Milchsäure einerseits als bio-basierte Plattformchemikalie sehr attraktiv, andererseits erniedrigt es die Selektivität zum gewünschten Produkt.

In Abbildung 2.3 sind mögliche Reaktionen von Milchsäure an nukleophilen (Nu) oder elektrophilen (El) Zentren gezeigt. Die gewünschte Reaktion ist, dass Milchsäure zu Acrylsäure dehydratisiert wird (Reaktionsweg A in Abbildung 2.3). Dies kann entweder an elektrophilen Zentren oder an einer Kombination aus nukleophilen und elektrophilen Zentren katalysiert werden. Acetaldehyd ist das Hauptnebenprodukt der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure, das durch Decarbonylierung (Reaktionsweg B) oder Decarboxylierung (Reaktionsweg C) gebildet werden kann.^[14] Weitere Nebenreaktionen sind die Kondensation zu 2,3-Pentandion (Reaktionsweg D) und die Selbstveresterung zu Laktid mit nachfolgender Polymerisation (Reaktionsweg E). Die Reduktion zu 1,2-Propandiol (Reaktionsweg F) spielt als Nebenreaktion eine eher untergeordnete Rolle. Ausführlich geht NÄFE^[16] auf diese Reaktionen und deren Mechanismen ein.

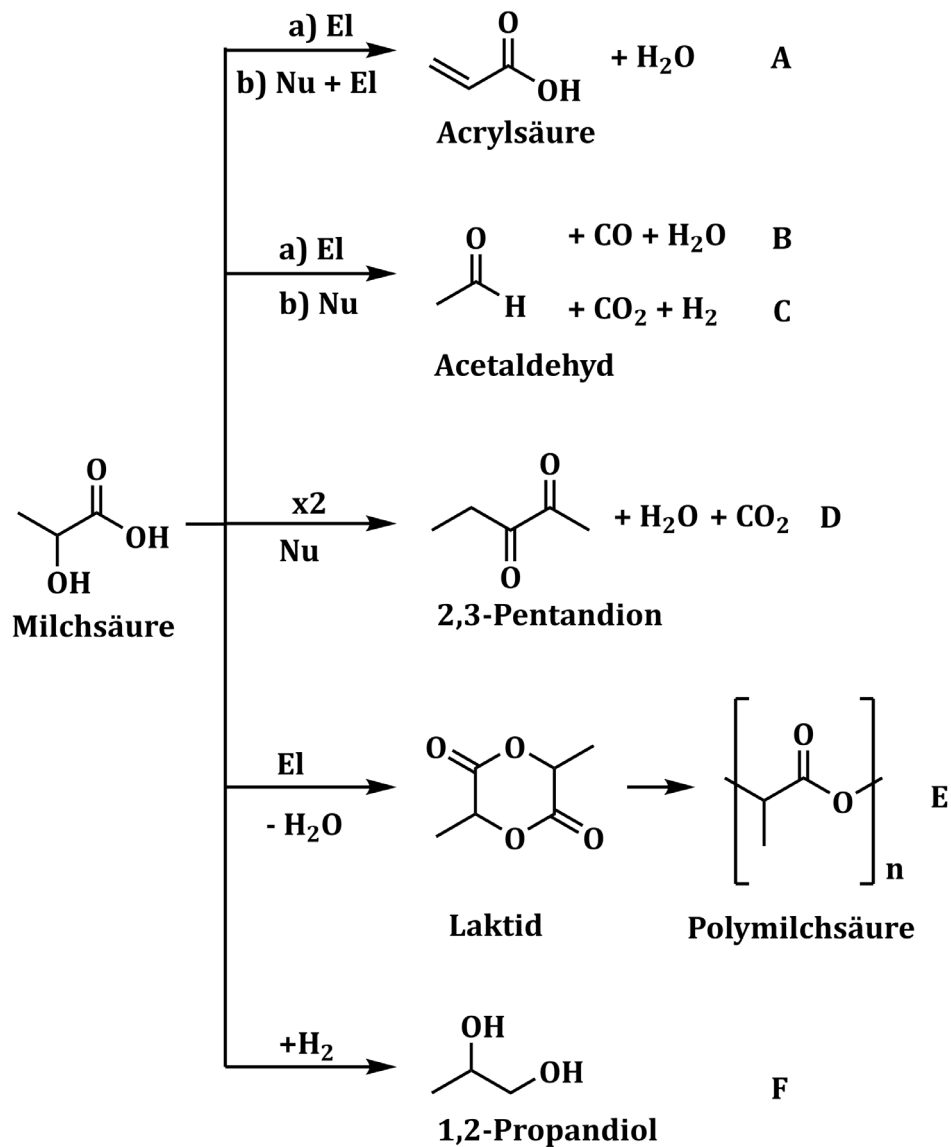


Abbildung 2.3. Mögliche Reaktionen von Milchsäure. Modifiziert aus ^[17]. Die an den Reaktionen beteiligten elektrophilen (El) und nukleophilen (Nu) Zentren sind gekennzeichnet.

Die Umsetzung von Milchsäure zu Acetaldehyd ist die relevanteste Nebenreaktion, die es zu unterdrücken gilt. Aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie wird Acetaldehyd (115 kJ·mol⁻¹) bevorzugt gegenüber Acrylsäure (137 kJ·mol⁻¹) gebildet.^[18] Acetaldehyd aus Milchsäure ist industriell unattraktiv. Es ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden, Essigsäure oder Essigsäureanhydrid und Ethylacetat. Außerdem wird es aus dem WACKER-HOECHST-Verfahren aus Ethen relativ preisgünstig hergestellt.^[19]

Die Reaktionsmechanismen der Decarbonylierung und der Decarboxylierung sind in Abbildung 2.4 gezeigt. Zur Decarbonylierung kommt es, sobald die Carbonylgruppe durch Protonierung aktiviert wird (Abbildung 2.4 (i)). Dies wurde bei der Gas-

Phasen-Dehydratisierung in der Anwesenheit von Brønsted-Säurezentren (Brønsted-SZ) beobachtet.^[20] Autokatalytisch kann die Decarbonylierung in Flüssigphase, insbesondere bei hoher Temperatur^[21] und auch in überkritischem Wasser stattfinden.^[22] Wird Natriumchlorid zugegeben, wird der geladene Übergangszustand stabilisiert, dies hat eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.^[22]

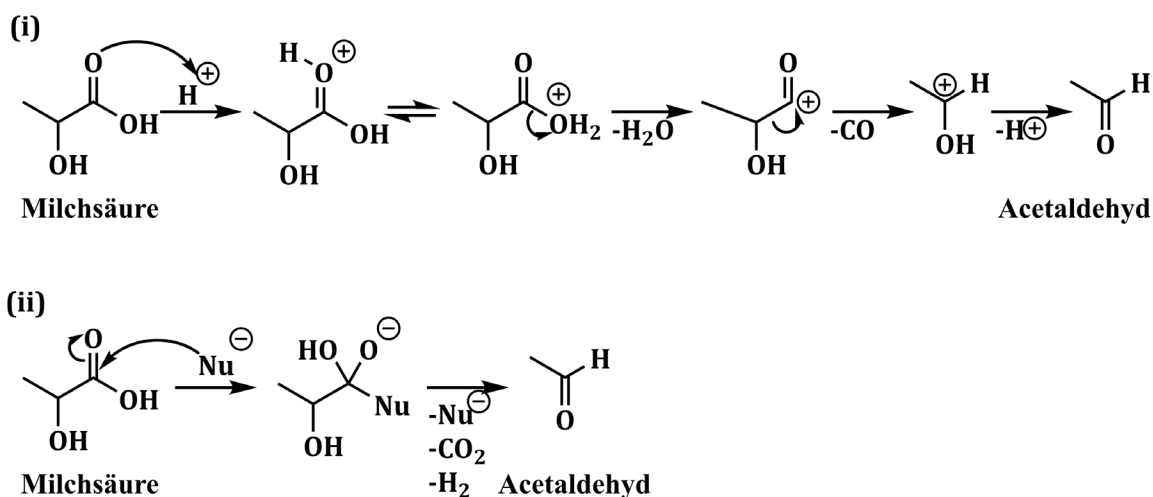


Abbildung 2.4. Mechanismen der Decarbonylierung (i) und der Decarboxylierung (ii). Modifiziert aus ^[22].

Die Decarboxylierung findet mit basischen Oxiden wie MgO und BaO statt, aber auch an redoxaktiven Metallen wie Eisen und Nickel. Dies ist besonders wichtig bei der Wahl des Reaktors.^[23] Der Mechanismus der Decarboxylierung, bei dem Acetaldehyd, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff entstehen, ist in Abbildung 2.4 (ii) gezeigt. Der Mechanismus entspricht nicht dem „einfachen“ Decarboxylierungsmechanismus, denn dieser würde die Bildung von Ethanol voraussagen.^[22] Ethanol ist jedoch nicht das Hauptprodukt der Milchsäuredecarboxylierung, sondern Acetaldehyd.^[22]

2.3 Milchsäuredehydratisierung an Katalysatoren

Der erste Versuch aus einem Milchsäurederivat Acrylsäure herzustellen basierte auf Pyrolyse und wurde 1935 von BURNS^[24] et al. beschrieben. Anschließend folgte 1958 das Patent von HOLMEN^[25] über die Dehydratisierung von Milchsäure und Milchsäureestern zur Produktion von Acrylaten. Daraus geht hervor, dass sich Sulfate sowie Phosphate der Hauptgruppe I und II für die Milchsäuredehydratisierung eignen. HOLMEN^[25] weist deutlich auf die schlechte Acrylsäure-Selektivität der typischen Dehydratisierungskatalysatoren WO_3 , W_2O_5 , $\text{W}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , NaVO_3 , MoO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , NiMoO_2 und ZnMoO_3 hin.

In der folgenden Zeit wurde an der Optimierung des katalytischen Systems und den optimalen Prozessbedingungen geforscht. Die Untersuchungen fanden in der Gasphase, in der Flüssigphase^[26,27] sowie in überkritischem Wasser^[21,22,28] statt. Bis jetzt herrscht noch keine Einheitlichkeit beim Durchführen der Reaktion, den Reaktionsbedingungen und der Analytik. Unabhängig vom Reaktionssystem wurden viele Nebenprodukte erhalten, was eine hohe Acrylsäure-Selektivität zur Herausforderung macht. Zeolithe, Phosphate und Hydroxyapatite stellten sich dabei als die drei vielversprechendsten Katalysatortypen heraus. Die optimale Reaktionstemperatur liegt zwischen 300 und 400 °C.^[29] Modifizierte Faujasit-Zeolithe (Y), geträgerte Phosphate und Hydroxyapatite (HAP) sind gängige untersuchte Katalysatoren für diese Reaktion. Einen Eindruck über deren katalytischen Leistung vermittelt Tabelle 2.1.^[9]

Tabelle 2.1. Gängige Katalysatoren und deren katalytische Leistung bei der Milchsäuredehydratisierung in der Gasphase in Quarzglasreaktoren. *T*: Reaktortemperatur, GHSV: Raumgeschwindigkeit, WHSV: massenstrom-bezogene Raumgeschwindigkeit, X_{LA} : Milchsäure-Umsatz, S_{AA} : Acrylsäure-Selektivität, Y_{AA} : Acrylsäure-Ausbeute. Modifiziert aus ^[9]

Katalysator	<i>T</i> / °C	GHSV/h ⁻¹			
		WHSV/h ⁻¹	X_{LA} / %	S_{AA} / %	Y_{AA} / %
<i>Modifizierte Zeolithe</i>					
2,8 K,Na-Y	325	8906	98,8	50	49,4
KI/Na-Y	325	8906	97,6	67,9	66,3
<i>Geträgerte Phosphate</i>					
Na ₂ HPO ₄ /Na-Y-20,1	340	10780	93,5	79,5	74,3
K-Ba-gemischtes Phosphat	325-350	3500	91	93	85
Ca ₃ (PO ₄) ₂ - Ca ₂ (P ₂ O ₇) (50:50)	390	990	100	54	54
Ba ₂ P ₂ O ₇	400	2801	99,7	76	75,7
Calciumphosphat (Ca/P:0,76)	375	3 ^a	100	74	74
<i>Hydroxyapatite</i>					
HAP (Ca/P 1,3)	375	3 ^a	100	60	60
Ca-Na-HAP (Ca-P:1,55) (Ca+Na/P: 1,65)	350	7471	90	78	70,2
HAP (Ca/P 1,62)	360	1,4 ^a	84	74	62

a) Kontaktzeit

Phosphathaltige Katalysatoren wurden schon übermäßig in der Milchsäuredehydratisierung untersucht und sind auch weiterhin interessante Kandidaten. Phosphate sind allgemein als gute Dehydratisierungskatalysatoren für Alkohole geeignet. Bei der Milchsäuredehydratisierung zeigen phosphathaltige Katalysatoren eine hohe Selektivität zu Acrylsäure und scheinen auch weniger zu deaktivieren als Zeolithe. Es wird angenommen, dass die Phosphate die Carboxylgruppe stabilisieren, und dass damit die Acetaldehydbildung verhindert wird.^[17,20,30] Allerdings ist noch nicht abschließend geklärt, welche Phase oder welche Arten von Zentren tatsächlich für die Katalyse nötig sind.

Calcium-Hydroxyapatite werden aufgrund ihrer basischen oder bifunktionellen Katalyse beispielsweise bei der Synthese von schweren Alkoholen^[31], der KNOEVENAGEL-Kondensation^[32], der MICHAEL-Reaktion^[33] und zur Dehydratisierung^[34] eingesetzt. Sie erzielen ebenfalls interessante Ergebnisse in der Milchsäuredehydratisierung. Sie zeigen eine hohe Acrylsäure-Selektivität und sind gleichzeitig weniger anfällig für die Desaktivierung. Zugleich ist es relativ schwierig, die bevorzugten Phasen, aktiven Zentren und die ablaufenden Mechanismen zu identifizieren.

Zeolithe sind wegen ihrer großen Variabilität in Struktur und Säure-Base-Eigenschaften für die Umwandlung von Milchsäure zu Acrylsäure interessant. Zum besseren Verständnis wird im folgenden Abschnitt zunächst auf die Eigenschaften der Zeolithe eingegangen und dann in Abschnitt 2.5 auf die Reaktivität der Zeolithe in der Milchsäuredehydratisierung.

2.4 Zeolithe

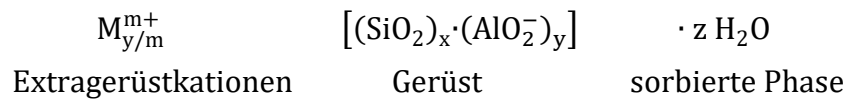
Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Mineralien. Sie bestehen aus einem Netzwerk von Aluminium-, Silizium- und Sauerstoffatomen und werden auch Alumosilicate genannt. Natürliche Zeolithe entstehen meist aus vulkanischen oder sedimentären Gesteinen. Gefunden werden sie als makroskopische Kristalle (Abbildung 2.5 links). Zeolithe können auch synthetisch hergestellt werden. In diesem Fall wird meistens ein Pulver erhalten (Abbildung 2.5 rechts). Für den industriellen Einsatz wird das synthetisierte Zeolithpulver oft in Form gepresst (Abbildung 2.5 Mitte).



Abbildung 2.5. Natürlicher Zeolith-Kristall (links), industrieller Zeolithkatalysator in gepresster Form (Mitte) und synthetisierter pulvriger Zeolith (rechts).

Zeolithe haben aufgrund ihrer mikroporösen Struktur eine große Oberfläche. Diese ermöglicht ihnen Moleküle in den Poren zu adsorbieren und zu desorbieren. Diese Eigenschaft macht Zeolithe für eine Vielzahl von Anwendungen interessant. Zeolithe werden beispielsweise als Katalysatoren in chemischen Reaktionen, zur Adsorption von Schadstoffen aus der Umwelt und als Ionenaustauscher in Wasseraufbereitungsanlagen eingesetzt.^[35]

Das dreidimensionale Zeolithgerüst besteht aus eckenverknüpften $[\text{AlO}_4]^{5-}$ und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern. Die Tetraeder sind über die Sauerstoffatome verknüpft. Die allgemeine Zusammensetzung eines Zeoliths kann wie folgt angegeben werden:



Dabei ist $(x+y)$ die Anzahl an Tetraedern in einer kristallographischen Einheitszelle und x/y ist das sogenannte Silizium-Aluminium-Stoffmengenverhältnis ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis). Die Regel von LÖWENSTEIN^[36] besagt, dass im Zeolith eine Al-O-Al Verknüpfung instabil ist, da die elektrostatische Abstoßung zwischen den negativen Ladungen zu groß ist. Dies führt dazu, dass $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 1$ gilt. Die Kationen M mit der Ladung $m+$ sichern die Elektroneutralität des Zeoliths. Einige dieser Kationen sind zugänglich für den Kationenaustausch, damit sind Zeolithe in der Lage polare Moleküle zu adsorbieren.^[35] Eine schematische Darstellung des Gitteraufbaus von Zeolithen ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

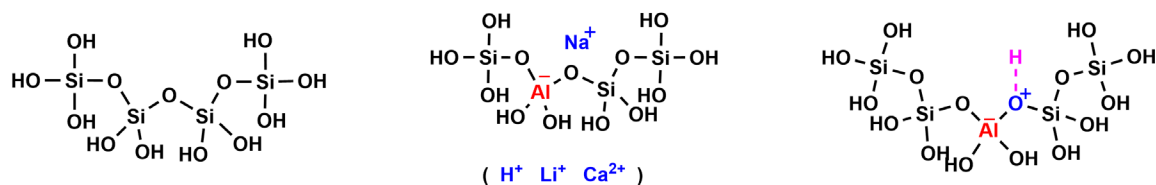


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung des Gitteraufbaus von Zeolithen. Reines Siliziumdioxid, ohne Aluminium (links), Zeolith mit Aluminium mit Natrium als Gegenion (Mitte) und Zeolith mit Aluminium in der protonierten Form (rechts).

Abhängig davon wie die $[\text{AlO}_4]^{5-}$ und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder verknüpft sind ergeben sich verschiedene Gerüststrukturen mit charakteristischen Porensystemen. Diese werden Strukturtypen genannt. In einem Strukturtyp werden verschiedene chemische Zusammensetzungen mit gleicher Struktur zusammengefasst. Die Internationale Zeolith-Vereinigung (IZA, engl.: International Zeolite Association) bestätigt bis dato 248 Strukturtypen.^[37] Diesen werden sogenannte Gerüsttypkürzel (engl.: Three-Letter-Code) zu geordnet. Jedes Kürzel besteht aus drei Buchstaben und bezeichnet einen definierten Strukturtyp. Beispielsweise steht das Strukturtypkürzel

FAU für den Faujasit-Zeolith. Das Porensystem der Zeolithe beeinflusst ihre besonderen Eigenschaften: Ionenaustauschfähigkeit, Sorptionskapazität, Formselektivität, katalytische Aktivität und die Rolle als Wirt für fortschrittliche Materialien.^[38] Das Porensystem kann ein- (1D), zwei- (2D) oder dreidimensional (3D) sein. Außerdem werden die Zeolithe in Abhängigkeit der Größe des Porenmundes und der Anzahl an Tetraedern in eng-(8), mittel-(10) und großporige (12) Zeolithe eingeteilt.^[38]

Zeolithe werden unter anderem auch danach eingeteilt, ob ein niedriges (<5), mittleres (5-10) oder hohes (>10) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis vorliegt.^[39] Bei Zeolithen mit einem niedrigen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis spricht man auch von aluminiumreichen Zeolithen. Allgemein ergeben sich mit der Zunahme des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses einige Trends. Die thermische Stabilität von Zeolithen nimmt von 700 °C (aluminiumreich) bis zu 1300 °C (nur Si) zu, wenn der Siliziumgehalt steigt. Zeolithe mit niedrigem Siliziumgehalt haben eine stark hydrophile Oberfläche, wobei mit Zunahme des Siliziumgehalts die Oberfläche hydrophob wird. Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nimmt die Säurestärke zu, und die Kationenkonzentration und Ionenaustauschkapazität nehmen ab. Die Strukturen der Zeolithe mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (aluminiumreich) werden überwiegend mit vier, sechs und acht Tetraederatomen im Ring gebildet.

2.4.1 Strukturen der verwendeten Zeolithe

In dieser Arbeit wurden 12-Ring-, 10-Ring- und 8-Ring-Zeolithe verwendet. Die schematischen Darstellungen der Porenstrukturen sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Eine Übersicht zu den Porensystemen, den Poren- und Hohlraumabmessungen findet sich in Tabelle 2.2. Die FAU-Struktur mit ihren 1,12 nm großen Hohlräumen, die auch Superkäfige genannt werden, dient als Referenzstruktur. Die ausgewählten Zeolithstrukturen haben im Vergleich zur FAU-Struktur nur kleine Hohlräume. Strukturen mit Hohlräumen mit einem Durchmesser kleiner als 0,82 nm werden in dieser Arbeit als Strukturen ohne großen Hohlraum bezeichnet.

2.4.1.1 Großporige Zeolithe (12-Ring)

MAZ: Der MAZ^[40]-Strukturtyp (Mazzit) hat parallel verlaufende 12-Ring-Poren der Größe $0,74 \times 0,74$ nm. Diese Poren können als voneinander isoliert betrachtet werden, da die Wände der seitlichen Hohlräume nur fünf- und viergliedrige Ringe enthalten.^[41]

OFF: Die OFF^[42]-Struktur (Offretit) hat parallel zur c-Achse verlaufende 12-Ring-Poren, die jedoch über Gmelinit-Käfige miteinander verbunden sind. Aufgrund der 8-

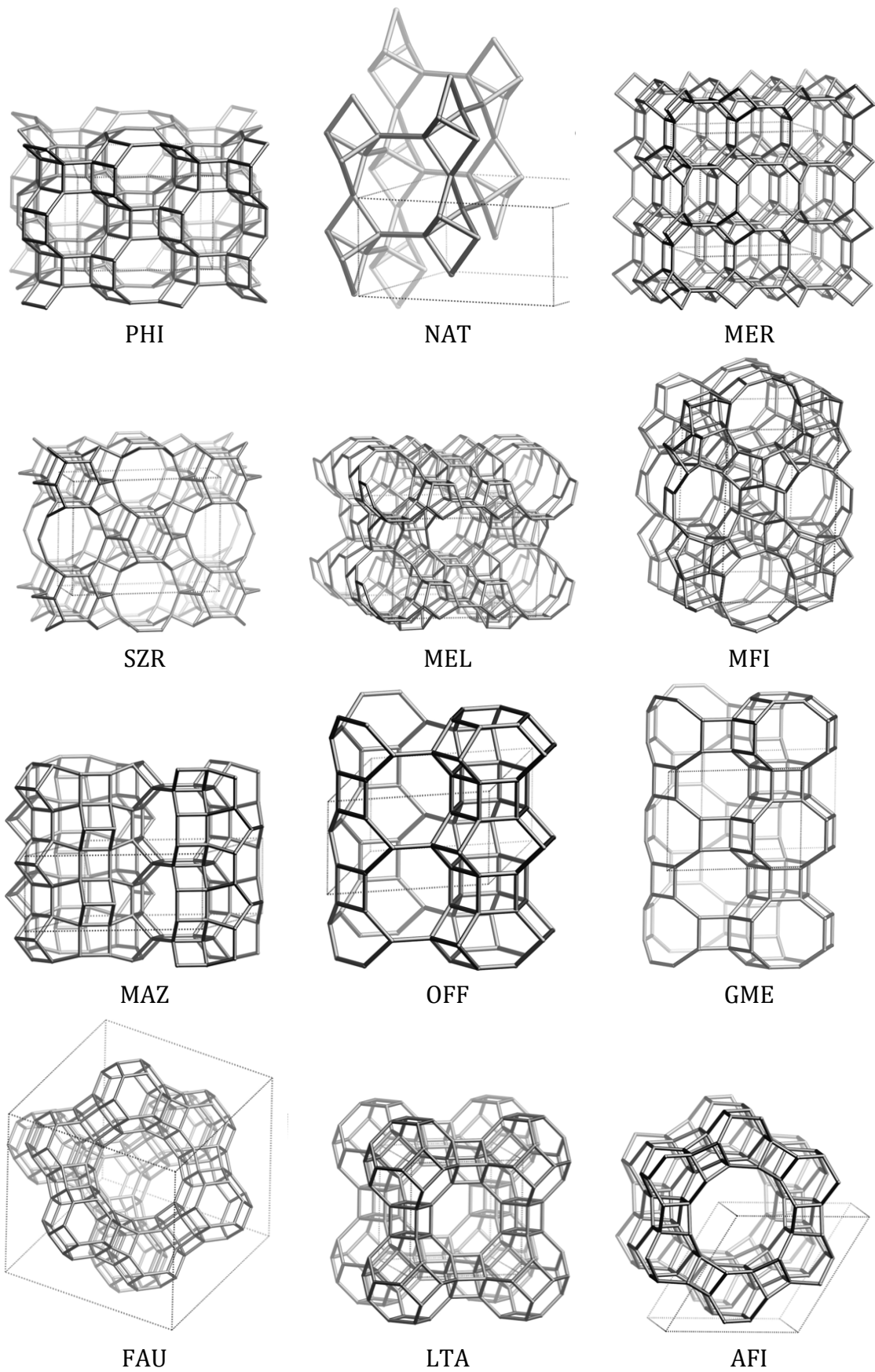


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Porensysteme der verwendeten Zeolithstrukturen.^[37]

Tabelle 2.2. Übersicht über die Porensysteme der verwendeten Zeolith-Typen. Der * gibt die Dimensionalität des Porensystems an (* 1-dimensional, ** 2-dimensional, *** 3-dimensional). Der maximale Durchmesser einer Kugel, die durch den Zeolithen diffundieren kann d_K , und der maximale Durchmesser einer Kugel, die eingeschlossen werden kann d_H , beziehen sich auf die H-Form der Zeolithe.^[43]

Gerüsttypkürzel	Porensystem	d_K / nm	d_H / nm
<i>weitporige Zeolithe</i>			
AFI	12*	0,74	0,82
FAU	12***	0,73	1,12
GME	12* 8**	0,70	0,77
MAZ	12* 8***	0,74	0,80
OFF	12* 8**	0,66	0,69
<i>mittelporige Zeolithe</i>			
MEL	10***	0,51	0,77
MFI	10***	0,46	0,63
SZR	10* 8**	0,47	0,63
<i>engporige Zeolithe</i>			
MER	8***	0,41	0,66
NAT	9* 8**	0,43	0,45
PHI	8***	0,36	0,53

Ring-Fenster der Gmelinitkäfige ist das Porensystem 3-dimensional.^[41] Offretit kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ mit den Gitterparametern $a = 1,329$ nm und $c = 0,758$ nm sowie einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Offretit wird in Anwesenheit von Kalium und Tetramethylammonium synthetisiert. Das Kalium, das in den Cancrinit-Käfigen sitzt, ist nicht austauschbar. Die phasenreine Synthese ist eine Herausforderung, denn Einwachsungen von Erionit kommen häufig vor, da sie ähnliche Reaktionsmischungen benötigen. Dies hat natürlich auch einen Einfluss auf die Formselektivität. Offretit kristallisiert gerne in hexagonalen Prismen, wobei die 8- und 12-Ring-Kanäle von der Seite beziehungsweise vom Ende der Kristalle aus zugänglich sind.^[44] Durch die Wahl der Synthesebedingungen kann die Kristallmorphologie variiert werden. Der Zeolith Offretit wurde von GONNARD im Basalt von Mont Semiol im französischen Département Loire entdeckt.^[45]

GME: Das Gerüst der GME^[46]-Struktur (Gmelinit) besteht aus dreidimensionalen Kanälen. In einer Dimension verläuft die 12-Ring-Pore ($0,70 \times 0,70$ nm), die von zwei 8-Ring-Poren ($0,36 \times 0,39$ nm) gekreuzt wird.^[46] Natürlich vorkommender aber auch synthetischer GME weisen fast immer Stapelfehler beziehungsweise CHA-Zwischenwüchse auf. Dies kann den Hauptkanal blockieren und damit die Porosität

begrenzen. Erst mit der Verwendung von einem kationischen DABCO-Polymer als strukturgebendes Reagenz konnte ein fehlerfreier Zeolith synthetisiert werden.^[47]

2.4.1.2 Mittelporige Zeolithe (10-Ring-Zeolithe)

MEL: Der Zeolith-Typ MEL^[48] (Mobil Eleven) gehört zur Pentasil-Familie. Bei dieser Struktur verlaufen zwei 10-Ring-Poren senkrecht zueinander. An ihren Kreuzungen entstehen Hohlräume. Die 10-Ring-Poren haben eine Größe von $0,53 \times 0,54$ nm.^[49]

MFI: Die MFI^[50]-Struktur (Mobil Five) besteht aus sich kreuzenden geraden und sinusförmigen Kanälen. Die Poren haben einen Durchmesser von $0,51 \times 0,55$ nm beziehungsweise $0,53 \times 0,56$ nm^[50] und sind der mittelporigen Kategorie zugeordnet. Der MFI-Typ ist bekannt für seine hohe Form- und Größenselektivität.

SZR: Das dreidimensionale Porensystem des SZR^[51]-Typs (Sunbury Zeolite Four) besteht aus geraden 10-Ring-Kanälen ($0,41 \times 0,52$ nm) und zwei sich kreuzenden zickzack-förmigen 8-Ring-Poren ($0,32 \times 0,48$ nm und $0,30 \times 0,48$ nm).^[51] Obwohl sich die Poren schneiden, ist der Massentransport im Porensystem eingeschränkt, da die 8-Ring-Poren teilweise durch nicht austauschbare Kaliumionen blockiert sind.^[52]

2.4.1.3 Engporige Zeolithe (8-Ring-Zeolithe)

NAT: Der NAT^[53]-Strukturtyp (Natrolith) hat die ideale chemische Zusammensetzung $(\text{Na}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{16}) [\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]$ und ein zweidimensionales 8-Ring-Porensystem ($0,26 \times 0,39$ nm), das von einer 9-Ring-Pore ($0,25 \times 0,41$ nm) gekreuzt wird.^[53] Obwohl der Zeolith in der Natur relativ häufig vorkommt, ist er unter Laborbedingungen nur schwer zu kristallisieren.^[54] Mit der Verwendung von Natrolith- oder Skolezit-Impfkristallen ist die Synthese im Labor jedoch möglich.^[54]

PHI: Der PHI^[55]-Strukturtyp (Phillipsit) besitzt ein dreidimensionales 8-Ring-Porensystem mit den Porendurchmessern $0,38 \times 0,38$ nm, $0,30 \times 0,43$ nm und $0,32 \times 0,33$ nm.^[55]

MER: Der MER^[56]-Strukturtyp (Merlinoit) hat ein dreidimensionales Porensystem mit sich kreuzenden 8-Ring-Poren. Die Poren entlang der a- und b-Achse haben einen Porendurchmesser von $0,31 \times 0,35$ nm beziehungsweise $0,27 \times 0,36$ nm. Entlang der c-Achse verlaufen zwei 8-Ring-Poren mit Porendurchmessern von $0,34 \times 0,51$ nm und $0,33 \times 0,33$ nm.^[56]

2.4.2 Formselektivität

Die Porengeometrie und Porengröße von Zeolithen sind in der Größenordnung von kleinen Molekülen. Daher kommt es unausweichlich ab einer bestimmten Molekülgröße dazu, dass das Molekül nicht mehr durch die Poren diffundieren kann. Daher haben Zeolithe die Eigenschaft der Formselektivität. Wenn beispielsweise ein Edukt erst gar nicht in die Zeolithporen diffundieren kann, spricht man von Edukt-beziehungsweise Reaktanden-Selektivität (Abbildung 2.8 a). Die Edukte, die in die Poren diffundiert sind, sollten diese nach der Umsetzung wieder als Produkte verlassen. Aufgrund der Porengröße können aber wiederum nur Moleküle bis zu einer bestimmten Größe aus der Pore herausdiffundieren. Ist das gebildete Produktmolekül zu groß und kann nicht durch die Pore diffundieren, muss es weiter umgesetzt werden, bis es durch die Pore passt. In diesem Fall spricht man von Produkt-Selektivität (Abbildung 2.8 b). Die dritte Form der Formselektivität ist die Übergangszustandsselektivität (Abbildung 2.8 c). Hier können nur Übergangszustände eingenommen werden, die mit dem limitierten Platzangebot in der Zeolithpore klarkommen.^[57,58]

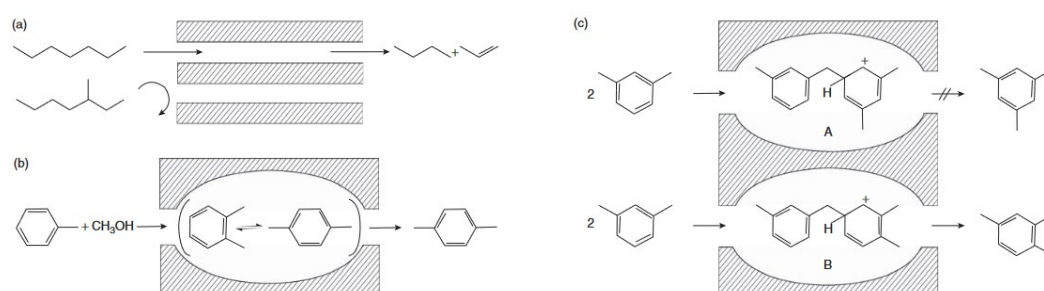


Abbildung 2.8. Schematische Darstellung der Formselektivität in Zeolithen. (a) Reaktanden-Selektivität, (b) Produkt-Selektivität, (c) Übergangszustandsselektivität.^[57,58]

Es gibt noch weitere Arten der Formselektivität wie zum Beispiel die molekulare Verkehrskontrolle^[59], inverse Formselektivität^[60], Oberflächeneffekte wie „Nest“-Effekte^[61], Porenmundkatalyse^[62,63] und Formselektivität mit Schlüssel-Schloss-Prinzip^[64,65]. Die Formselektivität ist ein komplexes Phänomen^[66], und die Parameter, die die Formselektivität in der Zeolithkatalyse bewirken, sind auch nicht immer verstanden oder von vornherein vorhersehbar.

2.4.3 Diffusion in Zeolithen

Die Selektivität in zeolithkatalysierten Umwandlungen ist ein komplexes Zusammenspiel zwischen katalytischer Aktivität, Stabilisierung des Schlüsselintermediats und Transportphänomenen. Wurde das Produkt gebildet, muss es

wieder vom aktiven Zentrum wegdiffundieren.^[67] In mesoporösen Materialien mit Porengrößen von 2 - 50 nm gibt es eine Bulkphase, in dem der Einfluss von Wechselwirkungen der Moleküle mit der Porenwand gering oder vernachlässigbar ist. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion in mikroporösen Materialien mit Porengrößen < 2 nm unter ständigem Einfluss der Porenwände. Es gibt keine Bulkphase.^[68] Die Diffusion in Mikroporen ist ein aktivierter Prozess, der als Springen zwischen benachbarten Käfigen beschrieben werden kann.^[67]

Im Wesentlichen wird die Diffusion in den Zeolithporen von zwei Faktoren bestimmt: den Porenabmessungen und der Bindungsenergie des Gastmoleküls. Einfachheit halber werden für die folgende Betrachtung die Zeolithstrukturen in drei Kategorien eingeteilt: (I) Käfig-Typ, (II) Kanal-Typ und (III) kreuzender Kanal-Typ.^[69] Diese Vereinfachung ist in Abbildung 2.9 bildlich dargestellt. Der Käfig-Typ hat große Käfige, die über kleine Fenster miteinander verbunden sind. Die Porenfenster haben eine hohe Helmholtz-Energie-Barriere für das zwischen-Käfig-Springen (engl.: inter-cage-hopping). Beispielsweise führt eine Vergrößerung des Porenfensters von 0,364 nm (DDR) auf 0,41 nm (LTA) zu einem Anstieg des Selbst-Diffusionskoeffizienten um circa zwei Größenordnungen. Beim Kanal-Typ gibt es keine Käfige. Wenn die Kanaldimensionen größer als 0,73 nm sind, dann gibt es keine erkennbaren Bereiche mit hohen Energiebarrieren für Molekülsprünge. Die Moleküle können einfach von einer Adsorptionsstelle zur benachbarten springen, sofern diese nicht besetzt ist.^[68] Beim kreuzenden Kanal-Typ, kreuzen sich die Kanäle. Ein sehr prominentes Beispiel für diesen Kanal-Typ ist die MFI-Struktur. Die Diffusionswege

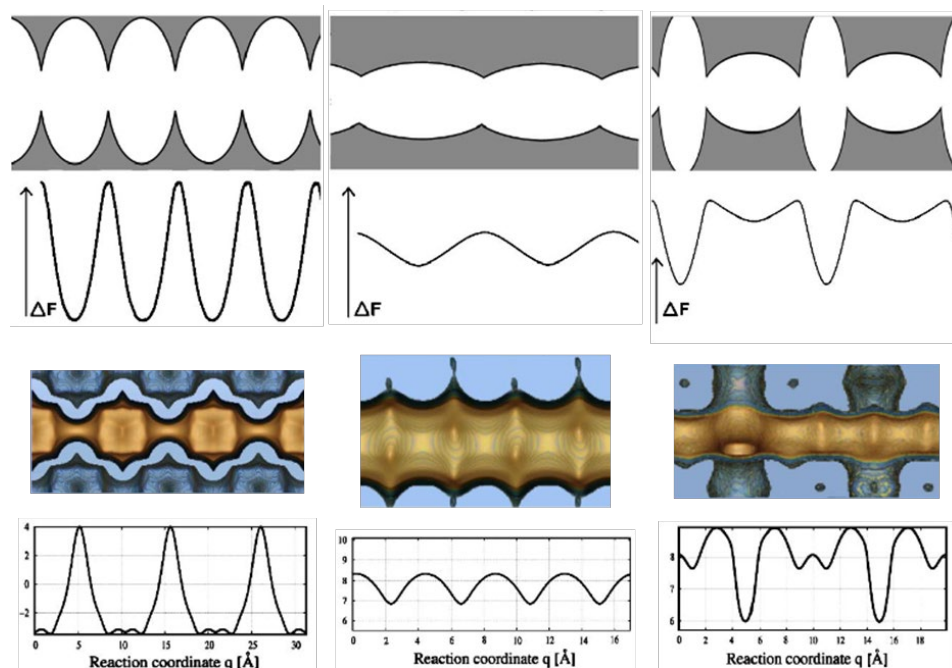


Abbildung 2.9. Schematische Darstellung der Porenstrukturen als verknüpfte Ellipsoide. (links) Käfig-Typ, (Mitte) Kanal-Typ, (rechts) kreuzender Kanal-Typ.^[69]

sind faszinierend. Beispielsweise wird bei der Alkylierung von Toluol mit Methanol eine Art Verkehrskontrolle vermutet. Die kleineren Reaktanden diffundieren durch die Zick-Zack-Poren und werden an den aktiven Zentren, welche sich nahe den Kanalkreuzungen befinden, umgesetzt. Anschließend diffundieren größere Produktmoleküle durch die geraden Kanäle wieder aus dem Zeolith heraus.^[58]

Diese vereinfachte Darstellung zeigt, wie komplex die Diffusion in den Zeolithporen ist. Außerdem verändern sich die Diffusionseigenschaften auch je nach Konzentration der Gasmoleküle. Es ist daher sinnvoll, die Wahl der Porenstruktur auf die gewünschte Anwendung abzustimmen.^[68]

Wie oben angedeutet hängt die Diffusion nicht nur von den Porenabmessungen ab, sondern auch von den Adsorptionseigenschaften. Die Betrachtung des Faujasits in der Natrium-Form mit unterschiedlicher Gitterzusammensetzung verdeutlicht dieses Phänomen. Die drei Strukturen Na-X (54 Na⁺ in der Einheitszelle), Na-Y (86 Na⁺ in der Einheitszelle) und FAU-Si (nur Siliziumdioxid) entsprechen alle dem Strukturtyp FAU. Sie unterscheiden sich in ihrem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und haben folglich auch eine unterschiedliche Anzahl an Na⁺-Ionen in ihren Käfigen. Dass dieser Unterschied bedeutsam ist, zeigt beispielsweise der Einfluss auf die Bindungsenergie von CO₂. So nimmt mit zunehmender Anzahl an Kationen die Bindungsenergie von CO₂ zu. Dies liegt an der erhöhten elektrostatischen Wechselwirkung. Dies zeigt sich wiederum im Selbst-Diffusionskoeffizienten, der in folgender Reihenfolge abnimmt: FAU-Si > Na-Y > Na-X. Eine stärkere Adsorption führt zu einer geringeren Diffusivität.^[68]

2.4.4 Säure-Base-Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe vom Alumosilicat-Typ können als feste Säure-Base-Paare angesehen werden. Das Besondere an diesen festen Säure-Base-Paaren ist, dass sie nicht unabhängig voneinander sind, sondern durch das Zeolithgerüst verbunden sind. Das ladungsausgleichende Gegenion spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die negative Ladung des Gerüsts muss durch ein Proton oder ein Metallkation ausgeglichen werden. Dieses Zusammenspiel von positiver und negativer Ladung kreiert die acidobasischen Eigenschaften der Zeolithe. Ist das Kation ein Proton, so liegt ein Brønsted-saures Zentrum vor (Abbildung 2.10, rechts). Der Austausch mit Ammonium-Ionen und die anschließende Kalzinierung zur Herstellung von Brønsted-sauren Materialien ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten, und die bei Weitem am meisten untersuchten zeolithischen Systeme sind die Brønsted-sauren Zeolithe, da sie in der petrochemischen Industrie eingesetzt werden. Eine Reihe von Übersichtsartikeln und Monographien, die sich mit diesen Themen befassen, wurden veröffentlicht.^[70,71]

Ist das ladungsausgleichende Ion dagegen ein Alkalimetall, dann liegt ein Lewis-saures Zentrum vor (Abbildung 2.10, links). Der Gittersauerstoff ist die dazugehörige Lewis-Base. Nach der Definition von LEWIS^[72] ist eine Lewis-Säure ein

Elektronenpaarakzeptor, kann folglich Elektronenpaare an sich anlagern und ist somit elektrophil. Eine Lewis-Base ist ein Elektronenpaardonator, stellt also Elektronenpaare zur Verfügung und ist nukleophil.

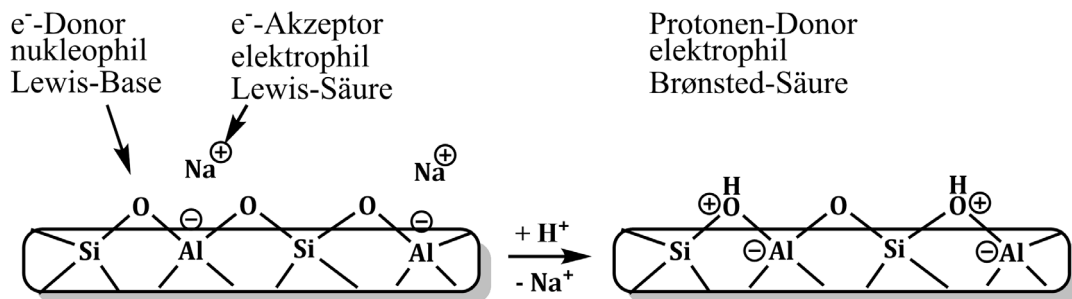


Abbildung 2.10. Schematische Darstellung der Säurezentren im Zeolith.^[16]

In dieser Arbeit werden ausschließlich Zeolithe mit Alkalikationen als Gegenionen verwendet. Daher wird der Fokus auf die Eigenschaften der Zeolithe in der Alkali-Form gelegt. Der basische Charakter der Zeolithe wird auch durch strukturelle Komponenten (spezifische TO_4 -Tetraeder-Verknüfungen) und durch physikalisch-chemische Komponenten (chemische Zusammensetzung) beeinflusst.^[73]

Die Säurestärke des Kations hängt zum einen von seiner Natur beziehungsweise seinem elektrischen Feld ab. Im Allgemeinen nimmt die Säurestärke der Alkalimetallionen in der Reihenfolge $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ab. Ein mit Cäsium ausgetauschter Zeolith sollte also Lewis-basischer sein als ein mit Lithium ausgetauschter Zeolith. Zum anderen ist die Säurestärke des Kations vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abhängig. Je weniger Aluminium im Gerüst eingebaut ist, desto Lewis-saurer ist das Kation. Der Grund dafür ist die Langstreckenstabilisierung in Zeolithen. Bei einem isolierten Al werden sich die Al-O- und die Si-O-Bindung ähnlich, folglich wird die Wechselwirkung zwischen Al und O schwächer.^[73]

Die Stärke der Nukleophilie der Gerüstsauerstoffatome hängt auch von ihrer Partialladung ab. Wird der Si-O-Al-Bindungswinkel größer und damit die T-O-Bindung länger, dann nimmt die negative Partialladung am Sauerstoffatom zu (wird mehr negativ). Und damit nimmt auch die Basizität des Sauerstoffatoms zu.^[73]

2.4.4.1 SANDERSON-Elektronegativitätsausgleichsprinzip

Um einen vergleichbaren, quantitativen Wert für die Basenstärke des Gerüstsauerstoffs im Zeolith zu erhalten, kann das SANDERSON-Elektronegativitätsausgleichsprinzip^[74] verwendet werden. Mit den Elektronegativitäten S_i nach SANDERSON wird zunächst die mittlere Elektronegativität S_{int} des Zeoliths mit der Zusammensetzung $\text{M}_m\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ wie in Gleichung (2.2) berechnet. Anschließend kann die Partialladung am Sauerstoff δ_0 mit Gleichung (2.3) berechnet werden.^[74]

$$S_{\text{Int}} = \sqrt[m+x+y+z]{S_{\text{M}}^m \cdot S_{\text{Al}}^x \cdot S_{\text{Si}}^y \cdot S_{\text{O}}^z} \quad (2.2)$$

$$\delta_{\text{O}} = \frac{S_{\text{Int}} - S_{\text{O}}}{2,08 \cdot \sqrt{S_{\text{O}}}} \quad (2.3)$$

Die Farbgebung in Abbildung 2.11 soll die Klassifizierung der Säure-Base-Eigenschaften verdeutlichen. Experimentell wurde gezeigt, dass oberhalb des grünen Bereichs ($\delta_{\text{O}} < -0,34$) die Partialladung hoch genug ist, dass der Zeolith auch basische Eigenschaften zeigt. Wenn die Sauerstoffpartialladung $\delta_{\text{O}} < -0,38$ ist, so gilt der Zeolith als nukleophil und weist eher basische Eigenschaften auf. Gilt $-0,38 < \delta_{\text{O}} < -0,34$, werden amphotere Eigenschaften erwartet. Elektrophile Eigenschaften werden bei $\delta_{\text{O}} > -0,34$ erwartet.^[73,75] Wie in Abbildung 2.11 links zu erkennen ist, nimmt der nukleophile Charakter mit zunehmendem Aluminiumgehalt zu. Es ist auch zu erkennen, dass die Sauerstoffpartialladung für einen Zeolith in der H-Form nie hoch genug wird, um amphotere oder nukleophile Eigenschaften zu zeigen. Aus Tabelle 2.3 können die Elektronegativitäten, die zur Berechnung verwendet werden entnommen werden.^[74]

Tabelle 2.3. Elektronegativitäten nach Sanderson S_i für eine Auswahl an Elementen.^[74]

Element	Si	Al	O	H	Li	Na	K	Rb	Cs
S_i	2,84	2,22	5,21	3,55	0,74	0,7	0,42	0,36	0,28

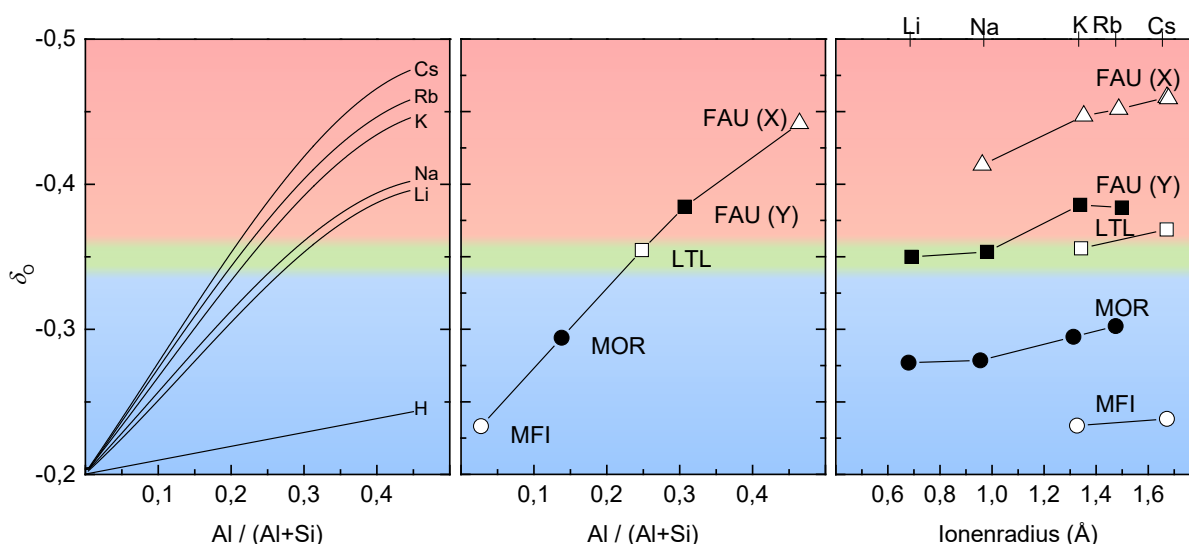


Abbildung 2.11. Berechnete Partialladung am Gerüstsauerstoff δ_{O} in Anhängigkeit vom Aluminiumgehalt (links). Vergleich der Partialladung am Gerüstsauerstoff in Anhängigkeit vom Aluminiumgehalt in verschiedenen Zeolithen für Zeolithe in der K-Form (Mitte) und in Anhängigkeit vom Ionenradius und verschiedenen Gerüsttypen (rechts). Modifiziert von ^[75,76].

Bei kationischen Zeolithen sollte immer beachtet werden, dass acido-basische Zentren vorliegen können. Abhängig vom Aluminiumgehalt und Extragerüstkation steigt der nukleophile Charakter des Zeolithgerüsts, und der Zeolith kann bei der gleichen Reaktion elektrophile und nukleophile Eigenschaften haben. Die Natur des Katalysators ist auch von dem mit ihm wechselwirkenden Molekül abhängig.^[77]

Es sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass bei der Berechnung der Partialladung mittels des SANDERSON-Elektronegativitätsausgleichsprinzips^[74] nur die chemische Zusammensetzung einbezogen wird und keine strukturellen Effekte beachtet werden. Trotzdem ist es eine effiziente Methode, um die Partialladung an einem Atom abzuschätzen.^[78] Eine genauere Berechnung der Ladung kann mit der vollständigen Elektronegativitätsausgleichsmethode erfolgen. Bei diesem Berechnungsansatz können atomare Ladungen erzeugt werden, die sowohl konnektivitäts- als auch geometrieabhängig sind.^[79]

2.4.5 Charakterisierung der basischen und sauren Eigenschaften

Um die Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften und der katalytischen Aktivität aufzuzeigen und zu verstehen, ist es wichtig Kenntnis über die Natur, Anzahl, Stärke und räumliche Verteilung der aktiven Zentren zu haben. Zur Charakterisierung der Basizität von Zeolithen, ist der übliche Weg, saure Adsorbate mit verschiedenen Säurestärken zu verwenden. Zur Untersuchung der Acidität werden basische Adsorbate gewählt.^[80,81]

2.4.5.1 Charakterisierung der basischen Zentren

Zur Charakterisierung der basischen Zentren in Zeolithen werden verschiedene Sondenmoleküle vorgeschlagen.^[81,82] Beispielsweise können Kohlenstoffdioxid^[81,82], Kohlenmonoxid^[81,82], deuteriertes Chloroform^[83], Acetylen^[84], Pyrrol^[59,81,85,86] oder Iod^[87] verwendet werden. Die Wechselwirkung zwischen Sondenmolekül und Basezentrum lässt sich beispielsweise mittels Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektroskopie detektieren.

Kohlenstoffdioxid als Sondenmolekül ist in der Hinsicht problematisch, da die Chemisorption zu verschiedenen Oberflächencarbonaten führen kann. Kohlenstoffmonoxid kann auf basischen Katalysatoren ebenfalls umgewandelt werden.^[81] Bei deuteriertem Chloroform und Acetylen wird durch die Wechselwirkung mit basischen Zeolithen im FT-IR-Spektrum eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet.^[83,84] Je stärker die Rotverschiebung ist, desto höher ist die Basenstärke des Gerüstsauerstoffs.^[83,84]

Pyrrol eignet sich gut als Sondenmolekül für basische Zentren, obwohl es in einigen Fällen irreversibel adsorbiert und auch chemisch umgewandelt wird.^[59,81,85] Pyrrol ist ein amphoterer Molekül. Es kann mit dem basischen Gerüstsauerstoff sowie auch

mit den Extragerüstkationen wechselwirken (Abbildung 2.12). Die IR-Banden liegen weit genug auseinander, sodass Informationen über beide Zentren erhalten werden.

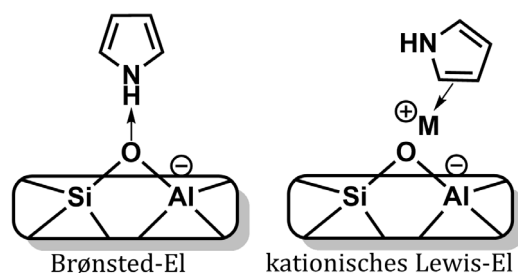


Abbildung 2.12. Modell der Adsorption von Pyrrol an den Adsorptionszentren im Zeolith. Modifiziert aus^[86].

Die N-H-Streckschwingung von flüssigem Pyrrol liegt bei 3430 cm^{-1} . Bei Wechselwirkung mit einem Zeolithgerüst verschiebt sich die Bande bis auf 3200 cm^{-1} durch die Wechselwirkung mit dem Gerüstsauerstoff. Diese Verschiebung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Je höher die berechnete Partiaalladung des Gerüstsauerstoffs, desto mehr verschiebt sich die Position der N-H-Streckschwingungsbande von Pyrrol zu niedrigeren Wellenzahlen ($-\Delta\tilde{\nu}$ wird größer). Dies verdeutlicht die Zunahme der Basizität des Zeolithgerüsts mit zunehmendem Aluminiumgehalt und abnehmender Elektronegativität des Kations.^[73]

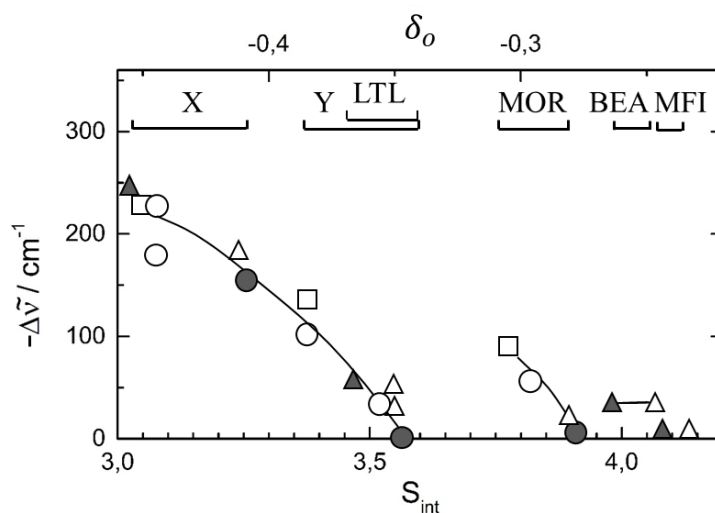


Abbildung 2.13. Verschiebung der Pyrrol-N-H-Streckschwingung $-\Delta\tilde{\nu}$ in Abhängigkeit von der mittleren Elektronegativität S_{int} und der Sauerstoffpartiaalladung δ_o bei Wechselwirkung mit einem Zeolithgerüst. Die Zeolithe sind in der Li ●, Na Δ, K ○, Rb □ und Cs ▲-Form. Modifiziert aus ^[73].

Um die Donorstärke von Zeolithen sichtbar zu machen, nutzen Choi^[87] et al. die Ladungstransfer-Eigenschaften der Zeolithe in Kombination mit der Einbringung von Iod in den Zeolithen. Iod ist eine solvatochrome Verbindung. Die sichtbare Adsorption

entspricht dem Elektronenübergang vom π^* -Orbital (HOMO) in das σ^* -Orbital (LUMO). In Abbildung 2.14 links ist das Energieniveauschema gezeigt. In Abbildung 2.14 rechts ist das Absorptionsspektrum von Iod auf verschiedenen FAU-Zeolithen in der K-, Na- und Li-Form mit verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen gezeigt. Die verstärkte Donor-Eigenschaft des Zeolithen mit der Erniedrigung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses verschiebt die Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen. Auch mit abnehmender Elektronegativität des Kations kommt es zur Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen.

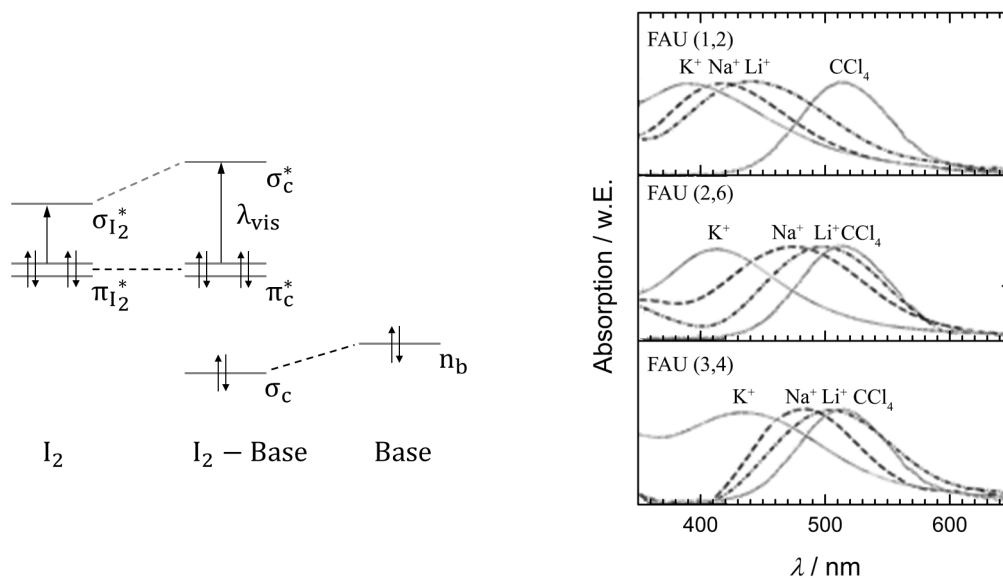


Abbildung 2.14. Energieniveauschema von Iod, das mit einem basischen Lösungsmittel wechselwirkt (links), und das Absorptionsspektrum vom Iod auf FAU-Zeolithen in der Li-, Na- und K-Form mit verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen, zum Vergleich ist die Adsorptionsbande von Iod in CCl_4 mit angegeben (rechts).^[87]

2.4.5.2 Charakterisierung der sauren Zentren

Ein seit jeher häufig eingesetztes Sondenmolekül für Oberflächenacidität ist Pyridin. Es kann eingesetzt werden, um die Natur, die Dichte und die Stärke der Säurezentren (SZ) zu analysieren. Bei der Adsorption in Zeolithen erlaubt es die Unterscheidung zwischen „echten“ Lewis-SZ, kationischen Lewis-SZ und Brønsted-SZ, da die Banden schmal sind. Die Banden von Lewis-SZ und Brønsted-SZ sind gut voneinander getrennt. Pyridin, das auf Brønsted-SZ adsorbiert ist, hat eine Bande bei 1545 cm^{-1} , Pyridin auf „echten“ Lewis-SZ hat eine Bande bei 1450 cm^{-1} . Und Pyridin, das mit kationischen SZ wechselwirkt, hat eine Bande bei $1430\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$.^[88,89] In Abbildung 2.15 ist die Adsorption von Pyridin auf den jeweiligen Säurezentren dargestellt und die Energie der Schwingung angegeben.^[16] Die Bande, die bei 1490 cm^{-1} auftaucht, ist eine nicht-spezifische Adsorption und keiner speziellen Zentrenart zuzuordnen.^[82]

Mit dem BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen Gesetz^[90,91,92] kann die Menge an adsorbiertem Pyridin aus der Absorptionsbande berechnet werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass dazu der Extinktionskoeffizient für die entsprechende Bande bekannt sein muss. Außerdem muss die Stöchiometrie der Adsorption eindeutig sein. In der Literatur sind einige Extinktionskoeffizienten von Pyridin an Lewis-SZ und Brønsted-SZ angegeben.^[82,93]

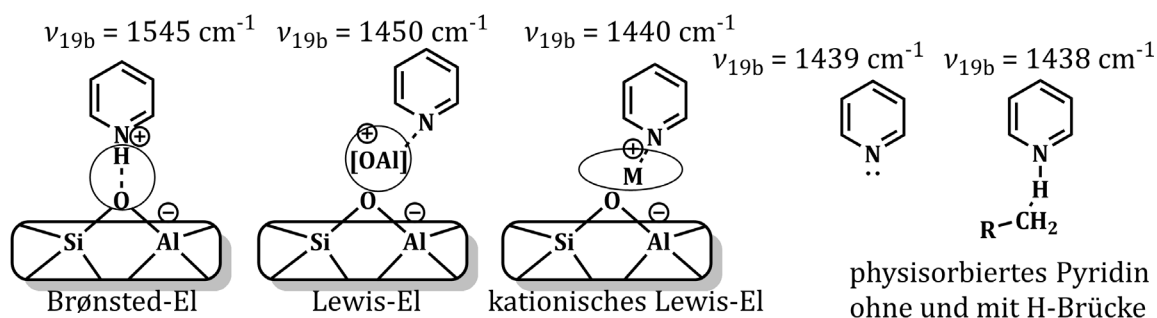


Abbildung 2.15. Pyridin wechselwirkt mit Brønsted-SZ, „echtem“ Lewis-SZ und kationischem Lewis-SZ. Rechts sind freies Pyridin und Pyridin mit H-Brücke gezeigt. Angegeben sind jeweils die Schwingungsenergie der CH-Streckschwingung ν_{19b} .^[16]

Eine häufig eingesetzte Methode zur Charakterisierung der Säurezentren ist temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD). Ammoniak eignet sich aufgrund seiner kleinen Abmessungen ($0,370 \times 0,399 \times 0,311 \text{ nm}$) sehr gut als Sondenmolekül. Poren, Kanäle und Fenster mit Abmessungen $\geq 0,4 \text{ nm}$ sind für Ammoniak zugänglich. Das zugrundeliegende Prinzip der TPD ist, dass mehr thermische Energie benötigt wird, um das basische Sondenmolekül von starken Säurezentren zu desorbieren als von schwachen Säurezentren. Zunächst adsorbiert das Sondenmolekül an den Bindungszentren bei niedriger Temperatur. Anschließend wird die Temperatur langsam erhöht. Das Sondenmolekül desorbiert, sobald die Temperatur hoch genug ist, dass die Bindungsenergie überwunden wird und die Bindung gelöst werden kann. Die quantitative Auswertung des Desorptionsdiagramms gibt Hinweise über die Stärke und Stärkeverteilung der Säurezentren. Die Anzahl an desorbierten Sondenmolekülen gibt Information über die Anzahl der Säurezentren. Über das Maximum des Desorptionssignals lässt sich die Adsorptionenthalpie berechnen.^[94]

NH_3 -TPD hat allgemein den Nachteil, dass die Ammoniak-Adsorption nicht spezifisch ist und damit nicht zwischen Brønsted-SZ und Lewis-SZ unterschieden werden kann.^[95] Dies ist ein wichtiger Punkt, denn viele zeolithische Materialien weisen sowohl Brønsted-SZ als auch Lewis-SZ auf. Im Falle der acido-basischen

Zeolithe muss zudem beachtet werden, dass Ammoniak keine spezifische Wechselwirkung mit dem kationischen Lewis-SZ eingeht. Es können sich auch zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ammoniak-Wasserstoff und dem Gerüstsauerstoff (N-H...O) bilden.^[96] Hinzukommt, dass sich je nach Adsorptionsbedingungen unterschiedlich starke und unterschiedlich viele Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Untersuchungen mit Ammoniak, Methanol, Propanol und Wasser zeigten, dass diese im Zeolith so viele Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, dass man von Clustern spricht.^[97] Mit zunehmender Polarität der Gerüstsauerstoffatome nimmt die Affinität von Ammoniak oder Methanol zu, mit dem Gerüst Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Damit beeinflusst das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Clusterbildung maßgeblich. In Abbildung 2.16 sind die Methanol-Cluster schematisch dargestellt. So bilden sich bei Na-ZSM-5 gar keine Cluster (Abbildung 2.16, links) und mit zunehmender Anzahl der Kationen im Zeolith können sich auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen bereits adsorbierten Methanol-Molekülen bilden (Abbildung 2.16, rechts).

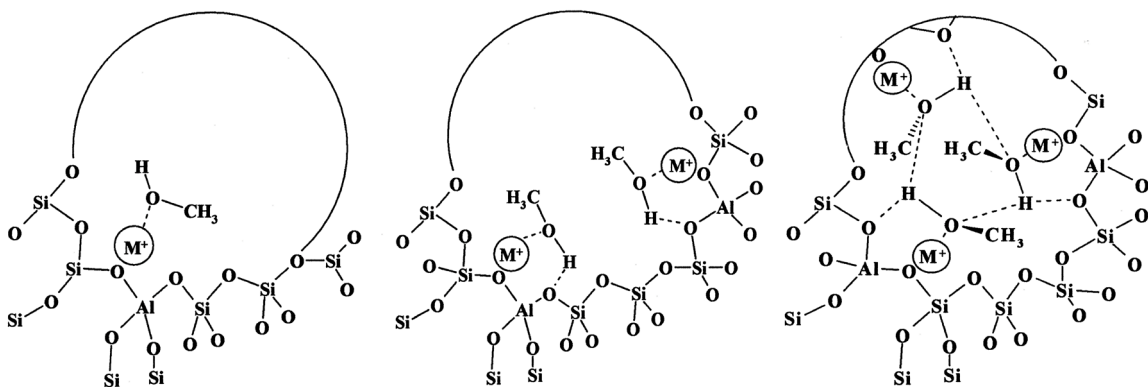


Abbildung 2.16. Adsorption von Methanol auf alkaltausgetauschten Zeolithen. Die Clusterbildung ist hier schematisch dargestellt (nach ^[97]). Links Na-ZSM-5, Mitte Na-Y und rechts Na-X.

Die unspezifische Wechselwirkung und die Clusterbildung müssen bei der Interpretation der Desorptionsdiagramme aus dem TPD-Experiment berücksichtigt werden. Bei Clusterbildung kann aus der Fläche und dem Desorptionsmaximum nicht mehr auf die Anzahl und Stärke der Zentren geschlossen werden, sondern eher auf die Polarität des Zeolithen. Ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung von Kohlenstoffdioxid mit der Zeolith-Oberfläche ist die Adsorptionsenergie. Kalorimetrische Messungen der Adsorptionswärme von Kohlenstoffdioxid an alkaltausgetauschten Zeolithen zeigen, dass die Adsorptionsenergie mit der Reihenfolge $K < Na < Li$ zunimmt.^[98] In CO_2 -TPD-Experimenten konnte ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Die Desorptionstemperatur von Kohlenstoffdioxid an

Na-X war höher als an Cs,Na-X^[99], was auf den ersten Blick bedeuten würde, dass Na-X basischer wäre als Cs,Na-X. Dies kann aber aufgrund der berechneten Sauerstoffpartialladung nicht sein.^[73] IR-Untersuchungen zeigten, dass Kohlenstoffdioxid vielmehr mit den Kationen als mit dem basischen Gerüstsauerstoff wechselwirkt. Dies macht Kohlenstoffdioxid eher zu einem basischen als zu einem sauren Sondenmolekül.^[100]

Werden die Säurezentren von verschiedenen Zeolithen mittels NH₃-TPD verglichen, ist außerdem zu beachten, dass sich die Säurezentren in Poren, Kanälen und Käfigen unterschiedlicher Größe und Form befinden. Daher sollte hierbei auch ein Begrenzungseffekt berücksichtigt werden. Dieser Begrenzungseffekt ist auf die unspezifische Wechselwirkung von NH₃ mit dem Zeolithgerüst zurückzuführen und in der effektiven Desorptionsenergie von NH₃ nachweisbar.^[94]

2.4.6 Besonderheiten der engporigen 8-Ring-Zeolithe

Die 8-Ring-Zeolithe wurden lange als Katalysatoren vernachlässigt, denn die 10- und 12-Ring-Zeolithe dominieren die petrochemischen Anwendungen. Erst ab den 1980er Jahren stieg das Interesse an den engporigen Zeolithen. Dies liegt unter anderem an den hervorragenden katalytischen Leistungen in der Reaktion von Methanol zu Olefinen (SAPO-34, CHA-Typ) und der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x und NH₃ (Cu-SSZ-13, CHA-Typ). Auch für Sorptions- oder Separationsprozesse eignen sich 8-Ring-Zeolithe sehr gut. Bekannte Vertreter, die derzeit industriell eingesetzt werden, sind die Struktur-Typen CHA, EDI, ERI, GIS, LTA, MER und RHO.^[101] In Abbildung 2.17 sind einige wichtige Reaktionen der 8-Ring-Zeolithe aufgeführt.^[102]

Wenn von 8-Ring-Zeolithen die Rede ist, bedeutet das explizit, dass 8 T-Atome (Al oder Si) einen Ring bilden, da diese immer über Sauerstoffatome verbrückt sind, besteht der Ring insgesamt aus 16 Atomen. Außer der Anzahl der T-Atome im Ring ist auch die Konnektivität der Poren und das Vorhandensein von großen Hohlräumen von großer Bedeutung für die Anwendung. Beispielsweise hat ein EEI-Zeolith sehr große Käfige (0,56 × 1,98 nm), jedoch ist dieser Käfig nur über 8-Ring-Fenster zugänglich. Andersherum gibt es auch 8-Ring-Zeolithe, die keine Käfige besitzen, wie beispielsweise der GIS-Zeolith.^[102]

Typischerweise haben engporige Zeolithe Poren im Bereich von 0,30-0,45 nm.^[103] Angesichts der Tatsache, dass die Porenabmessungen in der Größenordnung von kleinen Molekülen oder Ionen sind, liegt die Bedeutung vom Zusammenspiel zwischen Porenabmessungen und Gastmolekül auf der Hand. Dies ist auch ein Grund dafür warum der Molekularsieb-Effekt zuerst bei den 8-Ring-Zeolithen entdeckt wurde.^[104]

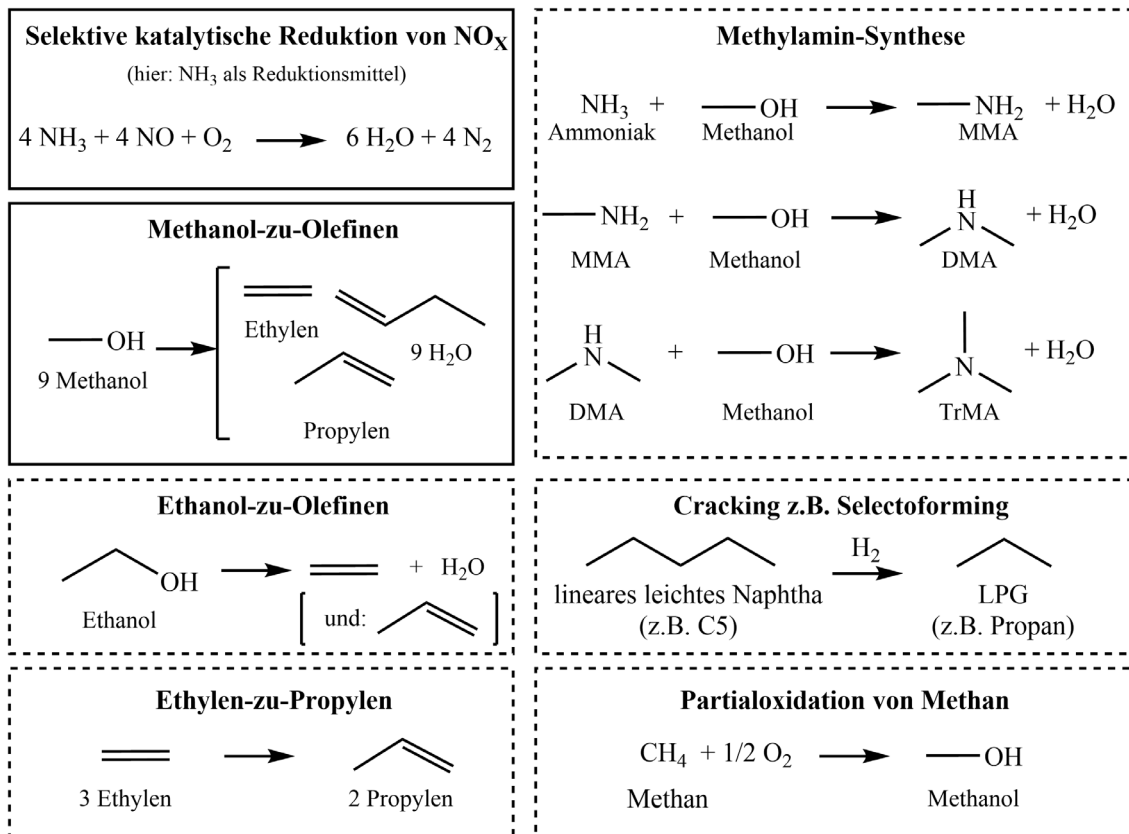


Abbildung 2.17. Wichtige Reaktionen, die von 8-Ring-Zeolithen katalysiert werden. Die Umwandlung von Methanol in Olefine und die NO_x-Reduktion werden derzeit kommerziell mit 8-Ring-Zeolithen betrieben (durchgezogene Linie). Die Reaktionen, die nur im kleinen Maßstab oder in Pilotanlagen (Amine) untersucht wurden, befinden sich in den gestrichelten Kästchen. MMA, DMA und TrMA stehen für Mono-, Di- beziehungsweise Trimethylamin. Modifiziert aus^[102]

Insbesondere bei engporigen Zeolithen ist das Verständnis der Diffusion durch die engen Kanäle wichtig. Dass die Diffusion von verzweigten Kohlenwasserstoffen in 8-Ring-Zeolithen möglich ist, beschreiben Misk^[105] et al. Bei ihren Untersuchungen stellten sie fest, dass Isobuten bei 350 °C in die Poren von Ca,Na-A (LTA-Typ) diffundieren kann. Ein weiteres Beispiel dafür, dass verzweigte Moleküle in 8-Ring-Zeolithen diffundieren können, wurde beim katalytischen Cracken von 1-Hexen und 4-Methyl-1-penten gezeigt. Ein aluminiumarmer H-ITQ-29 (LTA-Typ) war ähnlich aktiv wie ein H-ZSM-5 (MFI-TYP), wobei die formselektiven Eigenschaften stärker ausgeprägt waren.^[106]

Das in letzter Zeit zunehmende Interesse an der industriellen Verwendung von engporigen Zeolithen hat zu neuen Synthesestrategien geführt. Insbesondere sind die Modifizierung und die Kontrolle der Gerüstzusammensetzung im Fokus der heutigen Forschung. Wichtige Eckpunkte bei der Charakterisierung von zeolithischen Katalysatoren sind die Kenntnis über die Porenstruktur, Gitterzusammensetzung, Kristallmorphologie, die Partikelgröße, die Mikroporenoberfläche, das Mikroporenvolumen und die Natur der sauren Zentren. Die Charakterisierung der 8-Ring-Zeolithe gestaltet sich relativ schwierig und über die Größe und Beschaffenheit der

Hohlräume ist wenig bekannt. Die Charakterisierungsmethoden und -möglichkeiten wie Röntgenbeugung, Elementaranalyse, bildgebende Methoden unterscheiden sich nicht von den mittel- und großporigen Zeolithen. Die Charakterisierung der Mikroporenoberfläche, des Mikroporenvolumens und der sauren Zentren ist mit den üblichen Methoden jedoch erschwert.

Üblicherweise werden die Mikroporenoberfläche, das Mikroporenvolumen und die Porengrößenverteilung von mikroporösen Materialien mit Stickstoff- (bei 77 K) und in neuerer Zeit mit Argon-Physisorption (bei 87 K) bestimmt. Die Vorteile von Argon gegenüber Stickstoff als Adsorptiv können in der Literatur^[107,108,109] nachgelesen werden. Jedoch kann aufgrund der kleinen Poren bei den üblichen Sondenmolekülen eine Diffusionslimitierung vorliegen, insbesondere, wenn die Zeolithe nicht in der H-Form vorliegen. Denn die kleinen 8-Ring-Poren verhindern das Eindringen der Argon-Atome bei kryogenen Temperaturen. Bei den kryogenen Temperaturen ist die thermische Flexibilität des Zeolithgerüsts limitiert und die Diffusionsgeschwindigkeit der Argon-Atome verlangsamt. Hinzukommt, dass Extragerüstkationen den verfügbaren freien Raum in den Poren verkleinern und die Diffusion hindern. In diesem Fall ist die mit Argon-Physisorption bestimmte Oberfläche, die externe Oberfläche der Zeolithe.^[110] Dies bestätigen auch Untersuchungen von SHARMA^[111] et al. und OLEKSIK^[110] et al. Sie stellten bei Argon-Physisorptionsmessungen an Na-GIS-Zeolithen (Na-P1 und Na-P2) jeweils eine sehr viel niedrigere BET-Oberflächen fest, als sie für Zeolithe üblich ist. Der von der IZA angegebene maximale Durchmesser eines Atoms oder Moleküls, das durch die GIS-Poren (in der H-Form) diffundieren kann, ist mit 0,332 nm angegeben, und der kinetische Durchmesser von Argon beträgt 0,34 nm^[112]. Daher muss die Diffusion limitiert sein. Auch in der IUPAC-Empfehlung von 2015^[109] steht frei übersetzt: „Aufgrund kinetischer Beschränkungen bei kryogenen Temperaturen (87 K, 77 K) ist die Argon- und Stickstoffadsorption für die Charakterisierung sehr enger Mikroporen von begrenztem Wert.“ Nachfolgend wird die CO₂-Physisorption bei 273 K als geeignete Alternative empfohlen. Denn, obwohl die Abmessungen von N₂ (0,36 nm^[112]), Ar (0,34 nm^[112]) und CO₂ (0,33 nm^[112]) ähnlich sind, ist es für CO₂-Moleküle möglich in die Ultramikroporen (Poren < 0,7 nm^[109]) zu diffundieren.^[113] CO₂-Physisorption wird bei 0 °C gemessen. Die Diffusion ist viel schneller aufgrund der deutlich höheren Temperatur und des höheren Drucks. Damit können Ultramikroporen erreicht werden.^[107] Andererseits wird der Maximaldruck (Umgebungsdruck) schnell erreicht, sodass die obere Messgrenze bei Poren mit 1 nm ist. Es ist außerdem zu beachten, dass CO₂ ein Quadrupolmoment hat, was das Adsorptionsverhalten an mikroporösen Feststoffen mit polaren Oberflächenfunktionen wie Zeolithen beeinflusst. Daher ist bei mikroporösen Materialien, die

bedeutende polare funktionelle Gruppen aufweisen, die Analyse der Porengröße mit CO₂ nicht ohne weiteres möglich.^[107]

Auch die Charakterisierung der sauren Zentren in den 8-Ring-Zeolithen muss auf die engen Poren angepasst werden. Die Charakterisierung der sauren Zentren von Zeolithen erfolgt üblicherweise über das Einbringen von Pyridin als Sondenmolekül und anschließender Messung mittels FT-IR-Spektroskopie (Abschnitt 2.4.5.2). Allerdings hat Pyridin eine relativ große Größe im Vergleich zu den Poren der engporigen Zeolithe. Es wird berichtet, dass es nicht möglich ist, die Säurezentren innerhalb der Sodalitkäfige oder Poren vom Zeolith-Typ HEU, in den Seitentaschen von Mordenit^[114] oder den 8-Ring-Poren von Ferrierit^[115] zu bestimmen. Ammoniak kann als Alternative eingesetzt werden. Ammoniak ist kleiner als Pyridin. Allerdings sind die IR-Banden von Ammoniak im Vergleich zu den Pyridin-Banden sehr breit. Eine quantitative Bestimmung ist damit nicht möglich.^[82]

Eine alternative Möglichkeit zur Detektion des auf dem Zeolith adsorbierten Ammoniak ist die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD). ALI^[116] et al. war es möglich sauren Zentren am engporigen Na-GIS-Zeolithen zu bestimmen, wobei sich der Großteil der sauren Zentren (Brønsted-SZ) in den Poren befindet. Im Falle dieses Katalysators war es also möglich, dass Ammoniak in den Poren adsorbieren kann, obwohl der Zeolith in der Na-Form vorliegt und damit nur eingeschränkter Raum in den 8-Ring-Poren ist.

Ein weiterer Faktor, der speziell für das Thema dieser Arbeit zu berücksichtigen ist, ist, dass Ammoniak wesentlich kleiner ist als Milchsäure. Mit Ammoniak werden folglich auch Säurezentren detektiert, die für Milchsäure unzugänglich sein können. Das heißt beispielsweise, dass die Anzahl der detektierten Säurezentren höher ist als die für die Milchsäurereaktion zugänglichen Säurezentren.

2.4.7 Teilkristalline, röntgenamorphe und nanokristalline Zeolithe

„Wohldefinierte“, kristalline Katalysatoren sind potentiell leichter zu handhaben, was Überlegungen und rechnerische Modellierung von Struktur-Wirkungsbeziehungen angeht. Allerdings ist ein Hauptteil der kommerziellen Katalysatoren eher amorph und nicht kristallin. Amorphe Katalysatoren werden oft gewählt, weil sie kostengünstiger sind, ihre physikalischen Eigenschaften eingestellt werden können und weil ihre Aktivität und Produktivität häufig höher ist.^[117] Auch röntgenamorphe^[118] oder teilkristalline zeolithische Materialien sind als Katalysatoren interessant. Beispielsweise wurde bei der Gerüstisomerisierung von But-1-en gezeigt, dass Zeolithe mit geringer Kristallinität eine höhere Selektivität und Ausbeute erzielen können im Vergleich zu hochkristallinen Analoga.^[119,120] Bei der Amorphisierung des Zeoliths kommt es zu Brüchen der Si-O-Si- und Si-O-Al-Bindungen, ausgelöst beispielsweise durch thermische Behandlung^[121] oder durch

exzessives Mahlen^[122]. Die Amorphisierung eines Zeolithkatalysators hat einen Einfluss auf die Säurestärke, Säurezentrenkonzentration beziehungsweise die Zugänglichkeit des Porensystems.

Bei der basenkatalysierten Aldol-Kondensation von Methanol und Aceton zeigten HUANG^[123] et al., dass die Amorphisierung die Lewis-Acidität verringert und die Lewis-Basizität gesteigert hatte. Dies zeigte sich in einer Selektivitätszunahme zum gewünschten Produkt (Methylvinylketon) und in der Unterdrückung der Nebenreaktionen wie die Kondensation von Aceton oder die MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-Reaktion. In einer weiteren Veröffentlichung von HUANG^[124] et al. wurden die Folgen der Amorphisierung auf die Stärke und Anzahl der Säurezentren mit volumetrischen und kalorimetrischen Adsorptionsmessungen mit NH₃ und SO₂ als Sondenmoleküle an kristallinen und kollabierten Zeolithen Na-A, Na-X und Na-Y untersucht. Sie stellten eine Abschwächung der Lewis-Säurestärke fest, während die Lewis-Basenstärke nur geringfügig beeinflusst wurde. Die Autoren schlossen daraus, dass der Wegfall der Langstreckenstabilisierung auf die Lewis-SZ (Na-Ionen) in den kollabierten Proben sehr groß ist. Wobei die Lewis-Basizität eher von den Lewis-SZ beeinflusst wird. Deswegen gibt es eine große Änderung der Lewis-Säurestärke aber nur eine kleine Änderung in der Basenstärke.^[124] Durch den Strukturkollaps kam es zu einer deutlichen Abnahme der Anzahl der Lewis-SZ und Lewis-BZ. Der Kollaps der Zeolithstruktur beziehungsweise eine Abnahme der Kristallinität kann auch dazu führen, dass die aktiven Zentren für die Reaktanden nicht mehr zugänglich sind. Dies beschreiben RODRIGUEZ^[125] et al., als sie eine Korrelation zwischen Aktivität und Kristallinität von Zeolithen bei der KNOEVENAGEL-Kondensation von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester erkennen. Der Verlust der Kristallinität führt dazu, dass manche Basezentren für die Reaktanden beziehungsweise die Sondenmoleküle nicht mehr zugänglich waren.

Die Morphologie und die Kristallgröße beeinflussen die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind nanokristalline Zeolithe für katalytische Anwendungen besonders interessant.^[119] In den letzten Jahren wurde viel an der Synthese von zeolithischen Nanokristallen oder Nanopartikeln geforscht.^[126] Ziel ist es, die Diffusionswege innerhalb des Katalysators zu verkürzen und die äußere Oberfläche zu vergrößern. Dadurch kann die Wirksamkeit des Katalysators erhöht werden, und Beschränkungen des Massentransports können überwunden werden. Eine große äußere Oberfläche ist von Vorteil, wenn große Moleküle zur Reaktion gebracht werden sollen, die nicht durch die Poren passen. Der Nachteil einer großen äußeren Oberfläche ist, dass auch Reaktionen ablaufen, die nicht formselektiv sind, dadurch wird die Selektivität des Zeolithen verringert.^[126] Die Synthese von Zeolithen auf der Nanoskala ist eine große

Herausforderung. Um Zeolithe in Nanogröße zu erhalten, müssen Kristallisationsparameter wie die Zusammensetzung des Synthesegels, die Kristallisationsdauer, die Reaktionstemperatur, die Gelalterung, die Zugabe von Kristallwachstumsmodifikatoren sorgfältig optimiert werden.^[126,127]

Ein neues Konzept zur Verringerung von Diffusionsproblemen ist die Synthese von gerippten Zeolithen.^[128] In Abbildung 2.18 sind eine schematische Darstellung und mikroskopische Aufnahmen eines gerippten ZSM-11-Zeoliths (MEL-Typ) gezeigt. Die flossenähnlichen Ausstülpungen werden über einen sekundären Wachstumsprozess erhalten. Die Zeolithe bestehen aus aggregierten nanoskaligen Kristalliten. Die gerippten Zeolithe verhalten sich wie Pseudo-Nanokristalle mit einer hohen molekularen Aufnahme in den Rippen, verbunden mit einer reduzierten internen Diffusion. Dadurch wird die Koksbildung an der äußeren Oberfläche verringert.^[128,129,130]

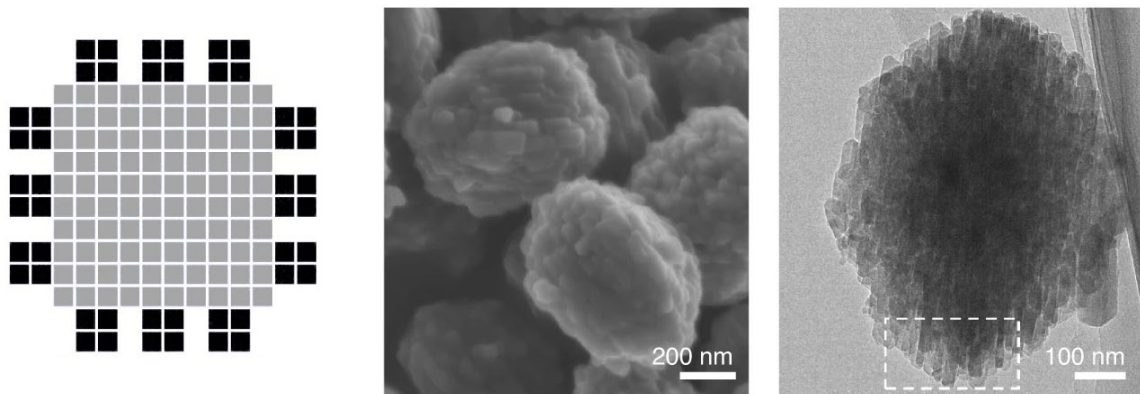


Abbildung 2.18. Schematische Darstellung eines gerippten Zeoliths (links). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Mitte) und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) eines gerippten ZSM-11-Zeoliths. Modifiziert aus ^[128].

2.5 Zeolithe für die Milchsäuredehydratisierung

Die am besten untersuchten Zeolithkatalysatoren für die Milchsäuredehydratisierung sind der großporige Faujasit (X und Y) und seit kurzem der mittelporige Zeolith ZSM-5. Weniger intensiv wurden die Zeolithe LTL, MOR, β (BEA), ZSM-11 (MEL), ZSM-22 (TON), ZSM-35 (FER) und MCM-22 (MWW) untersucht. Die Zeolithe werden überwiegend in der alkalimetallischen Form (am häufigsten Na^+ und K^+) eingesetzt. Es ist wichtig, das molekulare Zusammenspiel zwischen Milchsäure und den alkaliausgetauschten Zeolithen zu verstehen. Erst dann kann ein wissenschaftlicher Katalysator für die selektive Dehydratisierung von Milchsäure entwickelt werden. Zu beachten ist, dass in der Literatur oft Studien über Milchsäure und Milchsäurederivate gemeinsam betrachtet werden. Da dabei aber potentielle Herausforderungen aufgrund des Edukts übergangen werden, ist eine differenzierte Betrachtung zwischen Milchsäure und Milchsäurederivaten als Edukt sinnvoll. In

dieser Arbeit wird nur auf die Milchsäuredehydratisierung in der Gasphase eingegangen. Näheres zur Milchsäuredehydratisierung in der Flüssigphase^[26,131] oder in überkritischem Wasser^[21,22,132] können in der Literatur nachgelesen werden. Zeolithe allgemein und ihre Eigenschaften werden in Kapitel 2.4 betrachtet.

2.5.1 Zeolith Faujasit in der Milchsäuredehydratisierung

In der Literatur dient die Na-Form des Y-Zeoliths (FAU-Typ) üblicherweise als Referenzmaterial. Anschließend wird versucht mit verschiedenen Modifizierungen die Säure-Base-Eigenschaften so einzustellen, dass eine hohe Acrylsäure-Selektivität erreicht wird. SUN^[133] et al. untersuchten mit Kalium modifizierte Na-Y-Zeolithe ($n_{Si}/n_{Al} = 2,5$) für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4. Umsetzung von Milchsäure an modifiziertem Na-Y, $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$. Die Katalysatoren wurden mit Kaliumnitrat modifiziert. X_{LA} : Milchsäure-Umsatz, S_{AA} : Acrylsäure-Selektivität, S_{ACH} : Acetaldehyd-Selektivität, S_{PA} : Propansäure-Selektivität, S_{PTDN} : 2,3-Pentandion-Selektivität, (Reaktionsbedingungen: 29 Gew.-% wässrige Milchsäure mit $4,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 -Geschwindigkeit, 1,5 g Katalysator, 360 min TOS, 598 K Reaktortemperatur).^[133]

Katalysator	X_{LA} / %	S_{AA} / %	S_{ACH} / %	S_{PA} / %	S_{PTDN} / %
NaY	96,1	14,8	10,8	-	-
0,35K/NaY	95,9	20,6	10,2	-	3,5
0,7K/NaY	96,4	31,2	8,3	2,1	4,8
1,4K/NaY	97,5	39,8	6,6	4,1	9,4
2,1K/NaY	98,2	40,2	4,7	4,0	10,1
2,8K/NaY	98,8	50,0	2,8	3,8	10,0
3,5K/NaY	98,8	41,3	1,4	3,5	10,6

Die Zeolithe wurden mit Kaliumnitrat imprägniert. Die mit Kalium modifizierten Zeolithe desaktivierten langsamer und hatten eine höhere Acrylsäure-Selektivität. Durch temperaturprogrammierte Desorption mit NH_3 als Sondenmolekül (NH_3 -TPD) wurde festgestellt, dass die Kaliummodifikation die Anzahl und Stärke der sauren Zentren erniedrigt. Die Säurezentren werden für die Decarboxylierung verantwortlich gemacht, da sie die Carbenium-Ionen stabilisieren. Sind weniger und schwächere Säurezentren vorhanden, wird die Acetaldehydbildung zurückgedrängt und die Selektivität zu Acrylsäure steigt. Mit CO_2 -TPD ziehen sie Rückschlüsse auf die Adsorptionseigenschaften der Katalysatoroberfläche für Milchsäure und Acrylsäure. Das CO_2 -Desorptionssignal verschiebt sich mit zunehmendem Kaliumgehalt zu niedrigeren Temperaturen. Dies deutet auf eine schwächere Carbonyladsorption hin. Kaliumionen haben eine schwächere Elektronegativität als Natriumionen. Werden die Kaliumionen in den Zeolith eingebracht, ist das von den Kationen induzierte elektrische Feld abgeschwächt. Das führt dazu, dass die Wechselwirkung zwischen

dem Adsorbat (Milchsäure oder Acrylsäure) und dem elektrischen Feld schwächer wird. Diese veränderte Säure-Base-Eigenschaft und der elektronenschiebende Effekt der Kaliumionen haben einen positiven Effekt auf die Acrylsäure-Selektivität und das Desaktivierungsverhalten des Katalysators.

Da der positive Einfluss der Kaliummodifizierung nun bekannt war, wurde untersucht, welchen Einfluss das Anion des Kaliumsalzes hat (Tabelle 2.5).^[134] Die Modifizierung mit verschiedenen Kaliumsalzen brachte in jedem Fall eine Verbesserung der Acrylsäure-Selektivität im Vergleich zum unmodifizierten Na-Y-Katalysator. Allerdings gab es Unterschiede, welches Kaliumsalz eingesetzt wurde. Mit zunehmendem Anionenradius der Halogene nahm der positive Effekt zu. Die höchste Acrylsäure-Selektivität wurde mit der Kaliumiodid-Modifizierung erreicht. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigte sich, dass je niedriger die Elektronegativität des Halogenanions ist, desto niedriger sind die Bindungsenergien der Gerüstelemente (Si 2p, Al 2p, O 1s). Eine Abnahme der O 1s- Bindungsenergie kann als eine Zunahme der Basizität angesehen werden.^[134] Somit stellten die Autoren eine Zunahme der Gerüstbasizität in der Reihenfolge $F < Cl < Br < I$ bei gleichem Extragerüstkation (in diesem Fall Kalium) fest. Je weniger elektronegativ das Halogenanion ist, desto basischer ist der Gerüstsauerstoff. Außerdem gilt, je weniger elektronegativ das Halogenanion ist, desto schwächer Lewis-sauer ist das Kaliumion. Damit kann insbesondere beim Kaliumiodid-modifizierten Na-Y-Zeolith sowohl die erhöhte Gerüstbasizität als auch die verringerte Acidität der Kaliumionen die Bildung von Acetaldehyd unterdrücken, Koksablagerungen hemmen und gleichzeitig für eine hohe Acrylsäure-Selektivität sorgen.^[134]

Tabelle 2.5. Umsetzung von Milchsäure an modifiziertem Na-Y, $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$. Die Katalysatoren wurden mit verschiedenen Kaliumsalzen modifiziert. X_{LA} : Milchsäure-Umsatz, S_{AA} : Acrylsäure-Selektivität, S_{ACH} : Acetaldehyd-Selektivität, (Reaktionsbedingungen: 29 Gew.-% wässrige Milchsäure mit $4,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 -Geschwindigkeit, 1,5 g Katalysator, 120 min TOS, 598 K Reaktortemperatur)^[134]

Katalysator	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{ACH} / \%$
Na-Y	96,3	35,9	20,2
KF/Na-Y	91,2	39,9	17,1
KCl/Na-Y	97,1	53,8	10,0
KBr/Na-Y	97,1	59,9	9,2
KI/Na-Y	97,6	67,9	-
KNO_3 /Na-Y	98,0	58,2	6,8
K_2SO_4 /Na-Y	94,8	51,6	20,2
K_2HPO_4 /Na-Y	94,5	49,7	6,0
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /Na-Y	94,4	48,5	14,8
K_2CO_3 /Na-Y	95,1	46,7	14,7
KOH/Na-Y	96,3	44,2	-

Danach folgte von derselben Gruppe^[135] eine Veröffentlichung über erdalkali-modifizierte Na-Y-Zeolithe. Sie kamen zu dem Schluss, dass eine starke Adsorption von Milchsäure Nebenreaktionen fördert und mehr Nebenprodukte gebildet werden. Bei einer schwächeren Adsorption findet die Nebenproduktbildung eher nicht statt.

In der Literatur wurde bis dahin überwiegend nur von einem abgestimmten Säure-Base-Verhältnis als wichtige Eigenschaften für die zeolithischen Milchsäuredehydratisierungskatalysatoren berichtet. In einer systematischen Untersuchung von NÄFE^[136] et al. wurden drei grundlegende Eigenschaften für Zeolithkatalysatoren für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure identifiziert. Dafür untersuchten sie eine Reihe von Na-FAU-Zeolithen mit unterschiedlichem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Es zeigte sich, dass die katalytische Aktivität mit zunehmender Säurestärke beziehungsweise abnehmendem Aluminiumanteil steigt. An den elektrophilen Zentren laufen die thermodynamisch begünstigten und schnellen Reaktionen Decarboxylierung und Polymerisation ab. Bei einem höheren Aluminiumanteil steigt der basische Charakter der Zeolithe (siehe Abschnitt 2.4.4) und es bildet sich ein stabiles Adsorbat, das eine Dehydratisierung der Milchsäure begünstigt. Ein stabiles Oberflächenadsorbat, bei dem die Carboxylgruppe nicht aktiviert ist, begünstigt die Dehydratisierung (Abbildung 2.19). Allerdings wurde bei den aluminiumreichen FAU-Zeolithen eine Desaktivierung beobachtet. Diese wurde durch eine Blockierung der aktiven Zentren durch Deposite erklärt. Auf den aluminiumreicheren Zeolithen akkumulierte überwiegend Milchsäure. Der FAU-Zeolith hat in den Superkäfigen und in den großen Poren genügend Platz, dass sich Adsorptiv-Cluster mit vielen Wasserstoffbrücken bilden können. Je geringer der Aluminiumgehalt der Zeolithe, desto höher war der Koksanteil der Deposite. Der mittelporige Zeolith Na-ZSM-5 (MFI-Typ) zeigte keine Desaktivierung und eine hohe Acrylsäure-Selektivität (> 53 %). Aufgrund des

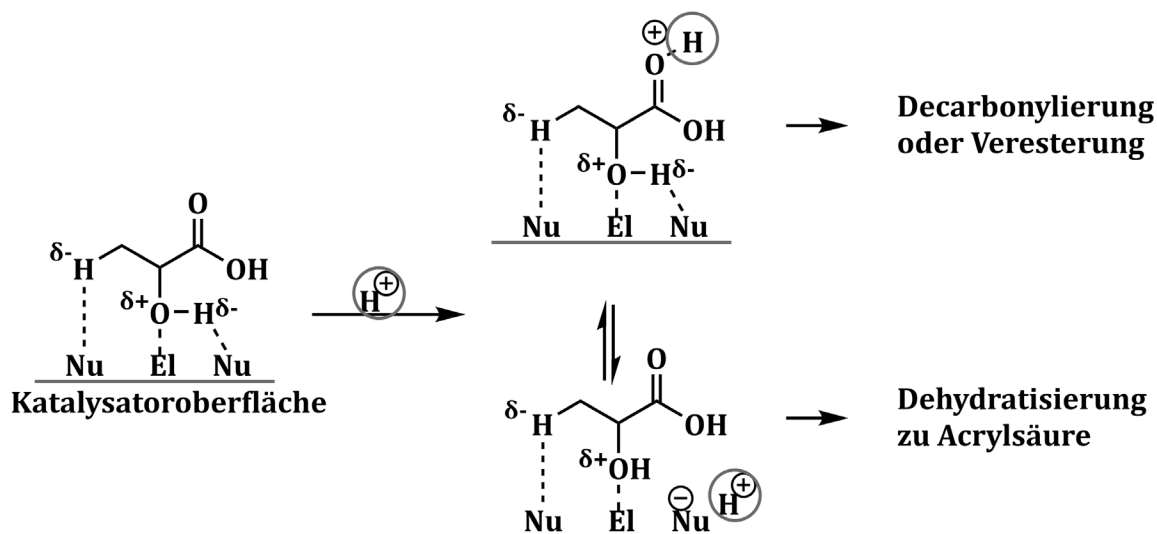


Abbildung 2.19. Schema der Umwandlung von Milchsäure an einem Katalysator mit elektrophilen (El) und nukleophilen (Nu) Zentren in der Anwesenheit von Brønsted-SZ (H^+).^[136]

geringen Aluminiumgehalts ist der Na-ZSM-5 allerdings ein elektrophiler Zeolith. Ein optimales Verhältnis zwischen elektrophilen und nukleophilen Zentren kann aufgrund den kationischen Lewis-SZ und dem elektrophilen Gerüstsauerstoff nicht erreicht werden. Damit ist die maximale Selektivität zu Acrylsäure begrenzt, da die elektrophilen Zentren die Umsetzung von Milchsäure zu Acetaldehyd begünstigen. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass nicht-elektrophile Zeolithe ohne große Hohlräume verwendet werden sollten, um eine möglichst hohe Acrylsäure-Selektivität zu erreichen und gleichzeitig die Desaktivierung zu begrenzen. Denn ohne große Hohlräume ist kein Platz für die Zusammenlagerung von Milchsäuremolekülen zu Clustern möglich.

LARI^[29] et al. untersuchten die Milchsäuredehydratisierung an Zeolithkatalysatoren der Strukturtypen FAU, MFI, BEA, LTL und MOR mit unterschiedlichen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen. In Abbildung 2.20 links sind die Produktselektivitäten zu Acrylsäure und Acetaldehyd nach 30 min Katalysatorstandzeit (TOS) gezeigt. Je aluminiumreicher die Zeolithe waren, desto höher war die Selektivität zu Acrylsäure. Die höchste Acrylsäure-Selektivität zeigen FAU-3 und LTL-2,9 mit einem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 3 beziehungsweise 2,9 bei 30 min TOS. Die Autoren begründen dies damit, dass bei einem niedrigen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis eine größere Menge an kationischen Lewis-Säurezentren vorhanden ist, die die Dehydratisierung katalysieren. Interessanterweise war der Zeolithkatalysator MFI-15 ($n_{Si}/n_{Al} = 15$) sehr unselektiv zu Acrylsäure. Dies ist gegensätzlich zu den Ergebnissen von NÄFE^[136] et al. In Abbildung 2.20 rechts ist der zeitliche Verlauf des Milchsäure-Umsatzes gezeigt. Schon nach 2 h nimmt der Umsatz von LTL-2,9 von 100 % auf fast 0 % ab, der von FAU-3 auf ≈ 70 %. Dieser große Unterschied liegt vor, obwohl beide Katalysatoren ein ähnliches n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis haben. Auf das unterschiedliche Desaktivierungsverhalten bei ähnlichen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis gehen die Autoren nicht ein.

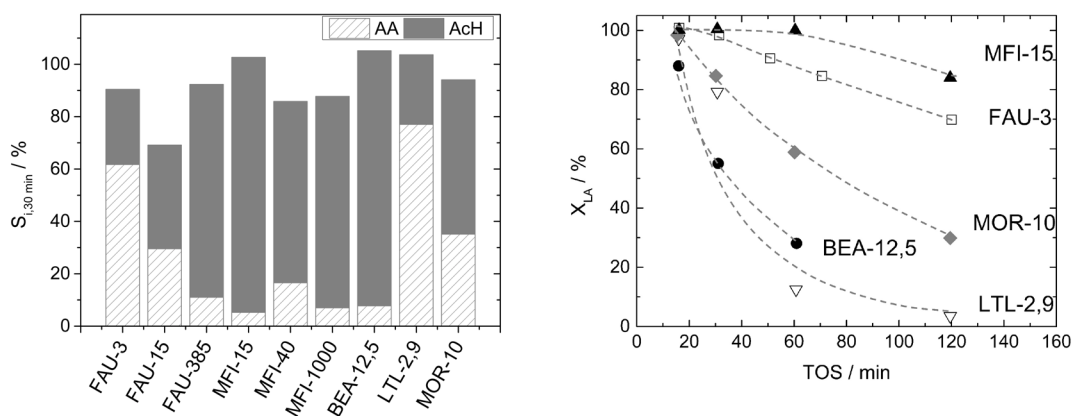


Abbildung 2.20. Produktselektivität nach 30 min TOS (links) und zeitlicher Verlauf des Milchsäure-Umsatzes bei 2 h Katalysatorlaufzeit (TOS) über Natrium-Zeolithe mit verschiedenen Gerüststrukturtypen und n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen. $S_{i,30\text{min}}$: Selektivität nach 30 min Katalysatorlaufzeit, AA: Acrylsäure, Ach: Acetaldehyd, X_{LA} : Milchsäure-Umsatz. Modifiziert aus ^[29].

Da Na-Y während der Reaktion verkocht, wollen LARI^[29] et al. durch Einbringen eines hierarchischen Porensystems das Desaktivieren unterdrücken. Die Zeolithe wurden dafür einer zwei-Stufen-Behandlung unterzogen. Erst wurde Na-Y dealuminiert (0,15 M Ethylendiamintetraessigsäure (EDTAH₄)) und anschließend desiliziert (0,05-0,2 M Natronlauge). Das Einbringen des hierarchischen Porensystems sorgte dafür, dass die Katalysatoren trotz hoher Acrylsäure-Selektivität weniger desaktivierten. Für Na-Y-DA_0,15 nahm der Umsatz innerhalb von 6 h von 100 % auf knapp 80 % ab (6 h⁻¹ WHSV); der Umsatz des nicht-modifizierten Na-Y sank auf 25 % ab. Im Gegensatz dazu stellten ZHANG^[137] et al. bei KOH-Ca-Na-Y einen negativen Einfluss eines zusätzlichen Mesoporensystems fest. LARI^[29] et al. erklären die erhöhte Acrylsäure-Selektivität des dealuminierten Zeoliths durch die erhöhte äußere Oberfläche. Dadurch wird der Zugang durch die Reaktanden zu den aktiven Zentren verbessert, und Nebenreaktionen werden unterdrückt. Die anschließende Behandlung der Zeolithe mit Natronlauge führt zu einer Steigerung der Acrylsäure-Selektivität. Mit zunehmender Konzentration der Natronlauge steigt die Selektivität an und nimmt dann bei zu harschen Bedingungen wieder ab.

2.5.2 Weitere Zeolithe für die Milchsäuredehydratisierung

In der neueren Literatur^[138,139] zur Milchsäuredehydratisierung ist der ZSM-5-Zeolith (Strukturtyp: MFI) mehr in den Fokus gerückt. ZSM-5 wird beispielsweise für die FISCHER-TROPSCH-Synthese, Isomerisierungen und zur Trennung und Aufreinigung von Gasen verwendet. Dies liegt unter anderem an seiner Größenselektivität, seiner thermischen und chemischen Stabilität und seiner Säurestärke.^[140] Der Zeolith ZSM-5 wird bereits für die Alkoholdehydratisierung verwendet, da sich seine Oberflächenacidität und -basizität einstellen lässt. Daher untersuchten YUAN^[138] et al. alkalimetallausgetauschte ZSM-5 Zeolithe mit einem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 75 auf die Milchsäuredehydratisierungsreaktion. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst gezeigt. Da die Autoren eine 40 Gew.-% Milchsäurelösung

Tabelle 2.6. Umsetzung von Milchsäure an ZSM-5 in Abhängigkeit vom Gegenion. X_{LA} : Milchsäure-Umsatz, S_{AA} : Acrylsäure-Selektivität, S_{ACH} : Acetaldehyd-Selektivität, Reaktionsbedingungen: $T = 350\text{ °C}$, $w_{LA} = 40\text{ Gew.-%}$, $TOS = 8\text{ h}$, $m_{Kat.} = 0,9\text{ g}$, $LHSV = 0,4\text{ h}^{-1}$.^[138]

Katalysator	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{ACH} / \%$	Molare Zusammensetzung
H-ZSM-5	99,88	1,43	40,13	
Li-ZSM-5	97,69	38,20	31,56	
Na-ZSM-5	94,47	51,69	17,33	
K-ZSM-5	91,24	70,29	15,17	$K_{0,84}Na_{0,16}ZSM-5$
Rb-ZSM-5	91,86	56,22	15,40	
Cs-ZSM-5	85,33	62,01	15,15	

verwendet haben, sollte beachtet werden, dass die Selektivitäten überschätzt sein können. Der Umsatz nimmt mit zunehmendem Radius des Alkaliions ab. Die höchste Acrylsäure-Selektivität wird mit K-ZSM-5 erhalten. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten 2,3-Pentandion (<3,5 %) und Propansäure (<2 %) waren sehr gering. Die Bildung „anderer“ Nebenprodukten war dagegen sehr hoch. Diese enthalten nach Angaben der Autoren Brenztraubensäure, Essigsäure und Kohlenstoffablagerungen. Mit 58 % sind diese bei H-ZSM-5 am höchsten und bei K-ZSM-5 (13 %) am niedrigsten. Um festzustellen, ob starke oder schwache Säure- beziehungsweise Basezentren vorhanden sind, wurden NH₃- und CO₂-TPD-Messungen durchgeführt (Abbildung 2.21). Die Autoren teilen die Temperaturkurven in drei Regionen ein: 100-200 °C, 200-400 °C, 400-600 °C, die schwache, mittlere und starke Säuren beziehungsweise Basen repräsentieren sollen. Die Temperaturprofile zeigen deutlich, dass mit steigender Periode der Alkaliionen mehr NH₃ bei tieferen Temperaturen desorbiert wird. Dies deutet auf eine Abschwächung der Säuren hin. Die CO₂-TPD Profile zeigen nur einen Peak. Das Signal von K-ZSM-5 liegt im Bereich von 200 bis 300 °C und damit bei schwacher bis mittlerer Basenstärke. Dieser Synergieeffekt von schwacher Säure und mittelschwacher Base soll für die hohe Acrylsäure-Selektivität verantwortlich sein.^[138]

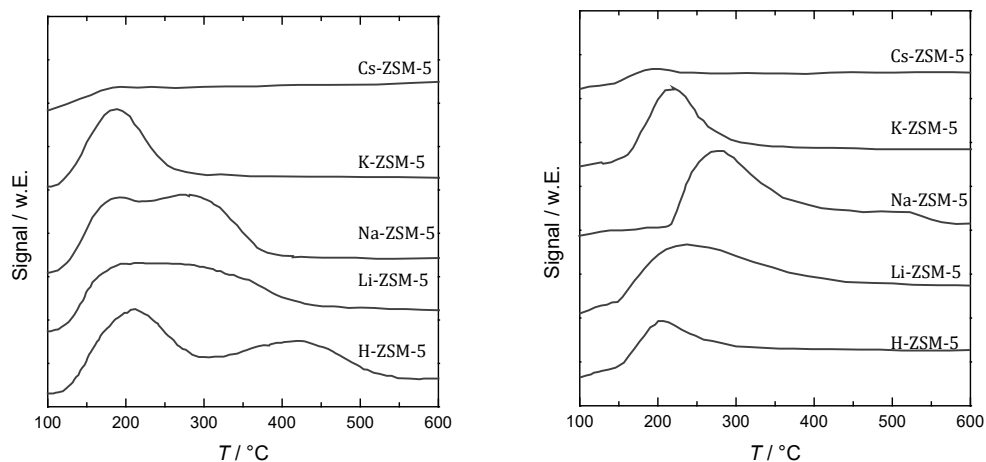


Abbildung 2.21. NH₃- (links) und CO₂- (rechts) TPD-Profile der alkalimetallausgetauschten ZSM-5- und H-ZSM-5-Zeolithe. Modifiziert aus ^[138]

Einen genaueren Blick auf den Einfluss der Porenstruktur warfen YAN^[139] et al. Sie verglichen die Zeolithe ZSM-22 (TON, 1D), ZSM-35 (FER, 2D), MCM-22 (MWW, 2D), ZSM-11 (MEL, 3D), ZSM-5 (MFI, 3D), ZSM-5/ZSM-11 (3D,2D) und β (BEA, 3D) für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure. Die Ergebnisse von YAN^[139] et al. sind in Tabelle 2.7 gezeigt. Vorsicht ist geboten, wenn die Selektivitäten bei unterschiedlichen Umsätzen verglichen werden. ZSM-5 und β zeigen die beste

katalytische Performance, bei 91 und 99 % Umsatz wird eine Acrylsäure-Selektivität von 64 und 63 % erreicht. ZSM-22 hat eine höhere Selektivität zu Acetaldehyd als die anderen Katalysatoren. Die Überlegung ist, dass die Diffusion in 1D-Kanälen langsamer ist als in 2D- und 3D-Kanälen. Die langsame Diffusion kann zu Folgereaktionen der Acrylsäure führen sowie die Decarbonylierung zu Acetaldehyd begünstigen. Die meisten Kohlenstoffablagerungen wurden auf ZSM-35 und MCM-22 gefunden. Diese Katalysatoren besitzen große Hohlräume, die genug Platz für bimolekulare Reaktionen bereitstellen. Dies begünstigt die Bildung von Ablagerungen. Die Zeolithe, die eine Pentasil-Einheit aufweisen (ZSM-11, ZSM-5, ZSM-5/ZSM-11), hatten die wenigsten Kohlenstoffablagerungen ($0,11-0,13 \text{ mg} \cdot \text{m}_{\text{Kat}}^{-1}$) nach der Reaktion. Beim Zeolith β sowie bei ZSM-5 zeigte sich bei Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von 11 auf 55,5 beziehungsweise von 13,5 auf 37,5 eine geringe Abnahme des Milchsäure-Umsatzes, eine hohe Abnahme der Acrylsäure-Selektivität, eine Zunahme der Acetaldehyd-Selektivität und auch eine drastische Zunahme an „anderen“ (unbekannten) Produkten (von 2 auf 25%). Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Autoren den Kaliumgehalt der Proben nicht konstant gelassen haben. Mit der Zunahme des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses stieg auch das $n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bei ungefähr gleichem Austauschgrad. Laut den Autoren liegt das überschüssige Kalium als Kaliumbromid vor.

Tabelle 2.7. Übersicht über das Reaktionsverhalten verschiedener Kaliumausgetauschter Zeolithstrukturen. 360 °C Reaktionstemperatur, 0,5 g Katalysator, $2,1 \text{ h}^{-1}$ WHSV_{LA}, 1-2 h TOS (Werte außerhalb der Klammer); 9-10 h TOS (Werte innerhalb der Klammer). X_{LA} : Milchsäure-Umsatz, S_{AA} : Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} : Acetaldehyd-Selektivität, D: Dimensionalität des Zeolithporensystems.^[139]

	$X_{\text{LA}} / \%$	$S_{\text{AA}} / \%$	$S_{\text{AcH}} / \%$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$	D
$\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{ZSM-22}$	97 (92)	36 (33)	35 (33)	25	1,6	1D
$\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,10}\text{ZSM-35}$	61 (71)	50 (49)	11 (9)	14	2,1	2D
$\text{K}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{MCM-22}$	88 (81)	59 (53)	18 (17)	13	2,2	2D
$\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{ZSM-11}$	100 (100)	45 (44)	28 (25)	23	2,1	3D
$\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{ZSM-5/ZSM-11}$	81 (75)	53 (50)	27 (25)	25	2,2	3D
$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\beta$	99 (90)	63 (58)	22 (18)	21	2,1	3D
$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{ZSM-5}$	91 (83)	64 (60)	25 (23)	21,5	2,0	3D
$\text{K}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{ZSM-5}$	96 (93)	81 (80)	17 (17)	13,5	1,1	3D

Alle Katalysatoren hatten schwache Säurezentren und schwache Basezentren. Das Verhältnis war jedoch unterschiedlich je nach Zeolith-Typ. Die ladungsausgleichenden Kationen, das elektrostatische Feld zwischen den Kationen und den AlO_4 -Anionen des Zeolithgerüsts tragen zu einer schwachen Acidität der Zeolithproben bei. Der partiell negativ geladene Gerüstsauerstoff dient als schwach basisches Zentrum. Der Kaliumüberschuss (K^+ oder KBr) könnte mit den

Oberflächensilanolgruppen wechselwirken oder Wasser adsorbieren. Auf diese Weise könnten sich $\equiv\text{SiOK}$ - oder K_2O -Spezies bilden, die dann basischer als die ursprünglichen Silanolgruppen sind. Der aluminiumreiche Katalysator $\text{K}_{0,97}\text{Na}_{0,03}\text{ZSM-5}$ zeigte eine hohe Stabilität und 80 % Acrylsäure-Selektivität nach 9-10 h.^[139]

Welchen Einfluss das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hat, untersuchten YAN et al.^[139] anhand K-ZSM-5- Zeolithen und K- β . Die Proben mit einem höheren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zeigten in TDP-Experimenten eine stärkere Wechselwirkung mit CO_2 . Die Autoren schließen daraus auf eine erhöhte Basizität. Jedoch kann CO_2 als basisches oder als saures Sondenmolekül wirken. Die Autoren erklären die schnellere Desaktivierung durch die starke Wechselwirkung der Milchsäure und Acrylsäure und einer damit verbundenen Vergiftung. In den großen Poren des Zeoliths β können auch größere Moleküle wie das 2,3-Pentandion gebildet werden, aber auch mehr Kohlenstoffablagerungen. Da der ZSM-5 für seine Verkokungsbeständigkeit bekannt ist, ist es nicht überraschend, dass dieser eine deutlich bessere katalytische Stabilität zeigt. Die Langzeituntersuchung mit 80 Stunden Laufzeit zeigte, dass immer noch eine Acrylsäure-Selektivität von 71 % bei einem Umsatz von fast 80% möglich sind. Der Umsatz nahm im Laufe der Messung stetig ab.^[139]

Viele Studien beschreiben einen kooperativen bifunktionellen Säure-Base-Katalysemechanismus, wo man mit einem ausgewogenen Verhältnis von schwacher Acidität und schwacher Basizität eine hohe Acrylsäure-Selektivität erhält. Um mehr Erkenntnisse darüber zu erhalten, untersuchten YAN^[141] et al. die Auswirkungen verschiedener Variablen der Reaktionsführung und den Effekt der Zugabe von sauren und basischen Additiven. Die Zugabe (Co-Feeding) von Kohlenstoffdioxid ($\text{pK}_s = 6,38$) und Essigsäure ($\text{pK}_s = 4,75$) hatte keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Die Zugabe von Trifluoressigsäure ($\text{pK}_s = -0,23$) führte zu einer deutlichen Zunahme der Acetaldehydbildung, und die Bildung von 2,3-Pentandion wurde etwas unterdrückt. Folglich ist die Adsorption von Milchsäure ($\text{pK}_s = 3,86$) an den basischen Zentren im Vergleich zur Adsorption von Kohlendioxid oder Essigsäure bevorzugt. Trifluoressigsäure adsorbiert stärker als Milchsäure und ist damit ein stärkeres Katalysatorgift als Kohlenstoffdioxid und Essigsäure. Die Zugabe von NH_3 führte zu einer Abnahme des Umsatzes und zu einem drastischen Rückgang der Acrylsäure-Selektivität. Die Selektivität zu „anderen“ Produkten stieg dagegen erheblich. Dieser Prozess war irreversibel und zeigt, dass die sauren Zentren unverzichtbar für die Katalyse sind. Wieder einmal war es die Kombination aus sauren und basischen Zentren, die als essentiell für eine hohe Acrylsäure-Selektivität angesehen wird. Die basischen Zentren stabilisieren die Milchsäure als Laktat-Spezies und schützen damit die Carboxylgruppe vor der Decarboxylierung/ Decarbonylierung. Die Säuregruppe aktiviert die Hydroxylgruppe der Laktat-Spezies für die Dehydratisierung.^[141]

Viele modifizierte Zeolithe sind vielversprechend für die katalytische Gasphasenumsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure. Sie zeigen eine hohe anfängliche katalytische Aktivität und Selektivität. Um die fehlende Langzeitstabilität zu verbessern, bedarf es noch mehr Forschungsaufwand. Denn aufgrund der hohen Säurestärke kommt es häufig schnell zu Desaktivierung. Neueste Studien zeigen auch, dass der Einfluss der internen Diffusion nicht vernachlässigt werden sollte.

2.6 Mechanismen der Milchsäuredehydratisierung

Der tatsächliche Mechanismus der Milchsäuredehydratisierung an Zeolithkatalysatoren ist noch nicht abschließend geklärt. Dies liegt unter anderem daran, dass das Milchsäuremolekül mehrere funktionelle Gruppen hat, die an der Katalysatoroberfläche koordinieren können. Vertiefte Überlegungen dazu können bei NÄFE^[16] nachgelesen werden. In der Literatur werden hauptsächlich zwei Mechanismen für die Milchsäuredehydratisierung an Zeolithen angenommen.

Der von SUN^[134] et al. vorgeschlagene Mechanismus an Kalium-modifizierten Na-Y-Zeolith ist ein E2-Mechanismus. In Abbildung 2.22 ist der Mechanismus dargestellt. Hierbei wird ein cyclisches Oberflächen-Intermediat mit C2 und C3 angenommen. Die Milchsäure koordiniert mit der α -Hydroxygruppe am sauren Zentrum (Metall-Kation) und dem β -Wasserstoff am basischen Gerüstsauerstoff. Anschließend erfolgt direkt die Dehydratisierung nach dem E2-Mechanismus. Die Carboxylgruppe ist damit an der Reaktion nicht beteiligt.

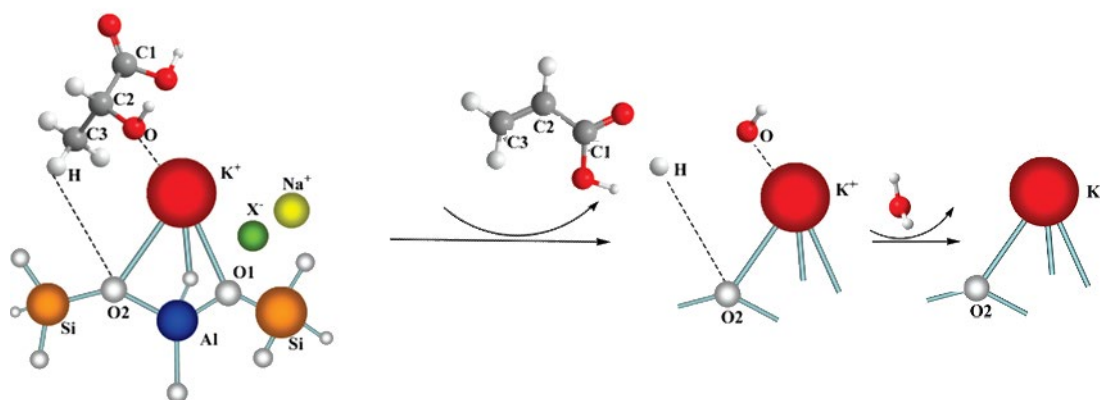


Abbildung 2.22. Darstellung des Reaktionsmechanismus nach SUN^[134] et al.

NÄFE^[16] vermutet darüber hinaus, dass die Milchsäuremoleküle eine zweite Adsorptivschicht über Wasserstoffbrückenbindungen bilden können und damit die Carboxylgruppe vor Decarbonylierung beziehungsweise Decarboxylierung geschützt ist. Allerdings könnten die Wechselwirkungen so stark sein, dass sich stabile Cluster bilden, die die aktiven Zentren dann dauerhaft blockieren.

Bei der Milchsäurereaktion an Alkalimetallhydroxiden^[142], -nitrat^[18] und -phosphat^[30] konnte mittels Infrarotspektroskopie und Magnetresonanzspektroskopie gezeigt werden, dass Milchsäure zunächst deprotoniert wird und dann in ein Laktat übergeht. Auf Grundlage dessen postulieren YAN^[143] et al. den Mechanismus, der die Bildung einer Oberflächenlaktat-Spezies beinhaltet.^[143] Der Mechanismus ist in Abbildung 2.23 dargestellt. Zunächst kommt es zu einem Austausch zwischen dem Carboxylproton und dem Alkalikation und folglich zur Bildung eines aktiven Oberflächenlaktats. Durch die Salzbildung ist die Carboxylgruppe stabilisiert und vor der Decarboxylierung beziehungsweise der Decarboxylierung geschützt. Das Proton, das ursprünglich von der Milchsäure stammt, kann die Hydroxylgruppe des Oberflächenlaktats angreifen. Durch die Aktivierung der Methylgruppe durch den basischen Gerüstsauerstoff erfolgt die Bildung eines Oberflächenacrylats und die Abspaltung von Wasser. Der Rücktausch von Proton und Alkalikation setzt Milchsäure frei und schließt den katalytischen Zyklus. Bei diesem vorgeschlagenen Mechanismus ist jedoch die Reaktivität des Kaliumlaktats und Kaliumacrylats zu hinterfragen. Man würde eher annehmen, dass unter sauren Bedingungen das Kaliumlaktat wieder zu Milchsäure hydrolysiert und dann polymerisiert. Ebenso würde man für Kaliumacrylat eine Polymerisation erwarten.^[144]

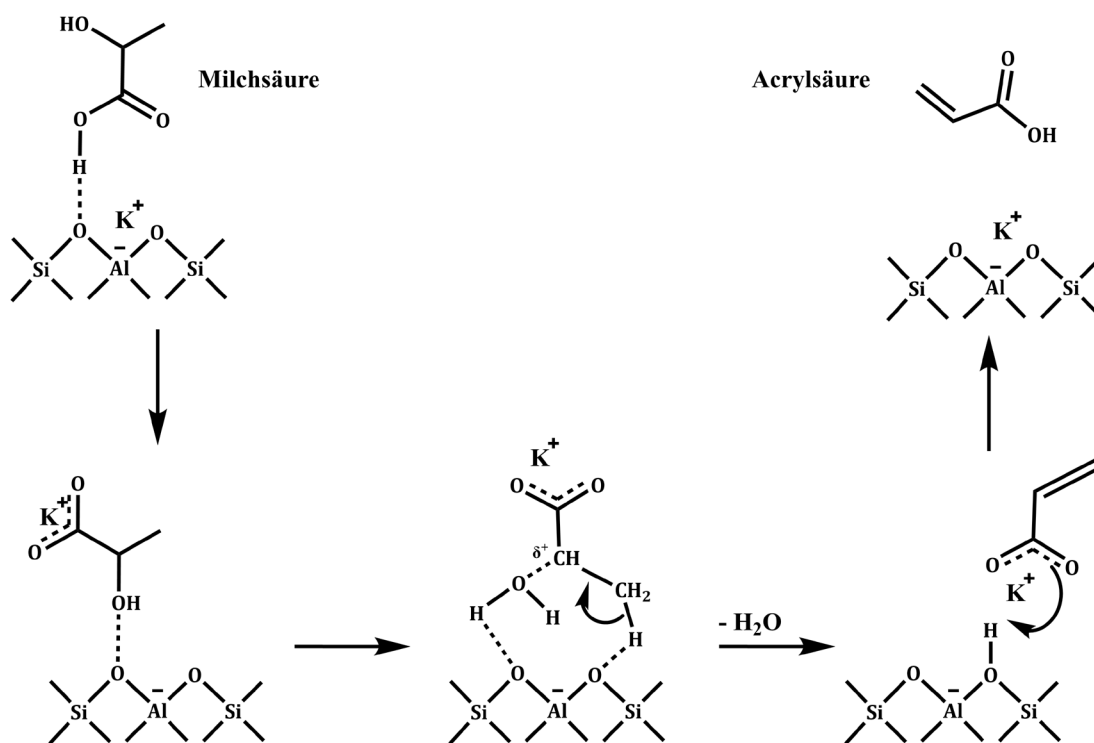


Abbildung 2.23. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus nach YAN^[143] et al.

MURPHY^[145] et al. sind davon überzeugt, dass die in-situ erzeugten Brønsted-Säurezentren die entscheidenden aktiven Zentren bei der Milchsäuredehydratisierung sind. In Abbildung 2.24 ist der vorgeschlagene Mechanismus an Na-Y gezeigt. Im ersten Schritt kommt es zu einem Ionenaustausch, sodass Natriumlaktat und H-Y erzeugt werden. Anschließend wird die Hydroxylgruppe des Natriumlaktats durch das entstandene Brønsted-Säurezentrum aktiviert. Infolgedessen spaltet sich Wasser ab und das Brønsted-Säurezentrum wird durch ein Proton vom β -Kohlenstoff regeneriert. Das entstandene Natriumacrylat wird wieder ionenausgetauscht und von der Oberfläche desorbiert. Allerdings wurde der vorgeschlagene Mechanismus in Gegenwart von H-Y nicht experimentell nachgewiesen. Außerdem erwartet man bei diesem Mechanismus ebenso wie beim Mechanismus von YAN^[143] et al. eher die Hydrolyse von Natriumlaktat und die Polymerisation von Natriumacrylat.

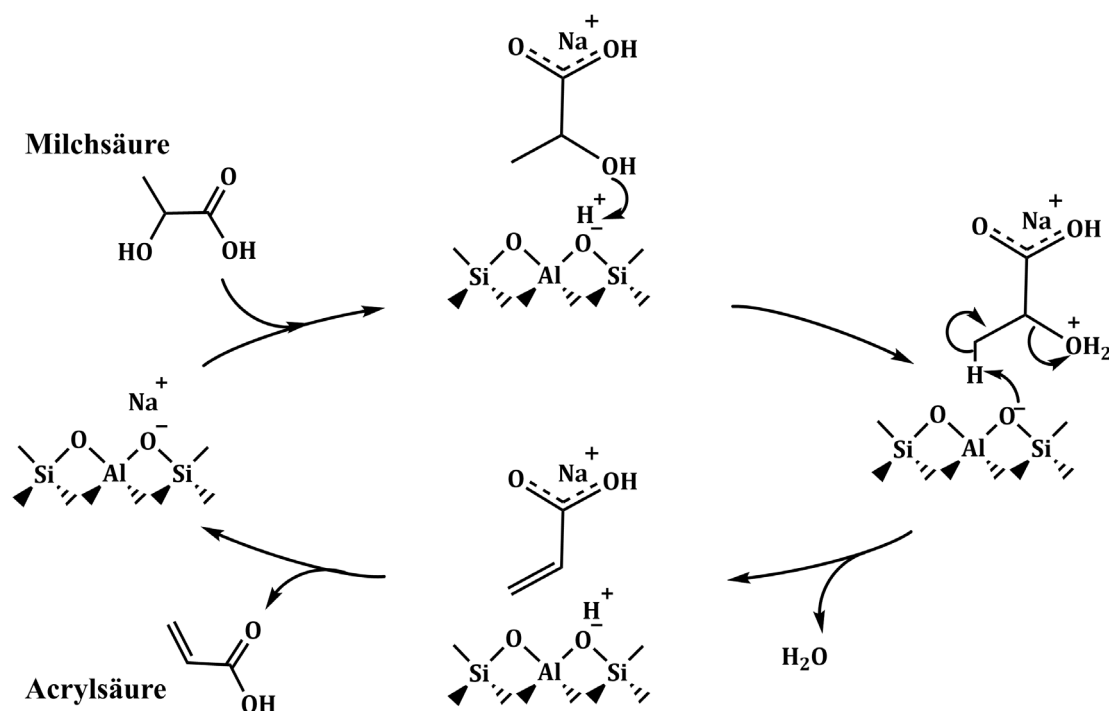


Abbildung 2.24. Vorgeschlagener Mechanismus nach MURPHY^[145] et al.

Um eine möglichst hohe Acrylsäure-Selektivität zu erhalten, ist es auch wichtig die Acetaldehydbildung zu unterdrücken. Das Verständnis der Acetaldehydbildung gehört ebenfalls dazu. Allerdings ist noch nicht ganz geklärt, wie die Bildung von Acetaldehyd abläuft. Generell akzeptiert ist, dass starke Säurezentren Milchsäure an Heteropolysäure zu Acetaldehyd umwandeln. MURPHY^[146,147] et al. kommen zu dem Schluss, dass die Brønsted-Säurezentren an Na-Y Acetaldehyd bilden. SAD^[148] et al.

beschreiben, dass auch Lewis-Säurezentren Acetaldehyd bilden können. Zu diesem Schluss kommen sie, nachdem H-MCM-22 und H-ZSM-5 weniger aktiv und weniger stabil gegenüber der Acetaldehydbildung waren als Na-ZSM-5. Abbildung 2.25 zeigt den Reaktionsmechanismus der Milchsäuredecarbonylierung wie ihn sich SAD^[148] et al. vorstellen.

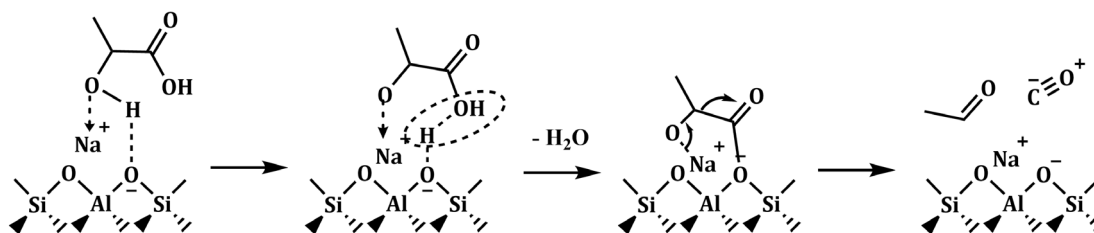


Abbildung 2.25. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Milchsäuredecarbonylierung zu Acetaldehyd an Na-ZSM-5.^[148]

Ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Oberflächenacidität und -basizität, sowie die richtige Stärke und Dichte sind wichtig für eine hohe Acrylsäure-Selektivität. Die genauen Synthesewege, wie diese speziellen Säure-Base-Eigenschaften erhalten werden, sind essentiell. In der Literatur (oft Patente) fehlen bis jetzt systematische Untersuchungen zu Struktur-Aktivitäts-Beziehungen. Außerdem fehlen Charakterisierungsmethoden zur Quantifizierung der sauren und basischen Stellen mit der Unterscheidung von Lewis- und Brønsted-Säurezentren.^[7]

2.7 Weitere in dieser Arbeit verwendete Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden neben den Zeolithkatalysatoren auch ein Silicoaluminophosphat und ein amorphes Silica-Alumina als Katalysatoren für die Milchsäuredehydratisierung getestet. Da diese Katalysatoren andere Säure-Base-Eigenschaften haben, dienen sie zum Vergleich.

2.7.1 Silicoaluminophosphate

Silicoaluminophosphate (SAPOs) bilden eine eigene Klasse der kristallinen, molekularen Siebe. SAPO-Materialien haben tetraedrische Oxidgerüste, die Silizium, Aluminium und Phosphor enthalten. Ein SAPO-Material entspricht einem Alumosilicat (Zeolith), bei dem einige Siliziumatome durch Phosphor ersetzt wurden. Das SAPO-Gerüst ist negativ geladen und braucht zum Ladungsausgleich Protonen oder Kationen.^[149] Die Säurestärke ist schwächer im Vergleich zu den Zeolithen. Folglich liegen Brønsted-Säurezentren oder kationische Lewis-Säurezentren vor. SAPOs haben einige Eigenschaften mit den Zeolithen gemeinsam, beispielsweise

kristallisieren sie teilweise in den gleichen Strukturtypen, sodass sie bei der IZA mit aufgelistet sind. SAPOs haben eine geringe Stabilität in Wasserdampf-atmosphäre.^[150] Der in dieser Arbeit verwendete SAPO-42 ist isostrukturell zum Strukturtyp LTA.^[151] Die relativ offene LTA-Struktur besitzt große Hohlräume, die über 8-Ringöffnungen miteinander verbunden sind.

2.7.2 Amorphes Silica-Alumina

Amorphes Silica-Alumina ist ein amorphes, synthetisches Material, das aus Siliziumdioxid und Aluminiumoxid besteht. Es hat kein definiertes Porensystem. Amorphes Silica-Alumina wird über Co-Fällung, Co-Gelierung oder Pfropfverfahren hergestellt.^[152,153] Der Aluminiumgehalt kann von 5-60 % variieren. Es gibt Bereiche aus reinem Siliziumdioxid und reinem Aluminiumoxid und auch Bereiche, in denen ein Mischoxid vorliegt.^[154] Im Gegensatz zu reinem Aluminiumoxid, das nur Lewis-sauer ist, hat amorphes Silica-Alumina Lewis-Säurezentren und Brønsted-Säurezentren. Denn durch die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} im Silica-Gitter erhält man Brønsted-Säurezentren.^[155] Die Brønsted-Säurezentren in der Mischoxid-Phase sind denen der Zeolithe ähnlich, haben jedoch eine geringere Säurestärke.^[156] Die Acidität von amorphen Silica-Alumina ist sehr komplex. Denn die Anzahl und Stärke der Zentren hängt nicht nur von der relativen Menge an Siliziumdioxid und Aluminiumoxid ab, sondern auch von der Verteilung, Koordination und der Zugänglichkeit der Zentren.^[157] Es gibt eine Reihe von Literatur, die das ausführlich diskutiert.^[158,159,160] Industriell wird amorphes Silica-Alumina häufig entweder direkt als saurer Katalysator eingesetzt oder dient als Trägermaterial für den eigentlichen Katalysator.^[156] Beispiele für industrielle Prozesse, bei denen amorphes Silica-Alumina eine wichtige Rolle spielt, sind das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen, die Dehydratisierung von Alkoholen und die Isomerisierung von Olefinen.

3 Motivation und Aufgabenstellung

Viele kennen wahrscheinlich die Werbung: Ein kleiner weißer Teddybär wird in eine „nasse“ Windel gesetzt. Und der Teddy bleibt trocken. Auch unter Druck lässt sich das absorbierte Wasser nicht wieder entfernen. Für diesen Effekt sind sogenannte Superabsorber verantwortlich. Superabsorber sind vernetzte Polymere, die ein Vielfaches ihres Eigengewichts an Wasser absorbieren können. Diese funktionellen Polymere werden unter anderem aus Acrylsäure hergestellt.^[161] Bei insgesamt fast 155 Tsd. Tonnen Windeln pro Jahr in Deutschland^[162] ist das eine ganze Menge. Aber der Einsatz in Babywindeln ist nicht das einzige Anwendungsgebiet von Acrylsäure. Aufgrund ihrer vielschichtigen Eigenschaften, wie farblose Transparenz, Haftung, Elastizität, Licht- und Wärmebeständigkeit werden sie in Beschichtungen, Klebstoffen, Textilien, Papier-Behandlung, Polituren, Leder, Chemiefasern, Reinigungsmitteln, super-absorbierenden Materialien und vielem mehr verwendet.^[10] Heutzutage wird Acrylsäure überwiegend in einer zweistufigen Propan-Oxidation über Acrolein petrochemisch hergestellt, das heißt der Prozess ist erdöl-basiert.

Das aktuelle Jahrzehnt steht im Zeichen der Nachhaltigkeit und fossiler Unabhängigkeit. Dies beinhaltet auch für die Industrie, möglichst viele Prozesse auf Nachhaltigkeit umzurüsten, den CO₂-Ausstoß zu senken und bio-basierte Ausgangschemikalien zu verwenden. Auch die Endverbraucher fragen verstärkt umweltfreundliche und „grüne“ Produkte nach. Wie wäre es mit *bio*-Acrylsäure für die „grüne“ Babywindel? Die Forschung dazu läuft bereits. Denn Acrylsäure hat ein hohes Potential, eine bio-basierte Grundchemikalie zu sein.

Für die industrielle Synthese von Acrylsäure aus dem bio-basierten Rohstoff Milchsäure muss noch ein effizienter Katalysator gefunden werden. Gesucht ist ein Katalysator, der eine hohe Acrylsäure-Selektivität bei gleichzeitig hohem Umsatz hat. Außerdem sollte der Katalysator nicht desaktivieren. Es ist bekannt, dass ein bestimmtes Verhältnis aus sauren und basischen Zentren benötigt wird, um eine hohe Acrylsäure-Selektivität zu erhalten. Unter anderem haben sich Alkalimetall-ausgetauschte Zeolithe als vielversprechende Katalysatoren herausgestellt. Nukleophile, aluminiumreiche Na-Y-Zeolithe zeigen eine hohe Acrylsäure-Selektivität, jedoch eine schnelle Desaktivierung. Der elektrophile Na-ZSM-5-Zeolith zeigt bei hoher Aktivität eine hohe Acrylsäure-Selektivität und keine Desaktivierung. Die Akkumulation von sauren Milchsäureclustern in den Superkäfigen der FAU-Struktur und einer daraus folgenden Blockierung der aktiven Zentren wurde für die Desaktivierung verantwortlich gemacht. Im mittelporigen Na-ZSM-5-Zeolith gibt es keine Superkäfige und deswegen keinen Platz für die Bildung großer Cluster.

Was bisher in der Literatur fehlt, sind systematische Untersuchungen zum Einfluss des Zeolithstrukturtyps und dem Einfluss von nukleophilen und elektrophilen Eigenschaften des Zeolithgerüsts. Aus diesem Grund sind die Struktur-Wirkungsbeziehungen unklar. Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis über die Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen Milchsäure und Zeolithkatalysator zu erhalten. Nur wenn das Zusammenspiel zwischen Reaktand und Katalysator verstanden wird, kann ein wissensbasiertes Katalysatordesign erfolgen.

In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss des Strukturtyps, des Porendurchmessers, des Hohlraumdurchmessers und der Kristallinität von aluminiumreichen Zeolithen auf die Reaktion von Milchsäure untersucht werden. Es wurde eine Reihe vielversprechender Zeolith-Strukturen identifiziert. Die vorliegende Arbeit ist wie folgt eingeteilt:

Im ersten Teil wurden Voruntersuchungen und Reproduktionsmessungen durchgeführt. Dazu wurde der Blindumsatz der Reaktionsanlage bestimmt, sowie die Zeolithkatalysatoren Na-FAU und Na-MFI mehrmals vermessen. Das Ziel war es, die Belastbarkeit der katalytischen Experimente sicherzustellen. Und es sollte gezeigt werden, dass die neuen Ergebnisse mit denen aus vorangegangenen Arbeiten vergleichbar sind.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss des Porensystems der Zeolithkatalysatoren auf die katalytische Leistung in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure untersucht. Dazu wurden aluminiumreiche Zeolithe, die keine großen Hohlräume aufweisen, identifiziert. Es wurden Vertreter der 12-, 10- und 8-Ring-Zeolithe ausgewählt. Die Zeolithe wurden synthetisiert, modifiziert und ausführlich charakterisiert. Anschließend konnte unter identischen Reaktionsbedingungen die katalytische Leistung untersucht werden. Struktur-Wirkungsbeziehungen konnten durch Verknüpfen der Katalysatoreigenschaften mit den katalytischen Ergebnissen erkannt werden.

Im dritten Teil wurde der Einfluss der Syntheseparameter auf die katalytische Leistung untersucht. Dies wurde am Beispiel der zweifachen Synthese des PHI-Zeoliths mit geringer Variation der Syntheseparameter diskutiert. Der Vergleich der Katalysatoreigenschaften mit den katalytischen Ergebnissen gab einen Einblick in die Komplexität der Zeolithsynthese.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Katalysatoren und Darstellung

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 4.1. Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikaliename	Hersteller	Reinheit
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
1,4-Dibrombutan	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
2-Butanon	Alfa Aesar	99,5 %
2,3-Pentandion	Sigma-Aldrich	97 %
Acetaldehyd	Sigma-Aldrich	99 %
Acrylsäure	Sigma-Aldrich	99 %
		wasserfrei, 200 ppm MEHQ
Aluminiumhydroxid	Merck	≥ 99 %
Aluminiumhydroxid	Sigma-Aldrich	technisch
Aluminiumoxid	Alcoa	99,5 %
Aluminiumsulfat	Carl Roth	≥ 98 %
Aluminiumtriisopropanolat	Sigma-Aldrich	> 98 %
Caesiumchlorid	Carl Roth	≥ 99,999 %
Diethylether	Honeywell	> 99,5 %
Dimethylsulfoxid	Honeywell	≥ 99,5 %
Essigsäure	Merck	100 %
Ethanol	Sigma-Aldrich	99,8 %
Hydroxyaceton	Merck, technisch	90 %
Kaliumchlorid	Carl Roth	≥ 99,5 %, ACS
Kaliumhydroxid	Carl Roth	≥ 85 %, Ph.Eur.
Kieselsäure, fumed Silica	Sigma-Aldrich	
kolloidale Kieselsäure	Sigma-Aldrich	Ludox AS-40 40 Gew.-% Suspension in Wasser
kolloidale Kieselsäure	Sigma-Aldrich	Ludox HS-40 40 Gew.-% Suspension in Wasser
kolloidale Kieselsäure	Nouryon	Levasil® Colloidal Silica CA316 PNL
Methanol	Fluka	≥ 99,5 %, p.a.
L-(+)-Milchsäure	Purac	Lebensmittelstandard

Chemikaliename	Hersteller	Reinheit
Natriumaluminat	Sigma-Aldrich	technisch, 50-56 % Al ₂ O ₃ , 40-45 % Na ₂ O, max. 0,05 % Fe ₂ O ₃
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	54% Al ₂ O ₃ und 41% Na ₂ O
Natriumaluminat	EM Sciences	1,21 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 3 H ₂ O
Natriumchlorid	Carl Roth	≥ 99,5 %, ACS
Natriumhydroxid	Merck	extra pure, ≥ 99 %
Natriumhydroxid	VWR	99%
Natriumhydroxid	Carl Roth	≥ 99 %
Natriumsilicat-Lösung	Merck	extra pure, 8,9 % Na ₂ O, 28,7 % SiO ₂ , 62,4 % H ₂ O
Propansäure	Sigma-Aldrich	99,5 %
Pyridin	Merck	reinst
Skolezit	aus Nasik bei Bombay, Indien	
Tetradecan	Sigma-Aldrich	> 99 %
Tetramethylammoniumbromid	Fluka	≥ 99 %
Tetramethylammoniumchlorid	Fluka	≥ 98 %
Amorphes Al ₂ O ₃ -SiO ₂		
Na-FAU _{2,4}	Strem Chemicals	LOT Nr. 148960
Na-MFI	Hydrothermalsynthese ^[163]	
MEL	Hydrothermalsynthese ^[164]	
SAPO-42	Hydrothermalsynthese	
SZR	Hydrothermalsynthese ^[52]	

4.1.2 Hydrothermalsynthese der Zeolithe

Die Zeolithe Offretit, Mazzit, Gmelinit, Natrolith, Merlinoit und Phillipsit wurden selbst synthetisiert. In diesem Abschnitt werden die Synthesen der Zeolithe beschrieben. Die Synthesen wurden mit demineralisiertem Wasser durchgeführt, soweit nicht anders angegeben. Aus Gründen der besseren Lesbarkeit wird auf die zusätzliche Beschreibung verzichtet.

4.1.2.1 Offretit

Die Synthese von Zeolith Offretit erfolgte nach der Vorschrift von LECHERT und WEYDA^[165]. Natriumhydroxid (4,129 g) wurde in Wasser (7,47 g) gelöst und Aluminiumtriisopropanolat (10,698 g) hinzugegeben und eine Stunde bei 100 °C gerührt bis die Flüssigkeit verdampft war. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in

Wasser (14,661 g) gelöst und kurz gerührt. Natriumhydroxid (2,219 g) und Kaliumhydroxid (2,380 g) wurden in Wasser (95,515 g) gelöst und anschließend wurde portionsweise Kieselsäure unter Rühren zugegeben (18,780 g). Das hochviskose Gemisch wurde für 30 Minuten gealtert und anschließend die Aluminiumhydroxid-Lösung zugegeben. Dieses Gemisch wurde für 5 Minuten mit dem Spatel vermengt. Durch die Zugabe einer Lösung aus Tetramethylammoniumchlorid (4,988 g) und Wasser (32,766 g) wurde das Gemisch mit dem Rührfisch wieder rührbar und konnte eine Stunde gerührt werden. Zur Kristallisation wurde das Gemisch zu gleichen Teilen in zwei Autoklaven mit 130-mL-Tefloneinsätzen überführt und für 22 Stunden bei 160 °C in den Ofen gestellt. Der entstandene Zeolith wurde über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Die Entfernung des Templats erfolgte über Kalzinierung in synthetischer Luft bei 550 °C für 20 Stunden.

4.1.2.2 Mazzit

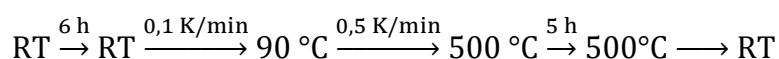
Die Synthese von Zeolith Mazzit erfolgte nach der Vorschrift von VAUGHAN^[166]. Zur Herstellung der Keimlösung wurde die Natriumsilicat-Lösung (7,678 g) mit Wasser (4,417 g) verdünnt und bei Raumtemperatur gerührt. Natriumhydroxid (2,234 g) wurde unter Rühren in Wasser (4,227 g) gelöst. Sobald die Lösung wieder Raumtemperatur erreichte, wurde Aluminiumoxid (0,463 g) zugegeben. Die orange Suspension wurde zwei Stunden bei 120 °C bis zur Klarheit gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch Zugabe von Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt und unter Rühren die Natriumsilicat-Lösung zugegeben. Die Lösung wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend für 24 Stunden gealtert.

Für die Zeolithsynthese wurde Natriumhydroxid (2,794 g) in Wasser (7,270 g) gelöst. Es wurde Aluminiumoxid (3,543 g) zugegeben und bei 120 °C unter Rückfluss für eine Stunde bis zur Klarheit gerührt. Anschließend wurde mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt. Parallel dazu wurden Natriumsilicat-Lösung (55,809 g) und Wasser (4,999 g) gerührt. Es wurden die Keimlösung (1,941 g) und eine Lösung aus Tetramethylammoniumbromid (5,633 g) in Wasser (7,182 g) zugegeben. Das Gemisch wurde für 20 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden die Aluminiumoxid-Lösung und eine Lösung aus Aluminiumsulfat (4,2381 g) in Wasser (7,077 g) zugegeben. Die Suspension wurde unter Rühren und Schwenken auf 100 °C erhitzt, dann auf zwei 500-mL-PP-Schraubdeckelbecher aufgeteilt und für 90 Stunden bei 100 °C in den Ofen gestellt. Anschließend wurde der Zeolith über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Die Entfernung des Templats erfolgte über Kalzinierung bei 550 °C für 40 Stunden in synthetischer Luft.

4.1.2.3 Gmelinit

Die Synthese von Zeolith Gmelinit erfolgte nach der Vorschrift von CHIYODA und DAVIS^[167]. Zur Herstellung des Templats (DABCO-4Br-Polymer) wurde Dimethylsulfoxid (40 mL) bei 50 °C gerührt und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, 4,677 g) zugegeben. Unter Temperaturkontrolle ($T < 60$ °C) wurde langsam mit einer Spritze 1,4-Dibrombutan (8,851 g) zugegeben. Es wurde 1 Stunde bei 50 °C gerührt und 6 Stunden bei 110 °C. Zur Aufreinigung wurde über Grünband abfiltriert und das Polymer gewaschen (Diethylether, Methanol, Diethylether). Das gelbliche Polymer wurde bei 80 °C getrocknet. Bei Raumtemperatur wurden Natriumaluminat (0,816 g), 50 Gew.-%ige Natriumhydroxidlösung (7,553 g) und Wasser (28,721 g) für 10 Minuten gerührt und das DABCO-4Br-Polymer (4,011 g) zugegeben. Es bildete sich eine hellbraune Suspension. Anschließend wurde Ludox HS40 (13,086 g) zugegeben. Die Suspension wurde 24 Stunden unter Rühren gealtert. Anschließend wurde die Suspension in zwei 100-mL-PP-Behälter mit Schraubverschluss (Nalgene) überführt und bei 100 °C für 14 Tage in den Ofen gestellt. Das Waschen des Zeoliths erfolgte über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren. Der Zeolith wurde bei 80 °C über Nacht getrocknet.

Die spezielle Kalzinierung der GME-Zeolithe erfolgte nach der Vorschrift von DUSSELIER^[47] et al. Pro Gramm Gmelinit wurden 2 g wässrige 1:1 NaCl-KCl-Lösung (2 molal) verwendet. Der pulverige Gmelinit wurde in der Alkalichlorid-Lösung suspendiert und in einem offenen Porzellanschälchen in den Muffelofen gestellt. Das folgende Temperaturprogramm wurde unter einem synthetischen Luftstrom durchlaufen:



Nach der Kalzinierung wurden die Zeolithe durch Aufschlännen mit Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren chloridfrei gewaschen. Anschließend wurden die Zeolithe bei 80 °C im Ofen getrocknet.

4.1.2.4 Natrolith

Der Zeolith Natrolith wurde nach SHIN^[54] et al. synthetisiert. Zu 50 Gew.-%iger wässriger Natriumhydroxidlösung (32,01 g) wurden unter Rühren Aluminiumhydroxid (4,803 g) und destilliertes Wasser (23,15 g) zugegeben. Dazu wurden Ludox AS-40 (37,50 g) und Skolezit-Impfkristalle (0,3 g) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und portionsweise in zwei Stahlautoklaven mit 130-mL-Tefloneinsatz überführt. Die Kristallisation erfolgte für 14 Tage bei 200 °C. Der entstandene Zeolith wurde über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Der Zeolith wurde bei 550 °C für 5 Stunden in synthetischer Luft kalziniert.

4.1.2.5 Merlinoit

Der Zeolith Merlinoit wurde nach der Vorschrift in ^[168] synthetisiert. Eine Lösung aus Kaliumhydroxid (14,5 g), Aluminiumhydroxid (5 g) und Wasser (20 mL) wurde hergestellt. Anschließend wurde Ludox HS-40 (25,2 g) hinzugegeben und mit Wasser (18,5 g) verdünnt. Die Lösung wurde für 15 Minuten geschüttelt. Die viskose Suspension wurde in einen Stahlautoklaven mit 130-mL-Tefloneinsatz überführt und für 2 Tage bei 150 °C in den Ofen gestellt. Der entstandene Zeolith wurde über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Der Zeolith wurde bei 550 °C für 5 Stunden in synthetischer Luft kalziniert.

4.1.2.6 Philipsit (kleine Oberfläche; Na,K-PHI_{ls}...)

Die Synthese des Zeoliths Philipsit erfolge nach der Vorschrift aus ^[168]. In einer 250 mL-PP-Flasche wurde kolloidale Kieselsäure (143 g, Nouryon Levasil® Colloidal Silica CA316 PNL) vorgelegt und unter Rühren eine Lösung aus Natriumhydroxid (31 g), Kaliumhydroxid (8,8 g) und Wasser (72 mL) zugegeben (Lösung I). In einem Wasserbad wurde unter Rühren und Erhitzen eine Lösung aus Natriumaluminat (24,3 g) und Wasser (26,2 mL) hergestellt. Die Natriumaluminatlösung wurde innerhalb von 10 Minuten langsam zu Lösung I hinzugetropft. Nach der Zugabe wurde die Lösung immer zähflüssiger und milchiger und bildete einen weißen Niederschlag. Die PP-Flasche wurde verschlossen und für einen Tag bei Raumtemperatur ohne Rühren gealtert. Anschließend wurde die PP-Flasche mit dem weißen Gel für die Kristallisation für 12 Tage bei 100 °C in den Ofen gestellt. Während des Erhitzens wurde nicht gerührt. Der entstandene Zeolith wurde über Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Die Hälfte der Menge des synthetisierten Zeoliths wurde bei 540 °C für 5 Stunden in synthetischer Luft kalziniert.

4.1.2.7 Philipsit (große Oberfläche, Na,K-PHI_{hs}...)

Der Zeolith PHI wurde ein zweites Mal synthetisiert mit kleinen Variationen im Syntheseprotokoll, aber ähnlich der Vorschrift aus ^[168]. Im zweiten Syntheseansatz wurde die Lösung aus Wasser (72 g), Natriumhydroxid (3,1 g) und Kaliumhydroxid (7,5 g) vorgelegt und kolloidale Kieselsäure (134 g, Nouryon Levasil® Colloidal Silica CA316 PNL) zugegeben (Lösung I). Diese Lösung wurde für 2 Minuten gerührt. Bei Raumtemperatur löste sich Natriumaluminat (24,3 g) vollständig in Wasser (26,2 g). Die Natriumaluminatlösung wurde innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise zu Lösung I zugegeben. Anschließend wurde 20 Minuten weitergerührt. Ohne Alterung wurde die Lösung in drei 125-mL-PP-Flaschen aufgeteilt, in einen Ofen überführt und 10 Tage lang bei 100 °C erhitzt. Nach der Kristallisation in den drei PP-Flaschen wurden die Produkte wieder vereint und durch Aufschlännen in Wasser, Zentrifugieren und Dekantieren gewaschen. Die

Hälfte der Menge des synthetisierten Zeoliths wurde bei 540°C für 5 Stunden in synthetischer Luft kalziniert.

4.1.3 Ionenaustausch

Nach der hydrothermalen Synthese wurden die Katalysatoren einem Ionenaustausch zu Na, K und Cs unterzogen. In einem Erlenmeyer-Kolben wurde der Zeolith mit 1 M Alkalichlorid-Lösung versetzt. Für je 1 g Zeolith wurde 40 mL Alkalichlorid-Lösung verwendet. Die Suspension wurde bei 80 °C für mindestens 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Zeolith über Blauband abfiltriert und mit mindestens 1 L demineralisiertem Wasser gewaschen. Es wurde so lange gewaschen, bis das Filtrat chloridfrei war. Das Filtrat wurde mit AgNO₃-Lösung auf Chlorid-Ionen überprüft. Der Ionenaustausch wurde jeweils drei Mal wiederholt. Nach dem dritten Ionenaustausch wurde der Filterkuchen über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

4.1.4 Pressen und Sieben

Um die Katalysatoren in einer einheitlichen Korngröße zu erhalten, wurden diese gepresst und gesiebt. Zunächst wurde das Katalysatorpulver in ein Polyethylen-Tütchen eingefaltet, und das gefaltete Tütchen wurde in einer Weber-Pressen für 1 Stunde bei etwa 120 kN zu einem Plättchen gepresst. Anschließend wurde das Katalysator-Plättchen ausgepackt und mit einem Mörser grob zerkleinert. Die Katalysatorstückchen wurden mit Hilfe von zwei Prüfsieben (ISO 3310-1) auf ihre Korngröße hin getrennt. Die Siebe hatten eine Maschenweite von 300 und 200 µm, damit ergaben sich eine Siebfraction (300-200 µm) und ein Siebrückstand < 200 µm. Korngrößen > 300 µm wurden wiederum mit dem Mörser zerkleinert und gesiebt. Der Siebrückstand wurde erneut gepresst.

4.1.5 Katalysatorbenennung

Die Benennung der Katalysatoren in Kapitel 5.1 und 5.2 beginnt mit den Gegenionen Na, K oder Cs, dadurch wird deutlich, gegen welche Alkaliionen der Katalysator ausgetauscht wurde. Der zweite Teil der Katalysatorbezeichnung entspricht dem Strukturtyp des Zeolithen (IZA-Code). Der letzte Teil der Katalysatorbezeichnung gibt das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis an. Ein Beispiel ist der Katalysator K-GME_{2,6}. Es handelt sich um einen Zeolith mit dem Strukturtyp GME in der K-Form, und das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beträgt 2,6.

Da in Kapitel 5.5 intensiver auf den PHI-Zeolith eingegangen wird, muss die Katalysatorbezeichnung hier detaillierter sein. Die Benennung der Katalysatoren beginnt mit Na,K-PHI, was die Gegenionen Na⁺ und K⁺ und den Strukturtyp PHI (IZA-Code) verdeutlicht. Die Katalysatoren aus der Synthese nach Abschnitt 4.1.2.6 haben eine geringe BET-Oberfläche und werden daher mit "ls" (low surface area) bezeichnet. Die Katalysatoren aus der Synthese nach Abschnitt 4.1.2.7 haben eine große BET-Oberfläche und werden daher mit "hs" (high surface area) bezeichnet. Die synthetisierten (nicht kalzinierten) Materialien werden mit "a.s.", die kalzinierten

Materialien mit "calc" und die mit Wasserdampf behandelten Materialien mit "steamed" bezeichnet. Ein Katalysator, der in den Reaktor gefüllt und eine Nacht lang bei 325 °C mit N₂ überströmt wurde, hat die zusätzliche Bezeichnung "N₂". Die relative Kristallinität des Katalysators in % ist der letzte Teil der Bezeichnung.

4.2 Charakterisierung der Katalysatoren

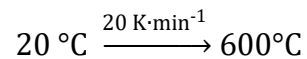
4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die kristallographische Phase der Katalysatoren bestimmt. Es wurde das Pulverröntgendiffraktometer AXS D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker verwendet. Die CuK_α-Strahlung wurde mit 40 kV und 30 mA angeregt. Im Winkelbereich 2 θ von 5-55° wurde in einer Schrittlänge von 0,0152° mit einer Geschwindigkeit von 1 s·step⁻¹ gemessen.

4.2.2 Thermogravimetrische Analyse

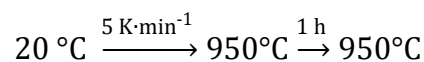
4.2.2.1 Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehalts der feuchtigkeitsequilibrierten Katalysatoren wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Es wurde das Setsys 16/18 der Firma Setaram verwendet. Vor der Analyse standen die Katalysatoren für mindestens 24 h in einem Exsikkator über gesättigter Calciumnitrat-Lösung. Zur Analyse wurden 15-20 mg Katalysator in einen Korundtiegel eingewogen. Während des Aufheizens wurde die Gewichtsabnahme aufgezeichnet. Es wurde das folgende Temperaturprogramm im Stickstoffstrom durchgeführt. Frau Barbara Gehring führte die Messungen durch.



4.2.2.2 Kohlenstoffablagerungen

Zur Berechnung der Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator wird eine Kombination der Ergebnisse von TGA und CHN-Analyse vorgenommen. Die TGA wurde an einem Setsys 16/18 der Firma Setaram und die CHN-Analyse wurde an einem Elementar Vario EL Elementar-Analysator durchgeführt. Zur quantitativen Bestimmung der Katalysatorablagerungen nach der Reaktion wurde das folgende Temperaturprogramm unter synthetischer Luft durchgeführt. Frau Barbara Gehring führte die Messungen durch.



Die Masse des eingewogenen Katalysators setzt sich aus dem Zeolithgerüst m_{Zeolith} , Wasser m_{Wasser} und den Kohlenstoffdepositen m_{CxHx} zusammen.

$$m_{\text{ges}} = m_{\text{Zeolith}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CxHx}} \quad (4.1)$$

Die Gesamtgewichtsabnahme ist der Massenverlust, der durch die Desorption von Wasser und von der Verbrennung von Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator beobachtet wird.

$$m_{\text{TGA}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{C}_x\text{H}_x} = m_{\text{H,H}_2\text{O}} + m_{\text{O,H}_2\text{O}} + m_{\text{C}_x\text{H}_x} \quad (4.2)$$

Wenn die per CHN-Analyse bestimmte Menge an Kohlenstoff und Wasserstoff von der Gesamtgewichtsabnahme abgezogen wird, dann erhält man die relative Sauerstoffmenge auf dem Katalysator.

$$m_{\text{O,H}_2\text{O}} = m_{\text{TGA}} - m_{\text{CHN}} \quad (4.3)$$

Sobald die Masse an Sauerstoff bekannt ist, kann die Stoffmenge an Wasser und Wasserstoff auf dem Katalysator bestimmt werden.

$$\frac{m_{\text{O,H}_2\text{O}}}{M_{\text{O}}} = n_{\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.4)$$

$$m_{\text{H,H}_2\text{O}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}} \quad (4.5)$$

Der Massenverlust von Wasserstoff bei der CHN-Analyse setzt sich zusammen aus dem Wasserstoff des Wassers und der Deposite auf dem Katalysator.

$$m_{\text{H}} = m_{\text{H,Koks}} + m_{\text{H,H}_2\text{O}} \quad (4.6)$$

$$m_{\text{H,Koks}} = m_{\text{H}} - m_{\text{H,H}_2\text{O}} \quad (4.7)$$

Und damit lässt sich die Wasserstoffstoffmenge in den Depositen berechnen.

$$n_{\text{H,Koks}} = \frac{m_{\text{H,Koks}}}{M_{\text{H}}} \quad (4.8)$$

Über diese Berechnung lässt sich der Wasserstoff in den Kohlenstoffdepositen und im Wasser separieren, und es ist möglich ein $n_{\text{C}}/n_{\text{H}}$ -Verhältnis der Deposite auszurechnen. Bei dieser Berechnung wird angenommen, dass sich kein Sauerstoff auf den Depositen befindet.

4.2.3 Chemische Analyse

Zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren wurde ein Emissionsspektroskop mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Avio 100 der Firma PerkinElmer verwendet. Es wurden 30-70 mg der Probe mit einer Lösung aus 3 mL 10 %iger-Flusssäure und 3 mL Königswasser in einer Mikrowelle der Firma Berghof aufgeschlossen. Nachfolgend wurde die Probe auf 250 mL mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt und analysiert. Die Messungen wurden von Frau Heike Fingerle durchgeführt.

4.2.4 MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{27}Al -MAS-NMR Untersuchungen wurden an einem Bruker Avance III 400WB Spektrometer durchgeführt. Die feuchtigkeitsequilibrierten Katalysatoren wurden in einen 4 mm-Rotor nach einer Single-Puls-Anregung von $<\pi/8$ bei einer Resonanzfrequenz von 104,3 MHz und einer Rotationsfrequenz von 8 kHz vermessen. Die Wiederholungszeit zwischen den Scans betrug 0,5 s.

Die ^1H -MAS-NMR Untersuchungen wurden ebenfalls in 4 mm-Rotoren mit einer Single-Puls-Anregung von $<\pi/8$ durchgeführt. Die Resonanzfrequenz betrug 400,1 MHz, die Rotationsfrequenz 8 kHz und die Wiederholungszeit 20 s. Die Messungen wurden von Herrn Daniel Dittmann und Herrn Zheng Li durchgeführt.

4.2.5 Argon-Physisorption

Zur Bestimmung des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren wurden Argon-Physisorptionsmessungen (Ar-Physisorption) durchgeführt. Das Gerät Autosorb-iQ der Firma Anton Paar mit einer CryoSync-Option stand für diese Messungen zur Verfügung. Damit konnte die Physisorptionsmessung bei 87 K (-186 °C) durchgeführt werden. Die Proben wurden nach der Messung gewogen. Zur Auswertung wurde die Software ASiQwin verwendet. Vor der Messung wurden die Katalysatoren 500 min bei 350 °C im Vakuum ($p < 0,01$ mbar) ausgeheizt.

Für alle Katalysatoren wurde die spezifische Oberfläche a_{BET} über die BUNAUER-EMMETT-TELLER-Methode (BET-Methode) in einem relativen Druckbereich $p \cdot p_0^{-1}$ von 0,01-0,3 ermittelt. Zur Unterscheidung des Beitrags von Mikro- und Mesoporen zur BET-Oberfläche, wurde die t-Plot-Methode verwendet. Die Auswertung der t-Plot-Methode erfolgte im Druckbereich $p \cdot p_0^{-1}$ von 0,2-0,4. Das Gesamtporenvolumen wurde bei $p \cdot p_0^{-1} > 0,95$ berechnet. Die Porengrößenverteilung wurde mittels NLDFT-Berechnung bestimmt. Es wurde die NLDFT-Methode des Adsorptionszweigs für zylindrische Poren verwendet. Alle erhaltenen Werte beziehen sich auf den trockenen Katalysator.

4.2.6 Kohlenstoffdioxid-Physisorption

Die Physisorptionsmessungen mit Kohlenstoffdioxid (CO_2 -Physisorption) wurden bei 273 K (0 °C) beziehungsweise bei 195 K (-78 °C) von der Firma 3P Instruments mit einem 3P Micro 300C mit 1000-, 10- und 0,1-Torr-Drucksensor analysiert. Mit der

CryoTune-Option wurde die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Auswertung erfolgte über die Software 3P PAS in der Version 10.06.00. Zur Berechnung des Mikroporenvolumens wurde die DUBININ-RADUSHKEVICH (DR)-Methode verwendet. Mit der GCMC-Methode wurde die Porengrößenverteilung berechnet.

4.2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Eine Spatelspitze des pulverförmigen Katalysators wurde in circa 4 mL Ethanol suspendiert. Anschließend wurde ein Tropfen auf den Probenträger aufgebracht und das Ethanol an Luft abgedampft. Die Proben wurden mit einer dünnen Schicht Gold oder Kohlenstoff überzogen, dafür stand das Gerät K550 von Emitech zur Verfügung. Die Messungen wurden an einem Vega3 der Firma Tescan bei einer Anregungsspannung von 15 kV durchgeführt. Die Kristall- beziehungsweise die Partikelgrößen wurden mit der Messfunktion in Adobe PhotoshopCS2 abgemessen. Einige Bilder wurden von Herrn Hang Liu aufgenommen.

4.2.8 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Zur Untersuchung der elektrophilen Zentren und deren Stärke wurden die Katalysatoren mit Pyridin beladen und mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) untersucht. Die Messungen wurden an einem Vector 22 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Apparatur war mit einer Hochvakuumdurchflusszelle (Karge-Zelle) und einer Hochvakuumpumpe ausgestattet, sodass die Proben bei Niederdruck vermessen werden konnten und die Sondenmoleküle ad- und desorbiert werden konnten. Die Messzelle war konstant auf 70 °C temperiert und vor jeder Spektrenaufnahme wurde ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Außerdem wurde die Probe vor der Pyridinbeladung im dehydratisierten Zustand gemessen, um ein Probenhintergrundspektrum zu haben.

Zur Herstellung eines selbsttragenden Probenpresslings wurde der Katalysator zunächst sehr fein verrieben und zu einer dünnen Tablette für 30 Minuten mit 187 bar gepresst. Die gepresste Tablette wurde mittels einer Rasierklinge zu einem Rechteck (22 × 10 mm) zugeschnitten und im Probenhalter platziert. Die Aktivierung der Probe erfolge bei 450 °C für 4 Stunden unter Hochvakuum. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wurde für 30 Minuten bei $3,3 \cdot 10^{-2}$ mbar mit Pyridin beladen. Anschließend wurde physisorbiertes Pyridin bei 150 °C unter Vakuum für 1 Stunde abgepumpt und die pyridinbeladene Probe in der IR-Zelle vermessen. Die Temperatur im Ofen wurde schrittweise um 50 K erhöht, jeweils für 1 Stunde gehalten und daraufhin ein Spektrum aufgenommen. Es wurde bis auf 450 °C erhitzt. Das Probenhintergrundspektrum im unbeladenen, wasserfreien Zustand wurde im Nachhinein von den Spektren im beladenen Zustand abgezogen. Damit können nur die zusätzlichen Schwingungsbanden des Pyridins analysiert werden. Nach der Messung wurde die Probe gewogen, und Länge, Breite und Dicke wurden gemessen.

Die Konzentration von adsorbiertem Pyridin c_{Pyridin} auf Brønsted- und Lewis-Säurezentren wurde mit der folgenden Gleichung berechnet

$$c_{\text{Pyridin}} = \frac{A \cdot l_1 \cdot l_2}{m \cdot \epsilon}. \quad (4.9)$$

Dabei ist A die integrale Fläche unter der Bande von Pyridin auf Brønsted-SZ oder Lewis-SZ. Außerdem ist l_1 die Länge, l_2 die Breite und m die Trockenmasse des Probenpresslings. Die Extinktionskoeffizienten ϵ , die zur Auswertung verwendet wurden, wurden mit Hilfe von Proben mit bekannter Säurezentrenkonzentration bestimmt. Da die Dicke des Probenpresslings nicht konstant ist, wurde die relative Pyridinkonzentration auf dem Pressling mit folgender Gleichung berechnet:

$$c_{\text{Pyridin,rel.}} = \frac{c_{\text{Pyridin}}}{c_{\text{Pyridin,150}^\circ\text{C}}}. \quad (4.10)$$

4.2.9 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Die Charakterisierung der Säurezentren erfolgte mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD). Dazu wurde eine Autosorb iQ der Firma Quantachrome Instruments verwendet. Die zu untersuchenden Katalysatoren hatten eine Korngröße von 200-300 µm. Der Katalysator wurde in der Probenzelle eingewogen und vor der Messung bei 350 °C unter inerter Atmosphäre ausgeheizt. Zur Beladung wurde die Probe 1 Stunde bei 200 °C mit Ammoniak überströmt. Anschließend wurde die Probe 1 Stunde im Heliumstrom bei 200 °C überströmt, um überschüssiges und physisorbiertes Ammoniak auszutragen. Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak erfolgte mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ bis 840 °C im Heliumstrom. Mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde die Zusammensetzung des ausgetragenen Gasgemisches analysiert. Die Endtemperatur wurde für 30 Minuten gehalten und die Probe anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messungen wurden von Herrn Jan Florenski durchgeführt.

4.3 Hydrothermale Desaktivierung

Die Katalysatoren wurden unter reaktionsähnlichen Bedingungen mit Wasserdampf und Stickstoff durchströmt. Durch die Bedampfung soll festgestellt werden, welchen Einfluss die Reaktionsbedingungen und der Wasserdampf auf die Katalysatoren haben ohne den Einfluss der organischen Reaktanden. Das R&I-Fließbild ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Auf die Fritte eines Quarzglasreaktors werden 0,5 mm Quarzglaswolle und 0,5 mL Katalysator geschichtet. In der Schüttung befindet sich ein Thermoelement. Die Schüttung wird mit $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Stickstoff durchströmt. Im Stickstoffstrom wird mit einer Heizrate von $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden über eine Spritzenpumpe $20 \text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ bidestilliertes Wasser hinzudosiert. Es wird ein Wasserdampfanteil von 82 Vol.-% eingestellt. Nach 3 Stunden 45 Minuten wird die Wasserdosierung gestoppt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

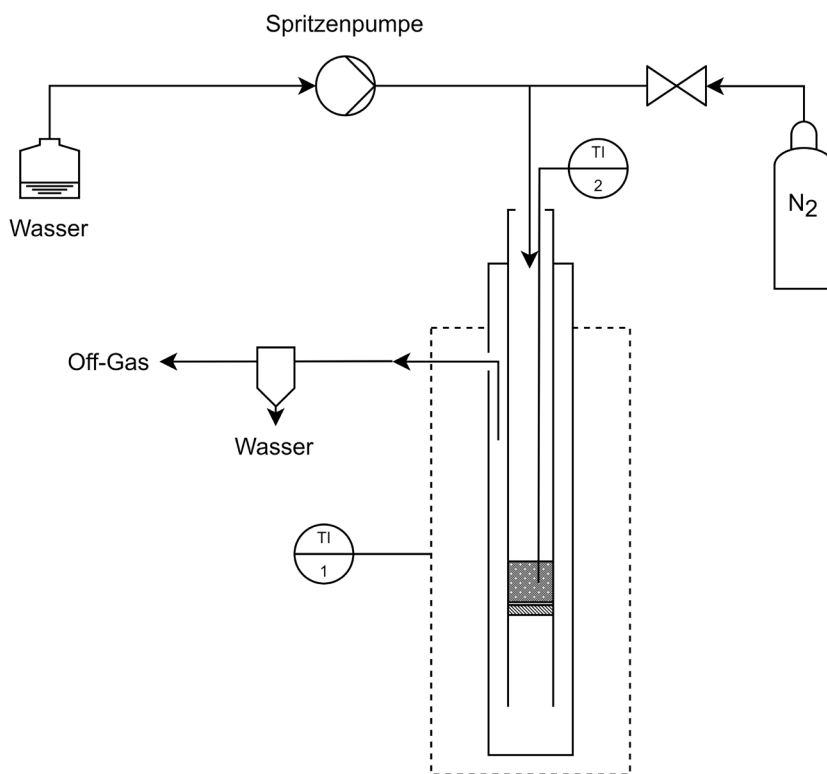


Abbildung 4.1. R&I-Fließbild der verwendeten Reaktionsanlage zur Überströmung der Katalysatoren mit Wasserdampf.

4.4 Durchführung der katalytischen Experimente

4.4.1 Versuchsanlage

Die katalytischen Untersuchungen wurden an einer speziell konzipierten und gebauten Reaktionsanlage^[23] durchgeführt. Das R&I-Fließbild ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Das Besondere an dieser Reaktionsanlage ist, dass die Reaktanden nicht mit Metallteilen in Berührung kommen. Metallteile können Milchsäure zu Acetaldehyd umsetzen und somit einen hohen Blindumsatz erzeugen. Über eine Spritzenpumpe Pump 11 Elite der Firma Harvard Apparatus wurde die Milchsäurelösung dosiert. Bis zur Verdampferzone wurde die Leitung mit Wasser auf $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In der Verdampferzone wird die Milchsäurelösung schlagartig auf $230 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und alle

nachfolgenden edukt- und produktführenden Leitungen auf 230 °C beheizt. Der Reaktor wurde mit einer Heizschnur auf 325 °C geheizt. Das Regelthermoelement befand sich auf der Außenseite des Quarzglasreaktors, auf Höhe des Schüttbetts. Stickstoff als Trägergas wurde nach der Verdampferzone dem Milchsäuredampf zugeführt. Der Produktstrom wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Die gasförmigen Nebenprodukte wurden in den Abzug geleitet oder in einem mit Wasser gefüllten Gaskollektor gesammelt. Einströmende Gase verdrängen das Wasser.

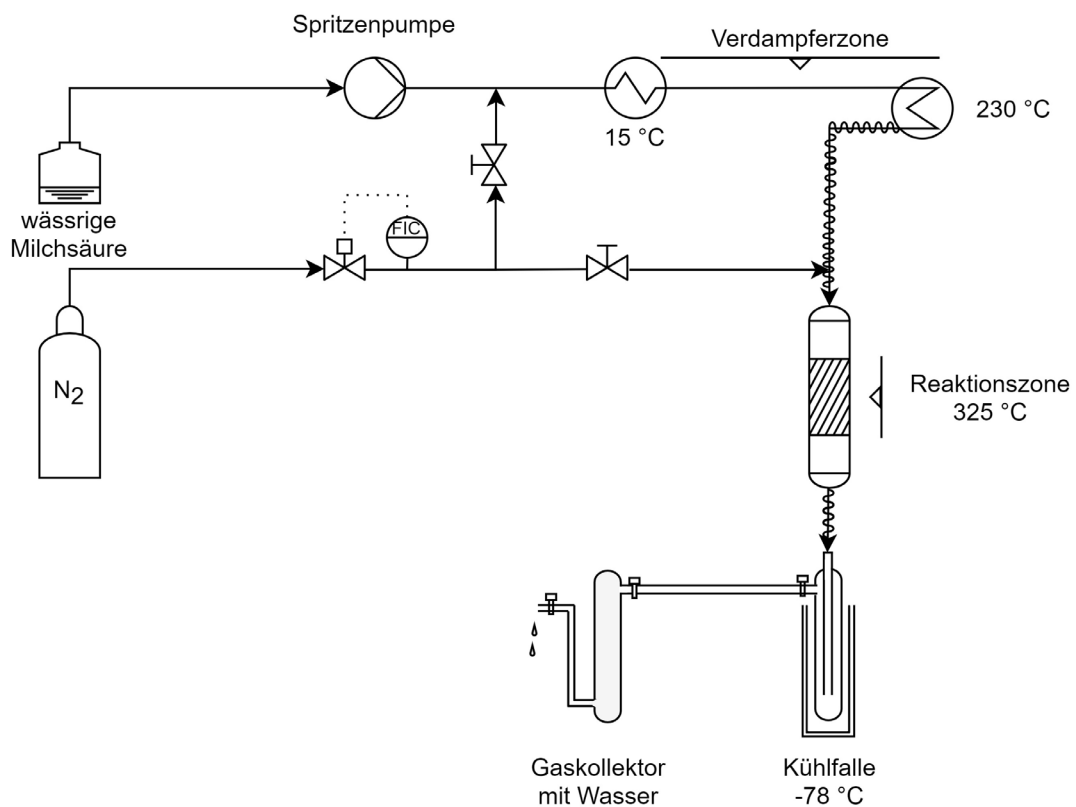


Abbildung 4.2. R&I-Fließbild der für die Milchsäuredehydratisierung verwendeten Reaktionsanlage.

4.4.2 Vorbereitung der wässrigen Milchsäurelösung

Die Konzentration der wässrigen Milchsäurelösung wurde auf (20 ± 1) Gew.-% eingestellt und bei 80 °C in einem Glasrundkolben für mindestens drei Tage gerührt. Dies soll verhindern, dass sich Laktid, Oligo- oder Polymilchsäure bilden und andererseits dafür sorgen, dass bereits gebildete Derivate wieder hydrolysiert werden.^[169] Dies ist wichtig, da die Milchsäure zu Selbstveresterung neigt und mit steigender Milchsäurekonzentration der Anteil der monomeren Milchsäure abnimmt.^[169] Die Konzentration der wässrigen Milchsäurelösung wurde durch Titrieren mit 0,1 N Natriumhydroxidlösung bestimmt. Für die Titration wurde der Titrator TitroLine alpha plus von SI Analytics mit der Software Titrisoft verwendet.

4.4.3 Milchsäuredehydratisierung

Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihres Milchsäure-Umsatzgrads und ihrer Selektivität zu Acrylsäure, Acetaldehyd, 2,3-Pentandion, Propansäure, Ethanol, Essigsäure und Hydroxyaceton untersucht. Am Vortag der katalytischen Untersuchung wurden 0,5 mL feuchtigkeitsequilibrierter, gepresster und gesiebter Katalysator in den Reaktor gefüllt. Die gesamte Versuchsanlage wurde mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 4.2) geheizt und ein Stickstoffstrom von $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Das System konnte sich über Nacht equilibrieren.

Am Versuchstag wurde die Konzentration der freien Milchsäure in der zu dosierenden Milchsäurelösung bestimmt. Eine 10-mL-Glasspritzenpumpe von Hamilton wurde mit 9 mL Milchsäurelösung befüllt. Die Milchsäurelösung wurde auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Über einen Bypass wurde 20 min der Produktmassenstrom bei einer Dosiergeschwindigkeit von $25 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ gravimetrisch bestimmt. Nach der genauen Bestimmung der Milchsäurekonzentration und des Produktmassenstroms wurde der Stickstoffvolumenstrom so eingestellt, dass das Verhältnis zwischen der Masse des flüssigen und dem Volumen des gasförmigen Volumenstroms $7,82\cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ergab.

Mit Beginn der Dosierung von Milchsäurelösung wurde auch die Zeitmessung für die Katalysatorstandzeit (engl.: time-on-stream, TOS) begonnen. Nachdem die Milchsäurelösung für 45 min dosiert wurde (Vorlauf) und das bis dahin gesammelte Produkt verworfen wurde, wurde die Kühlfalle gewechselt. Daraufhin wurde alle 60 min die Kühlfalle gewechselt. Nach der vierten Kühlfalle wurde die Milchsäuredosierung gestoppt und für 45 min weiter mit Stickstoff durchströmt (Nachlauf). Anschließend wurde die Reaktionsanlage auf Raumtemperatur abgekühlt. Sobald die Temperatur der Leitungen und des Reaktors unter $35 \text{ }^\circ\text{C}$ war, wurde der Katalysator aus der Anlage entnommen und gewogen. Die Produkte in den Kühlfallen wurden ebenfalls gewogen und per off-line GC-Analytik untersucht.

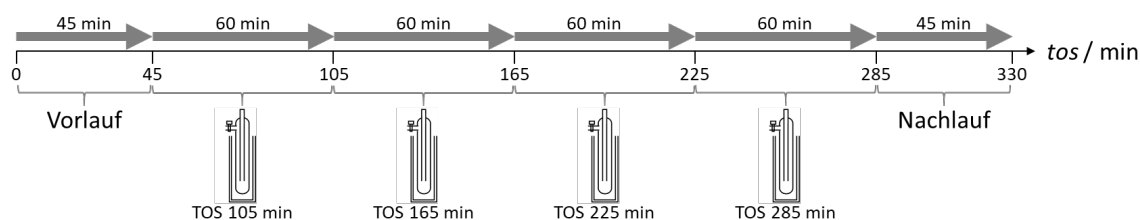


Abbildung 4.3. Schematische Darstellung der Produktsammlung in den Kühlfallen über die Katalysatorstandzeit *tos*. Jede Kühlfalle sammelt den Produktstrom innerhalb einer Stunde, die TOS wird mit der Endzeit der Kühlfalle angegeben.

Tabelle 4.2. Temperatur T der Anlagenabschnitte.

Anlagenabschnitt	$T / ^\circ\text{C}$
Leitung bis zum Verdampfer	15
Verdampfer bis Reaktor	230
Reaktor	325
Reaktorausgang bis Produktableitung	230

4.4.4 Produktanalyse

Kondensierbare Produkte

Die Zusammensetzung der kondensierten Produkte wurde mit einem Gaschromatographen (GC) bestimmt. Dazu wurde ein Agilent 7890A Gaschromatograph mit automatischem Probengeber verwendet, dieser wurde mittels der Agilent Chemstation Software angesteuert. Die detaillierten GC-Spezifikationen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3. Konditionen des off-line Gaschromatographs zur Produktanalyse.

Säule	DB-Wax-UI
Stationäre Phase	Polyethylenglycol
Hersteller	Agilent Technologies
Länge	30 m
Innendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	0,5 μm
Temperauroprogramm	$40\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{3\text{ min}} 40\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}} 120\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ min}} 120\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}}$ $200\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ min}} 200\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}} 230\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{2\text{ min}} 230\text{ }^\circ\text{C}$
Probenaufgabe	7693 Agilent Autosampler
Einlassdruck	0,347 bar
Injektionsvolumen	0,5 μL
Einlasstemperatur	240 $^\circ\text{C}$
Trärgas	Wasserstoff
Trärgasvolumenstrom	2,1542 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Splitverhältnis	1:75
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur	240 $^\circ\text{C}$
Volumenstrom Wasserstoff	30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Volumenstrom Luft	400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Volumenstrom Stickstoff	25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Zur Bestimmung des Massenanteils der Substanzen in der Probe wurde eine Kalibrierung mit internem Standard durchgeführt. Eine bestimmte Masse der Substanz m_j und eine bestimmte Masse des internen Standards Tetradecan m_{IS} wurden mit dem Lösungsmittel Butan-2-on vermischt und in den GC injiziert. Mit der Fläche des Peaks des Internen Standards A_{IS} und der Fläche des Peaks der Substanz A_j kann der Kalibrierfaktor f_j der Substanz bestimmt werden.

$$f_j = \frac{m_j \cdot A_{IS}}{m_{IS} \cdot A_j} \quad (4.11)$$

Unter Berücksichtigung des Kalibrierfaktors und der Masse der Probe m_{Probe} kann in den Messungen des Produktgemisches der Massenanteil w_j der Komponente berechnet werden.

$$w_j = \frac{f_j \cdot A_j \cdot m_{IS}}{A_{IS} \cdot m_{Probe}} \quad (4.12)$$

Eine GC-Probe des kondensierten Produktgemischs wurde wie folgt vorbereitet: Nachdem das Produktgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut war, wurden ca. 0,5 g Probe und ca. 0,03 g Tetradecan mit 5 mL Butan-2-on vermischt. Davon wurden 2 mL in eine GC-Ampulle überführt und vermessen.

Tabelle 4.4. Retentionszeiten $t_{Ret.}$ der Analyten.

Substanz	$t_{Ret.} / \text{min}$
Acetaldehyd	1,8
Butan-2-on	3,5
Ethanol	4,0
2,3-Pentandion	6,1
Hydroxyaceton	9,9
Tetradecan	11,1
Essigsäure	12,0
Propansäure	13,8
Acrylsäure	16,7
Milchsäure	29,6-36,0

HPLC-Messungen

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl.: high performance liquid chromatography) wurde mit einem Agilent 1260 Infinity Gerät mit einer NUCLEOGEL

Sugar 810 H Säule durchgeführt. Das Signal wurde mit einem Brechungsindexdetektor detektiert. Als Laufmittel wurde 0,5 mM wässrige Schwefelsäure-Lösung verwendet. Zur Messung wurden ca. 0,5 g Reaktionslösung und 0,03 g Butan-2-on als interner Standard in 5 mL bidestilliertem Wasser gelöst.

Nicht-kondensierbare Produkte

Die nicht-kondensierbaren Produkte im Gasstrom wurden nach der ersten Kühlfalle (-78°C) in einem Gassammelgefäß (Gaskollektor) aufgefangen. Die Gasphase wurde auf Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Ethen mit einem Gaschromatographen im offline-Modus bestimmt. Dazu wurde ein Agilent 7890A Gaschromatograph mit einer PLOT Molsieve Säule verwendet. Der Gaschromatograph wurde mittels der Agilent Chemstation Software angesteuert und war mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Flammenionisationsdetektor ausgestattet. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Probengabe erfolgte manuell mittels einer Gasspritze.^[170]

4.5 Definition relevanter Größen

Der Milchsäure-Umsatz X_{LA} , die Ausbeute A_j und die Selektivität S_j des Produkts j sind wie folgt definiert.

$$X_{LA} = \frac{\dot{n}_{LA,ein} - \dot{n}_{LA,aus}}{\dot{n}_{LA,ein}} = 1 - \frac{\dot{n}_{LA,aus}}{\dot{n}_{LA,ein}} \quad (4.13)$$

$$A_j = \frac{|\nu_{LA}|}{|\nu_j|} \frac{\dot{n}_{j,aus}}{\dot{n}_{LA,ein}} \quad (4.14)$$

$$S_j = \frac{A_j}{X_{LA}} \quad (4.15)$$

Dabei ist $\dot{n}_{LA,ein}$ der Stoffmengenstrom an Milchsäure in den Reaktor und $\dot{n}_{LA,aus}$ beziehungsweise $\dot{n}_{j,aus}$ der Stoffmengenstrom an Milchsäure beziehungsweise Produkt j aus dem Reaktor. ν_{LA} und ν_j sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Milchsäure und des Produkts j .

Zur Bestimmung von $\dot{n}_{LA,ein}$ wird ein Bypass-Verfahren angewendet. Der Massenstrom der Milchsäurelösung $\dot{m}_{LA,ein}$ wird über 20 min gesammelt und gewogen. Durch Titrieren ist der Milchsäuremassenanteil w_{LA} bekannt. Mit der molaren Masse von Milchsäure M_{LA} kann mit Gleichung (4.16) $\dot{n}_{LA,ein}$ berechnet werden.

$$\dot{n}_{LA,ein} = \frac{\dot{m}_{LA,ein} \cdot w_{LA}}{M_{LA}} \quad (4.16)$$

Der Stoffmengenstrom der Komponente j aus dem Reaktor $\dot{n}_{j,aus}$ wird über die Gleichung (4.17) berechnet. Dabei wird die über den Zeitraum t in der Kühlfalle auskondensierte Masse m_{aus} und die molare Masse M_j berücksichtigt. Der Massenanteil der Komponente w_j wird gaschromatographisch ermittelt.

$$n_{j,aus} = \frac{m_{aus} \cdot w_j}{M_j \cdot t} \quad (4.17)$$

Die fluiddynamische Verweilzeit τ berechnet sich aus dem Volumen des Katalysatorbetts $V_{Kat.-bett}$ und dem Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} . Außerdem ist es sinnvoll, die Schüttbettdichte mit dem Faktor 0,4 zu berücksichtigen.^[171]

$$\tau = \frac{V_{Kat.-bett}}{\dot{V}_{ges}} \cdot 0,4 \quad (4.18)$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute RZA wird nach der Gleichung (4.19) berechnet.

$$RZA = \frac{m_{aus} \cdot w_j}{m_{Kat.} \cdot t} \quad (4.19)$$

Die Wechselzahl TOF (engl.: turnover frequency) berechnet sich nach Gleichung (4.20).

$$TOF = \frac{(\dot{n}_{LA,ein} - \dot{n}_{LA,aus}) \cdot M_{Al}}{m_{Kat.} \cdot w_{Al}} \quad (4.20)$$

Bei der Berechnung der Wechselzahl wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nur an nukleophilen oder elektrophilen Zentren abläuft. In beiden Fällen ist jeweils ein Aluminiumatom beteiligt. Daher wird eine auf Aluminiumbezogene Wechselzahl angegeben.

Die Berechnung der Massenbilanz B_m erfolgt nach Gleichung (4.21).

$$B_m = \frac{m_{aus}}{t \cdot \dot{m}_{ein}} \quad (4.21)$$

Die Summe der Selektivitäten berechnet sich nach Gleichung (4.22).

$$\Sigma S = S_{AA} + S_{AcH} + S_{EtOH} + S_{PTDN} + S_{HAct} + S_{EtCOOH} + S_{PS} \quad (4.22)$$

Die Kohlenstoffbilanz B_C der Reaktion berechnet sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome, die über die Milchsäurelösung in den Reaktor geleitet werden $n_{C,ein}$ und der Anzahl der Kohlenstoffatome, die wieder aus dem Reaktor ausgetragen wurden $n_{C,aus}$.

$$B_C = \frac{n_{C,aus}}{n_{C,ein}} \quad (4.23)$$

Die Anzahl der C-Atome je Molekül ergibt sich aus der Summenformel. Es wird außerdem davon ausgegangen, dass bei der Bildung von einem Äquivalent Acetaldehyd beziehungsweise 2,3-Pentandion auch ein Äquivalent Kohlenstoff in Form von CO oder CO₂ entsteht. Dieser Kohlenstoff wird auch in der Kohlenstoffbilanz berücksichtigt, auch wenn er nicht per Gaschromatographie bestimmt wurde. Die Kohlenstoffatome, die sich auf dem Katalysator ablagern sind nicht berücksichtigt.

$$B_C = \frac{3 \cdot n_{LA,aus} + 3 \cdot n_{AA,aus} + 2 \cdot n_{AcH,aus} + n_{CO/CO_2,AcH} + 2 \cdot n_{EtOH} + 5 \cdot n_{PTDN} + n_{CO,PTDN} + 3 \cdot n_{HAct} + 2 \cdot n_{OHAc} + 3 \cdot n_{PS}}{3 \cdot n_{LA,ein}} \quad (4.24)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit sollen zeolithische Katalysatoren für die Reaktion von Milchsäure untersucht werden. In Vorversuchen wird zunächst die Reproduzierbarkeit der katalytischen Ergebnisse bewiesen. Anschließend wird der Einfluss des Porensystems der Zeolithkatalysatoren in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure untersucht. Außerdem wird das katalytische Verhalten eines SAPO-Materials und von amorphem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ betrachtet. Im letzten Teil wird am Beispiel der PHI-Struktur die Frage diskutiert, welchen Einfluss die Syntheseparameter auf die katalytischen Eigenschaften haben.

5.1 Voruntersuchungen und Reproduktion der katalytischen Reaktion

Die Belastbarkeit der katalytischen Untersuchungen und der Analytik wurden in Voruntersuchungen überprüft. Dazu wurde der Blindumsatz ermittelt und ein Referenzkatalysator mehrmals vermessen. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus früheren Forschungsarbeiten^[16] wurden die Katalysatoren Na-FAU_{2,4} und Na-MFI_{18,4} verwendet. Die Reaktionsbedingungen und Messbedingungen wurden für alle Messungen gleich gehalten (siehe Abschnitt 4.4.3). Die Dehydratisierung von Milchsäure in der Gasphase wird in der Literatur in einer wässrigen Milchsäurelösung von 5 bis 85 Gew.-% als Edukt durchgeführt. Der Grund dafür ist, dass in einer aus Biomasse gewonnenen Milchsäure immer Wasser enthalten ist.^[141] In diesem Projekt wurde 20 Gew.-% wässrige Milchsäurelösung mit $25 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ über eine Kapillare zum Reaktor gepumpt. Die Blindmessungen wurden mit Quarzglasschrot als Katalysatorsubstituent durchgeführt. Die Milchsäurekonzentration der kondensierten Phase in der Kühlfalle, wurde mittels Gaschromatographie (GC), Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl.: high performance liquid chromatography) und Titration bestimmt. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Blindmessung angegeben. Die GC- und HPLC-Proben wurden jeweils zweimal vermessen.

Tabelle 5.1. Milchsäure-Umsatz X_{LA} der Blindmessung mit Quarzglasschrot als Katalysatorbett. Der Milchsäure-Umsatz berechnet sich aus dem Milchsäuremassenanteil w_{LA} zur angegebenen Katalysatorstandzeit (TOS). Der Milchsäuremassenanteil wurde mit HPLC, GC oder Titration bestimmt. Die eingesetzte Milchsäure-Lösung hatte einen Milchsäuremassenanteil von 19,1 Gew.-%, dieser wurde per Titration bestimmt.

TOS / min	$w_{\text{LA,HPLC}} /$ Gew.-%	$X_{\text{LA,HPLC}} /$ %	$w_{\text{LA,GC}} /$ Gew.-%	$X_{\text{LA,GC}} /$ %	$w_{\text{LA,T}} /$ Gew.-%	$X_{\text{LA,T}} /$ %
105	19,1±0,2	3,2±1,1	19,6±0,5	0,8±2,4	18,8	4,7
165	19,3±0,1	1,3±0,2	19,8±0,3	-1,1±1,1	19,0	3,1
225	19,5±0,1	0,6±0,1	19,4±0,1	0,9±0,1	n.a.	n.a.
285	19,4±0,1	0,9±0,1	19,3±0,3	0,8±1,1	n.a.	n.a.

Während des Blindtests wurde kein signifikanter Milchsäure-Umsatz festgestellt. Die GC- sowie die HPLC-Analyse liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Die Titration ergab eine etwas geringere Milchsäurekonzentration. Dies liegt daran, dass sich in der Kühlfalle Laktid oder Oligomilchsäure durch Selbstveresterung bilden können. Eine veresterte Carboxygruppe ist für die Titration maskiert, dadurch ergibt sich eine scheinbar niedrigere Milchsäurekonzentration per Titration. Mittels GC wird ein negativer Milchsäure-Umsatz gemessen. Die fluktuierende Speicherung und Freisetzung von Milchsäure ist bereits bekannt. NÄFE^[16] und GUNTER^[17] et al. stellten ebenfalls einen negativen Blindumsatz fest.

Die Reproduzierbarkeit einer katalytischen Messung ist ein wichtiges Qualitätskriterium. Dazu wurden drei Messungen aus derselben Charge von Katalysator Na-FAU_2,4 durchgeführt und auf Vergleichbarkeit überprüft (Abbildung 5.1 links). Die Fehlerindikatoren geben die Abweichung der drei Messungen untereinander an. Die Fehlerindikatoren liegen bei unter ± 4 Prozentpunkten. Damit wurde gezeigt, dass der Einfluss von Mess- und Verfahrensfehlern gering ist und die katalytischen Tests gut reproduzierbar sind. Einen Einfluss auf die Genauigkeit können die Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit und der Milchsäurekonzentration, das Wiegen der Kühlfalle, die Probenvorbereitung für die Analytik und die manuelle Auswertung der Chromatogramme haben. Auch die Ergebnisse von früheren Forschungsarbeiten von NÄFE^[16] und MACK^[172] an Na-MFI_18,4 konnten reproduziert werden (Abbildung 5.1 rechts). Damit ist bewiesen, dass die katalytischen Untersuchungen belastbare Ergebnisse liefern.

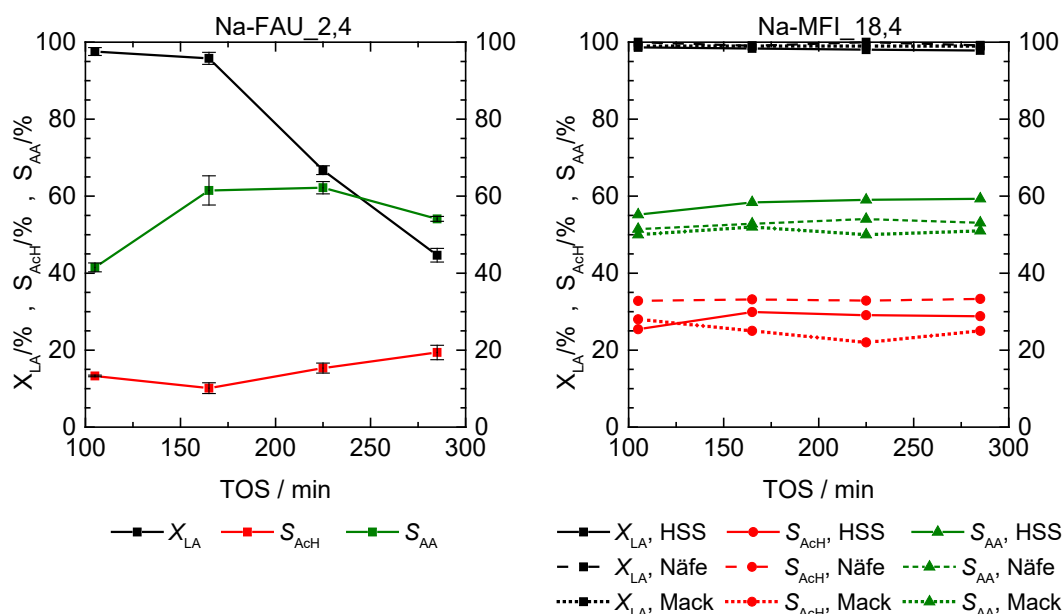


Abbildung 5.1. Milchsäure-Umsatz (X_{LA}), Acrylsäure- (S_{AA}) und Acetaldehyd-Selektivität (S_{AcH}) in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit (TOS) aus drei Messungen des Katalysators Na-Y_2,4 (links). Die Fehlerindikatoren geben die Abweichung der drei Messungen an. Vergleichende Auftragung von Messungen aus dieser Arbeit (Hss), von NÄFE^[16] und MACK^[172] des Katalysators Na-MFI_18,4 (rechts). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.

5.2 Einfluss des Porensystems auf die Milchsäuredehydratisierung

Großporige, mittelporige und engporige Zeolithe wurden ausgewählt, um den Einfluss des Porensystems auf die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure zu untersuchen. Zeolithkatalysatoren der Typen NAT, MER, SZR, MEL, OFF, MAZ und GME wurden mit den Typen FAU und MFI verglichen. Die ausgewählten Zeolithe wurden synthetisiert, modifiziert, ausführlich charakterisiert und anschließend katalytisch getestet. Teilweise wurden die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 im Jahr 2022 auf der DGMK-Tagung und im zugehörigen Tagungsband der Tagung „K³/C³ - Defossilizing the chemical industry - technological approaches & engineering concepts“ vorgestellt und veröffentlicht.^[164]

5.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren

5.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Eine detaillierte Charakterisierung der Zeolithkatalysatoren ist die Grundlage für das Verständnis ihres Reaktivitätsverhaltens. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithkatalysatoren sind in Abbildung 5.2 bis Abbildung 5.4 gezeigt. Für jeden Struktur-Typ ist ein simuliertes Röntgenpulverdiffraktogramm (...simuliert) angegeben. Aufgetragen ist die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung gegen den Beugungswinkel 2θ . Die Positionen der Reflexe stimmen mit denen von der *Structure Commission* der IZA überein.^[40,42,46,48,50,51,53,56,173] Damit belegen die Röntgenpulverdiffraktogramme die Phasenreinheit der synthetisierten, kalzinierten und ionenausgetauschten Zeolithe.

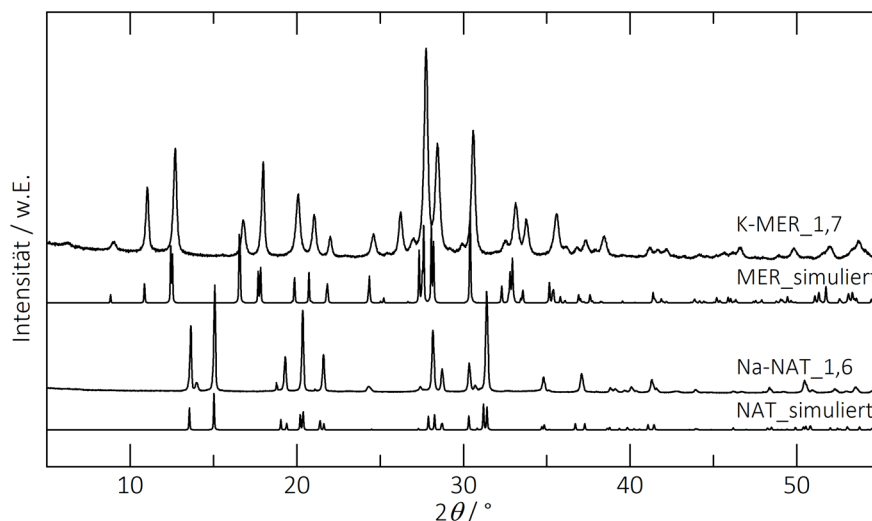


Abbildung 5.2. Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten Katalysatoren Na-NAT_1,6 und K-MER_1,7. Die Zeolithkatalysatoren sind nicht kalziniert und nicht ionenausgetauscht. Zum Abgleich der Zeolithstruktur ist jeweils noch das simulierte Diffraktogramm des jeweiligen Zeoliths angegeben.^[53,56]

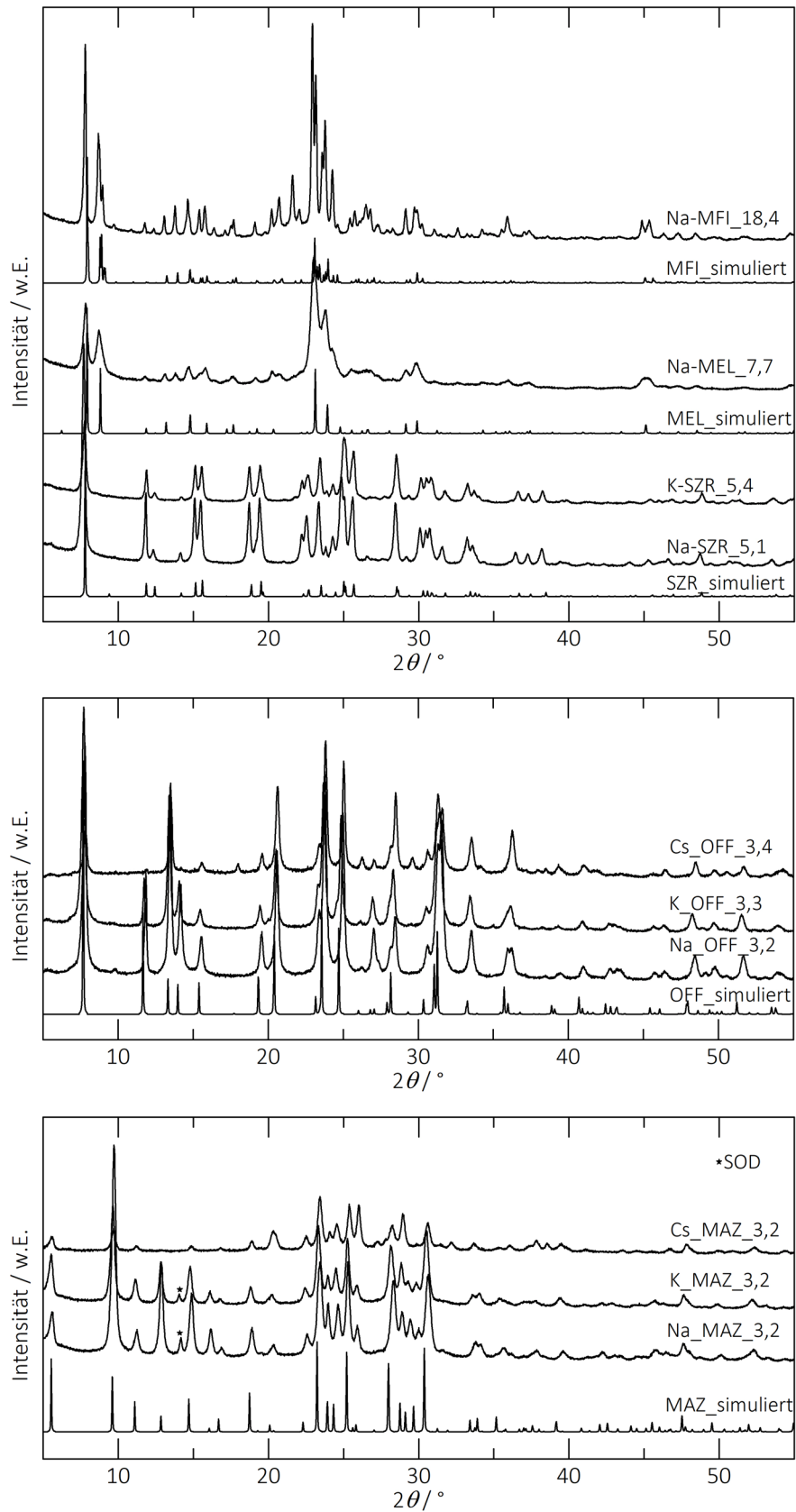


Abbildung 5.3. Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten SZR-, MEL-, MFI-, OFF- und MAZ-Katalysatoren. Die Zeolithkatalysatoren sind im kalzinierten und ionenausgetauschten Zustand. Zum Abgleich der Zeolithstruktur ist jeweils noch das simulierte Diffraktogramm des jeweiligen Zeoliths angegeben.^[40,42,48,50,51]

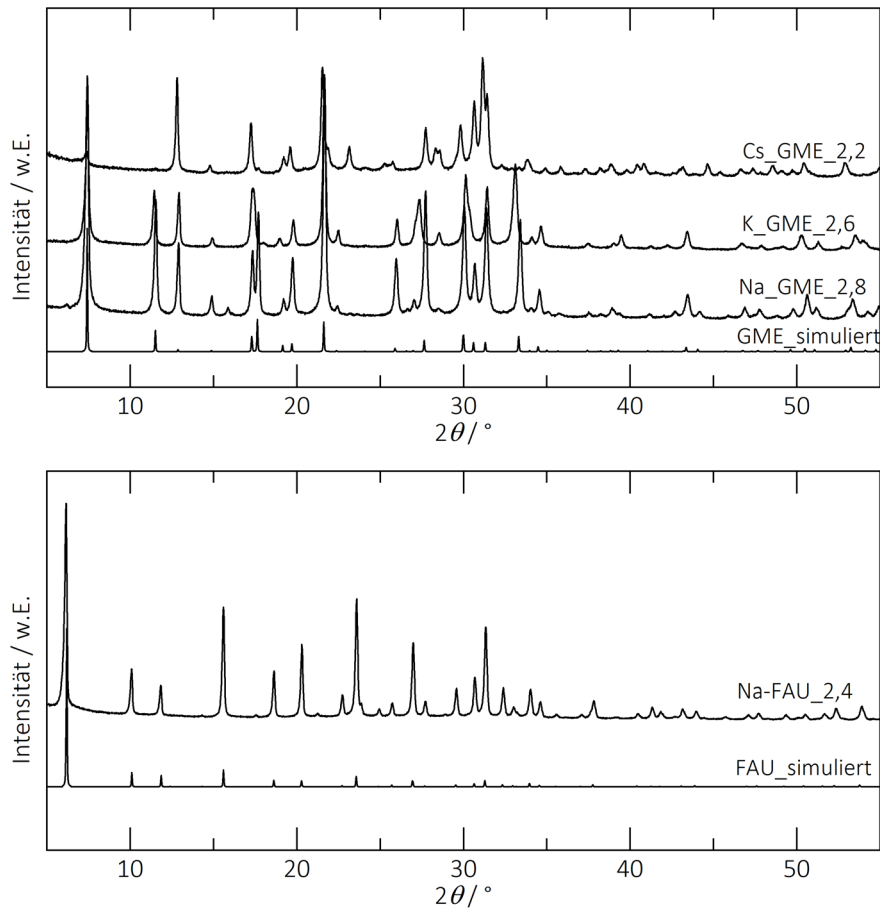


Abbildung 5.4. Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten GME- und FAU-Katalysatoren. Die Zeolithkatalysatoren sind im kalzinierten und ionenausgetauschten Zustand. Zum Abgleich der Zeolithstruktur ist jeweils noch das simulierte Diffraktogramm des jeweiligen Zeoliths angegeben.^[46,173]

Hervorzuheben sind an dieser Stelle die GME-Zeolithe. Die angewendete spezielle Kalzinierungsmethode hilft, dass die GME-Struktur während der thermischen Entfernung des Templats (Kalzinierung) nicht in die AFI-Struktur umgewandelt wird.^[47] Nach dem Ionenaustausch sind K-GME_2,6 und Cs-GME_2,2 weiterhin stabil. Abbildung 5.5 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von Na-GME_2,8, der mit Wasserdampf überströmt wurde. Dieser Prozess simuliert die Reaktionsumgebung während der katalytischen Tests, jedoch ohne den Einfluss der Reaktanden. Die Na-Form der GME-Struktur wandelt sich unter Reaktionsbedingungen in die AFI-Struktur um. Zu erkennen ist dies daran, dass der (002)-Reflex bei $2\theta = 21^\circ$ vorhanden ist. Es ist anzunehmen, dass die Umwandlung bereits während der Aktivierung im Reaktor über Nacht bei 325°C stattfindet. Daher wird dieser Katalysator Na-AFI_2,8 genannt.

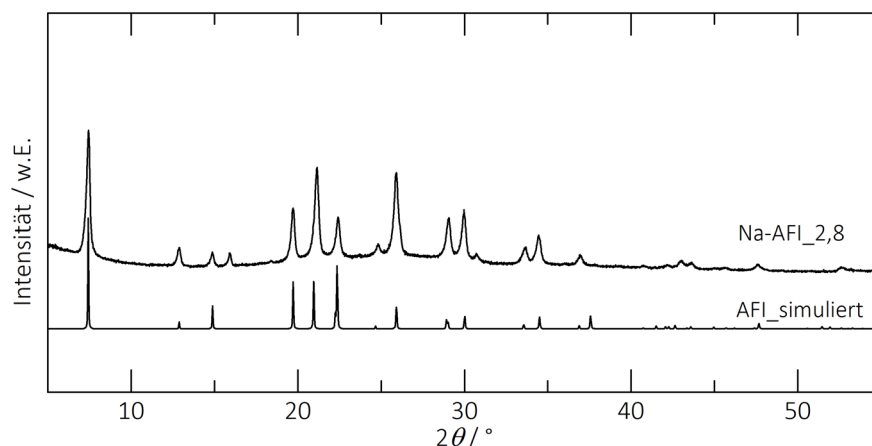


Abbildung 5.5. Röntgenpulverdiffraktogramm von Na-GME_2,8, der mit Wasserdampf behandelt wurde. Nach der Wasserdampfbehandlung wird die AFI-Struktur festgestellt. Um dies zu verdeutlichen, wird der Katalysator Na-AFI_2,8 genannt. Das simulierte Diffraktogramm der AFI-Struktur ist angegeben.^[174]

5.2.1.2 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der Zeolithe wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Katalysatorbezeichnung enthält das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Stoffmengenverhältnis und die Kationen, gegen die der Ionenaustausch durchgeführt wurde. Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung wurde die Partialladung am Gittersauerstoff δ_0 nach Sanderson berechnet. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 5.6 dargestellt. Der Einfluss des Gegenions auf die berechnete Sauerstoffpartialladung ist deutlich zu erkennen. Mit zunehmendem Kationenradius wird die Partialladung am Gittersauerstoff mehr negativ.^[75] Je höher der Aluminiumgehalt, desto stärker beeinflusst das Gegenion die Partialladung am Sauerstoffatom, da mehr Kationen vorhanden sind.

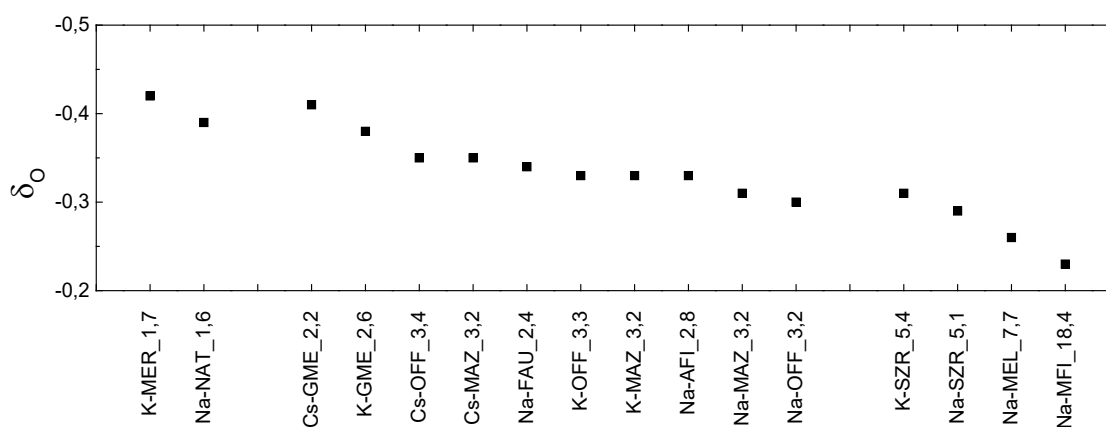


Abbildung 5.6. Berechnete Partialladung am Gittersauerstoffatom δ_0 für die synthetisierten und modifizierten Zeolithe. Zur Berechnung wurden die Elektronegativitäten nach SANDERSON^[74] verwendet.

Die $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse liegen zwischen 1,6 und 18,4, wobei die Mehrheit der Katalysatoren ein $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von unter 3,4 aufweist. Mit dieser Auswahl an Katalysatoren kann ein breites Spektrum an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen abgedeckt werden, wobei der Fokus auf den aluminiumreichen Zeolithen liegt. Die kalzinierten Zeolithe wurden in die Na-, K- oder Cs-Form ionenausgetauscht. Na-NAT_1,6 und K-MER_1,7 wurden nicht ionenausgetauscht.

Tabelle 5.2. Die chemische Zusammensetzung der Zeolithkatalysatoren wird als Stoffmengenverhältnis angegeben. Die Sauerstoffpartialladung δ_{O} der untersuchten Katalysatoren wurde mit der chemischen Zusammensetzung und den Elektronegativitäten nach Sanderson berechnet.^[164] Der maximale Durchmesser einer Kugel, die durch den Zeolithen diffundieren kann d_{K} , und der maximale Durchmesser einer Kugel, die eingeschlossen werden kann d_{H} , beziehen sich auf die H-Form der Zeolithe.^[43]

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Cs}}/n_{\text{Al}}$	$\delta_{\text{O}}^{\text{a)}$	d_{K} / nm	d_{H} / nm
Na-NAT_1,6	1,6	1,1	0,0	n.a.	-0,39	0,43	0,45
K-MER_1,7	1,7	0,0	1,0	n.a.	-0,42	0,41	0,66
Na-SZR_5,1	5,1	0,5	0,4	n.a.	-0,29	0,47	0,63
K-SZR_5,4	5,4	0,0	1,0	n.a.	-0,31	0,47	0,63
Na-MEL_7,7	7,7	0,8	0,0	n.a.	-0,26	0,51	0,77
Na-MFI_18,4	18,4	1,0	n.a.	n.a.	-0,23	0,46	0,63
Na-OFF_3,2	3,2	0,6	0,1	n.a.	-0,30	0,66	0,69
K-OFF_3,3	3,3	0,0	0,8	n.a.	-0,33	0,66	0,69
Cs-OFF_3,4	3,4	0,0	0,1	0,63	-0,35	0,66	0,69
Na-MAZ_3,2	3,2	0,8	0,0	0,0	-0,31	0,74	0,80
K-MAZ_3,2	3,2	0,0	0,8	0,0	-0,33	0,74	0,80
Cs-MAZ_3,2	3,2	0,0	0,0	0,8	-0,35	0,74	0,80
Na-AFI_2,8	2,8	0,9	0,0	n.a.	-0,33	0,74	0,82
K-GME_2,6	2,6	0,0	1,0	n.a.	-0,38	0,70	0,77
Cs-GME_2,2	2,2	0,0	0,2	0,7	-0,41	0,70	0,77
Na-FAU_2,4	2,4	0,9	n.a.	n.a.	-0,34	0,73	1,12

a) Berechnet nach Sanderson. n.a. : nicht analysiert

Die Summe der $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ -, $n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$ - und $n_{\text{Cs}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse zeigt, dass der Austausch in die Alkali-Form trotz dreimaligem Ionenaustausch nicht bei allen Katalysatoren komplett abgelaufen ist. Ein Grund dafür kann sein, dass nicht alle Kationen zum Ionenaustausch zugänglich sind. Es ist beispielsweise bekannt, dass die K^+ -Ionen aus den kleinen Käfigen zwischen den 6-Ringen im K-SZR_5,4 nicht gegen Na^+ ausgetauscht werden können.^[175] Auch wenn kleine Kationen prinzipiell austauschbar sind, kann sich der Austausch gegen große Kationen dennoch als ungünstig erweisen. Dies kann der Fall sein, wenn die eintretenden Kationen einfach zu groß sind, um den Platz der kleineren Kationen einzunehmen,^[176,177] oder wenn

der intrakristalline Porenraum zu klein ist, um genügend große Ionen aufzunehmen, um die Gerüstladung vollständig zu neutralisieren.^[176,177] Jedoch erschweren nicht ausschließlich sterische Effekte den Ionenaustausch. Beispielsweise kann ein größeres Kation zu einer ungünstigeren Ladungsverteilung führen. Oder das größere Kation müsste Wasser von der Zeolithoberfläche in die wässrige Phase verdrängen. Beide Fälle sind energetisch ungünstig.^[176] Ferner ist bekannt, dass es schwer ist aluminiumreiche Zeolithe komplett auszutauschen, da diese eine deutlich größere negative Ladungsdichte aufweisen.^[178] Dies sind mögliche Gründe warum der Ionenaustausch nicht vollständig abgelaufen ist.

Es sollte nicht vergessen werden, dass Extra-Gerüst-Aluminium kein Alkali-Ion zum Ladungsausgleich braucht. Dadurch könnte ein n_M/n_{Al} -Verhältnis von <1 erklärt werden. Mittels Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie an ^{27}Al -Kernen (^{27}Al -MAS-NMR) wurde jedoch festgestellt, dass kein Extragerüstaluminium in den Katalysatoren vorliegt. Daher kann dies als Grund ausgeschlossen werden. In Abschnitt 5.2.1.4 wird detailliert auf das Extra-Gerüst-Aluminium eingegangen.

Auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung muss angenommen werden, dass sich auch Brønsted-Säurezentren auf den Katalysatoren befinden. Insbesondere wird dies bei den MAZ-, OFF- und MEL-Katalysatoren erwartet.

5.2.1.3 Katalysatormorphologie

Die Kristallstruktur und -morphologie der Katalysatoren wurde über Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Aufnahmen der Proben sind in Abbildung 5.7 bis Abbildung 5.10 gezeigt. In Tabelle 5.3 sind die Kristallgrößen der Katalysatoren aufgelistet.

Na-NAT_1,6 zeigt die erwarteten nadelförmige Kristalle, die potentiell gesundheitsschädlich sein können.^[54] Dieses Risiko muss bei der Handhabung berücksichtigt werden, und entsprechende Sicherheitsmaßnahmen müssen getroffen werden. Die Kristalle sind nur lose zusammengelagert. Es sind sehr definierte Kristalle zuerkennen, allerdings sind auch einige Kristalle mit einer amorphen Schicht überzogen. Die Partikel von K-MER_1,7 weisen eine polykristalline Morphologie auf. Die Partikel erinnern an eine „Doppel-Champignon“-Form, diese sind 12-23 μm groß. Von dieser „Doppel-Champignon“-Form wurde im Zusammenhang mit dem Zeolith-Typ MER noch nicht berichtet, denn bisher wurde nur von hexagonalen oder tetragonalen Prismen berichtet.^[179] Die Primärkristalle, aus denen sich die Partikel zusammensetzen, sind scharf definiert.

Na-SZR_5,1 und K-SZR_5,4 zeigen beide, die für die SZR-Struktur typischen länglichen Kristalle auf^[66], die ebenfalls potentiell gesundheitsschädlich sind. Beim Na-SZR_5,1 sind diese etwas schwieriger zu erkennen, da die Vergrößerung etwas

kleiner ist. Die Kristalle von Na-SZR_5,1 beziehungsweise K-SZR_5,4 sind agglomeriert.^[180] Die sphärischen Kristalle von Na-MEL_7,7 und die kubischen Kristalle von Na-MFI_18,4 sind ebenfalls agglomeriert.

Bei den OFF-Katalysatoren hat die K-Form deutlich kleinere Kristalle als die Na- und Cs-Form. Na-OFF_3,2, K-OFF_3,3 und Cs-OFF_3,4 wurden nicht aus dem gleichen Syntheseansatz hergestellt. Die unterschiedliche Kristallgröße hat ihre Ursache in der Synthese und nicht im Ionenaustausch. Die reiskornförmigen Kristalle von Na-OFF_3,2 sind weder agglomeriert noch aggregiert.^[180] K-OFF_3,3 zeigt aggregierte Kristalle, die Aggregate sind 1,0-2,9 μm groß. Cs-OFF_3,4 hat definierte Kristalle, die teilweise agglomeriert sind und teilweise lose sind. Alle MAZ-Katalysatoren wurden aus den gleichen Syntheseansatz hergestellt, daher sind die Kristallgrößen im ähnlichen Bereich. Die Kristalle der MAZ-Katalysatoren haben eine unregelmäßige Form und sind aggregiert. Die Partikel von Na-MAZ_3,2, K-MAZ_3,2 und Cs-MAZ_3,2 sind 0,8-1,8 μm , 0,6-1,2 μm und 0,5-1,2 μm groß. Die Kristalle von Na-AFI_2,8 sind aggregiert, die Aggregate sind 0,7-1,6 μm groß und mit einer amorphen Schicht überzogen. Die K-GME_2,6-Kristalle bilden 0,4-1,5 μm große Aggregate, die ebenfalls eine amorphe Schicht haben. Cs-GME_2,2 hat agglomerierte Kristalle, die nicht von einer amorphen Schicht überzogen sind. Die Kristalle des Referenz-Katalysators Na-FAU_2,4 haben eine definierte Form und sind agglomeriert.

Tabelle 5.3. Durchmesser der Kristalle d_{Kristall} und Durchmesser der Partikel d_{Partikel} der zeolithischen Katalysatoren, die aus den REM-Aufnahmen bestimmt wurden.

Probe	$d_{\text{Kristall}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{Partikel}} / \mu\text{m}$
Na-NAT_1,6	0,5	-
K-MER_1,7	0,1-0,3	12-23
Na-SZR_5,1	0,1-0,3	-
K-SZR_5,4	0,1-1,0	-
Na-MEL_7,7	0,1-0,6	-
Na-MFI_18,4	0,7-2,2	-
Na-OFF_3,2	1,4-3,1	-
K-OFF_3,3	0,1-0,3	1,0-2,9
Cs-OFF_3,4	1,4-3,2	-
Na-MAZ_3,2	0,2-0,5	0,8-1,8
K-MAZ_3,2	0,1-0,3	0,6-1,2
Cs-MAZ_3,2	0,1-0,4	0,5-1,2
Na-AFI_2,8	0,1-0,4	0,7-1,6
K-GME_2,6	0,1-0,3	0,4-1,5
Cs-GME_2,2	0,1-0,5	-
Na-FAU_2,4	0,5-1,5	-

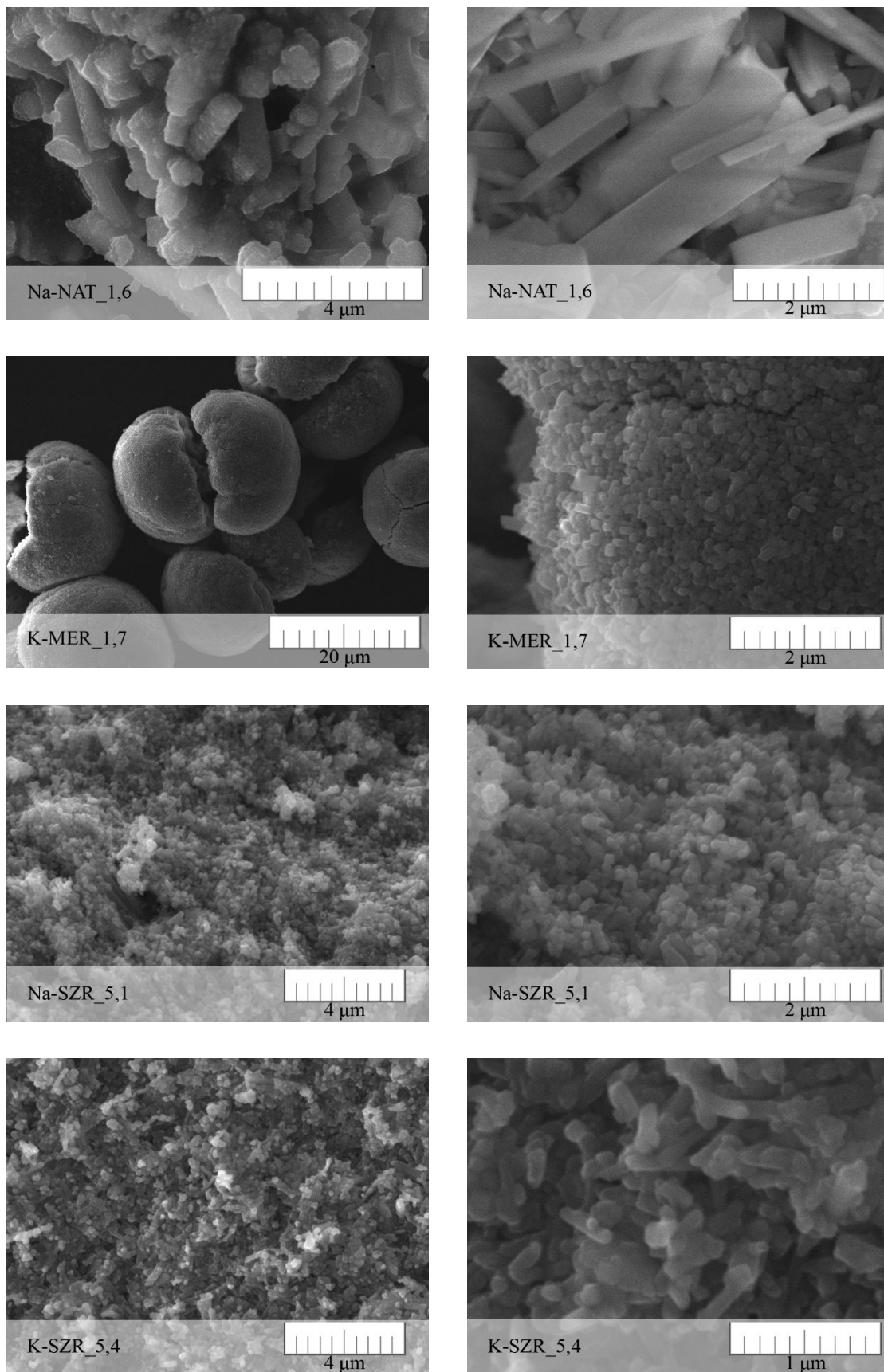


Abbildung 5.7. REM-Aufnahmen der untersuchten Zeolithkatalysatoren Na-NAT_1,6, K-MER_1,7, Na-SZR_5,1 und K-SZR_5,4 zur Bestimmung der Partikelgröße und zum Darlegen der Partikelmorphologie.

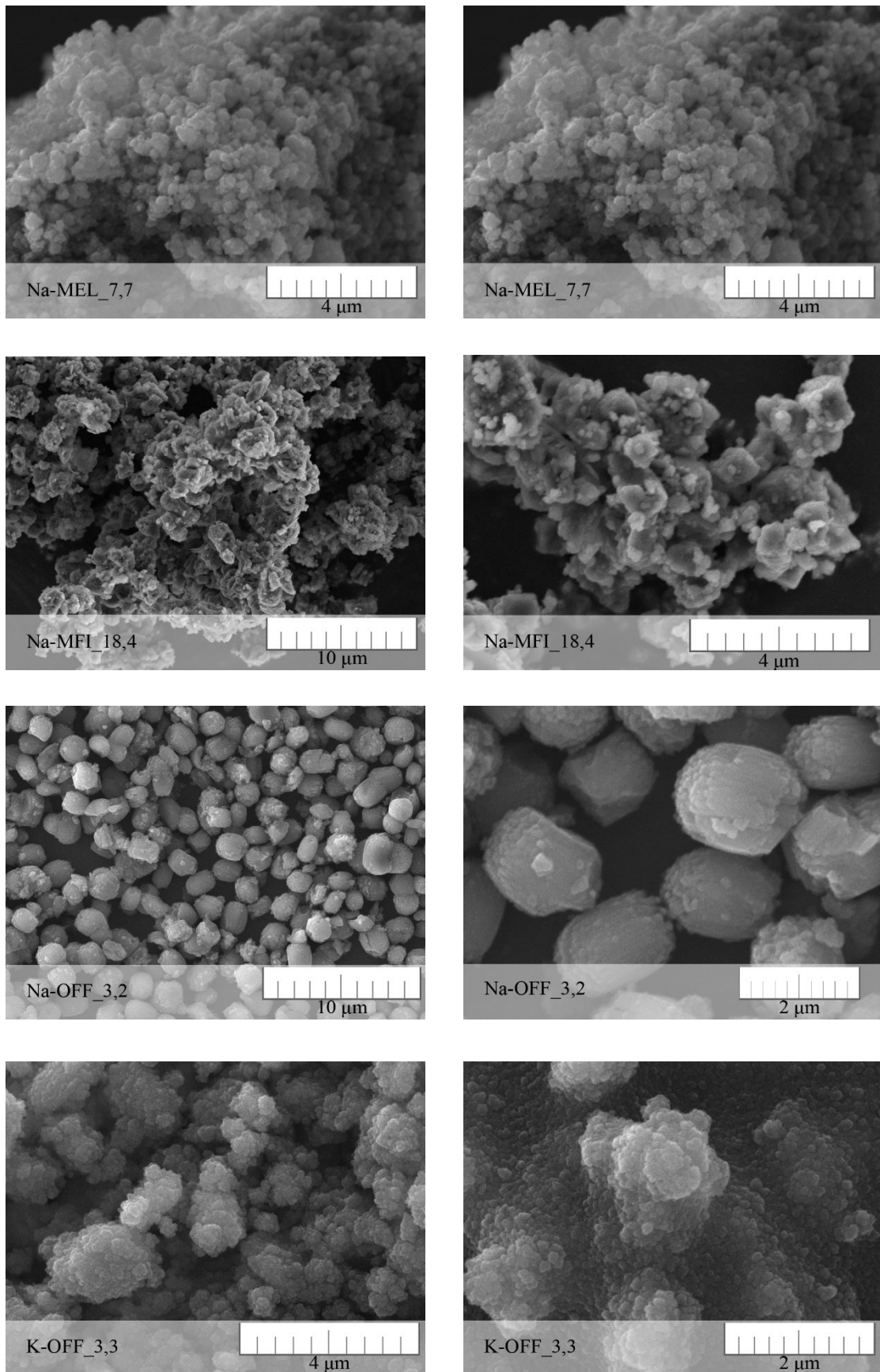


Abbildung 5.8. REM-Aufnahmen der untersuchten Zeolithkatalysatoren Na-MEL_7,7, Na-MFI_18,4, Na-OFF_3,2 und K-OFF_3,3 zur Bestimmung der Partikelgröße und zum Darlegen der Partikelmorphologie.

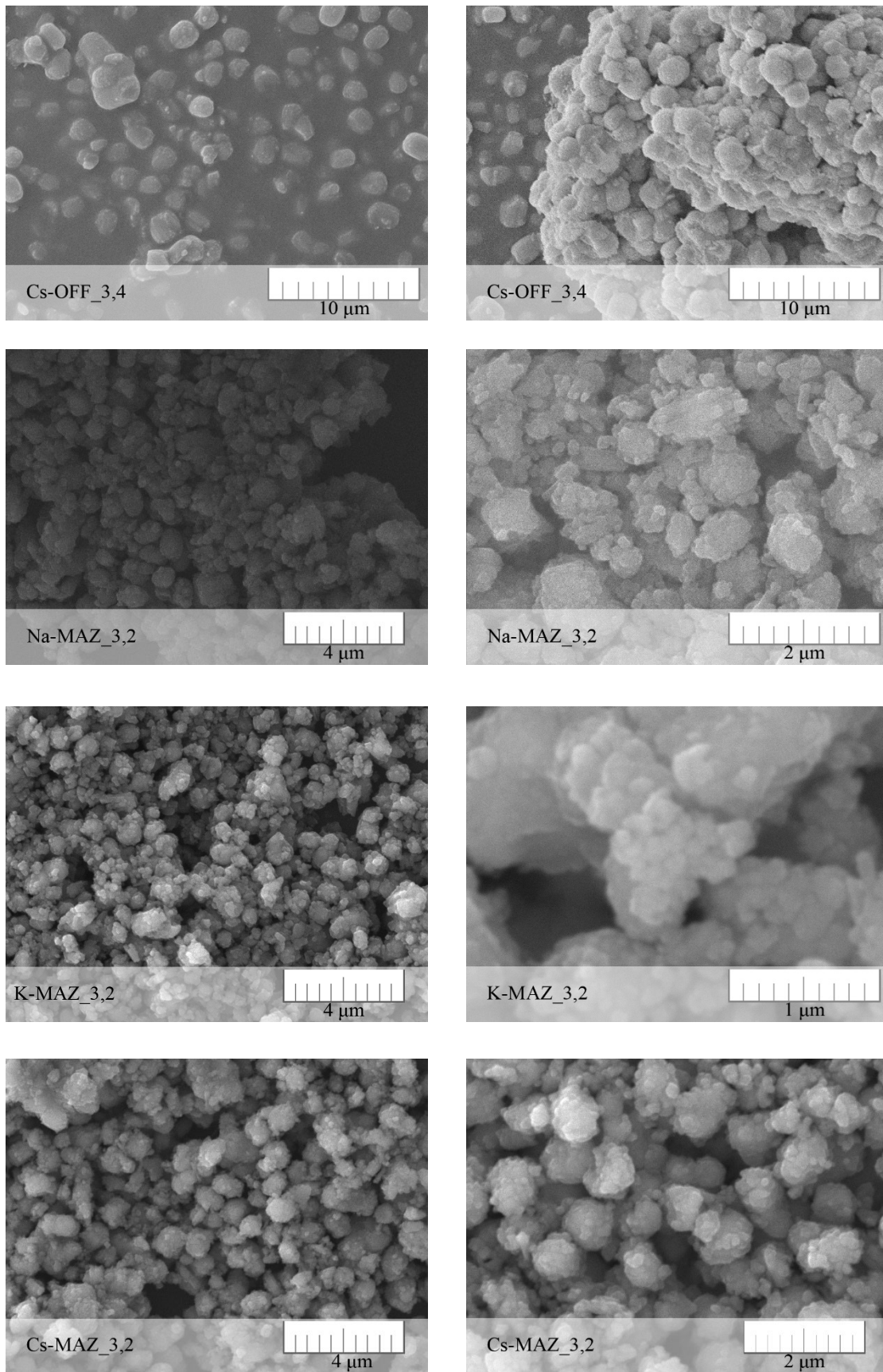


Abbildung 5.9. REM-Aufnahmen der untersuchten Zeolithkatalysatoren Cs-OFF_3,4, Na-MAZ_3,2, K-MAZ_3,2 und Cs-MAZ_3,2, zur Bestimmung der Partikelgröße und zum Darlegen der Partikelmorphologie.

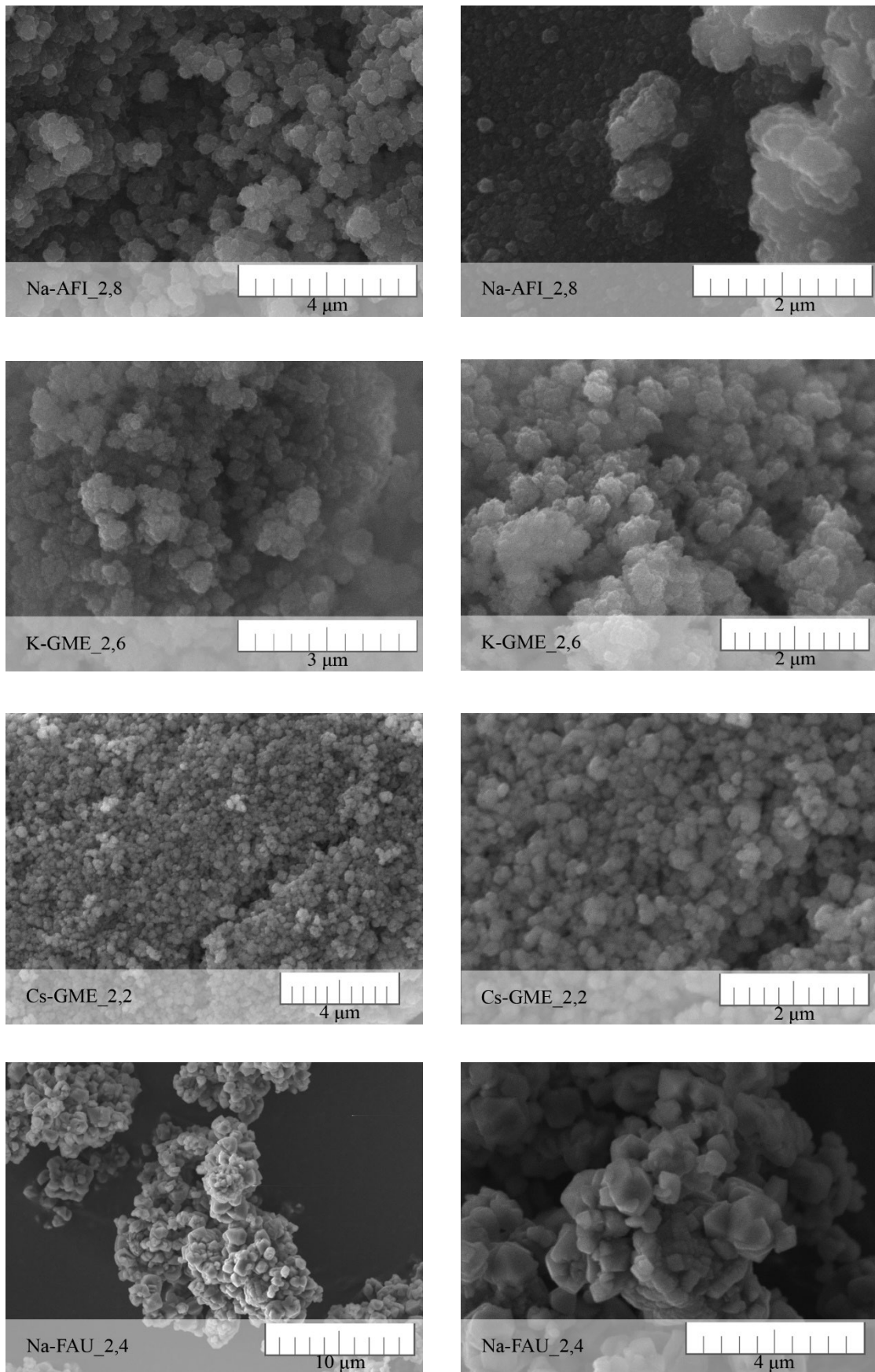


Abbildung 5.10. REM-Aufnahmen der untersuchten Zeolithkatalysatoren Na-AFI_2,8, K-GME_2,6, Cs-GME_2,2 und Na-FAU_2,4 zur Bestimmung der Partikelgröße und zum Darlegen der Partikelmorphologie.

5.2.1.4 ^{27}Al -MAS-NMR

Sogenanntes Extra-Gerüst-Aluminium (EFAI, engl.: extra-framework aluminum) kann katalytisch aktiv sein. Dieses kann entweder während der Synthese, beim Ionenaustausch oder während der Katalyse entstehen. Mit Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie an ^{27}Al -Kernen (^{27}Al -MAS-NMR) kann EFAI detektiert werden. Die chemischen Verschiebungen der Signale in den ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolithen liegen üblicherweise bei 55-60, 30-40 und ~ 0 ppm.^[181] Die Signale um 60 ppm werden tetraedrisch koordinierten Al-Spezies zugeordnet. Das Signal bei 0 ppm entspricht oktaedrisch koordiniertem Extragerüst-Aluminium. Und breite Signale bei 30 ppm werden durch verzerrte vierfachkoordinierte oder fünffachkoordinierte Al-Spezies verursacht.^[181,182] In Abbildung 5.11 sind die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der ionenausgetauschten Katalysatoren nach der Wasserdampfbehandlung gezeigt. Die Wasserdampfbehandlung soll die katalytische Testung

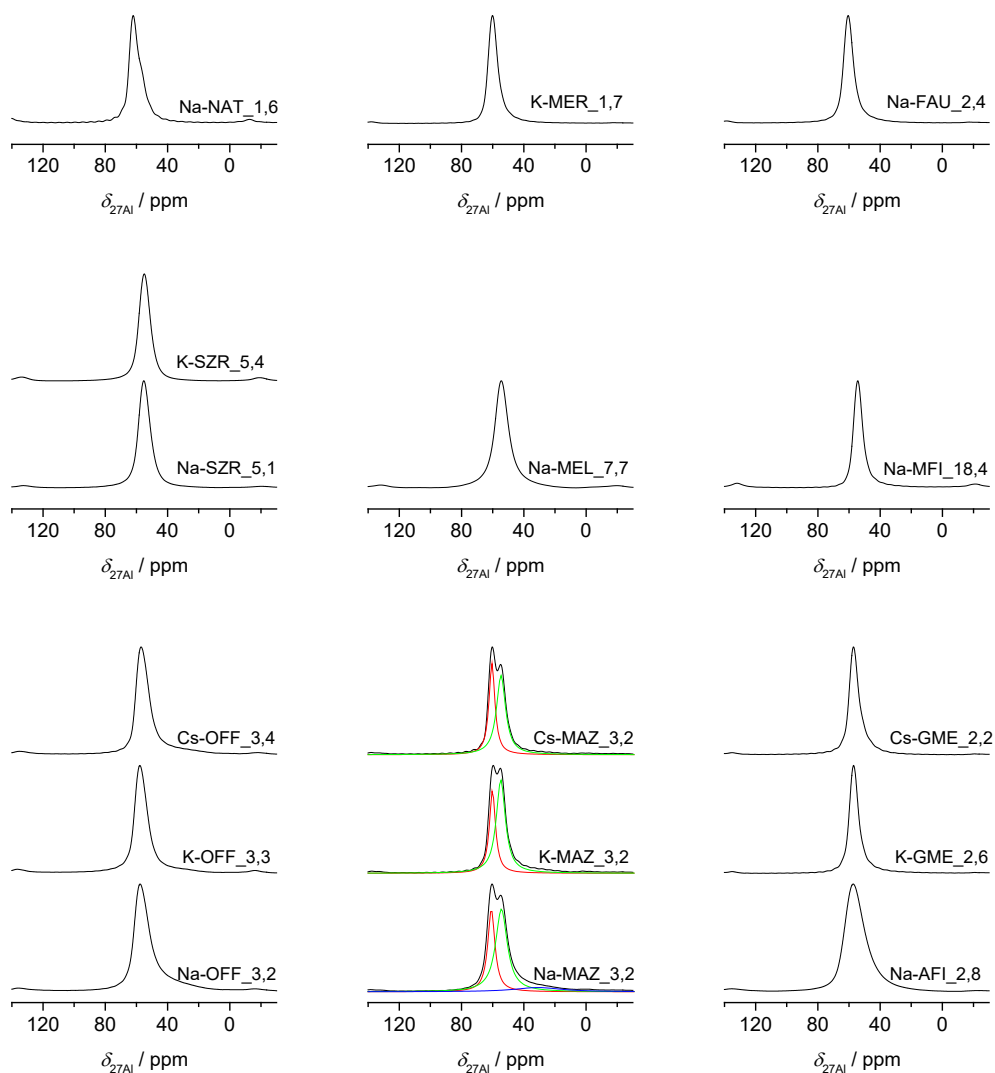


Abbildung 5.11. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der untersuchten Katalysatoren nach der hydrothermalen Behandlung. Aus Darstellungsgründen wurden die einzelnen Spektren auf die jeweilige Maximalintensität normiert.

simulieren, jedoch ohne den Einfluss der Reaktanden. Es ist bekannt, dass unter hydrothermalen Bedingungen EFAL gebildet werden kann. Die Spektren der Katalysatoren zeigen die erwarteten scharfen Signale bei ca. 60 ppm für tetraedrisch-koordiniertes Aluminium. Die MAZ-Katalysatoren zeigen ein Doppelsignal, das für diesen Strukturtyp charakteristisch ist.^[183] Die Entfaltung der Spektren (rot und grün) zeigt die einzelnen Signale. Für alle getesteten Katalysatoren sind keine Signale bei 0 ppm zu erkennen. Das heißt, dass keiner der Katalysatoren EFAL besitzt und auch während der katalytischen Messung kein EFAL gebildet wird. Die kleinen Signale bei ≈ -20 ppm und ≈ 135 ppm stellen Rotationsseitenbanden dar, die durch die Rotation der Probe während der Messung entstehen.

Bei Na-OFF_3,2 und Na-AFI_2,8 ist eine leichte Verbreiterung des Signals zu kleineren chemischen Verschiebungen zu erkennen. Dies deutet auf verzerrte vierfachkoordinierte oder fünffachkoordinierte Al-Spezies hin.

5.2.1.5 Säurezentrenbestimmung mit FT-IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül

Die Natur und die Zugänglichkeit der Säurezentren (SZ) für die Reaktanden wurden mit Pyridin-Adsorptionsmessungen überprüft. Das adsorbierte Pyridin wurde mit Fourier-Transform-Infrarot-(FT-IR)-Spektroskopie detektiert. Die Pyridinadsorption erfolgte bei Raumtemperatur, anschließend wurde für eine Stunde bei 200 °C physisorbiertes Pyridin desorbiert. Die Adsorptionsbanden von Pyridin an den Säurezentren sind relativ scharf. Die Banden liegen bei circa 1540 cm^{-1} (Brønsted-SZ), circa 1450 cm^{-1} („echte“ Lewis-SZ) und $1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ (kationische Lewis-SZ). Für Pyridin, das an kationischen Zentren adsorbiert, verschiebt sich die Bandenposition in linearer Abhängigkeit zum elektrostatischen Coulomb-Feld des Kations.^[82] Die quantitative Bestimmung der adsorbierten Menge an Pyridin und damit die Anzahl an Säurezentren kann über das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche Gesetz^[90,91,92] erfolgen. Dazu müssen die Extinktionskoeffizienten bekannt sein. Die FT-IR-Spektren sind in Abbildung 5.12 gezeigt. Die Säurezentrendichte der Katalysatoren ist in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Die Katalysatoren Na-MFI_18,4, Na-AFI_2,8, K-GME_2,6, Cs-GME_2,2 und Na-FAU_2,4 können als acido-basische Zeolithe angesehen werden, da sie keine signifikante Menge an Brønsted-SZ aufweisen. Die Katalysatoren Na-OFF_3,2, Cs-OFF_3,4, Na-MAZ_3,2, K-MAZ_3,2, Na-MEL_7,7, Na-SZR_5,1 und K-SZR_5,4 zeigen jeweils eine kleine Bande bei ca. 1545 cm^{-1} . Somit besitzen diese Katalysatoren Säurezentren, die Pyridin protonieren können. Dies bestätigt nochmal das Ergebnis der ICP-OES-Messungen, dass die Katalysatoren nicht vollständig in der

alkalikationischen Form vorliegen. Für alle Katalysatoren wurden die Kationenaustausche jeweils dreimal durchgeführt, um damit möglichst alle zugänglichen Kationenplätze mit Alkali-Ionen zu besetzen. Allerdings ist es auch möglich, dass eigentlich unzugängliche Brønsted-SZ, aufgrund der Mobilität der Protonen, Pyridin protonieren können.^[184]

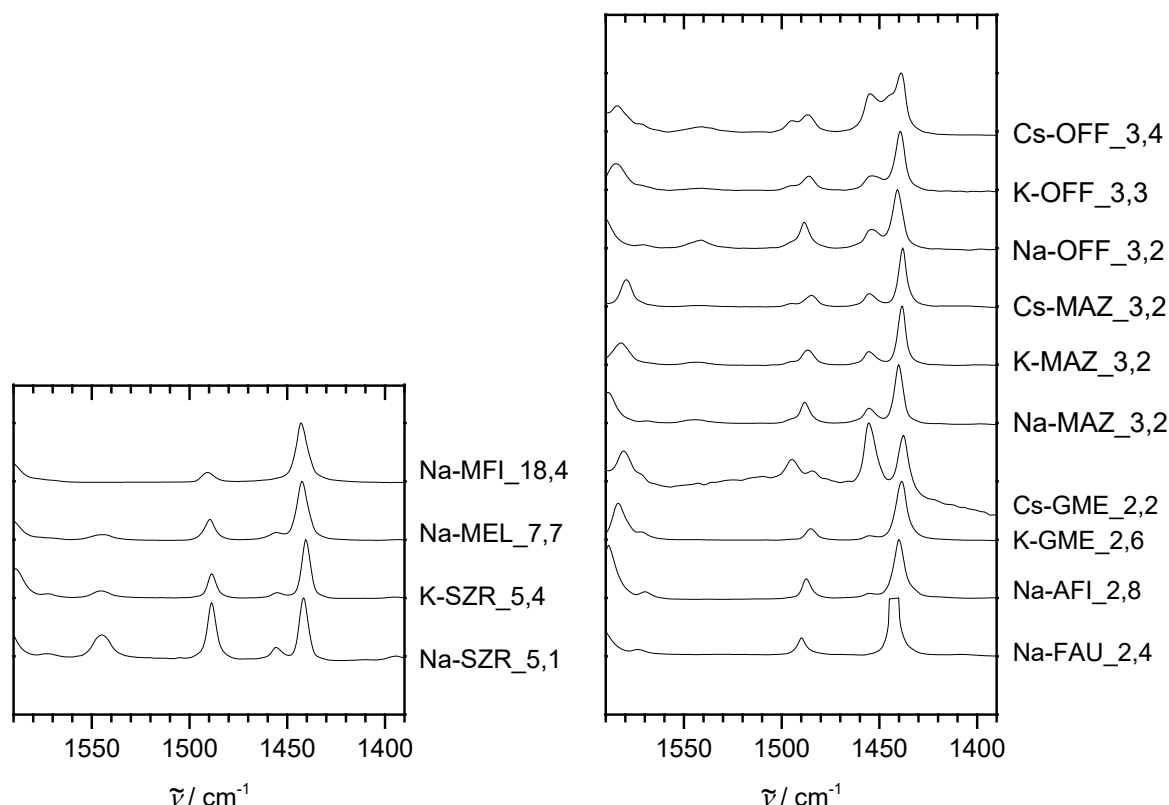


Abbildung 5.12. FT-IR-Spektren der Katalysatoren mit adsorbiertem Pyridin normiert auf die Intensität. Auf der Abszissenachse ist die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen. Die Katalysatoren wurden bei Raumtemperatur mit Pyridin beladen, und anschließend wurde im Vakuum 1 h bei 150 °C und 1 h bei 200 °C desorbiert. Gezeigt sind die Spektren nach dem 200 °C-Schritt. Es sind nur Banden gezeigt, die von der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Pyridin stammen. Das Spektrum des unbeladenen Katalysators wurde vom Spektrum des beladenen Katalysators subtrahiert.

Überraschend ist, dass in den Katalysatoren Na-SZR_5,1 und K-SZR_5,4 Brønsted-SZ vorhanden sind, denn das n_M/n_{Al} -Verhältnis beträgt 1,0. Eine 1H -MAS-MNR-Messung von K-SZR_5,4 (ohne NH_3 als Sondenmolekül) zeigt, dass die Brønsted-SZ-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der Messmethode ($< 0,1 \mu mol \cdot g^{-1}$) (Abbildung 5.13). Nicht auszuschließen ist, dass sich die Brønsted-SZ während der Messung gebildet haben, falls noch Spuren von Wasser auf dem Katalysator waren.

Tabelle 5.4. Konzentration der kationischen Lewis-Säurezentren (C-SZ), „echten“ Lewis-Säurezentren (L-SZ) und Brønsted-Säurezentren (B-SZ), bestimmt mit FT-IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül bei 200°C. Die Integration über den kompletten Lewis-SZ-Bereich und die daraus berechnete Säurezentrenkonzentration ist mit $L_{\text{ges.}}\text{-SZ}$ angegeben.^[164]

Probe	$L_{\text{ges.}}\text{-SZ} /$ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	C-SZ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	L-SZ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	B-SZ / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
Na-SZR_5,1	32	25	5	25
K-SZR_5,4	79	67	7	26
Na-MEL_7,7	340	272	45	68
Na-MFI_18,4	313	313	0	0
Na-OFF_3,2	181	122	56	37
K-OFF_3,3	104	76	26	8
Cs-OFF_3,4	49	28	20	10
Na-MAZ_3,2	96	70	26	27
K-MAZ_3,2	80	61	19	10
Cs-MAZ_3,2	72	62	18	6
Na-AFI_2,8	237	212	24	1
K-GME_2,6	69	63	6	0
Cs-GME_2,2	7	3	4	0
Na-FAU_2,4	977	977	0	0

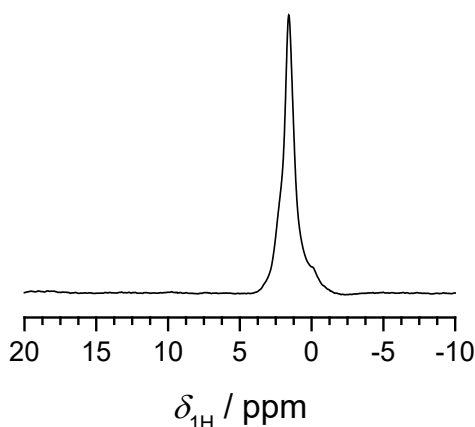


Abbildung 5.13. ^1H -MAS-NMR von K-SZR_5,4.

In Abbildung 5.12 haben die Banden im Bereich der Lewis-SZ von 1450 bis 1420 cm^{-1} das Maximum bei circa 1439 cm^{-1} . Laut der Einteilung für die IR-Banden^[82] würde dies auf physisorbiertes Pyridin hindeuten. Allerdings verschiebt sich die Bande zu kürzeren Wellenzahlen von Na^+ zu K^+ zu Cs^+ . Diese Verschiebung ist für Pyridin auf kationischen Lewis-SZ bekannt. Daher sollte es sich bei der hier

beobachteten Bande um Pyridin auf kationischen Zentren handeln. Pyridin, das nur physisorbiert ist und nicht auf den kationischen Zentren adsorbiert ist, würde auf eine hohe Tendenz zur Bildung von Milchsäureclustern hindeuten.^[16] Diese Clusterbildung ist unerwünscht, da sie zur Desaktivierung des Katalysators führen kann. Die Zeolithstrukturen wurden so gewählt, dass keine großen Hohlräume im Gerüst vorhanden sind, um eine Clusterbildung zu verhindern. Die Ergebnisse der Pyridin-Adsorption sind ein erster Hinweis darauf, dass diese Katalysatoren keine Milchsäurecluster bilden können.

Die MAZ- und OFF-Katalysatoren haben eine deutliche Bande bei 1455 cm^{-1} . Diese Bande wird „echten“ Lewis-SZ zugeordnet. Diese Bande steht im Widerspruch zu den ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen, die kein EFAL detektiert haben.

In der Literatur werden die Banden der kationischen Lewis-SZ und der „echten“ Lewis-SZ, als eine Lewis-Bande (L-Bande) zusammengefasst.^[185] Da aber bei den gemessenen Spektren zwei Banden in der Lewis-Säure-Region deutlich erkennbar sind, werden die kationischen und die „echten“ Lewis-SZ separat ausgewertet (Tabelle 5.4). Die berechnete Menge an adsorbiertem Pyridin auf Lewis-SZ bei 200 °C zeigt eine tendenzielle Abnahme der adsorbierten Pyridinmenge mit Zunahme des Kationenradius (Pyridinmenge: $\text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$). Die Cs-Zeolithe adsorbieren viel weniger Pyridin als die Na-Zeolithe. Dies kann einerseits daran liegen, dass die Pyridin-Cs-Wechselwirkung zu schwach ist und Pyridin daher wenig adsorbiert. Andererseits kann es auch mit dem hohen Platzbedarf des Cs^+ zusammenhängen, das wenig Platz für die Adsorption zulässt. Der Platzbedarf von Milchsäure (van-der-Waals-Durchmesser: $0,616\text{ nm}$ ^[186]) und Pyridin ($0,49\text{ nm}$ ^[187]) ist zwar ähnlich, jedoch ist das Milchsäure-Molekül etwas größer. Es bleibt daher fraglich, ob Milchsäure ungehindert in die Poren der Zeolithe diffundieren kann, wenn für Pyridin, insbesondere bei der Cs-Form, eine begrenzte Platzverfügbarkeit nicht ausgeschlossen werden kann.

Pyridin kann nicht in die 8-Ring- beziehungsweise 9-Ring-Poren von K-MER_1,7 und Na-NAT_1,6 diffundieren.^[115] Daher ist eine Analyse der Säurezentren mit dieser Technik nicht möglich. Aufgrund der ähnlichen Größe von Pyridin und Milchsäure ist dies auch in der Katalyse herausfordernd. Dies wird später noch diskutiert werden.

5.2.1.6 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Ein Gefühl für die Säurestärke bekommt man, wenn man die Desorption von Pyridin bei Temperaturerhöhung beobachtet. Je höher die Desorptionstemperatur, desto stärker ist das Pyridin gebunden. Die Desorptionstemperatur erlaubt somit eine Abschätzung der Säurestärke. Bei relativ niedrigen Temperaturen wird zunächst

physisorbiertes Pyridin und über Wasserstoffbrücken gebundenes Pyridin desorbiert. Mit steigender Temperatur desorbiert stärker gebundenes Pyridin wie an Lewis-SZ- und Brønsted-SZ koordiniertes Pyridin.

In Abbildung 5.14 ist eine Beispielmessung des K-SZR_5,4 gezeigt. Weitere Messungen sind im Anhang in Abschnitt 7.4 zu finden. Man sieht deutlich die Intensitätsabnahme der Adsorptionsbande von Pyridin an Brønsted-SZ (1545 cm^{-1}) und an kationischen Lewis-SZ (1440 cm^{-1}) mit zunehmender Desorptionstemperatur. Die Bande von Pyridin an „echten“ Lewis-SZ bleibt bis 300 °C nahezu konstant. Ab 300 °C ist Pyridin fast vollständig von den kationischen Lewis-SZ desorbiert.

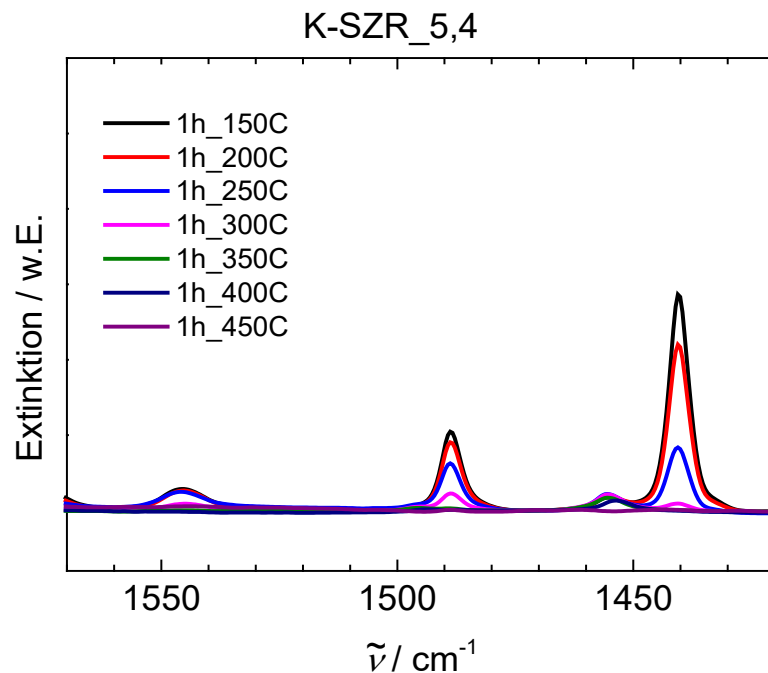


Abbildung 5.14. Exemplarische Darstellung der FT-IR-Spektren der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin auf K-SZR_5,4.

Die Adsorptionsbande von $1460\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ wird in der Literatur zusammengefasst betrachtet. Diese Bande gehört zu Pyridin, das auf Lewis-SZ, über Wasserstoffbrückenbindungen oder als physisorbiertes Pyridin gebunden ist.^[185] Die relative Abnahme der Bandenintensität mit steigender Temperatur kann eine Auskunft darüber geben, wie stark das Pyridin gebunden ist. Damit ergibt sich eine Einschätzung über die Säurestärke. Die Temperatur, bei der alles Pyridin desorbiert worden ist, gibt die Adsorptionenthalpie der stärksten Bindung an.^[16] Über die Steigung der Änderung der Adsorptivmenge kann die Stärke der Wechselwirkung bei niedrigeren Temperaturen bewertet werden. Über die Belastbarkeit der Berechnung der Pyridinkonzentration mit den literaturbekannten Extinktionskoeffizienten gibt es

unterschiedliche Meinungen.^[82,188] Daher wird hier nur die relative Abnahme der Pyridin-Konzentration mit der Temperatur verglichen. Die Werte sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

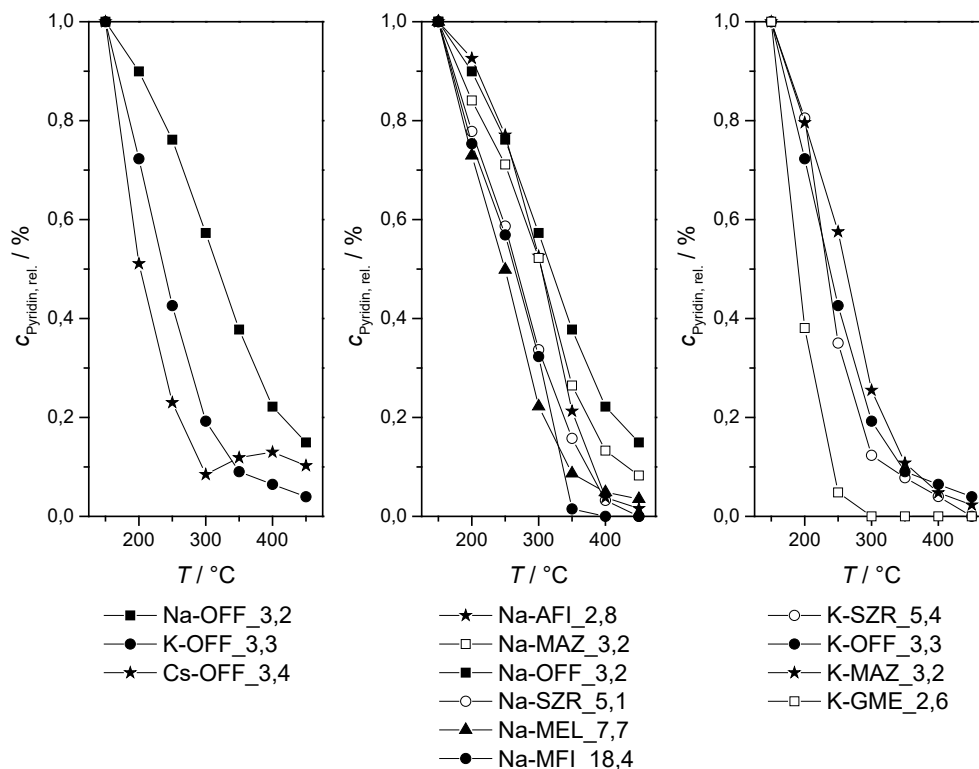


Abbildung 5.15. Relative Abnahme der Pyridinkonzentration auf den Lewis-Säurezentren auf den OFF-Katalysatoren (links), auf den Na-Katalysatoren (Mitte) und den K-Katalysatoren (rechts). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.

Pyridin bindet stärker an die Kationen mit kleinem Ionenradius beziehungsweise mit stärkerem elektrostatischen Feld.^[89,189] Abbildung 5.15 links zeigt deutlich, dass es beim gleichen Strukturtyp eine viel höhere Temperatur braucht, um Pyridin von der Na-Form zu desorbieren als von der K- oder Cs-Form.

Ein Vergleich von unterschiedlichen Strukturtypen und gleichem Kation ist in Abbildung 5.15 mittig und rechts gezeigt. Bei den Na-Zeolithen ist deutlich zu sehen, dass die Desorptionskurve der 10-Ring-Katalysatoren Na-MEL_7,7, Na-MFI_18,4 und Na-SZR_5,1 bei niedrigen Temperaturen steiler abfällt. Jedoch desorbiert Pyridin nur bei Na-MFI_18,4 vollständig. Ab 350 °C gleicht sich der Na-AFI_2,8 an die 10-Ring-Katalysatoren an. Pyridin ist auf den 12-Ring-Katalysatoren Na-OFF_3,2 und Na-MAZ_3,2 auch bei 450 °C noch in relevanter Menge adsorbiert, dies lässt auf eine hohe Adsorptionsenergie schließen. Es zeigt sich, dass die Bindung zwischen Pyridin und den Lewis-SZ in den Katalysatoren Na-MEL_7,7, Na-MFI_18,4, Na-SZR_5,1 und Na-AFI_2,8 schwächer ist als bei Na-OFF_3,2 und Na-MAZ_3,2.

Bei den K-Zeolithen haben K-OFF_3,3, K-MAZ_3,2 und K-SZR_5,4 einen relativ ähnlichen Kurvenverlauf und damit ein ähnliches Bindungsverhalten mit Pyridin. Auffallend ist, dass K-GME_2,6 einen sehr steilen Abfall der Kurve hat und schon bei 300 °C kein Pyridin mehr auf dem Katalysator adsorbiert ist. Damit hat K-GME_2,6 die geringste Adsorptionsenergie.

5.2.1.7 Physisorption

Die Oberflächentextur wurde mit Argon-Physisorption charakterisiert. Aus historischen Gründen wird die BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)-Oberfläche angegeben. Mit der Anwendung der nicht-lokalen Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) können für die Katalysatoren eine Porengrößenverteilung und ein Porendurchmesser berechnet werden. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der Physisorptionsanalyse ist in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5. BET-Oberfläche a_{BET} , Mikroporenvolumen $V_{\mu\text{-Pore}}$, Mikroporenoberfläche $a_{\mu\text{-Pore}}$, DFT-Porenvolumen $V_{\text{Pore,DFT}}$, DFT-Oberfläche a_{DFT} sowie der DFT-Porendurchmesser $d_{\text{Pore,DFT}}$ wurden mittels Argon-Physisorption bestimmt. Die gewichtsspezifischen Angaben beziehen sich auf die Trockenmasse der Katalysatoren.

Probe	a_{BET} /m ² ·g ⁻¹	$V_{\mu\text{-Pore}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	$a_{\mu\text{-Pore}}$ /m ² ·g ⁻¹	$V_{\text{Pore,DFT}}$ /cm ³ ·g ⁻¹	a_{DFT} /m ² ·g ⁻¹	$d_{\text{Pore,DFT}}$ /nm
Na-NAT_1,6	4	0,00	0	0,087	5.889	47,5
K-MER_1,7	17	0,00	0	0,064	18	10,9
Na-SZR_5,1	303	0,10	259	0,248	1.102	0,5
K-SZR_5,4	294	0,09	252	0,230	1.068	0,5
Na-MEL_7,7	317	0,08	224	0,391	1.170	0,5
Na-MFI_18,4	306	0,10	289	0,165	1.196	0,6
Na-OFF_3,2	424	0,14	385	0,246	1.680	0,6
K-OFF_3,3	305	0,10	257	0,230	1.117	0,6
Cs-OFF_3,4	240	0,07	182	0,199	865	0,6
Na-MAZ_3,2	89	0,01	33	0,117	266	0,6
K-MAZ_3,2	95	0,01	18	0,190	221	0,6
Cs-MAZ_3,2	51	0,00	0	0,061	91	0,5
Na-AFI_2,8	213	0,06	167	0,132	697	0,9
K-GME_2,6	220	0,07	180	0,201	763	0,6
Cs-GME_2,2	46	0,01	21	0,193	55	1,9
Na-FAU_2,4	849	0,31	800	n.a	n.a.	n.a.

Die meisten Zeolithe haben eine Mikroporenoberfläche zwischen $167\text{-}800\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Es ist nicht überraschend, dass die BET-Oberfläche mit zunehmendem Kationenradius von Na^+ , K^+ und Cs^+ abnimmt, zum einen wegen der zunehmenden Größe des Gegenions, das auch Poreneingänge blockieren könnte, und zum anderen wegen der Massezunahme der Probe. Der relativ große Platzbedarf des Cs^+ könnte beim Cs-GME_2,2 die Zugänglichkeit des Porensystems während der Physisorptionsmessung behindern, daher wird eine relativ kleine Mikroporenoberfläche gemessen. Obwohl die Röntgenpulverdiffraktogramme der MAZ-Katalysatoren bestätigen, dass die Zeolithstruktur nicht kollabiert ist, ist die BET-Oberfläche für alle drei Kationenformen ungewöhnlich niedrig. In der Literatur wird berichtet, dass Natrium-Ionen während der Kalzinierung die Poren blockieren können und somit das Templat und dessen Zersetzungsprodukte vom Verlassen der Poren hindern kann. Dies resultiert in Koksablagerungen in den Zeolithporen und einer kleinen BET-Oberfläche.^[190,191] Es ist auch nachgewiesen, dass Kationen den Zugang zu den MAZ-Poren beschränken können.^[192] Der kalzinierte (noch nicht ionenausgetauschte) MAZ-Zeolith hat einen Kohlenstoffmassenanteil von 0,04 Gew.-%. Dieser geringe Kohlenstoffanteil zeigt, dass das Templat durch die Kalzinierung nahezu vollständig entfernt wurde. Angesichts der Topologie des MAZ-Gerüsts, das nur aus eindimensionalen 12-Ring Poren besteht, besteht die Möglichkeit, dass schon geringe Mengen an zusätzlichen Extragerüstmolekülen oder -ionen die Poren verstopfen können.^[193]

Für Argon ist es nicht möglich, bei kryogenen Temperaturen in die 8-Ring-Mikroporen zu diffundieren.^[113] Daher wird angenommen, dass bei den Zeolithen, die ausschließlich 8-Ring-Poren aufweisen, nur die äußere Oberfläche mit Argon messbar ist. Die Angabe der Porendurchmesser der 8-Ring-Zeolithe bezieht sich eher auf den Porenraum zwischen den Kristallen beziehungsweise den Partikeln, und nicht auf den Porendurchmesser des Zeolithgerüsts.

Für Na-NAT_1,6 und K-MER_1,7 wurde zur Charakterisierung des Porenvolumens CO_2 -Physisorption verwendet. Für Na-NAT_1,6 wird mit Kohlenstoffdioxid eine deutlich höhere Oberfläche gemessen als mit Argon. Für K-MER_1,7 ist der Unterschied nicht signifikant. Wahrscheinlich ist aufgrund des größeren K^+ -Ions das Porensystem von MER auch bei der CO_2 -Physisorptionsmessung nicht zugänglich. In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der CO_2 -Physisorption zusammengefasst.

Tabelle 5.6. Die BET-Oberfläche a_{BET} und das DUBININ-RADUSHKEVICH (DR)-Mikroporenvolumen $V_{\text{DR-}\mu\text{-Pore}}$, wurden mittels CO_2 -Physisorption bestimmt. Die gewichtsspezifischen Angaben beziehen sich auf die Trockenmasse der Katalysatoren.

Probe	a_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR-}\mu\text{-pore}}$ / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
Na-NAT_1,6	466	0,1
K-MER_1,7	44	0,0

5.2.2 Milchsäuredehydratisierung an Katalysatoren mit unterschiedlichen Porensystemen

Nach der ausführlichen Charakterisierung erfolgte die katalytische Testung der Katalysatoren in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure. Die Belastbarkeit der katalytischen Untersuchungen wurde in Kapitel 5.1 ausführlich bewiesen.

5.2.2.1 Reaktivität großporiger Zeolithe und Diskussion

Die großporigen Zeolith-Typen OFF, MAZ, GME und AFI wurden in der Na⁺, K⁺ und Cs⁺-Form in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure getestet. Alle drei großporigen Zeolith-Typen haben eine eindimensionale 12-Ring-Pore, die mit verschiedenen 8-Ring-Poren kreuzen. In Abbildung 5.16 ist das Zeitverhalten des Umsatzes und der Acrylsäure- beziehungsweise Acetaldehyd-Selektivität gezeigt. Die Selektivität zu den Nebenprodukten ist vernachlässigbar klein und daher übersichtlichkeitshalber nicht aufgezeichnet. Im Anhang (Abschnitt 7.1) können die Werte nachgelesen werden.

Im Hinblick auf die Produktverteilung gibt es Unterschiede unter den 12-Ring-Katalysatoren. Bei den drei OFF-Katalysatoren nimmt die Acetaldehyd-Selektivität mit zunehmender Standzeit zu, während die Acrylsäure-Selektivität abnimmt. Der erste Messpunkt von Na-OFF_3,2 gibt eine Acrylsäure-Selektivität von 11 % an. K-OFF_3,2 und Cs-OFF_3,4 haben eine anfängliche Acrylsäure-Selektivität von über 30 %.

Die Acrylsäure-Selektivität der MAZ-Katalysatoren liegt anfänglich bei maximal 10 % und nimmt ebenfalls mit zunehmender Standzeit ab. Die Acetaldehyd-Selektivität schwankt zwischen 70 und 50 %. Die Schwankungen insbesondere bei der Acetaldehyd-Selektivität können auf Handhabungsfehler zurückgeführt werden. Aufgrund des hohen Dampfdrucks (1006 hPa bei 20 °C^[194]), des niedrigen Siedepunkts (20 °C^[194]) ist Acetaldehyd sehr flüchtig. Unter Berücksichtigung schwankender Raumtemperaturen im Sommer besteht die Möglichkeit, dass während der Präparation der GC-Proben Acetaldehyd aus der Probe ausgas. Infolgedessen wird eine niedrigere Konzentration an Acetaldehyd gemessen.

Bei Na-AFI_2,8 und K-GME_2,6 kommt die Acrylsäure-Selektivität nicht über 10%. Cs-GME_2,2 zeigt anfänglich eine relativ hohe Acrylsäure-Selektivität, die aber im weiteren Verlauf stetig abnimmt. Die Acetaldehyd-Selektivität liegt bei Na-AFI_2,8, K-GME_2,6 und Cs-GME_2,2 bei über 35 % und nimmt mit der Katalysator-Laufzeit zu.

Der Ionenaustausch der MAZ- und OFF-Zeolithe war nicht vollständig. Dies zeigen die ICP-OES-Messungen (Abschnitt 5.2.1.2) und der Nachweis von Brønsted-SZ mittels FT-IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül (Abschnitt 5.2.1.5). Wenn

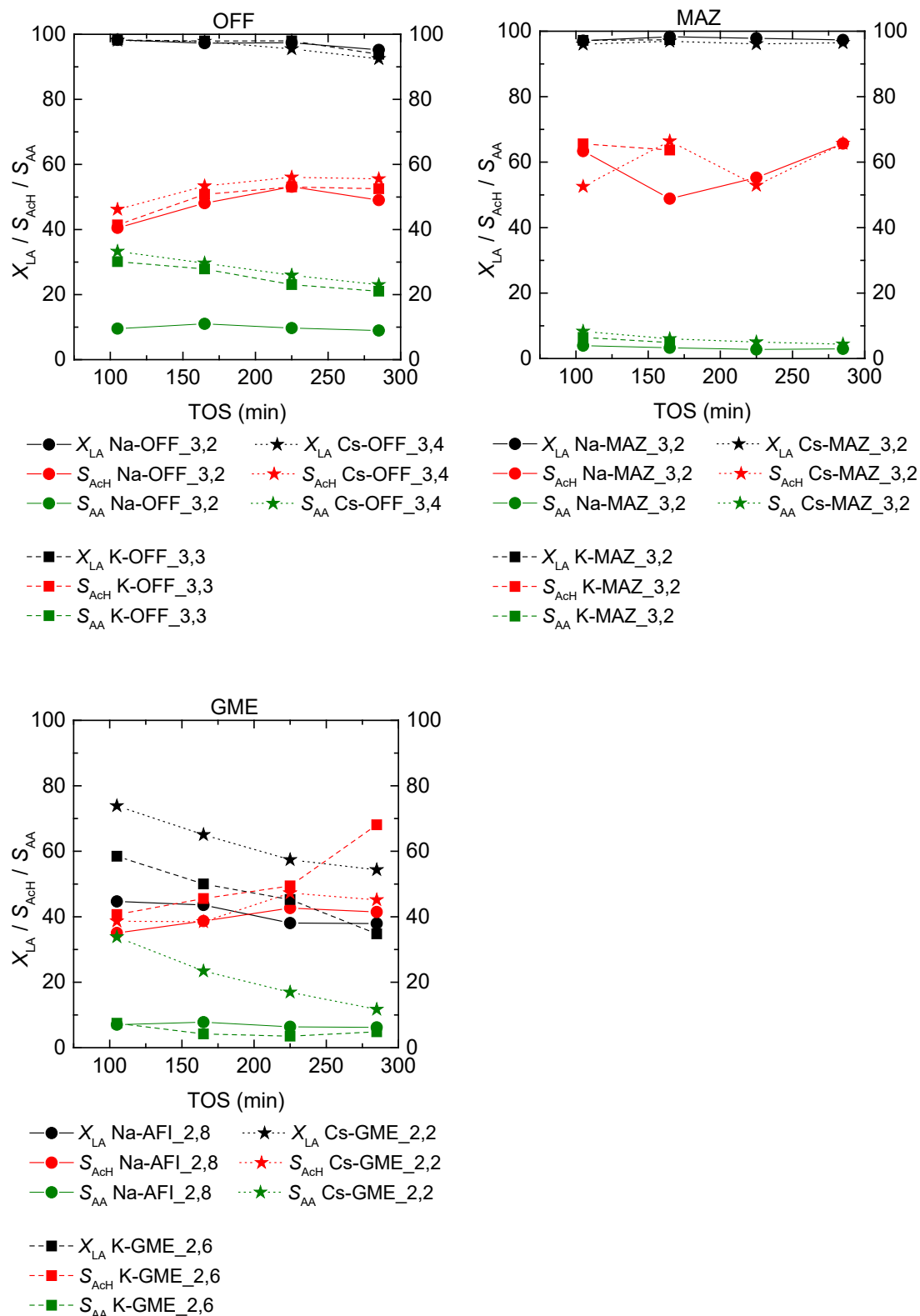


Abbildung 5.16. Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit (TOS) der Reaktion von Milchsäure an OFF-Katalysatoren (oben links), MAZ-Katalysatoren (oben rechts) und AFI-beziehungswise GME-Katalysatoren (unten) bei 325 °C. (X_{LA} Milchsäure-Umsatz, S_{AA} Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} Acetaldehyd-Selektivität). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.^[164]

Brønsted-SZ vorhanden sind, kann die intrinsische Basizität des Zeoliths nicht beobachtet werden.^[136] Außerdem wurden auch „echte“ Lewis-SZ mittels FT-IR-Spektroskopie detektiert, die ebenfalls die Decarboxylierung zu Acetaldehyd begünstigen. Acetaldehyd wird über die säurekatalysierte Decarboxylierung gebildet. Aus diesem Grund ist das Hauptreaktionsprodukt bei allen OFF- und MAZ-Zeolithen Acetaldehyd. Außerdem führt die hohe Aktivität der Brønsted-SZ bei allen OFF- und MAZ-Zeolithen zu einer nahezu vollständigen Umwandlung der Milchsäure.

Im Gegensatz dazu besitzen die GME-Zeolithe keine Brønsted-SZ und können als acido-basische Zeolithe angesehen werden. Aufgrund ihres hohen Aluminiumgehalts wird eine schnelle Deaktivierung beobachtet.^[136] Der Milchsäure-Umsatz ist nach TOS = 105 min bereits recht niedrig. Es ist anzunehmen, dass zu Beginn der Reaktion der Milchsäure-Umsatz sowie die Selektivität zu Acrylsäure hoch waren. Vorausgegangene Arbeiten^[16,136] zeigten, dass es beim aluminiumreichen Na-FAU-Katalysator zu einem speziellen Desaktivierungsmechanismus kommt. Bei Na-FAU mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$ wird vermutet, dass sich die Milchsäuremoleküle zu sauren Clustern zusammenlagern. Dadurch werden die aktiven Zentren blockiert, und es kommt zur Desaktivierung.^[136] Zusätzlich bieten die sauren Cluster weitere Brønsted-SZ, die die Decarboxylierung katalysieren. Der basische Cs-GME_2,2 zeigt eine langsamere Desaktivierung als K-GME_2,6 und Na-AFI_2,8. Daher ist die Acrylsäure-Selektivität von Cs-GME_2,2 auch höher als die von K-GME_2,6 und Na-AFI_2,8. Dieses Verhalten wurde zuvor schon von NÄFE^[136] et al. an Alkalimetall-ausgetauschten FAU-Zeolithen ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$) beobachtet.

Der Grund, warum die Zeolith-Typen OFF, MAZ und GME ausgesucht wurden, ist, dass diese im Gegensatz zu FAU keine großen Hohlräume besitzen. Die Überlegung war, durch diesen Platzmangel die Clusterbildung weitestgehend zu unterdrücken. Um Aussagen darüber zu treffen, benötigt es die Analyse der Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoren nach der Reaktion. Der Kohlenstoffgehalt der Katalysatoren nach der Reaktion sowie das zugehörige $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Experimente bestätigen eine geringere Tendenz für Ablagerungen als bei Na-FAU_2,4.^[136] Die Kohlenstoffgehaltsbestimmung der Katalysatoren nach der Reaktion ergab für die MAZ- und GME-Katalysatoren $\leq 3,5$ %. Die OFF-Katalysatoren haben einen höheren Kohlenstoffanteil von 4,0-6,2 % nach der Reaktion. Im Zusammenhang mit den katalytischen Ergebnissen bedeutet das, dass bei den GME-Katalysatoren schon eine geringe Kohlenstoffmenge zu einem großen Verlust der Aktivität führt, während die größere Menge an Kohlenstoff für die OFF-Katalysatoren erst langsam zur Desaktivierung führt. Anhand des Wasserstoff-Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ lässt sich abschätzen, ob sich mehr Koks ($n_{\text{H}}/n_{\text{C}} \leq 1,0$) oder eher funktionalisierte beziehungsweise sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (LA: $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 2,0$, AA: $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 1,33$, Polymere: $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 1,33-1,66$)

auf dem Katalysator abgelagert haben. Bei den OFF-Katalysatoren sollte sich überwiegend Koks abgelagert haben, darauf deutet das niedrige n_H/n_C -Verhältnis hin. Ebenso deutet das n_H/n_C -Verhältnis bei Na-MAZ_3,2 auf die Ablagerung von Koks in den Poren hin. Auf den Katalysatoren K-MAZ_3,2 und Cs-MAZ_3,2 befinden sich nach dem berechneten n_H/n_C -Verhältnis Milchsäure, Acrylsäure und Polymere davon. Diese stellen zusätzlichen Brønsted-SZ zur Verfügung, was mit der hohen Acetaldehyd-Selektivität im Einklang steht. Ebenso befinden sich auch auf Na-AFI_2,8 saure Cluster, was in gleicher Weise die niedrige Acrylsäure-Selektivität erklärt. Interessanterweise haben sich bei K-GME_2,6 und Cs-GME_2,2 keine oder wenige saure Cluster gebildet, sondern Koks. Dies passt bei Cs-GME_2,2 zu dem vergleichsweise langsamen Rückgang der Acrylsäure-Selektivität. Dieser Rückgang wird weniger durch das hinzu kommen von Brønsted-SZ begründet, sondern eher durch die zunehmende Blockierung der aktiven Zentren. Daher nimmt die Acrylsäure-Selektivität in gleicher Weise ab wie der Milchsäure-Umsatz.

Tabelle 5.7. Kohlenstoffanteil w_C und Wasserstoff-Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis n_H/n_C der Katalysatoren nach der katalytischen Testung.

Probe	w_C / Gew.-%	n_H/n_C
Na-OFF_3,2	6,2	0,96
K-OFF_3,3	5,7	0,87
Cs-OFF_3,4	4,0	1,12
Na-MAZ_3,2	2,5	1,03
K-MAZ_3,2	1,7	1,72
Cs-MAZ_3,2	1,3	1,77
Na-AFI_2,8	2,2	1,48
K-GME_2,6	3,5	0,88
Cs-GME_2,2	1,4	0,53
Na-FAU_2,4	15,1	0,76

In Abbildung 5.17 sind die ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von Na-AFI_2,8, Na-MAZ_3,2 und Na-OFF_3,2 nach der Reaktion gezeigt. Diese zeigen, dass sich akkumulierte freie Milchsäure, Koks und andere saure Kohlenwasserstoffablagerungen wie Acrylsäure oder Milchsäureoligomere nach der Reaktion auf den Katalysatoren befinden. Diese sauren Kohlenwasserstoffablagerungen stellen neben den bereits in der Zeolithstruktur vorhandenen Brønsted-SZ zusätzliche Brønsted-SZ zur Verfügung. Diese können die säurekatalysierte Decarbonylierung von Milchsäure zu Acetaldehyd zusätzlich begünstigen. Damit wird auch der Trend begründet, dass mit zunehmender

Standzeit die Acetaldehyd-Selektivität steigt. Daraus lässt sich schließen, dass die Porensysteme dieser Zeolithe mit eindimensionalen 12-Ring-Poren noch zu groß sind, um die Bildung von sauren Kohlenwasserstoffablagerungen zu vermeiden, obwohl sie keine großen Hohlräume aufweisen.^[164]

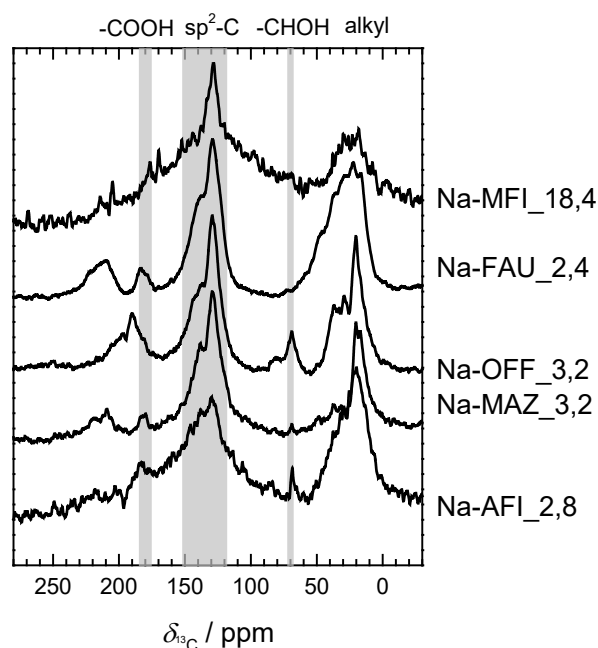


Abbildung 5.17. ^{13}C MAS-NMR-Spektren von Na-AFI-2,8, Na-MAZ_{3,2}, Na-OFF_{3,2} nach der Reaktion. Zum Vergleich sind die ^{13}C MAS-NMR-Spektren Na-FAU_{2,4} und Na-MFI_{18,4} auch gezeigt. Die Spektren zeigen die Ablagerungen nach der Reaktion. (Zuordnung einiger Signale $\delta_{13\text{C}} \approx 70$ ppm -C-HOH, $\delta_{13\text{C}} \approx 125\text{-}145$ ppm C=C, $\delta_{13\text{C}} \approx 180$ ppm -COOH)

Interessant ist auch der Vergleich der nicht-Brønsted-sauren AFI-beziehungsweise GME-Katalysatoren mit dem ebenfalls nicht-Brønsted-sauren Referenzkatalysator Na-FAU_{2,4} (Abschnitt 5.1). Na-AFI_{2,8}, K-GME_{2,6} und Cs-GME_{2,2} desaktivieren deutlich schneller als Na-FAU_{2,4}. Allerdings ist die Acrylsäure-Selektivität von Na-FAU_{2,4} viel höher als die von Na-AFI_{2,8}, K-GME_{2,6} und Cs-GME_{2,2}. Na-FAU_{2,4} hat mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2,4 eine ähnliche Nukleophilie wie Na-AFI_{2,8} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,8$), K-GME_{2,6} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$) und Cs-GME_{2,2} ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,2$). Daher können die gravierenden Unterschiede in der katalytischen Leistung nicht allein auf die elektronischen Eigenschaften zurückgeführt werden. In der heterogenen Katalyse hängt die Leistung von Zeolithkatalysatoren nicht nur von der Acidität (Stärke und Dichte) ab. Auch die Kristallgröße, Kristallform und die Gerüsttopologie können eine wichtige Rolle spielen.^[44] Die REM-Bilder zeigen, dass

die Partikel ungefähr gleich groß sind. Daher lohnt sich der Vergleich auf Strukturebene. Die Zeolithstrukturen AFI und GME haben jeweils nur in einer Dimension die 12-Ring-Pore. Die langsame Diffusion von Milchsäure und der Produkte durch die 12-Ring-Pore kann Nebenreaktionen, wie die Decarboxylierung (von Milchsäure und Acrylsäure) begünstigen.^[139] So kann es auch sein, dass bereits gebildete Acrylsäure weiter umgesetzt wird. Hat ein Molekül die Möglichkeit, durch ein dreidimensionales Porensystem (beispielsweise FAU) zu diffundieren, so kann es den Kristallit beziehungsweise den Katalysatorpartikel schneller wieder verlassen als bei der Diffusion durch ein eindimensionales System. Kleine Moleküle wie Wasser und Kohlenstoffmonoxid können auch durch die 8-Ring-Poren diffundieren, die in diesem Vergleich nur bei dem GME-Typ vorhanden sind.^[66]

An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass die untersuchten 12-Ring-Katalysatoren MAZ und OFF in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure aufgrund der vorhandenen Brønsted-SZ eine hohe Acetaldehyd-Selektivität aufweisen. Die AFI-beziehungsweise GME-Katalysatoren sind nicht Brønsted-sauer, desaktivieren jedoch aufgrund ihrer hohen Nukleophilie zu stark. Auf allen Katalysatoren bilden sich während der Reaktion saure Ablagerungen. Diese sauren Ablagerungen begünstigen ebenfalls die Acetaldehyd-Bildung. Die eindimensionalen 12-Ring-Poren eignen sich nicht für die Milchsäuredehydratisierung.

5.2.2.2 *Reaktivität mittelporiger Zeolithe und Diskussion*

Um die Bildung von sauren Kohlenwasserstoffablagerungen zu vermeiden, wurden die Untersuchungen mit mittelporigen Zeolithen fortgesetzt. Die bekannte Probe Na-MFI_18,4^[136] wurde zum Vergleich mituntersucht. Der MFI-Zeolith ist der bisher beste zeolithische Katalysator für die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure.^[136,139] Der Aluminiumgehalt der getesteten mittelporigen Zeolithe Na-SZR_5,1, K-SZR_5,4, Na-MEL_7,7 und Na-MFI_18,4 ist deutlich geringer als der von den großporigen Zeolithen aus Abschnitt 5.2.2.1. Dies bedeutet, dass die Katalysatoren eher als elektrophile Zeolithe eingestuft werden.^[73,75]

Abbildung 5.18 zeigt den mittleren Milchsäure-Umsatz und die mittlere Acrylsäure- und Acetaldehyd-Selektivität von Na-SZR_5,1, K-SZR_5,4, Na-MEL_7,7 und Na-MFI_18,4. Die Selektivität der Nebenprodukte 2,3-Pentandion, Propansäure, Hydroxyaceton, Essigsäure, Ethanol lag bei allen unter 1,3 %. Damit sind diese Produkte vernachlässigbar und nicht in Abbildung 5.18 gezeigt. Eine ausführliche Auflistung der katalytischen Werte ist in Abschnitt 7.1 im Anhang zu finden.

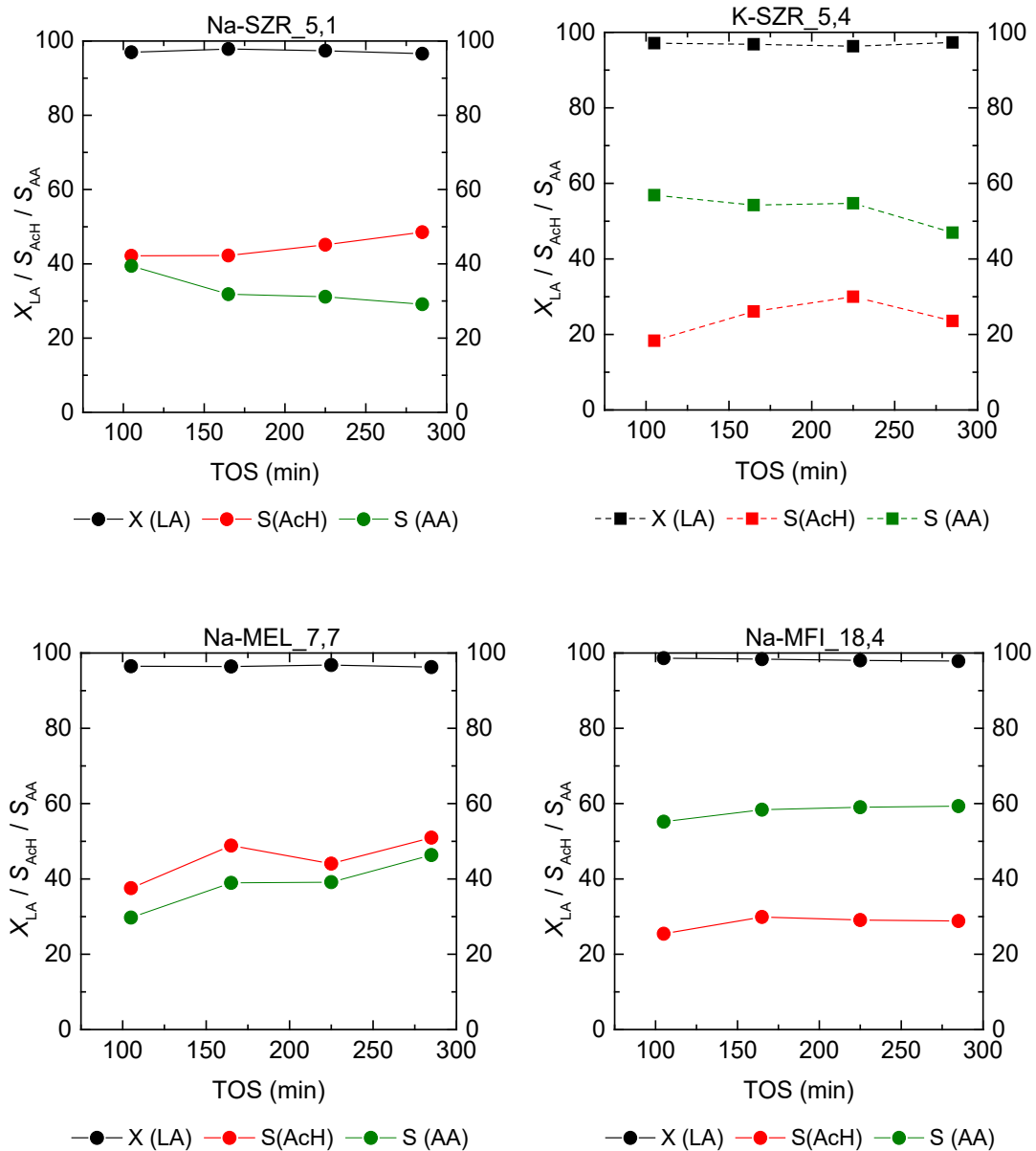


Abbildung 5.18. Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität in Abhängigkeit der Katalysatorstandzeit (TOS) der Reaktion von Milchsäure an Na-SZR_5,1 (oben links), K-SZR_5,4 (oben rechts), Na-MEL_7,7 (unten links) und Na-MFI_18,4 (unten rechts) bei 325 °C. (X_{LA} Milchsäure-Umsatz, S_{AA} Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} Acetaldehyd-Selektivität). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.^[164]

Die 10-Ring-Katalysatoren zeigen eine konstant hohe Aktivität mit fast 100 % Umsatz. Innerhalb der getesteten Laufzeit TOS = 285 min zeigen die Katalysatoren keine Desaktivierung. Erklären lässt sich dies damit, dass weniger Platz für die Bildung von sauren Kohlenwasserstoffablagerungen zur Verfügung steht. Wie aus Tabelle 5.2 hervorgeht, ist der maximale Durchmesser einer Kugel, die in die

Strukturen der mittelporigen Zeolithe eingeschlossen werden kann, mit Ausnahme von Na-MEL_7,7, deutlich kleiner als bei den großporigen Zeolithen.^[43]

Na-MEL_7,7 hat eine Acetaldehyd-Selektivität von bis zu 50 %. Bei Na-SZR_5,1 nimmt die Acetaldehyd-Selektivität mit zunehmender Standzeit zu. Die hohe Acetaldehyd-Selektivität dieser beiden Katalysatoren lässt sich durch das Vorhandensein von Brønsted-SZ erklären, die durch FT-IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül nachgewiesen wurden (Tabelle 5.4). Darüber hinaus enthält Na-MEL_7,7 „echte“ Lewis-SZ, die die Decarbonylierung katalysieren.^[136] Die Kanal-kreuzungen in MEL (0,77 nm^[43]) sind größer als die von MFI (0,63 nm^[43]). Daher kann davon ausgegangen werden, dass der MEL-Zeolith voluminösere Produkte bilden könnte als der MFI-Zeolith.^[139] Eine erhöhte 2,3-Pentandion-Selektivität, wie sie YAN^[139] et al. beim MEL-Zeolith beschreiben, wird hier nicht beobachtet. Dies kann damit begründet werden, dass für die 2,3-Pentandion-Bildung starke nukleophile Zentren benötigt werden. Aufgrund der wenig negativen Sauerstoffpartialladung sind die nukleophilen Zentren in Na-MEL_7,7 nicht stark genug.

Der SZR-Zeolith ist aufgrund seiner Kristallmorphologie formselektiv, dies wurde im Zusammenhang mit der Reaktion von Methanol zu Olefin festgestellt.^[66] SZR hat nadelförmige Kristalle, bei denen die 10-Ring-Poren entlang der Längsachse verlaufen. Damit sind die 10-Ringe nur am Anfang und Ende der Kristallnadel zugänglich, seitlich sind die 8-Ring-Poren. Damit können die Reaktanden durch die 10-Ring-Pore in den Zeolith diffundieren und kleinere Moleküle wie Wasser, Acetaldehyd, Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid können über die 8-Ring-Pore schnell aus dem Zeolith herausdiffundieren.^[66] Bringt man diesen Sachverhalt in Zusammenhang mit der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure lässt sich annehmen, dass Milchsäure, Acrylsäure sowie die größeren Hauptnebenprodukte durch die 10-Ringe diffundieren können. Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasser können den Katalysator durch die 8-Ring-Poren verlassen.

Der Austausch von Na⁺ gegen K⁺ im Zeolith SZR führt zu einer starken Erhöhung der Acrylsäure-Selektivität und einer starken Abnahme der Acetaldehyd-Selektivität. Das ladungsausgleichende Gegenion hat einen Einfluss auf das elektrische Feld in den Poren und das verfügbare Porenvolumen. Daher ist das Kation auch ein geeignetes Instrument zur Einstellung der adsorptiven und der Säure-Basen-Eigenschaften.^[195]

Es ist bereits bekannt, dass Kaliumionen einen positiven Einfluss auf die Milchsäuredehydratisierung haben.^[133,143] Kaliumionen sind schwächere Lewis-Säuren als Natriumionen. Dies steht im Einklang mit den FT-IR-Messungen mit Pyridin als Sondenmolekül (Abbildung 5.15). Bei der Reaktionstemperatur ist die Wechselwirkung von Pyridin mit der K-Form als schwächer mit der Na-Form.^[89] Die Abnahme der Säurestärke kann die Bildung von Acetaldehyd verringern und die Bildung von Acrylsäure erhöhen ^[133], weil Acrylsäure die Katalysatoroberfläche

schnell wieder verlassen kann. SUN^[133] et al. stellen ebenfalls fest, dass die Anwesenheit von Kaliumionen die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Katalysatoroberfläche schwächt. Obwohl K-SZR_5,4 Brønsted-SZ und auch einige „echte“ Lewis-SZ besitzt, kann die Wirkung des Kaliums die negativen Auswirkungen dieser Säurestellen in gewisser Weise kompensieren. K-SZR_5,4 hat möglicherweise aufgrund des kleineren Porensystems und des niedrigeren Aluminiumgehalts und der damit einhergehenden geringeren Nukleophilie einen Vorteil im Vergleich zu den großporigen Zeolithen, die das nicht kompensieren können.

Bei Na-MEL_7,7, Na-SZR_5,1 und K-SZR_5,4 wurde der Produktgasstrom zusätzlich gaschromatographisch untersucht, um auch die nicht-kondensierbaren Produkte zu identifizieren. Es wurden nur Kohlenstoffmonoxid und -dioxid gefunden. Die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, das nicht der Bildung von Acetaldehyd oder 2,3-Pentandion zugeordnet werden konnte, ist als „überschüssiges“ CO_x in Tabelle 5.8 angegeben. Die CO_x-Selektivität ist unerwartet hoch: Na-MEL_7,7 (25 %), Na-SZR_5,1 (27 %), K-SZR_5,4 (20 %). Nach den Reaktionsgleichungen in Abbildung 2.3 kann CO nur über den Decarbonylierungsmechanismus gebildet werden. Das heißt, es kann maximal pro ein Equivalent Acetaldehyd ein Equivalent CO gebildet werden (wenn nur Decarbonylierung und keine Decarboxylierung stattfindet). Bei einigen Experimenten wurde allerdings auch mehr CO gefunden. Das lässt schließen, dass es noch weitere Nebenreaktionen gibt beziehungsweise Folgereaktionen ablaufen. Jedoch kann mit diesen Werten die Kohlenstoffbilanz erhöht werden (Tabelle 5.8). In den bisherigen Veröffentlichungen ist es nicht üblich, die Gasphase zu analysieren. Und fehlende Produkte werden gerne unter „andere“ zusammengefasst.^[139,140,143]

Tabelle 5.8. Übersicht über die Selektivität zu überschüssigem Kohlenstoffmonoxid- und dioxid S_{CO_x} . Die Werte in der Klammer stellen die einzelnen Messwerte dar und sollen die große Schwankung innerhalb der Messreihe verdeutlichen. Angegeben sind auch die Kohlenstoff-Bilanz ohne GC-Messung der Gasphase B_C und die Kohlenstoffbilanz, bei der die Gasphase mittels GC auf CO und CO₂ analysiert wurde B_{C,CO_x} .

Probe	$S_{CO_x} / \%$	$B_C / \%$	$B_{C,CO_x} / \%$
Na-SZR_5,1	27 (15, 22, 27, 45)	79	89
K-SZR_5,4	20 (n.a., 28, 15, 16)	79	85
Na-MEL_7,7	25 (28, 25, 19, 29)	78	86
Na-MFI_18,4	n.a.	87	n.a.

Den getesteten 10-Ring-Zeolithen werden aufgrund des mittleren Aluminiumgehalts eher elektrophile Eigenschaften zugeschrieben. Der Gerüstsauerstoff ist nach der Berechnung nicht sehr Lewis-basisch, und ein gutes

Säure-Base-Verhältnis liegt vor, das die Acrylsäure-Bildung begünstigt. Die Selektivität zu Acrylsäure steigt bei den Na-haltigen mittelporigen Zeolithen mit abnehmendem Aluminiumgehalt ($\text{Na-SZR}_{5,4} < \text{Na-MEL}_{7,7} < \text{Na-MFI}_{18,4}$), da die Basizität am Gerüstsauerstoff abnimmt (Abbildung 5.18). Wenn die Basizität des zeolithischen Gerüstsauerstoffs zu hoch ist, kommt es zu einer starken Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Zeolithoberfläche.^[139] Der Zeolith kann durch die adsorbierten Moleküle leicht vergiftet werden^[136], was die häufig beobachtete Deaktivierung erklärt. Die Kohlenstoffablagerungen auf allen getesteten mittelporigen Katalysatoren betragen weniger als 2,3 Gew.-% (Tabelle 5.9). Dieser Anteil reicht noch nicht aus um eine Desaktivierung zu beobachten. Das $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis deutet auf Koks-Ablagerungen hin. Das heißt, auf den Katalysatoren bilden sich keine Brønsted-sauren Ablagerungen.

Es sind eindeutig komplexe Faktoren im Spiel zwischen Kation-Typ, Acidität, Basizität und elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Zeolithe, die für verschiedene Arten von Adsorbaten unterschiedlich sein können.^[195] Es konnte gezeigt werden, dass die 10-Ring-Zeolithe ohne große Hohlräume und mit mittlerem Aluminiumgehalt für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure geeignet sind. Der mittlere Aluminiumgehalt bringt positive Eigenschaften mit. Es ist anzunehmen, dass ein gutes Gleichgewicht von sauren und basischen Stellen vorhanden ist, so dass eine kontrollierte Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure möglich ist.

Tabelle 5.9. Kohlenstoffmassenanteil w_{C} , Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ auf den Katalysatoren nach der Reaktion.

Probe	w_{C} / Gew.-%	$n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$
Na-SZR_5,1	2,3	n.a.
K-SZR_5,4	1,7	1,0
Na-MEL_7,7	2,0	0,9
Na-MFI_18,4	1,2	0,9

5.2.2.3 Reaktivität engporiger Zeolithe und Diskussion

Die in der Literatur für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure am wenigsten beachteten Zeolithe sind die engporigen 8-Ring-Zeolithe. Da die ursprüngliche Hypothese dieser Arbeit war, Zeolithe mit hohem Aluminiumanteil und ohne große Hohlräume für die Milchsäuredehydratisierung zu untersuchen, ist es offensichtlich, dass diese Zeolithklasse nicht ausgeschlossen werden durfte.

Die engporigen Zeolithe NAT und MER haben erwiesenermaßen die kleinsten Poren und die kleinsten nutzbaren Durchmesser (Tabelle 5.2), was mit einer Reihe von Problemen verbunden ist: Pyridin hat keinen Zugang zum Porensystem und ist

nicht als Sondenmolekül für die Bestimmung der Säurezentren geeignet.^[82] Auch die Bestimmung der Oberfläche der Proben ist schwierig, da die üblicherweise verwendeten Sondenmoleküle N_2 und Ar nur sehr kleine BET-Oberflächen und kein Mikroporenvolumen erfassen. CO_2 hat einen kleineren kinetischen Durchmesser als N_2 und Ar. Bei der CO_2 -Physisorption werden zwar kleine Mikroporenvolumina (Tabelle 5.6) gemessen, allerdings liegt teilweise kinetische Hemmung vor. Daraus kann geschlossen werden, dass das viel größere Milchsäuremolekül keinen Zugang zum Porensystem der engporigen Zeolithe hat, und nur an der äußeren Oberfläche und den aktiven Zentren in den Poreneingängen reagieren kann. Dies stimmt mit Abbildung 5.19 und den geringen Milchsäure-Umsätzen im Vergleich zu den groß- und mittelporigen Zeolithen überein. Die 8-Ring-Zeolithe zeigen einen stabilen Milchsäure-Umsatz von 30-40 %.

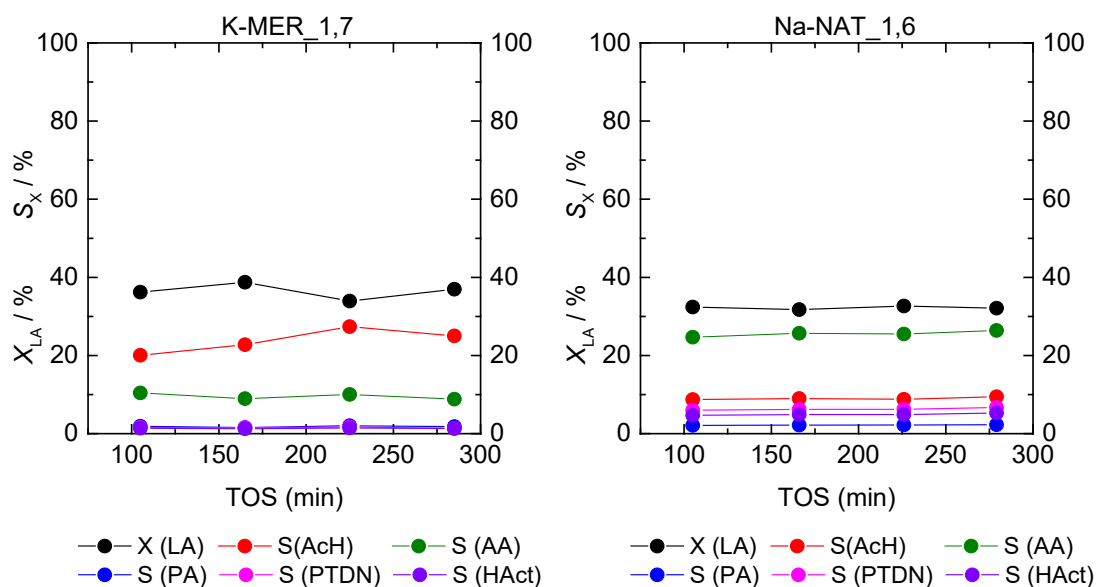


Abbildung 5.19. Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit (TOS) der Reaktion von Milchsäure an K-MER_1,7 (links) und Na-NAT_1,6 (rechts) bei 325 °C. (X_{LA} Milchsäure-Umsatz, S_{AA} Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} Acetaldehyd-Selektivität). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.^[164]

Um die Selektivitäten diskutieren zu können, werden Informationen über die Säurezentren der engporigen Katalysatoren benötigt. Da andere Techniken nicht anwendbar waren, wird die 1H -MAS-NMR-Spektroskopie mit NH_3 als Sondenmolekül verwendet. Zunächst wird die Probe im hydratisiertem Zustand gemessen, daraufhin wird die Probe unter Hochvakuum und Temperaturerhöhung getrocknet (dehydratisiert) und anschließend mit NH_3 beladen. In Abbildung 5.20 sind die Spektren gezeigt. Es ist kein Unterschied zwischen den 1H MAS-NMR-Spektren der dehydratisierten Proben und der mit NH_3 beladenen Proben zu erkennen. Dies

bedeutet, dass für die engporigen Zeolithe keine Brønsted-SZ oder starke Lewis-SZ nachgewiesen werden können. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde zusätzlich eine temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Das Desorbogramm ist in Abbildung 5.21 gezeigt. Zum Vergleich wurde die NH_3 -Desorption auf Na-MFI_18,4 mitaufgetragen. Es wurde kaum eine NH_3 -Desorption von Na-NAT_1,6 und K-MER_1,7 beobachtet. Das bedeutet, dass auf beiden 8-Ring-Katalysatoren keine Brønsted-SZ oder starke Lewis-SZ nachgewiesen werden. Das erklärt warum bei Na-NAT_1,6 Acrylsäure das Hauptprodukt ist.

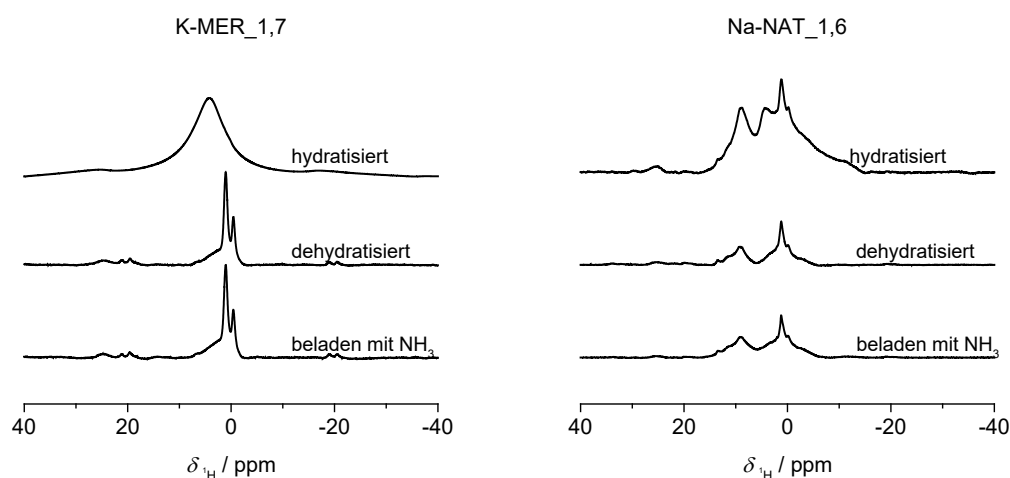


Abbildung 5.20. ^1H MAS-NMR-Spektren von K-MER_1,7 (links) und Na-NAT_1,6 (rechts) und im hydratisierten, dehydratisierten und im mit NH_3 beladenen Zustand.

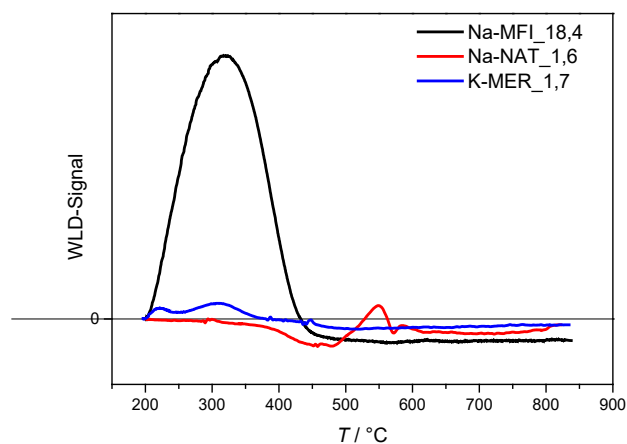


Abbildung 5.21. Die NH_3 -TPD-Messungen von Na-NAT_1,6 und K-MER_1,7 und Na-MFI_18,4. Es zeigt sich keine Desorption von NH_3 von den engporigen Zeolithen. Bei Na-MFI_18,4 ist eine deutliche NH_3 -Desorption zu beobachten, diese Messung wurde zum Vergleich angefügt.

Das Hauptprodukt auf K-MER_1,7 ist Acetaldehyd. Ein Grund dafür könnte sein, dass K-MER_1,7 der nukleophilste Katalysator der untersuchten Katalysatoren ist. Zusätzlich zu dem sehr niedrigen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ist der Zeolith vollständig mit Kaliumionen ausgetauscht. Dies hat auch einen Einfluss auf die Nukleophilie des Gerüstsauerstoffs.^[196] Nach dem von SUN^[134] et al. vorgeschlagenen Mechanismus zur Milchsäuredehydratisierung wechselwirkt der Gerüstsauerstoff mit dem β -Wasserstoff der Milchsäure, und die Extragerüstkationen interagieren mit der Hydroxylgruppe der Milchsäure.^[134] Aufgrund des hohen Aluminiumgehalts von K-MER_1,7 ist die Partialladung des Gerüstsauerstoffs stark negativ. Wenn ein stabiles Adsorbat gebildet wird, können Elektronen in die Carboxygruppe geschoben werden. Dies würde die Elektronendichte am Carboxykohlenstoff erhöhen und das Acyliumion stabilisieren.^[19] Diese Effekte erleichtern die Decarboxylierung. Die Vermutung liegt nahe, dass Katalysatoren mit stark nukleophilen Zentren die Bildung von Acetaldehyd begünstigen. Abbildung 5.22 soll diese Überlegungen verdeutlichen.

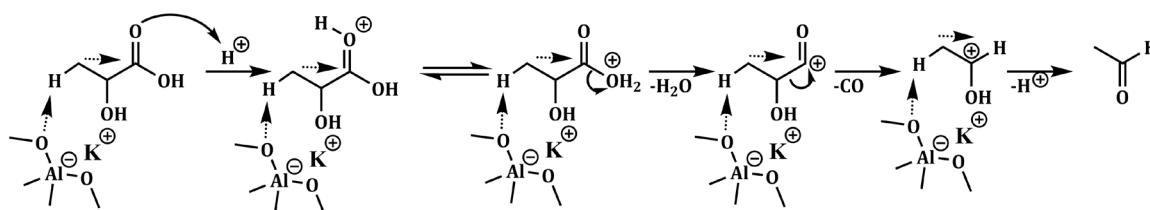


Abbildung 5.22. Überlegungen zur Decarboxylierung der Carboxylgruppe im adsorbierten Zustand, gefördert durch den elektronenschiebenden Effekt des Gerüstsauerstoffs. Der elektronenschiebende Effekt wurde mit einem gepunkteten Pfeil veranschaulicht.

Auffällig ist, dass der Katalysator Na-NAT_1,6 eine erhöhte 2,3-Pentandion-Selektivität hat. Für die 2,3-Pentandion-Bildung wird ausreichend Platz für den bimolekularen Übergangszustand benötigt. Daher bestätigt dies nochmal die Annahme, dass die Reaktion bei den engporigen Zeolithen auf der äußeren Oberfläche abläuft. Denn in den 8-Ring-Poren ist dazu kein Platz. Dass bei Na-NAT_1,6 2,3-Pentandion gebildet wird und bei K-MER_1,7 dagegen nicht, lässt sich nur dadurch erklären, dass für die 2,3-Pentandion-Bildung ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Säure- und Basezentren benötigt wird.^[197] K-MER_1,7 hat eine Sauerstoffpartialladung von -0,42 und wird damit als stark nukleophil eingestuft. Vermutlich wird bei diesem Zeolith das optimale Säure-Base-Verhältnis nicht erreicht, und der Zeolith ist zu stark nukleophil, um 2,3-Pentandion bilden zu können. Na-NAT_1,6 ist etwas weniger nukleophil und kann deshalb 2,3-Pentandion bilden.

Der nicht-kondensierbare Teil des Produktgasstroms von K-MER_1,7 und Na-NAT_1,6 wurde untersucht (Tabelle 5.10). Beide Katalysatoren bilden fast kein „überschüssiges“ CO_x. Messungenauigkeiten können eine Rolle spielen, dass bei Na-

NAT_1,6 sogar weniger CO_x detektiert wurde als aus den Selektivitäten zu Acetaldehyd und 2,3-Pentandion eigentlich errechnet wurde. Dadurch, dass die Reaktionen auf der äußeren Oberfläche ablaufen, kommt es aufgrund der schnellen Diffusion hin und weg von den aktiven Zentren zu weniger Neben- und Folgereaktionen beziehungsweise zu weniger unbekanntem Reaktionen, die CO_x als Produkt haben. Dass sich während der Reaktion wenig auf dem Katalysator ablagert, kommt daher, dass die Reaktion auf der äußeren Oberfläche stattfindet (Tabelle 5.10).

Tabelle 5.10. Kohlenstoffmassenanteil w_c und Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis n_H/n_C auf den Katalysatoren nach der Reaktion und Selektivität zu überschüssigem Kohlenstoffmonoxid -dioxid und S_{CO_x} . Die Werte in der Klammer stellen die einzelnen Messwerte dar und sollen die große Schwankung innerhalb der Messreihe verdeutlichen.

Probe	w_c / Gew.-%	n_H/n_C	S (CO _x) / %
Na-NAT_1,6	0,8	0,6	-8,7 (-6, -5, -6, -18)
K-MER_1,7	0,7	1,0	3,7 (3, 0, 7, 5)

5.2.3 Zusammenfassung über den Einfluss des Porensystems

Es lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass die mittelporigen Zeolithe ohne große Hohlräume und mit mittlerem Aluminiumgehalt geeignet für die kontrollierte Dehydratisierung von Milchsäure sind. Der mittlere Aluminiumgehalt sorgt für ein Säure-Base-Verhältnis, das Milchsäure zu Acrylsäure umsetzen kann und Acrylsäure die Zeolithporen wieder verlassen kann. In den Poren kommt es zu keiner Akkumulation von Milchsäure und zu keiner Desaktivierung der 10-Ring-Katalysatoren.

Die großporigen, aluminiumreichen Zeolithe sind dagegen weniger gut geeignet. Trotz der Tatsache, dass keine großen Hohlräume vorhanden sind, bilden sich in den Poren kohlenstoffhaltige Ablagerungen, die den Katalysator desaktivieren. Die Brønsted-Säurezentren der sauren Ablagerungen sorgen für eine hohe Acetaldehyd-Selektivität.

Bei den engporigen Zeolithen findet die Reaktion auf der kleinen äußeren Oberfläche statt, daher sind die Umsätze gering. Die Reaktion auf der äußeren Oberfläche ist nicht durch enge Poren begrenzt, daher sind mehr Nebenreaktionen möglich.

5.3 Milchsäuredehydratisierung an Na-SAPO-42

Das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 5.23 zeigt, dass der verwendete Katalysator Na-SAPO-42 dem LTA-Typ^[151] zugeordnet werden kann.

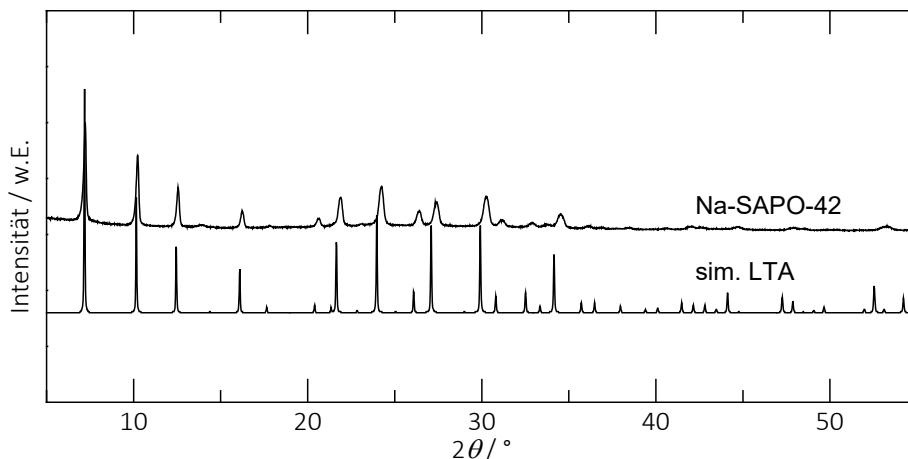


Abbildung 5.23. Röntgenpulverdiffraktogramm von Na-SAPO-42 im Vergleich mit der simulierten LTA-Struktur.^[151]

In Tabelle 5.11 ist die chemische Zusammensetzung des Katalysators zusammengefasst. Bei Na-SAPO-42 war der Ionenaustausch nicht vollständig, denn das $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beträgt nur 0,8. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Brønsted-SZ. Die berechnete Sauerstoffpartialladung ist -0,37. Na-SAPO-42 werden daher amphotere Eigenschaften zugeschrieben. Die Ergebnisse der Argon-Physisorptionsmessungen ergeben, dass Na-SAPO-42 mikroporös ist und eine große Mikroporenoberfläche besitzt. Einen Überblick über die Ergebnisse der Ar-Physisorptionsmessungen gibt Tabelle 5.12.

Tabelle 5.11. Chemische Zusammensetzung, berechnete Sauerstoffpartialladung δ_{O} von Na-SAPO-42.

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{P}}/n_{\text{Al}}$	δ_{O}
Na-SAPO-42	1,2	0,8	0,1	-0,37

Tabelle 5.12. BET-Oberfläche a_{BET} , Mikroporenvolumen V_{μ} , Mikroporenoberfläche a_{μ} , DFT-Oberfläche a_{DFT} sowie der DFT-Porendurchmesser $d_{\text{Pore,DFT}}$ mittels Ar-Physisorption bestimmt. Die gewichtsspezifischen Angaben beziehen sich auf die Trockenmasse des Katalysators.

Probe	a_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\mu\text{-Pore}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$a_{\mu\text{-Pore}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore,DFT}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	a_{DFT} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore,DFT}}$ / nm
Na-SAPO-42	392	0,13	370	0,203	1.154	1,0

Die FT-IR-Messungen mit Pyridin als Sondenmolekül in Abbildung 5.24 zeigen, dass Pyridin wahrscheinlich nicht in das Porensystem von Na-SAPO-42 eindringen kann. Nach der 30-minütigen Beladung mit Pyridin gibt es zwei Signale im Bereich der Lewis-SZ: für „echte“ Lewis-SZ und für kationische Lewis-SZ. Da das Pyridin durch das Erhitzen auf 150 °C vollständig desorbiert, handelt es sich nur um schwach gebundenes Pyridin oder physisorbiertes Pyridin, das zudem wahrscheinlich nur auf der äußeren Oberfläche ist aufgrund der Unzugänglichkeit durch 8-Ring-Poren.

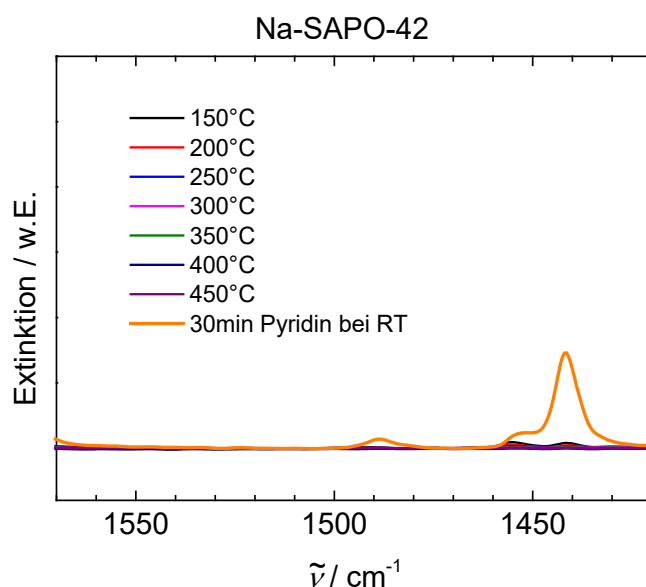


Abbildung 5.24. FT-IR-Spektren von Na-SAPO-42 mit adsorbiertem Pyridin als Sondenmolekül.

Die REM-Aufnahmen von Na-SAPO-42 sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Na-SAPO-42 hat die typischen kubischen Kristalle. Das Übersichtsbild zeigt eine relativ einheitliche Partikelgröße.

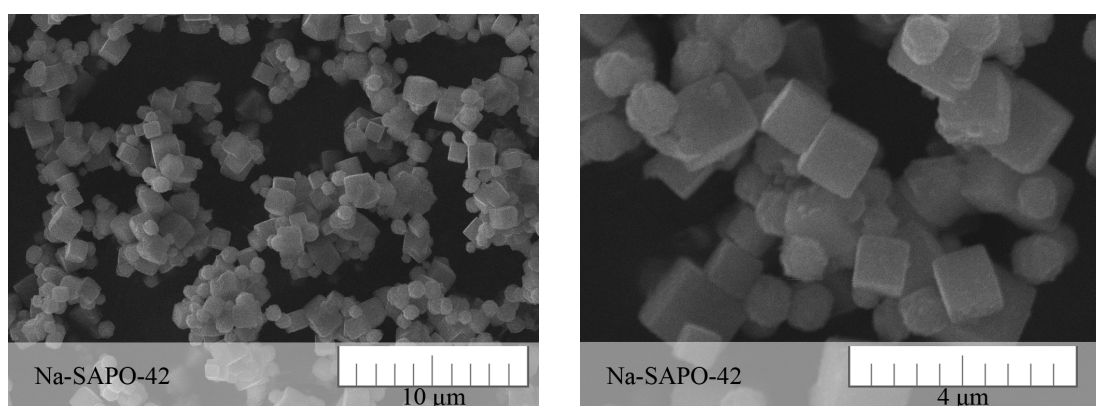


Abbildung 5.25. REM-Aufnahmen von Na-SAPO-42 zum Darlegen der Partikelmorphologie.

Die Ergebnisse der katalytischen Testung von Na-SAPO-42 sind in Abbildung 5.26 aufgetragen. Der Katalysator Na-SAPO-42 hat einen stabilen Milchsäure-Umsatz, der

um die 45% schwankt. Der Durchmesser der größten Kugel, die durch das LTA-Porensystem diffundieren kann, wird mit 0,421 nm angegeben.^[43,151] Der Zugang in die Superkäfige der LTA-Struktur erfolgt durch 8-Ringe. Die fast vollständige Desorption von Pyridin bei den FT-IR-Messungen deutet ebenfalls die Unzugänglichkeit des Porensystems an. Zusammen mit dem niedrigen Milchsäure-Umsatz ist davon auszugehen, dass das Porensystem von Na-SAPO-42 für Milchsäure nicht zugänglich ist und die Reaktion auf der äußeren Oberfläche stattfindet. Das Hauptprodukt ist Acetaldehyd. Damit ist die Decarbonylierung die Hauptreaktion. Die Acrylsäure-Selektivität liegt bei unter 3%. Es wird kein 2,3-Pentandion gebildet. Der Kohlenstoffmassenanteil auf dem Katalysator nach der Reaktion ist 3,7 Gew.-%, das sich überwiegend als Koks abgelagert hat ($n_H/n_C = 0,6$, Tabelle 5.13) Die Säurezentren von SAPO-Materialien sind schwächer als die der Alumosilicatzeolithe. Aufgrund der stark negativen Partialladung an den Gittersauerstoffatomen wird eine hohe Nukleophilie der Sauerstoffatome erwartet. Wenn die nukleophilen Eigenschaften überwiegen, ergibt sich keine entsprechende Balance zwischen Oberflächenacidität und -basizität. Daher kann Milchsäure nicht zu Acrylsäure umgesetzt werden. Damit eignet sich Na-SAPO-42 nicht für die Milchsäuredehydratisierung.

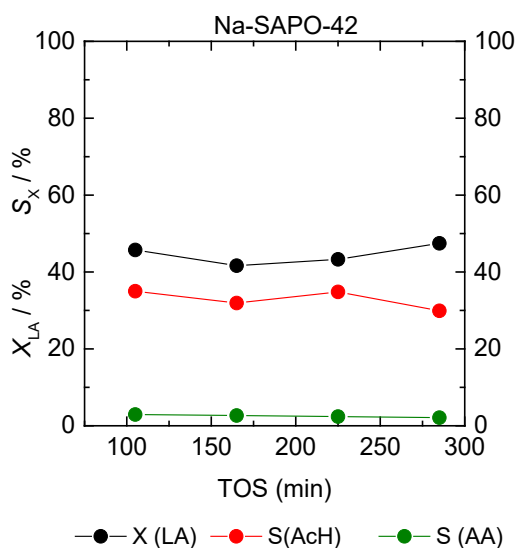


Abbildung 5.26. Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität in Abhängigkeit von der TOS der Reaktion von Milchsäure an Na-SAPO-42 bei 325 °C. (X_{LA} Milchsäure-Umsatz, S_{AA} Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} Acetaldehyd-Selektivität). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.

Tabelle 5.13. Der Kohlenstoffmassenanteil w_c und Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Stoffmengenverhältnis n_H/n_C auf Na-SAPO-42 nach der Reaktion.

Probe	w_c / Gew.-%	n_H/n_C
Na-SAPO-42	3,7	0,6

5.4 Milchsäuredehydratisierung an amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (am. $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) zeigt wie erwartet eine amorphe Struktur (Abbildung 5.27). Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ist 5,5 (Tabelle 5.14). Die Ar-Physisorptionsmessung bestätigt, dass das amorphe $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nicht porös ist, aber dennoch eine große äußere Oberfläche besitzt. Zusammengefasst ist dies in Tabelle 5.15.

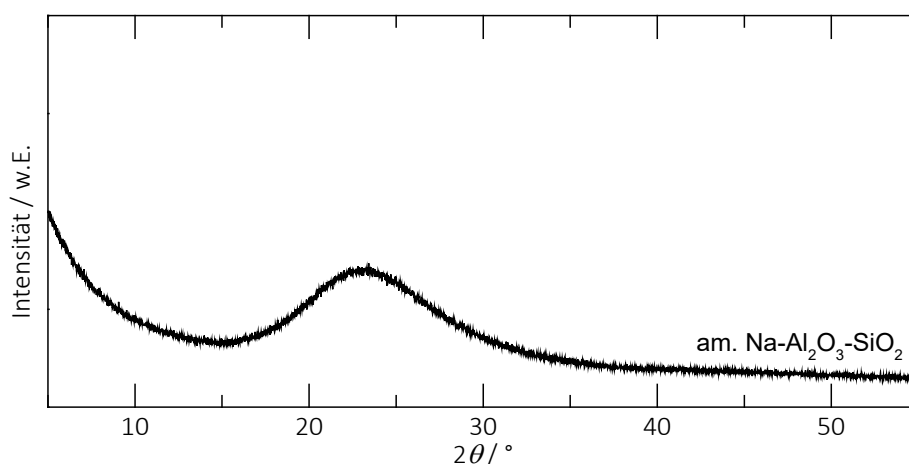


Abbildung 5.27. Röntgenpulverdiffraktogramm von amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tabelle 5.14. Chemische Zusammensetzung von amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$
am. $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	5,5	0,1

Tabelle 5.15. BET-Oberfläche a_{BET} , Mikroporenvolumen V_{μ} , Mikroporenoberfläche a_{μ} , DFT-Oberfläche a_{DFT} sowie der DFT-Porendurchmesser $d_{\text{Pore,DFT}}$ mittels Ar-Physisorption bestimmt. Die gewichtsspezifischen Angaben beziehen sich auf die Trockenmasse des Katalysators.

Probe	a_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\mu\text{-Pore}}$ / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$a_{\mu\text{-Pore}}$ / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore,DFT}}$ / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	a_{DFT} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore,DFT}}$ / nm
am. $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	355	0,00	0	0,742	384	5,7

Die FT-IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül zeigt beim amorphen $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Abbildung 5.28) Schwingungsbanden im Bereich der Brønsted-SZ und der Lewis-SZ. Die scharfe Bande der Lewis-SZ bei 1450 cm^{-1} zeigt, dass ausschließlich „echte“ Lewis-SZ vorhanden sind und keine kationischen Lewis-SZ. Durch die Temperaturerhöhung nimmt die Pyridinbeladung auf den Lewis-SZ nur etwas ab, was auf eine starke Adsorption hindeutet.

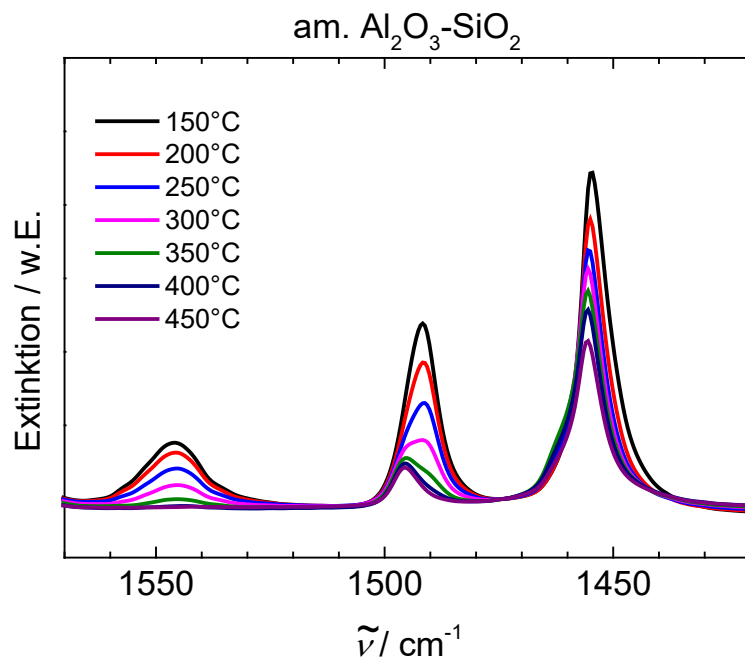


Abbildung 5.28. FT-IR-Spektren von amorphem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit adsorbiertem Pyridin als Sondenmolekül.

Die Partikel des amorphen $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sind leicht unregelmäßig und agglomeriert (Abbildung 5.29). Die unregelmäßige Form kann beispielsweise auf den Mahlprozess während der Herstellung zurückgeführt werden.

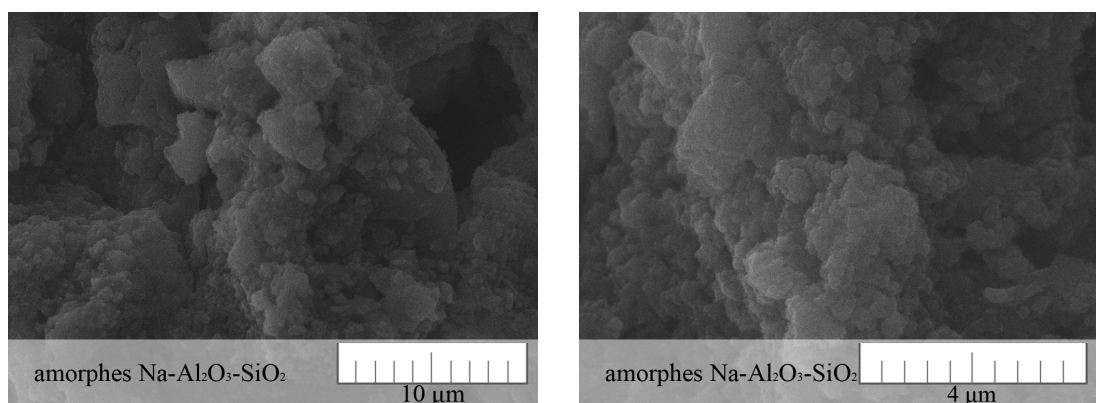


Abbildung 5.29. REM-Aufnahmen von amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zum Darlegen der Partikelmorphologie.

Die Ergebnisse der katalytischen Testung von amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sind in Abbildung 5.30 aufgetragen. Amorphes $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zeigt vollständigen Umsatz. Dies kann unter anderem dadurch begründet sein, dass es keine Diffusionslimitierung gibt, da keine Mikroporen vorhanden sind. Die Produkte können die Katalysatoroberfläche schnell wieder verlassen und den Platz für neue Moleküle freimachen. Obwohl der Kohlenstoffgehalt auf dem Katalysator nach der Reaktion

2,8 Gew.-% ist, reicht dies nicht aus, um eine Desaktivierung zu beobachten. Der Katalysator war nach der Reaktion schwarz. Das deutet auf Koksbildung hin. Als Hauptprodukt wird Acetaldehyd gebildet, was auch den hohen Umsatz erklärt. Das amorphe $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ besitzt hauptsächlich „echte“ Lewis-SZ und Brønsted-SZ. Dies unterstützt die Annahme, dass diese beiden Zentren-Arten die Acetaldehyd-Bildung über die Decarbonylierung fördern und ohne kationische Lewis-SZ keine Acrylsäure gebildet werden kann. Daher kann ausschließlich Acetaldehyd gebildet werden, und die Acrylsäure-Selektivität ist unter 1 %. Das amorphe $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eignet sich nicht als Katalysator für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure.

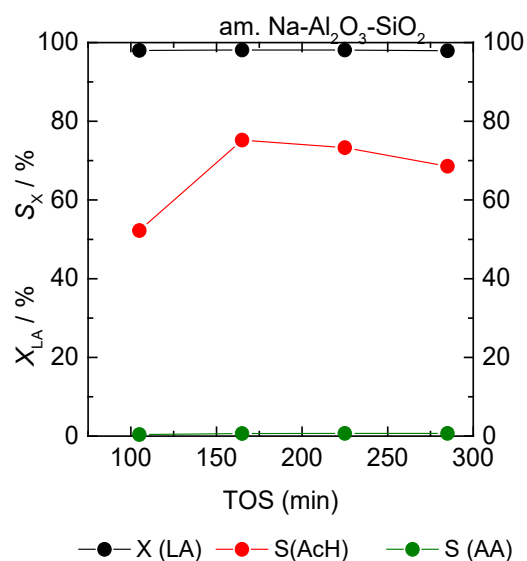


Abbildung 5.30. Mittlerer Umsatz und mittlere Selektivität in Abhängigkeit von der TOS der Reaktion von Milchsäure an amorphem $\text{Na-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bei 325 °C. (X_{LA} Milchsäure-Umsatz, S_{AA} Acrylsäure-Selektivität, S_{AcH} Acetaldehyd-Selektivität). Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.

5.5 Einfluss der Syntheseparameter von PHI-Zeolithen auf die Milchsäuredehydratisierung

In der Zeolithforschung ist allgemein bekannt, dass Zeolithsynthese und Zeolithkristallisation komplexe Prozesse sind. Kleine Änderungen an entscheidenden Parametern können einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des synthetisierten Zeoliths haben. Am Beispiel des PHI-Zeoliths soll der Einfluss der Syntheseparameter auf die Milchsäuredehydratisierung untersucht werden. Dazu wurde der PHI-Zeolith zweimal mit kleinen Variationen in der Synthesevorschrift hergestellt (Abschnitt 4.1.2.6 und 4.1.2.7). Die genaue Benennung der Katalysatoren kann Abschnitt 4.1.5 entnommen werden. Vorweggriffen sei an dieser Stelle, dass die Variationen unter anderem dazu führten, dass ein PHI-Zeolith mit geringer BET-Oberfläche (Na,K-PHI_ls..., ls: kleine Oberfläche, engl.: low surface area) und einer mit großer BET-Oberfläche (Na,K-PHI_hs..., hs: große Oberfläche, engl.: high surface area) synthetisiert wurde. Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt wurden vorab in „*Catalysts*. 2023; 13(2):261“^[186] publiziert.

5.5.1 Katalytische Leistung der PHI-Katalysatoren

Die synthetisierten (a.s.), die kalzinierten (calc) oder teilweise mit Wasserdampf überströmten (steamed) Katalysatoren wurden für die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure getestet. Abbildung 5.31 zeigt das Laufzeitverhalten der PHI-Katalysatoren. Über die gesamte Katalysatorlaufzeit (TOS) von 285 min verlief die Reaktion stationär. Na,K-PHI_ls_calc_15% und Na,K-PHI_ls_calc_steamed_14%, das heißt die Proben mit geringer Oberfläche, zeigen eine hohe Selektivität für Acrylsäure und 2,3-Pentandion (Charakterisierung, siehe Abschnitt 5.5.2). Sie haben eine geringe Selektivität für Acetaldehyd. Die PHI-Katalysatoren mit großer Oberfläche (Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16%) haben dagegen eine eher niedrige Acrylsäure-Selektivität. Dieses gegensätzliche Verhalten wird in Abschnitt 5.5.3 mit den Eigenschaften der Katalysatoren diskutiert. Der Kohlenstoffgehalt auf den Katalysatoren nach der Reaktion ist sehr gering, <1,3 % (Tabelle 5.16). Somit gibt es fast keine kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator, die die aktiven Zentren blockieren könnten. Dies spiegelt sich auch in dem stabilen TOS-Verhalten während der Katalyse wider.

Tabelle 5.16. Kohlenstoffgehalt w_c auf den Katalysatoren nach der Reaktion.^[186]

Probe	w_c / Gew.-%
Na,K-PHI_ls_calc_15%	1,2
Na,K-PHI_ls_calc_steamed_14%	1,3
Na,K-PHI_hs_a.s._90%	0,5
Na,K-PHI_hs_calc_16%	0,4

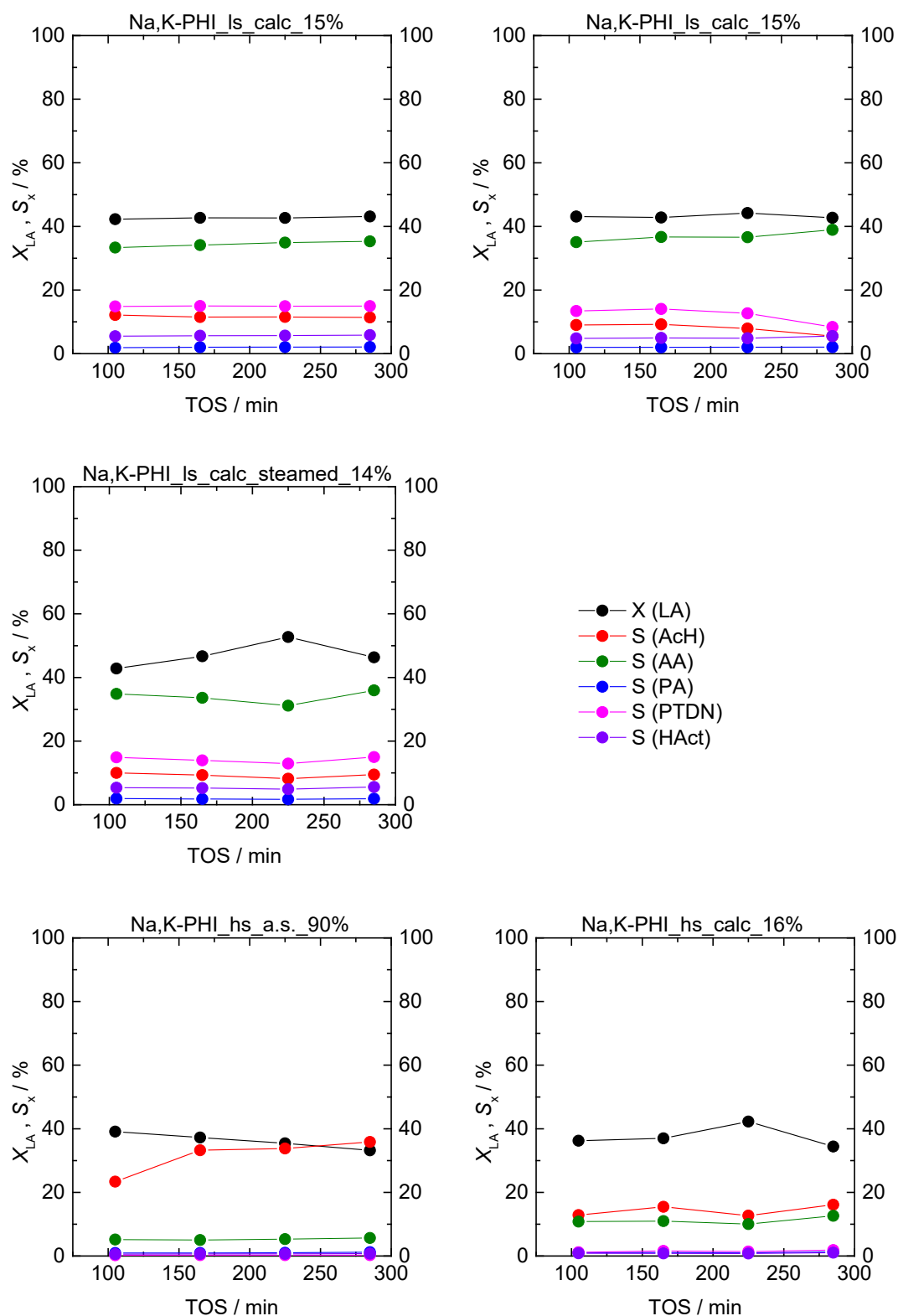


Abbildung 5.31. Milchsäure-Umsatz X_{LA} und Selektivitäten zu Acrylsäure S_{AA} , Acetaldehyd S_{AcH} , Propansäure S_{PA} , 2,3-Pentandion S_{PTDN} und Hydroxyaceton S_{HAct} in Abhängigkeit von der Katalysatorstandzeit TOS.^[186] Na,K-PHI_ls_calc_15% (oben rechts und links) wurde zweimal vermessen. Die Linien dienen der besseren Lesbarkeit des Graphen und repräsentieren keine Datenpunkte oder Anpassungen.^[186]

5.5.2 Charakterisierung der PHI Katalysatoren

Die erfolgreiche Synthese der PHI-Zeolithe wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben sind in Abbildung 5.32 gezeigt. Die relative Kristallinität der untersuchten Proben wurde mit Hilfe der Peakintensitätsmethode durch Messung der Peakintensität der [302]-Reflexion bei $2\theta = 28^\circ$ bestimmt. Na,K-PHI_Is_a.s._100% hat die höchste Kristallinität und wurde daher als 100 % festgelegt. Die relative Kristallinität der Katalysatoren ist als letzte Zahl im Probenamen in Abbildung 5.32 angegeben.

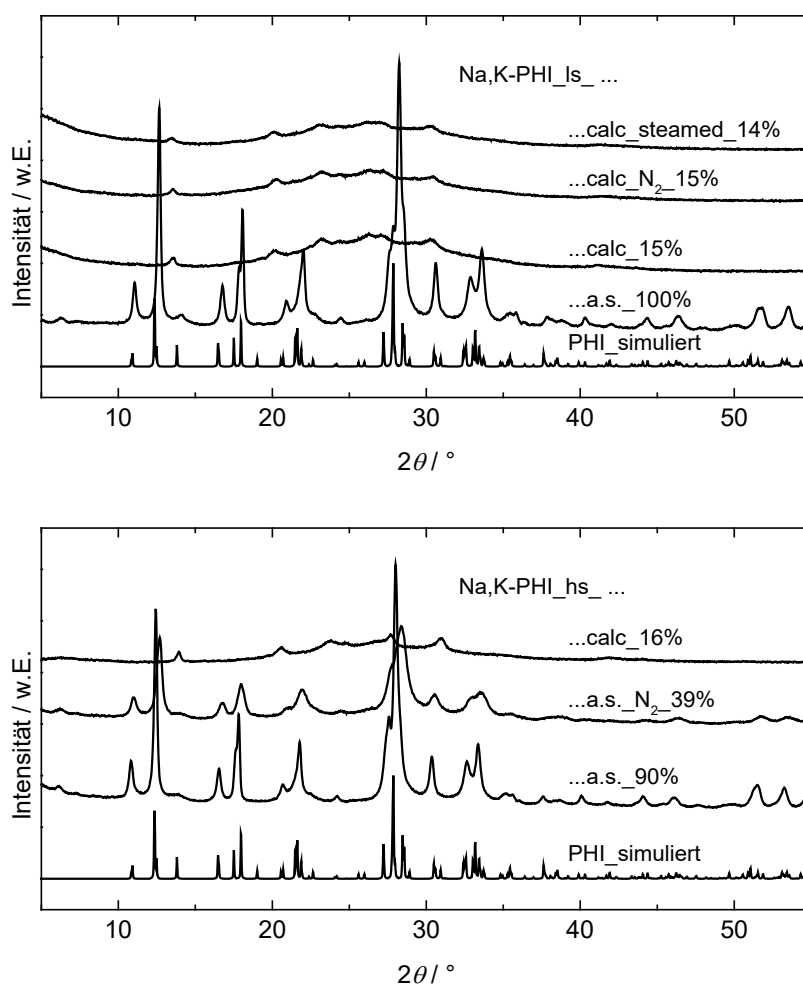


Abbildung 5.32. Röntgenpulverdiffraktogramme der Is-PHI-Materialien (oben) und der hs-PHI-Materialien (unten). Zum Abgleich der Zeolithstruktur ist jeweils noch das simulierte PHI-Diffraktogramm angegeben.^[186]

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass die Proben in der synthetisierten Form vollständig kristallin sind und die charakteristischen Reflexe der PHI-Struktur^[55] aufweisen. Jedoch führte die milde thermische Behandlung im Reaktor bei 325°C im Stickstoffstrom, die Kalzinierung und die Wasserdampfbehandlung zu einer starken Abnahme der Kristallinität. Dies ist ein erster Hinweis auf strukturelle Veränderungen infolge der Behandlungen. Es ist zu bedenken, dass die Katalysatoren

bei der thermischen Behandlung im Reaktor bei 325 °C dem Wasserdampf ausgesetzt sind, der aus den eigenen Poren entweicht. Unter diesen hydrothermalen Bedingungen können komplexe Umwandlungen stattfinden.^[198] Der Wasserdampf kann das Gerüstaluminium hydrolysieren, was zu einem Zusammenbruch der Struktur führen kann. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass vor allem aluminiumreiche Zeolithe wenig thermisch und hydrothermal stabil sind. ^[121,199,200] In der Milchsäuredehydratisierung ist Wasser immer vorhanden, daher ist es wichtig, diese Effekte zu kennen.

Die mit ICP-OES analysierte chemische Zusammensetzung aller Katalysatoren ist nahezu gleich. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis liegt zwischen 2,2 und 2,4, das $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis liegt zwischen 0,51 und 0,58 und das $n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis liegt zwischen 0,44 und 0,47 (Tabelle 5.17). Innerhalb der Messtoleranz kann davon ausgegangen werden, dass die Zeolithkatalysatoren vollständig in der kationischen Form vorliegen.

Tabelle 5.17. Chemische Zusammensetzung der vor der Reaktion gemessenen Katalysatoren, relative Kristallinität K_{rel} , Kristall- d_{Kristall} und Partikelgrößen d_{Partikel} .^[186]

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$	K_{rel} / %	d_{Kristall} / μm	d_{Partikel} / μm
Na,K-PHI_ls_calc_15%	2,3	0,57	0,47	15	0,17-0,37	4,84-6,75
...ls_calc_steamed_14%	2,4	0,52	0,44	14	n.a.	n.a.
...hs_a.s._90%	2,4	0,51	0,47	90	0,17-0,32	1,67-2,46
...hs_calc_16%	2,2	0,58	0,47	16	0,15-0,47	0,84-1,63

Für die Analyse der Oberfläche und der Porenstruktur wurden CO₂-Physisorptionsisothermen bei 273 K gemessen. In Abbildung 5.33 sind die CO₂-Physisorptionsisothermen dargestellt. Die Physisorptionsergebnisse sind in Tabelle 5.18 zusammengefasst. Die Produkte der beiden Syntheseverfahren unterscheiden sich deutlich bezüglich der Oberfläche. Na,K-PHI_ls_calc_15% hat eine BET-Oberfläche von 72 m²·g⁻¹ und ein DUBININ-RADUSHKEVICH (DR)-Mikroporenvolumen von 0,006 cm³·g⁻¹. Im Gegensatz dazu wurden für Na,K-PHI_hs_a.s._90% eine viel höhere BET-Oberfläche von 384 m²·g⁻¹ und ein DR-Mikroporenvolumen von 0,091 cm³·g⁻¹ gemessen. Bei der Synthese wurde kein organisches Templat verwendet. Die Poren können also nicht durch ein Templat blockiert sein und sollten ohne Kalzinierung zugänglich sein. Nach der Kalzinierung nahmen die BET-Oberfläche und das Porenvolumen für Na,K-PHI_hs_calc_16% sogar zu. Da bei der Synthese kein strukturgebendes Mittel verwendet wird, kann dessen Entfernung und ein damit verbundener Gewichtsverlust nicht als Erklärung herangezogen werden. Die starke Abnahme der relativen Kristallinität im Röntgenpulverdiffraktogramm

und die Verbreiterung des Signals im ^{27}Al -MAS-NMR (siehe unten) sind Hinweise dafür, dass die Langsteckenordnung im Zeolith aufgrund der Kalzinierung zusammengebrochen sein muss. Durch eine Umpositionierung von Natrium- oder Kaliumionen oder durch den Zusammenbruch einiger Porenwände während der Kalzinierung könnte die Zugänglichkeit der Poren erhöht worden sein.

Die Isotherme für Na,K-PHI_ls_calc_15% entspricht der Form einer dichten Struktur. Für Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16% zeigen die Isothermen die typische Form einer Typ I-Isotherme. Die Typ I-Isotherme ist für mikroporöse Feststoffe mit relativ kleiner äußerer Oberfläche charakteristisch.^[201]

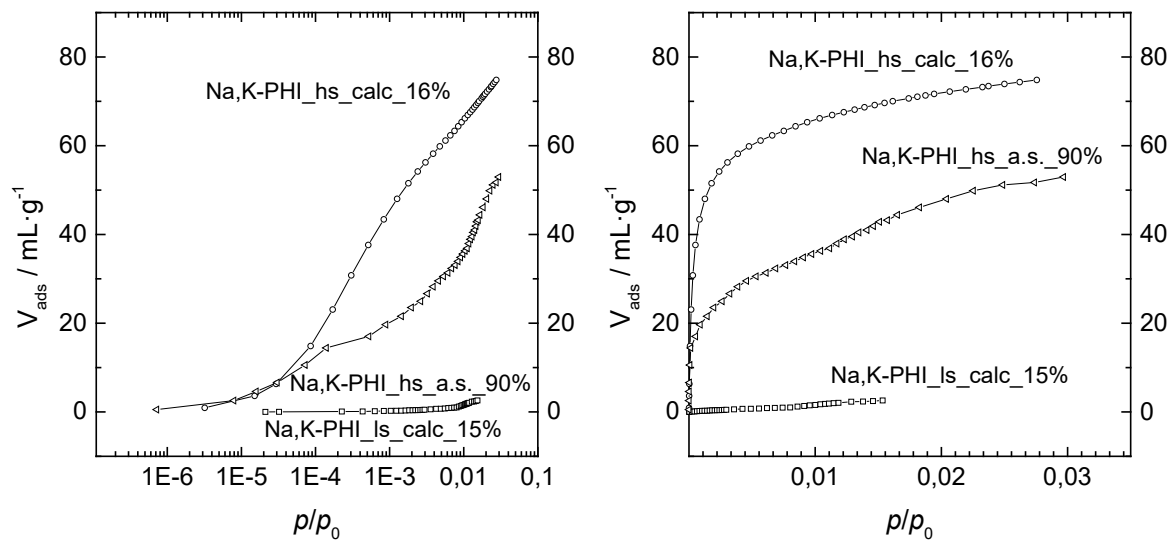


Abbildung 5.33. Isothermen der CO_2 -Physisorption bei 273 K in logarithmischer (links) und linearer (rechts) Auftragung für Na,K-PHI_ls_calc_15% (\square), Na,K-PHI_hs_a.s._90% (∇), Na,K-PHI_hs_calc_16% (\circ).^[186]

Tabelle 5.18. BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)-Oberfläche a_{BET} und DUBININ-RADUSHKEVICH (DR)-Mikroporenvolumen $V_{\text{DR } \mu\text{-Pore}}$ die über CO_2 Physisorption bei 273 K gemessen wurden.^[186]

Probe	$a_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR } \mu\text{-Pore}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Na,K-PHI_ls_calc_15%	72	0,006
Na,K-PHI_hs_a.s._90%	384	0,091
Na,K-PHI_hs_calc_16%	446	0,164

Für Na,K-PHI_hs_a.s._90% wurde zusätzlich CO_2 -Physisorption bei 195 K mit zwei Gleichgewichtszeiten gemessen. Die Isothermen sind in Abbildung 5.34 gezeigt. Die Form der Isothermen lässt auf eine kinetisch gehemmte CO_2 -Adsorption schließen. Gleichzeitig waren die Messzeiten der CO_2 -Physisorption bei 273 K ungewöhnlich lang. Dies weist auf sehr schmale Poren im Bereich der CO_2 -Größe hin.

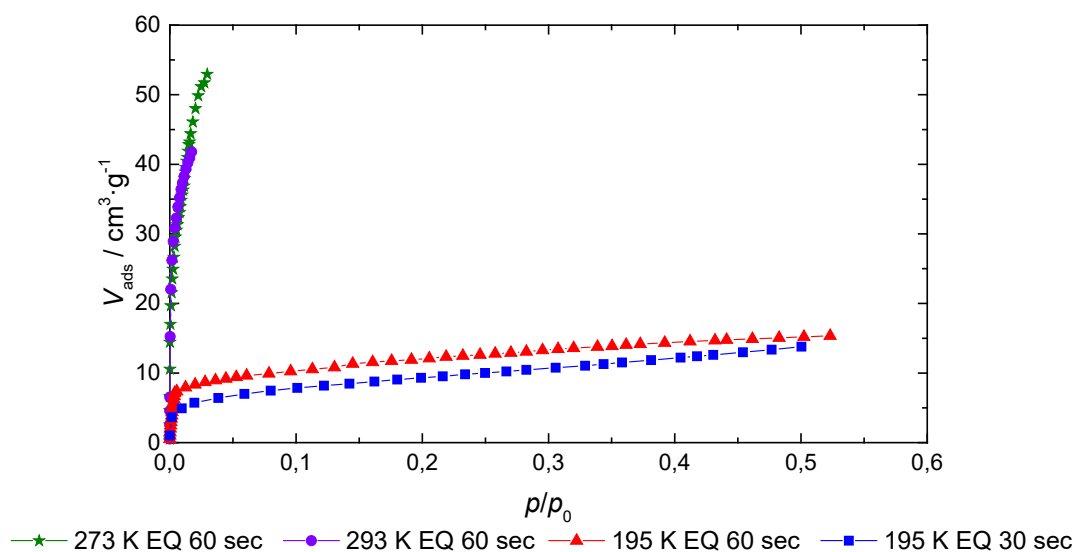


Abbildung 5.34. CO₂-Physisorptionsisotherme von Na,K-PHI_hs_a.s._90% bei 273 K und 195 K und bei verschiedenen Gleichgewichtszeiten. (EQ). Bei 195 K ist die kinetische Limitierung deutlich zu sehen.

Die Porengrößenverteilung wurde mithilfe der großkanonischen Monte-Carlo (GCMC)-Simulation berechnet. Die Diagramme sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Der durchschnittliche Porendurchmesser von Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16% betrug 0,68 nm beziehungsweise 0,76 nm. Die berechneten Porendurchmesser stimmen nicht mit den Porendurchmessern überein, die für Zeolithe des PHI-Typs^[55] angegeben sind. Für den PHI-Strukturtyp wird die größte Kugel, die durch die Poren diffundieren kann, mit einem Durchmesser von 0,369 nm, 0,311 nm und 0,331 nm entlang der a-Achse, b-Achse beziehungsweise c-Achse angegeben.^[43,55] Da die PHI-Struktur durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die intakten PHI-Kanäle für die Messung unzugänglich waren. Na,K-PHI_hs_a.s._90% hat eine sehr scharfe Porengrößenverteilung, die gut zur hohen Kristallinität des Katalysators passt. Außerdem ist das Porenvolumen nicht groß, was ebenfalls zeigt, dass dieser Katalysator ein überwiegend intaktes PHI-Gerüst aufweist. Bei den Kanälen, die während der Messung für CO₂ zugänglich waren, handelt es sich um geweitete Kanäle der teilweise beschädigten Struktur. Bei Na,K-PHI_hs_calc_16% führte die Kalzinierung zu einer noch stärkeren Ausweitung der Poren. Die Porengrößenverteilung von Na,K-PHI_hs_calc_16% ist recht breit und hat einen kleinen Anteil an Poren, die einen großen Porendurchmesser haben. Zusammen mit den XRD-Daten deutet dies darauf hin, dass durch die Kalzinierung und den damit einhergehenden Abbau des Zeolithgerüsts die Poren größer werden. Da dieser Abbau wahrscheinlich auch relativ ungleichmäßig

erfolgt, führt dies zu einer breiteren Porengrößenverteilung. Für Na,K-PHI_ls_calc_15% war keine GCMC-Simulation möglich, da die Isotherme keine Mikroporen zeigt.

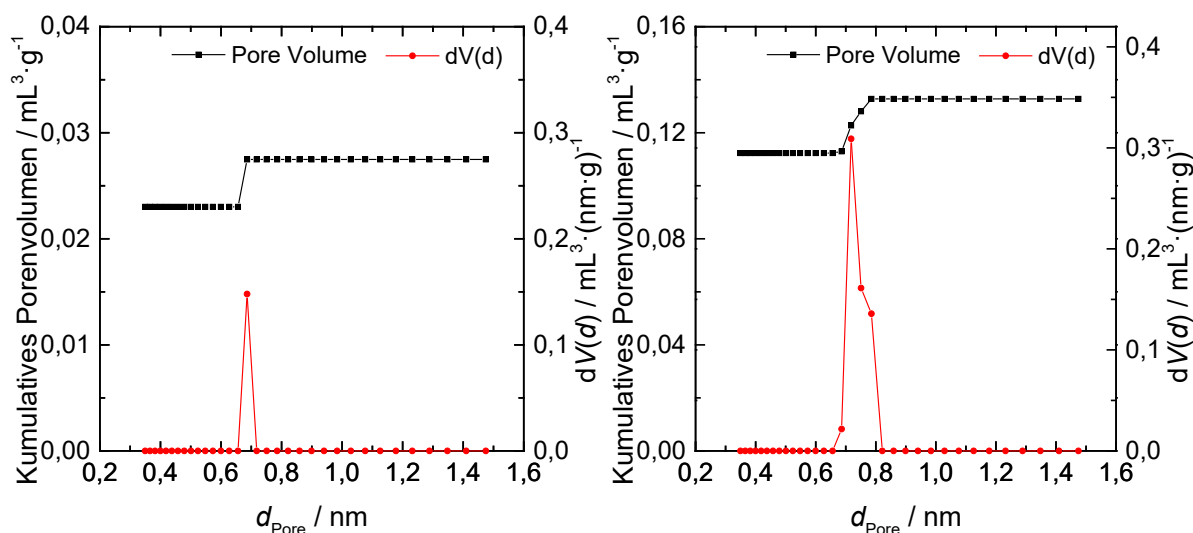


Abbildung 5.35. Porengrößenverteilung aus den CO₂-Physisorptionsmessungen bei 0 °C für Na,K-PHI_hs_a.s._90% (links) und Na,K-PHI_hs_calc_16% (rechts). Die Porengrößenverteilung wurde mit der Großkanonischen Monte-Carlo-Simulation berechnet (CO₂ bei 273 K auf Kohlenstoff (GCMC model)). Der Anpassungsfehler für Na,K-PHI_hs_a.s._90% ist 18,359 % und für Na,K-PHI_hs_calc_16% 3,832 %.

In Abbildung 5.36 sind die ²⁷Al MAS-NMR-Spektren der PHI-Katalysatoren gezeigt. Keiner der PHI-Katalysatoren hat ein Signal bei 0 ppm. Das zeigt, dass kein EFAL vorhanden ist. Die nicht kalzinierten Zeolithe mit großer Oberfläche Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_a.s._N₂_39% zeigen eine chemische Verschiebung bei $\delta_{27\text{Al}} = 58$ ppm. Folglich sollten alle Al-Atome tetraedrisch koordiniert sein. Allerdings werden die Signale des tetraedrisch koordinierten Aluminiums nach der Kalzinierung relativ breit und verschieben sich zu niedrigeren Werten von 54 oder 55 ppm. Die Verbreiterung ist asymmetrisch und tritt bei kleineren Verschiebungen stärker hervor. Das bedeutet, dass die Struktur teilweise zerstört ist. Die Entfaltung der Spektren mit Lorentz-Kurven (Anhang Abschnitt 7.6) zeigt, dass es einen weiteren Peak mit einer niedrigeren chemischen Verschiebung bei etwa 49 ppm gibt. In der Literatur wird berichtet, dass die Signale bei etwa 50 ppm Aluminiumspezies in einer verzerrten tetraedrischen Umgebung zugeordnet werden können. Beobachtet wird dies auch in teilkristallinen dealuminierten Y- und ZSM-5-Zeolithen.^[119,202] Diese verzerrte tetraedrische Umgebung bildet sich aus tetraedrisch koordiniertem Aluminium während der Kalzinierung, wenn sich die zeolithische Struktur abbaut.

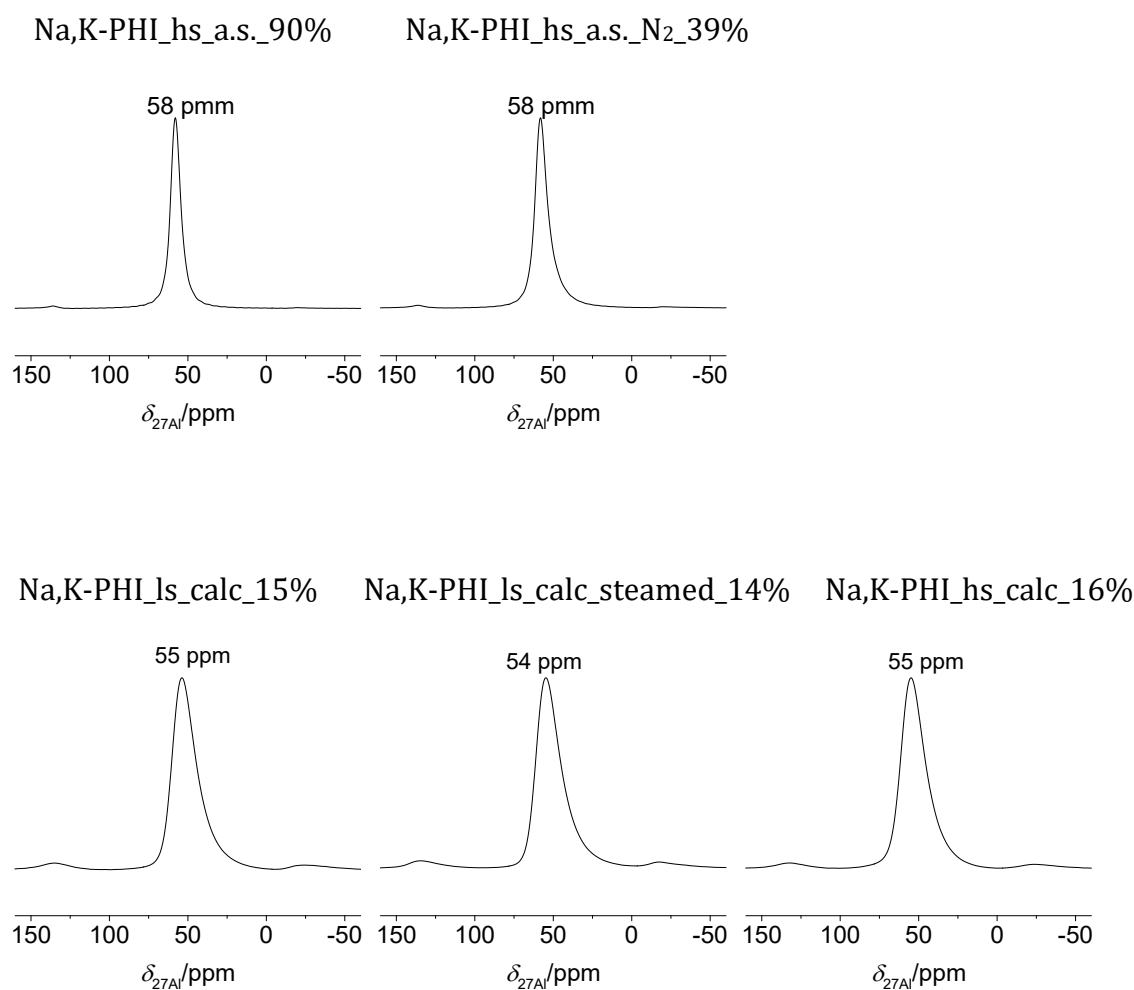


Abbildung 5.36. ^{27}Al -MAS-NMR Spektren der hydratisierten Katalysatoren.^[186]

Mittels REM wurde die Partikelmorphologie und Partikelgröße der PHI-Katalysatoren ermittelt. Tabelle 5.17 gibt einen Überblick über die erhaltenen Werte, die Bilder sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die Partikel des Na,K-PHI_ls_calc_15% haben eine popcornartige Struktur. Die Popcorns haben eine Größe von 4,84-6,75 μm . Die höhere Vergrößerung zeigt, dass die Popcorns aus aggregierten kubischen Nanokristallen mit definierten Kanten im Bereich von 0,17-0,37 μm bestehen. In der Literatur wird eine ähnliche Struktur für die gerippten Zeolithe gefunden.^[128]

Die Materialien mit hoher Oberfläche Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16% sind ebenfalls aggregiert. Bei höherer Vergrößerung ist eine amorphe Schicht zu erkennen, die die Kristalle bedeckt. Die einzelnen Kristalle haben keine scharf begrenzten Kanten. Bei Na,K-PHI_hs_a.s._90% ist dennoch eine Popcornstruktur zu erkennen. Die Kristallgröße der Materialien mit großer Oberfläche liegt im selben Bereich wie die der Materialien mit geringer Oberfläche.

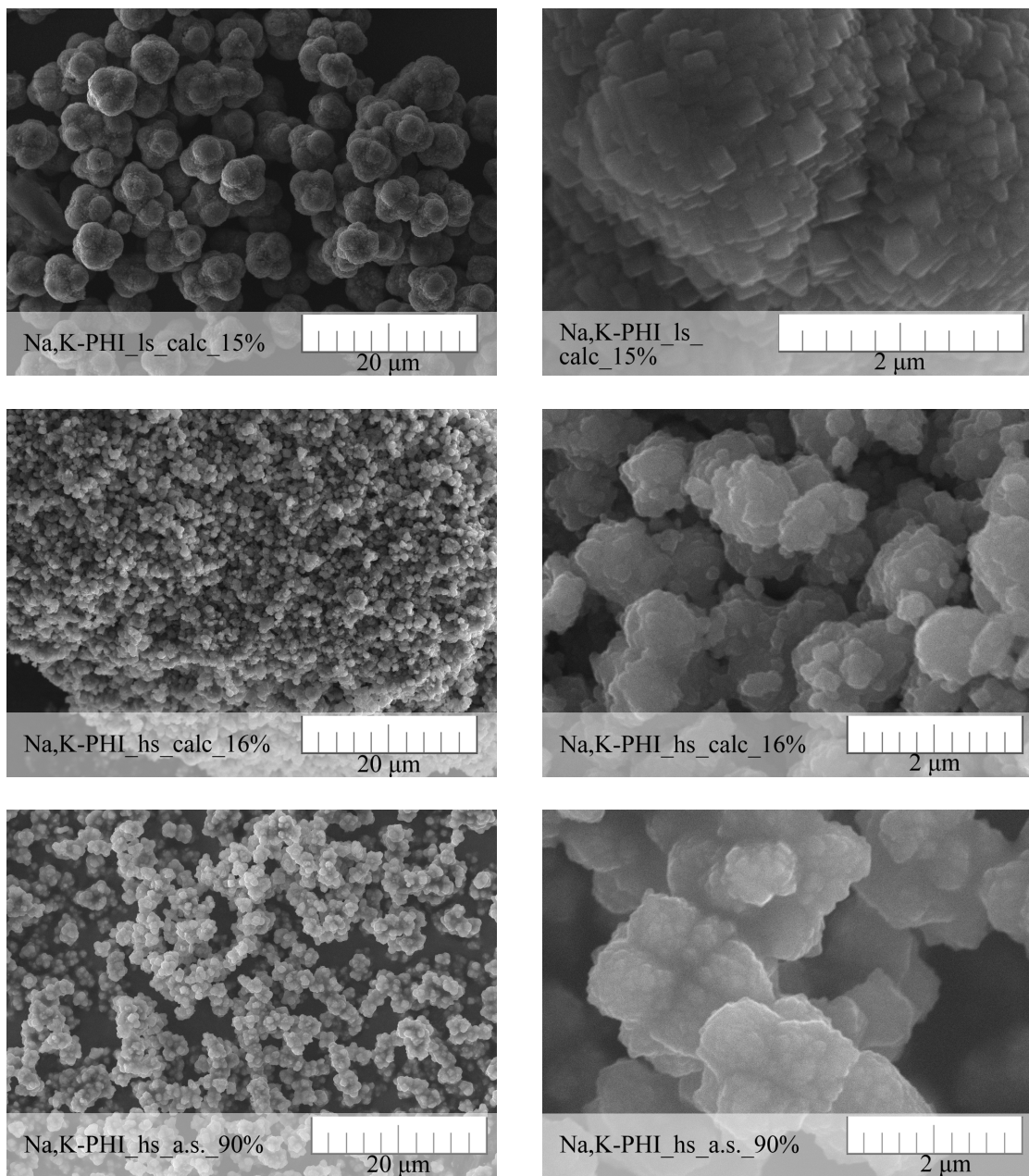


Abbildung 5.37. REM-Aufnahmen der untersuchten PHI-Katalysatoren zur Bestimmung der Partikelgröße und zum Darlegen der Partikelmorphologie.^[186]

5.5.3 Diskussion

Zwei Zeolithe vom PHI-Typ wurden synthetisiert und auf ähnliche Weise behandelt. Die kleinen Variationen im Syntheseprotokoll führen dazu, dass die PHI-Katalysatoren völlig verschiedene Eigenschaften besitzen. Auch die katalytische Leistung in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure unterscheidet sich von beiden Synthesechargen grundlegend.

Die PHI-Struktur ist eine engporige Struktur ohne große Hohlräume. Der van-der-Waals-Durchmesser von Milchsäure wird mit 0,616 nm berechnet. Ein Zylinder, der das Milchsäuremolekül genau umschließen würde, hätte einen Grundflächendurchmesser von 0,616 nm und eine Höhe von 0,685 nm (siehe Anhang 7.7).^[186,203] Da der für die PHI-Struktur^[55] angegebenen Porendurchmesser deutlich kleiner ist, als der Platzbedarf des Milchsäuremoleküls, ist dies ein Hinweis darauf, dass es für Milchsäure schwierig ist in die Poren zu diffundieren. Allerdings lässt die Tatsache, dass ein Katalysator 2,3-Pentandion bildet und der andere nicht, jedoch Raum für eine Interpretation. 2,3-Pentandion wird durch die Kondensation zweier Milchsäuremoleküle gebildet, wobei ein sperriger bimolekularer Übergangszustand angenommen wird. In den Katalysatorporen ist der Raum sehr begrenzt. Daher gibt es keine Möglichkeit, den für die 2,3-Pentandionbildung erforderlichen sperrigen bimolekularen Übergangszustand in den Katalysatorporen zu erreichen. Daraus lässt sich schließen, dass wenn kein 2,3-Pentandion gebildet wird, die Milchsäurereaktion hauptsächlich in den Poren stattfindet. Sowohl Na,K-PHI_hs_a.s._90% als auch Na,K-PHI_hs_calc_16% haben eine geringe Selektivität für 2,3-Pentandion. Die Reaktion sollte folglich in den Poren und nicht an der äußeren Oberfläche stattfinden. Wenn viel 2,3-Pentandion gebildet wird, wie es bei Na,K-PHI_ls_calc_15% der Fall ist, dann sollte die Reaktion überwiegend an der äußeren Oberfläche stattfinden. Denn nur an der äußeren Oberfläche ist genügend Platz für den sperrigen Übergangszustand vorhanden.^[186]

Auch die CO₂-Physisorptionsmessungen unterstützen die Annahme, dass die Katalysatoren unterschiedlich zugänglich sind. Aufgrund der geometrischen Abmessungen sollte angenommen werden, dass die 8-Ring-Poren für Milchsäure unzugänglich sind. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass die Oberfläche beziehungsweise die Poren, die während den CO₂-Physisorptionsmessungen für CO₂ zugänglich sind, ganz oder zumindest teilweise auch für die Milchsäuremoleküle zugänglich sind. Hinzu kommt, dass die Reaktion bei 325 °C durchgeführt wird. Eine hohe Reaktionstemperatur kann kinetische Limitierungen erniedrigen. Das heißt, es könnte sein, dass unter Reaktionsbedingungen die Zugänglichkeit der Poren für Milchsäure etwas verbessert ist. Die große BET-Oberfläche und das nicht zu vernachlässigende Mikroporenvolumen für Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16% zeigen die Zugänglichkeit der Poren für CO₂ und damit möglicherweise auch für Milchsäure. Die Porengrößenverteilung in Abbildung 5.35 zeigt, dass die Porendurchmesser von Na,K-PHI_hs_a.s._90% und Na,K-PHI_hs_calc_16% groß genug sind, um für Milchsäure zugänglich zu sein. Aufgrund dieser Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion bei den hs-Materialien im Inneren der Poren oder zumindest an den Poreneingängen, und an der äußeren Oberfläche stattfinden kann.^[186]

Dass bei Na,K-PHI_ls_calc_15% eine kleine BET-Oberfläche und ein kleines Mikroporenvolumen gemessen wird, zeigt die Unzugänglichkeit der Poren für CO₂ bei niedrigen Temperaturen. Dies liegt an der kinetischen Hemmung. Selbst bei höheren Temperaturen sollten die Poren von Na,K-PHI_ls_calc_15% für Milchsäure zu eng sein. Folglich findet die Reaktion von Milchsäure an der äußeren Oberfläche statt. Dies steht im Einklang damit, dass die Selektivität zu 2,3-Pentandion vergleichsweise hoch ist.^[186]

Na,K-PHI_hs_a.s._90% hat eine relativ hohe Acetaldehyd-Selektivität und eine sehr geringe Acrylsäure-Selektivität. Eine langsame Diffusion der Reaktanden in den engen Poren könnte für Folgereaktionen sorgen. Beispielsweise könnte bereits gebildete Acrylsäure durch Decarbonylierung, Zersetzung, Oligomerisierung, Kondensation mit Milchsäure oder anderen Produkten weiter umgesetzt werden.^[143,204] Wenn sich Aggregate bilden, könnten diese die Poren verstopfen und beispielsweise auch Sackgassen bilden. Die Folge davon ist, dass die Reaktanden das Porensystem nicht auf dem kürzesten Weg verlassen können, was wiederum zu Folgereaktionen und damit zur Acetaldehydbildung führt. Vorstellbar ist auch, dass es eine Art „Falltür“-Effekt gibt.^[205,206] In der Art, dass sich Milchsäure bei der Diffusion in die hs-Materialien an den Kationen vorbeischlängeln kann und so im Katalysator Na,K-PHI_hs_a.s._90% eingeschlossen wird. Dort findet dann die katalytische Umwandlung statt. Wenn Acrylsäure die „Falltür“ nicht mehr zurückpassieren kann, also nur schwer aus dem Katalysator herausdiffundieren kann, bildet sich viel Acetaldehyd.^[186]

Die kalzinierte Probe Na,K-PHI_hs_calc_16% hat eine größere Oberfläche und ein größeres Porenvolumen als die unkalzinierte Probe. Es wird mehr Acrylsäure gebildet, bei gleichzeitig geringer Acetaldehyd-Selektivität. Daraus lässt sich schließen, dass die Diffusion im Vergleich zum nicht-kalzinierten Material weniger behindert ist. Dies bedeutet, dass die Folgereaktionen weniger stattfinden, was auf das größere Porenvolumen zurückgeführt werden kann.^[186]

Für Na,K-PHI_ls_calc_15% wird eine sehr geringe Acetaldehyd-Selektivität und eine hohe Acrylsäure-Selektivität gefunden. Diese Produktverteilung unterstützt die Annahme, dass die Katalyse überwiegend an der äußeren Oberfläche stattfindet. Da es keine Diffusion durch die Poren gibt, sind Folgereaktionen weniger wahrscheinlich und ein höherer Milchsäure-Umsatz möglich. Wurde Acrylsäure gebildet, kann es die Katalysatoroberfläche schnell wieder verlassen und wird nicht weiter in Acetaldehyd umgewandelt. Das führt dazu, dass eine hohe Acrylsäure-Selektivität vorliegt. Dass der Katalysator trotz der geringen Oberfläche, eine hohe katalytische Aktivität hat, kann durch die spezielle Partikelmorphologie des Katalysators erklärt werden. Der Na,K-PHI_ls_calc_15% ähnelt den gerippten Zeolithen, bei diesen wird eine erleichterte Diffusion um die Finnen herum beschrieben.^[129] Dies hat zur Folge, dass die Reaktionspartner eine geringere Verweilzeit in der Nähe der Porenöffnungen

haben, was die katalytische Aktivität erhöht, da es auch keine Desaktivierungsprozesse gibt. Dai^[128] et al. zeigten bereits, dass gerippte Zeolithe eine höhere Aktivität als nicht-gerippte Zeolithe besitzen. Gerippte Zeolithe verhalten sich daher wie Pseudo-Nanokristallite.^[128,129,130] Obwohl die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass die Katalysatoren eine geringe Kristallinität aufweisen und die PHI-Struktur nur schwer zu erkennen ist, wurde anhand der ²⁷Al-MAS-NMR-Daten gezeigt, dass die Materialien mit geringer Oberfläche tetraedrische Aluminiumatome und eine zeolithische Natur haben, was zu einer hohen katalytischen Aktivität führt.^[186]

Zeolithsynthese und -kristallisation sind komplexe Prozesse. Die Variation der verschiedenen Parameter während der Synthese könnte zu den erheblichen Unterschieden der Katalysatoren geführt haben. In beiden Synthesen finden sich variierte Parameter, die den Kristallisationsprozess beeinflussen. Nur bei der Synthese der ls-Materialien wurde das Reaktionsgemisch einen Tag lang gealtert. Die Alterung bewirkt, dass die Zeolithsynthese in zwei getrennte Schritte unterteilt wird: Keimbildung und Kristallwachstum. Während der Alterung kann die Keimbildung ohne Konkurrenz durch die Kristallisation erfolgen. Die Dauer der Alterung steuert die Anzahl der gebildeten Zeolithkeime.^[207] Je länger die Alterung dauert, desto mehr Keime bilden sich und desto kleiner ist die endgültige durchschnittliche Kristallgröße.^[208] Darüber hinaus erhöht eine höhere Konzentration von Hydroxiden die Auflösung des amorphen Gels und die Keimbildungsrate, was zum Wachstum von mehr Kristallen führt.^[209] Aufgrund dieser beiden Faktoren würde man für den Syntheseansatz der ls-Materialien kleinere Kristalle erwarten als für den hs-Syntheseansatz. Dies ist jedoch nicht der Fall. Und die Primärkristalle sind bei beiden Synthesen gleich groß. Die längere Kristallisationszeit oder die unterschiedliche Zugabereihenfolge spielen in diesem Fall wahrscheinlich eine eher untergeordnete Rolle.^[186]

Eine weitere Möglichkeit ist, dass die unterschiedlichen Natriumaluminat, die für die Synthese verwendet wurden, für die Unterschiede verantwortlich sind. In der zweiten Synthesemischung löste sich das Natriumaluminat bereits bei Raumtemperatur. Bei der ersten Synthesemischung war Wärme erforderlich. Vermutlich konnten sich nicht alle Aluminat auflösen und für das Auge unsichtbare, ungelöste Aluminiumoxidarten (z. B. Aluminiumoxidhydrat, AlOOH) waren noch in der Lösung suspendiert. Diese wurden dann dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Dies könnte zur Folge haben, dass feine Aluminiumoxidpartikel die Poren verstopfen und den Zugang erschweren. Wenn die Konzentration dieser Aluminat-Arten unter der Nachweisgrenze der ²⁷Al-MAS-NMR liegt, ist es möglich, dass sie im Spektrum nicht zu sehen sind. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass der Syntheseansatz der ls-Materialien den Eindruck einer dichten Struktur vermittelt.^[186]

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Klimaschutzpaket der Europäischen Gemeinschaft „Fit for 55“ sieht vor, dass der CO₂-Ausstoß drastisch verringert werden muss, und dass Europa bis 2050 treibhausgasneutral werden soll. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen verschiedene Transformationen in Industrie und Gesellschaft stattfinden. Dazu gehört es auch erdölbasierte Grundchemikalien bio-basiert herzustellen, wie beispielsweise Acrylsäure. Das langfristige Ziel der Herstellung von Acrylsäure durch Dehydratisierung von Milchsäure ist es, das herkömmliche Verfahren der zweistufigen Oxidation ausgehend von Propen zu ersetzen. Um effizient bio-basierte Milchsäure zu Acrylsäure zu dehydratisieren, wird ein entsprechender Katalysator benötigt. Unter anderem sind Zeolithe als Katalysatoren für diese Reaktion geeignet.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf alkaliausgetauschten Zeolithen. Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass Zeolithkatalysatoren desaktivieren, wenn sie nukleophil sind. Dies liegt daran, dass sich Milchsäure und saure Oligomere in den Poren agglomerieren. Diese Cluster verhindern den Zugang zu den aktiven Zentren und desaktivieren somit den Katalysator. Außerdem stellen sie Brønsted-Säurezentren bereit, die die Decarboxylierung zu Acetaldehyd katalysieren.

Die in dieser Arbeit untersuchten ausschließlich kationisch Lewis-sauren, aluminiumreichen 12-Ring-Katalysatoren zeigen zwar einen stabilen Milchsäure-Umsatz, jedoch nimmt die Acrylsäure-Selektivität sehr schnell ab, sodass beim ersten Messpunkt die Acrylsäure-Selektivität schon einen sehr niedrigen Wert hat. Vermutlich liegt dies an der starken Adsorption von Milchsäure beziehungsweise Acrylsäure. Die Moleküle können die Katalysatoroberfläche nicht wieder verlassen, und letztendlich kommt es zur Zersetzung zu Acetaldehyd. Die 12-Ring-Katalysatoren, die synthesebedingt Brønsted-Säurezentren haben, bilden überwiegend Acetaldehyd. Acrylsäure kann nur mit hoher Ausbeute gebildet werden, wenn die kationisch Lewis-sauren Zentren überwiegen. Sind zu viele Brønsted-Säurezentren vorhanden, dann überwiegt die kinetisch bevorzugte Decarboxylierung zu Acetaldehyd.

Bei den kationisch Lewis-sauren mittelporigen Zeolithkatalysatoren verläuft die Milchsäuredehydratisierung überwiegend stationär. Aufgrund des mittleren Aluminiumgehalts gruppiert die berechnete Gerüstsauerstoffpartialladung die Katalysatoren als eher elektrophil ein. Die Wechselwirkung zwischen Milchsäure und der Zeolithoberfläche ist schwächer als bei den aluminiumreichen Zeolithen. Dies hat einen positiven Effekt. Die Adsorbate können die Oberfläche schnell wieder verlassen. Hinzu kommt, dass es für eine etwaige Cluster-Bildung keinen Platz in den mittelgroßen Poren gibt. Bei den Lewis-sauren 10-Ring-Katalysatoren nimmt die Selektivität zu Acrylsäure mit zunehmendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zu. Das heißt, dass mit

abnehmender Gerüstbasizität mehr Acrylsäure gebildet wird. Die Lewis-sauren 10-Ring-Katalysatoren verfügen über ein gutes Säure-Base-Verhältnis, dass Milchsäure zu Acrylsäure umgesetzt werden kann und auch wieder von der Oberfläche desorbiert werden kann.

Der Austausch von Natrium gegen Kalium führt zu einer Verbesserung der katalytischen Leistung. Kaliumionen sind schwächere Lewis-Säuren als Natriumionen. Durch den Austausch wird die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Zeolithoberfläche abgeschwächt, was einen positiven Einfluss auf die Acrylsäurebildung hat. Auch der Austausch zu Cäsium, einer schwächeren Lewis-Säure, führt zu einer Erhöhung der Acrylsäurebildung.

Bei den aluminiumreichen 8- beziehungsweise 9-Ring-Zeolithkatalysatoren findet die Reaktion auf der äußeren Oberfläche statt. Aufgrund der kleinen äußeren Oberfläche kommt es bei gleicher Reaktionsführung zu einem geringen Milchsäure-Umsatz. Liegt ein ausgewogenes Verhältnis der Säure-Base-Eigenschaften vor, wird Acrylsäure gebildet. Allerdings wird auch 2,3-Pentandion gebildet, da auf der äußeren Oberfläche genügend Platz für die Bildungsreaktion vorhanden ist. Ist der Katalysator allerdings zu nukleophil, wird ausschließlich Acetaldehyd gebildet.

Das getestete Silicoaluminophosphat Na-SAPO-42 eignet sich nicht zur Milchsäuredehydratisierung. Es liegt kein entsprechendes Säure-Base-Verhältnis vor. Die Gerüstsauerstoffatome sind stark nukleophil, während die Säurezentren schwach sind. Daher kann keine Acrylsäure gebildet werden, und Milchsäure wird zu Acetaldehyd umgesetzt. Amorphes Silica-Alumina hat keine kationischen Lewis-Säurezentren, und somit kann auch hier keine Acrylsäure gebildet werden. Die vorhandenen „echten“ Lewis-Säurezentren und die Brønsted-Säurezentren katalysieren nur die Decarbonylierung.

Der engporige PHI-Zeolith wurde zweimal mit kleiner Variation in den Syntheseparametern hergestellt. Es zeigt sich, dass der gerippte Zeolith eine höhere Acrylsäure-Selektivität als der aggregierte Zeolith hat. Bei dem gerippten Zeolith findet die Reaktion auf der äußeren Oberfläche statt, dadurch werden Nebenreaktionen unterdrückt, was zu einer hohen Acrylsäure-Selektivität führt. Die aggregierten Zeolithe, die eine große Oberfläche haben, haben eine hohe Acetaldehyd-Selektivität. Dies ist auf Folgereaktionen aufgrund von Diffusionslimitierungen zurückzuführen.

Der Fokus dieser Forschungsarbeit war auf die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure gerichtet, um sie zu verstehen und die erforderlichen Katalysatoreigenschaften zu erforschen. Die Reinigung und Weiterverwendung des Produktgemisches ist natürlich wichtig und nicht nur von akademischem Interesse, sondern auch industriell relevant. Wenn über diesen Weg hergestellte bio-Acrylsäure die entsprechende Reinheit aufweist, sollte es keinen Unterschied zur Acrylsäure auf

fossiler Basis geben. Eine Herausforderung bei der Reinigung von bio-Acrylsäure besteht darin, Acrylsäure von Propansäure zu trennen. Propansäure kann auch ein Nebenprodukt bei der Umwandlung von Milchsäure sein. Mit den klassischen Reinigungsverfahren können diese beiden Säuren nicht effizient getrennt werden, um die gewünschte Reinheit von Acrylsäure (> 99,50 %, Eisacrylsäure) zu erreichen.^[210] Die 10-Ring-Zeolithkatalysatoren hatten eine Selektivität zu Propansäure von unter 0,6 %, dies ist ein großer Vorteil. Daher wäre eine Vakuumdestillation eine Möglichkeit, das Produktgemisch zu reinigen.^[26,211] Nach der Reinigung kann die bio-Acrylsäure als Grundchemikalie verwendet werden.

In weiterführenden Arbeiten sollten die basischen Zentren vertieft untersucht werden und ein Maß für die Säure-Base-Balance gefunden werden. Interessant ist es auch, verschiedene $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse vom gleichen Zeolith-Strukturtyp zu untersuchen.

7 Anhang

7.1 Ausführliche katalytische Werte

Katalytische Werte der einzelnen Messungen bei der gegebenen Katalysatorstandzeit TOS. Die Ergebnisse sind Mittelwerte über die 60 min vor der gegebenen TOS (Siehe Kapitel 4.4.3). Milchsäure-Umsatz X_{LA} , Acetaldehyd-Selektivität S_{AcH} , Acrylsäure-Selektivität S_{AA} , 2,3-Pentandion-Selektivität S_{PTDN} , Hydroxyaceton-Selektivität S_{Hact} , Propansäure-Selektivität S_{PA} , Ethanol-Selektivität S_{EtOH} , Essigsäure-Selektivität S_{OHAc} . Reaktionstemperatur: 325 °C, LHSV: 3 h⁻¹.

Na-NAT_1,6

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	32,4	8,7	24,7	6,0	4,7	2,1	n.a.	n.a.
165	31,7	9,0	25,7	6,2	4,9	2,2	n.a.	n.a.
225	32,7	8,8	25,5	6,2	4,9	2,2	n.a.	n.a.
285	32,1	9,5	26,4	6,7	5,3	2,3	n.a.	n.a.

K-MER_1,7

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	36,2	20,1	10,4	1,6	1,4	1,9	n.a.	n.a.
165	38,7	22,8	9,0	1,5	1,2	1,6	n.a.	n.a.
225	33,9	27,4	10,0	1,7	1,5	2,0	n.a.	n.a.
285	37,0	25,0	8,8	1,4	1,3	1,8	n.a.	n.a.

Na-SZR_5,1

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	97,0	42,2	39,4	0,0	0,1	0,2	0,5	1,1
165	97,9	42,2	31,8	0,0	0,0	0,2	0,5	1,0
225	97,4	45,1	31,1	0,0	0,1	0,2	0,6	1,2
285	96,6	48,5	29,1	0,0	0,1	0,2	0,7	1,3

K-SZR_5,4

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	97,1	18,3	56,9	0,0	0,0	0,3	0,0	0,8
165	96,8	26,1	54,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,7
225	96,3	30,0	54,7	0,0	0,0	0,3	0,0	0,8
285	97,3	23,6	47,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,7

Na-MEL_7,7

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	96,5	37,5	29,7	0,0	0,0	0,4	0,1	0,8
165	96,4	48,8	39,0	0,0	0,0	0,4	0,2	0,9
225	96,8	44,0	39,2	0,0	0,0	0,4	0,1	0,9
285	96,3	51,0	46,3	0,0	0,0	0,4	0,1	0,8

Na-MFI_18,4

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	98,6	25,4	55,2	0,1	n.a.	0,5	n.a.	n.a.
165	98,4	29,9	58,4	0,1	n.a.	0,5	n.a.	n.a.
225	98,1	29,1	59,0	0,1	n.a.	0,5	n.a.	n.a.
285	97,9	28,8	59,3	0,1	n.a.	0,6	n.a.	n.a.

Na-OFF_3,2

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	98,3	40,5	9,5	0,0	0,0	0,3	n.a.	n.a.
165	97,2	48,1	11,0	0,1	0,1	0,3	n.a.	n.a.
225	97,4	53,1	9,7	0,1	0,1	0,2	n.a.	n.a.
285	95,2	49,1	9,0	0,1	0,1	0,2	n.a.	n.a.

Cs-MAZ_3,2

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	96,0	52,6	8,3	0,1	0,3	0,3	n.a.	n.a.
165	96,9	66,4	6,0	0,1	0,4	0,3	n.a.	n.a.
225	96,1	52,9	5,1	0,1	0,5	0,3	n.a.	n.a.
285	96,5	65,7	4,4	0,1	0,5	0,3	n.a.	n.a.

Na-AFI_2,8

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	44,7	35,0	7,0	0,6	1,0	2,7	n.a.	n.a.
165	43,6	38,7	7,8	0,3	1,1	5,4	n.a.	n.a.
225	38,1	42,7	6,4	0,3	1,3	3,3	n.a.	n.a.
285	37,9	41,4	6,2	0,3	1,4	3,4	n.a.	n.a.

K-GME_2,6

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	58,5	40,7	7,4	0,2	0,1	0,7	n.a.	n.a.
165	50,0	45,5	4,2	0,1	0,1	0,9	n.a.	n.a.
225	45,3	49,4	3,5	0,3	0,2	1,0	n.a.	n.a.
285	34,8	68,1	4,8	0,2	0,1	1,6	n.a.	n.a.

Cs-GME_2,2

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	73,9	38,6	33,8	0,3	0,4	0,8	n.a.	n.a.
165	65,1	38,4	23,4	0,2	0,6	0,8	n.a.	n.a.
225	57,4	47,3	16,9	0,3	0,6	0,9	n.a.	n.a.
285	54,3	45,2	11,7	0,2	0,6	1,0	n.a.	n.a.

Na-FAU_2,4 (Messung I)

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	97,7	13,3	42,8	1,0	n.a.	3,0	n.a.	n.a.
165	97,1	12,0	65,0	2,0	n.a.	2,5	n.a.	n.a.
225	67,0	13,8	60,0	1,4	n.a.	2,4	n.a.	n.a.
285	43,4	19,1	54,5	1,1	n.a.	2,7	n.a.	n.a.

Na-FAU_2,4 (Messung II)

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	98,8	13,0	41,7	0,9	n.a.	2,6	n.a.	n.a.
165	96,7	8,7	63,2	1,5	n.a.	2,1	n.a.	n.a.
225	68,0	15,2	63,0	1,6	n.a.	2,1	n.a.	n.a.
285	47,2	17,3	53,2	1,1	n.a.	2,1	n.a.	n.a.

Na-SAPO-42

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	45,7	35,0	2,9	0,1	0,4	0,8	3,4	1,9
165	41,6	31,9	2,7	0,1	0,5	0,9	3,8	2,1
225	43,3	34,8	2,4	0,1	0,5	0,9	3,5	2,0
285	47,5	29,9	2,1	0,1	0,4	0,7	3,0	1,7

Amorphes Na-Al₂O₃-SiO₂

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	97,9	55,3	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	1,7
165	98,3	67,7	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0	1,7
225	98,2	67,8	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0	1,7
285	98,0	65,4	0,7	0,0	0,0	0,4	0,0	1,7

Na,K-PHI_ls_calc_15% (Messung I)

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	42,3	12,1	33,3	14,8	5,5	1,9	n.a.	n.a.
165	42,7	11,5	34,1	15,0	5,6	2,0	n.a.	n.a.
225	42,7	11,5	34,9	14,9	5,7	2,0	n.a.	n.a.
285	43,1	11,4	35,3	15,0	5,8	2,1	n.a.	n.a.

Na,K-PHI_ls_calc_15% (Messung II)

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	43,1	9,0	35,1	13,4	4,8	2,0	0,2	1,7
165	42,8	9,2	36,7	14,1	4,9	2,0	0,2	1,7
225	44,2	7,9	36,6	12,7	4,8	2,0	0,2	1,6
285	42,7	5,5	38,9	8,4	5,5	2,1	0,2	1,6

Na,K-PHI_ls_calc_steamed_14%

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	42,8	10,0	34,8	14,9	5,3	1,9	0,0	2,3
165	46,7	9,3	33,6	14,0	5,2	1,8	0,0	2,0
225	52,7	8,2	31,1	12,9	4,9	1,7	0,0	1,8
285	46,4	9,5	36,0	15,0	5,6	1,9	0,0	2,1

Na,K-PHI_hs_a.s._90%

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	39,1	23,4	5,2	0,2	0,6	0,9	1,5	1,9
165	37,3	33,3	5,0	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0
225	35,4	33,8	5,3	0,3	0,7	1,0	0,9	2,1
285	33,2	35,9	5,7	0,3	0,7	1,2	1,6	2,5

Na,K-PHI_hs_calc_16%

TOS / min	X_{LA} / %	S_{AcH} / %	S_{AA} / %	S_{PTDN} / %	S_{Hact} / %	S_{PA} / %	S_{EtOH} / %	S_{OHAc} / %
105	36,2	12,9	10,8	1,2	0,9	1,1	2,7	2,2
165	37,0	15,5	11,0	1,6	0,8	1,1	3,2	2,2
225	42,3	12,7	10,0	1,4	0,8	1,0	2,9	2,0
285	34,4	16,1	12,6	1,8	1,1	1,3	3,7	2,7

7.2 Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoren nach der Reaktion**Tabelle 7.1.** Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator. Angegeben als Stoffmengenanteil w_C Und Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff.

Probe	w_C / Gew.-%	n_H/n_C
Na-NAT_1,6	0,8	0,6
K-MER_1,7	0,7	1,0
Na-SZR_5,1	2,3	n.a.
K-SZR_5,4	1,7	1,0
Na-MEL_7,7	2,0	0,9
Na-MFI_18,4	1,2	0,9
Na-OFF_3,2	6,2	1,0
K-OFF_3,3	5,7	0,9
Cs-OFF_3,4	4,0	1,1
Na-MAZ_3,2	2,5	1,0
K-MAZ_3,2	1,7	1,7
Cs-MAZ_3,2	1,3	1,8
Na-AFI_2,8	2,2	1,5
K-GME_2,6	3,5	0,9
Cs-GME_2,2	1,4	0,5
Na-FAU_2,4	15,2	0,8
Na-SAPO-42	3,7	0,6
Am. Na-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	2,8	n.a.
Na,K-PHI_ls_calc_15% (I)	1,2	0,1
Na,K-PHI_ls_calc_15% (II)	n.a.	n.a.
Na,K-PHI_ls_calc_steamed_14%	1,3	n.a.
Na,K-PHI_hs_a.s._90%	0,5	2,7
Na,K-PHI_hs_calc_16%	0,4	0,8

7.3 Übersicht der Physisorptionsergebnisse

Probe	$\alpha_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\mu\text{-Pore}} /$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\alpha_{\mu\text{-Pore}} /$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Pore,DFT}} /$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\alpha_{\text{DFT}} /$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{Pore,DFT}} /$ nm	$\alpha_{\text{BET}} (\text{CO}_2) /$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR-}\mu\text{-pore}}$ $(\text{CO}_2) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Na-NAT_1,6	4	0,00	0	0,087	5.889	47,5	466	0,1
K-MER_1,7	17	0,00	0	0,064	18	10,9	44	0,0
Na-SZR_5,1	303	0,10	259	0,248	1.102	0,5		
K-SZR_5,4	294	0,09	252	0,23	1.068	0,5		
Na-MEL_7,7	317	0,08	224	0,391	1.170	0,5		
Na-MFI_18,4	306	0,10	289	0,165	1.196	0,6		
Na-OFF_3,2	424	0,14	385	0,246	1.680	0,6		
K-OFF_3,3	305	0,10	257	0,23	1.117	0,6		
Cs-OFF_3,4	240	0,07	182	0,199	865	0,6		
Na-MAZ_3,2	89	0,01	33	0,117	266	0,6		
K-MAZ_3,2	95	0,01	18	0,19	221	0,6		
Cs-MAZ_3,2	51	0,00	0	0,061	91	0,5		
Na-AFI_2,8	213	0,06	167	0,132	697	0,9		
K-GME_2,6	220	0,07	180	0,201	763	0,6	21	0,0
Cs-GME_2,2	46	0,01	21	0,193	55	1,9		
Na-FAU_2,4	849	0,31	800	n.a.	n.a.	n.a.		
Na-SAPO-42	392	0,13	370	0,203	1.154	1,0		
Am. Na-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	355	0,00	0	0,742	384	5,7		

7.4 Spektren der FT-IR-Messungen mit Pyridin als Sondenmolekül

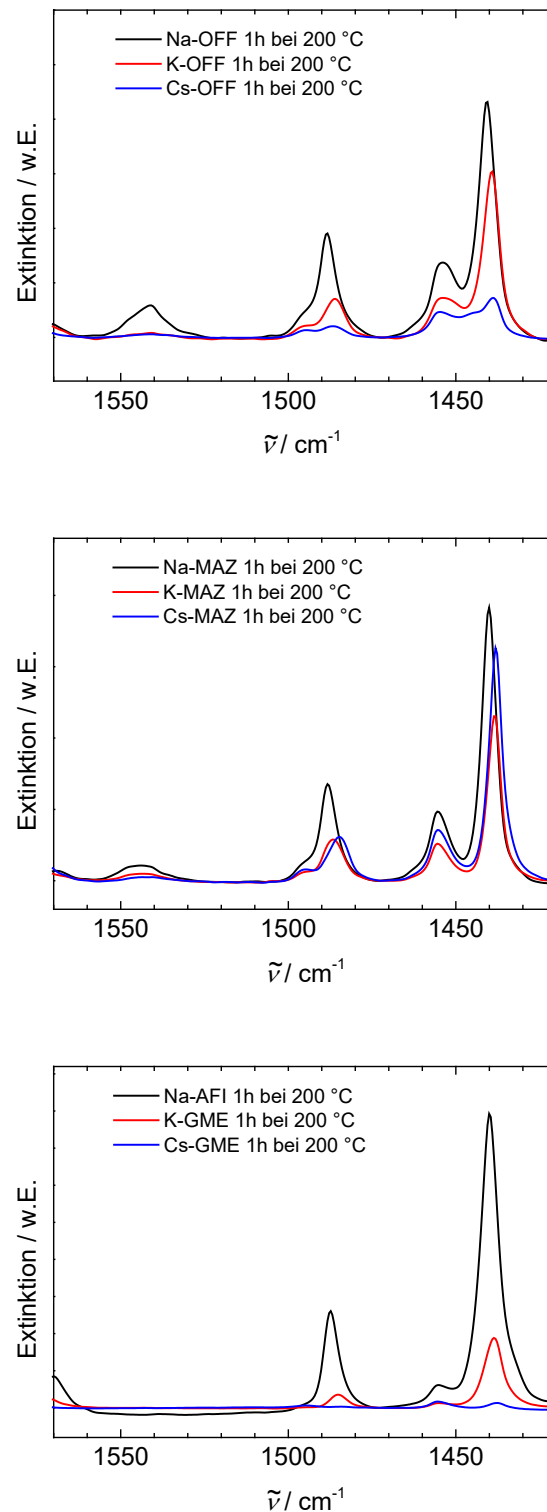


Abbildung 7.1. Spektren der FT-IR-Messungen mit Pyridin als Sondenmolekül von den OFF-, MAZ und GME-Katalysatoren. Die Proben wurden nach der Pyridin-Beladung für 1 h bei 200 °C unter Hochvakuum gehalten.

7.5 Relative Abnahme der Pyridinkonzentration

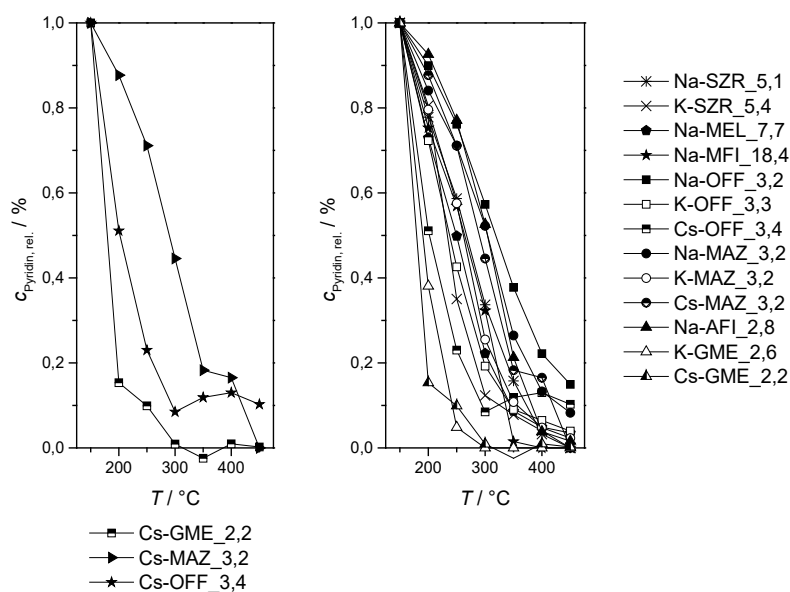


Abbildung 7.2. Relative Abnahme der Pyridinkonzentration auf den Cs-Katalysatoren (links) und Übersichtsbild der relativen Abnahme der Pyridinkonzentration auf allen getesteten Katalysatoren (rechts).

7.6 ^{27}Al MAS-NMR Spektren der hydratisierten PHI- Zeolithe

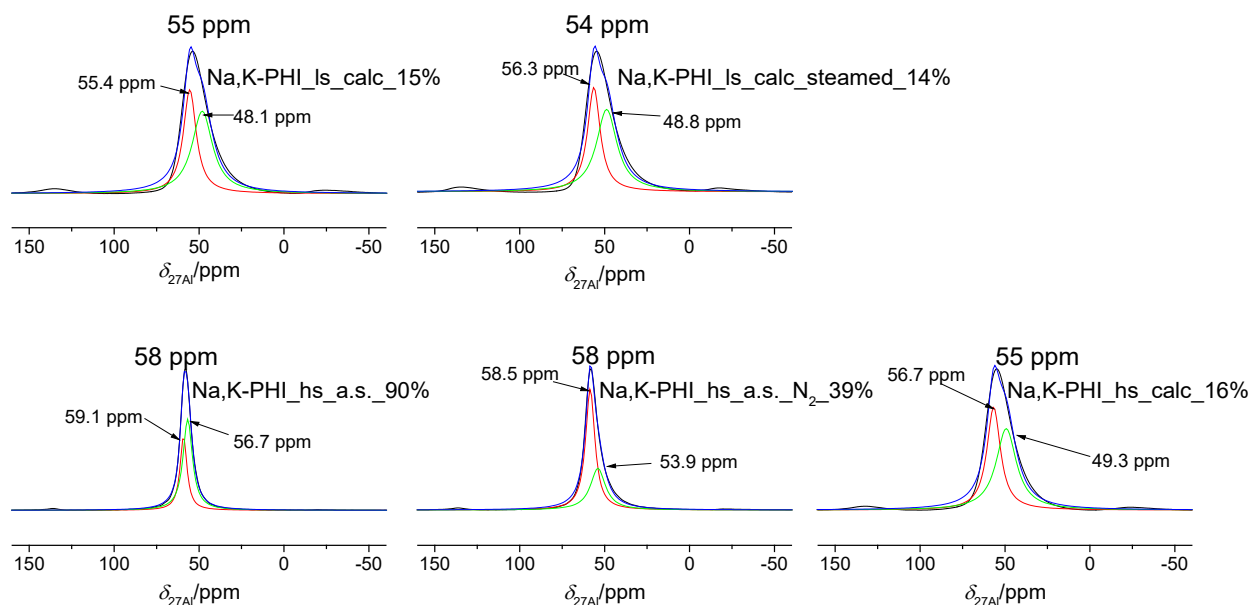


Abbildung 7.3. ^{27}Al MAS-NMR Spektren der hydratisierten Zeolithe. Das gemessene Spektrum ist in Schwarz gezeigt, die mathematische Entfaltung der Spektren mit Lorentzkurven ist in rot und grün gezeigt und die Gesamtanpassung ist in blau gezeichnet.

7.7 Zylinder um das Milchsäuremolekül

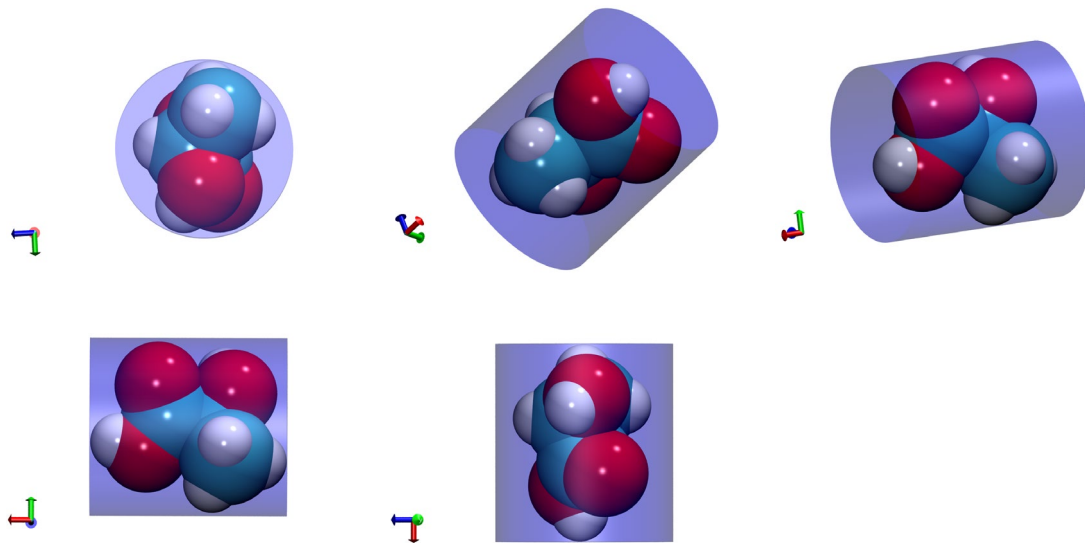


Abbildung 7.4. Darstellung des kleinsten Zylinders, der das Milchsäuremolekül erfassen kann. Wasserstoff: weiß, Kohlenstoff: blau, Sauerstoff: rot.^[203]

8 Literatur

- [1] P. Illinger, *Süddeutsche Zeitung*, 17.05.2010.
- [2] S. Rahmstorf, "Wie viel CO₂ kann Deutschland noch ausstoßen?", zu finden unter <https://scilogs.spektrum.de/klimalounge/wie-viel-co2-kann-deutschland-noch-ausstossen/>, **2019**. Zugriff am 18.10.2022.
- [3] G. Wessel, "Mit Technik gegen die Erderwärmung - Können Innovationen das Klima retten?", zu finden unter <https://www.deutschlandfunkkultur.de/mit-technik-gegen-die-erderwaermung-koennen-innovationen-100.html>, **2023**. Zugriff am 01.05.2023.
- [4] S. Röhricht, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 25.03.2023.
- [5] R. A. Sheldon, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 4464, DOI 10.1021/acssuschemeng.8b00376.
- [6] V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare, S. B. Umbarkar, *Green Chem.* **2013**, 15, 1211, DOI 10.1039/c3gc40144h.
- [7] E. V. Makshina, J. Canadell, J. van Krieken, E. Peeters, M. Dusselier, B. F. Sels, *ChemCatChem* **2019**, 11, 180, DOI 10.1002/cctc.201801494.
- [8] M. Sushant, P. Yerukola, "Glacial Acrylic Acid Market by Application (Nappies, Adult and Feminine Hygiene, Detergents, Adhesives, Coatings and Sealants, Water Treatment, Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2021-2031", zu finden unter <https://www.alliedmarketresearch.com/glacial-acrylic-acid-market-A31562>. Zugriff am 13.03.2023.
- [9] B. Katryniok, T. Bonnotte, F. Dumeignil, S. Paul in *Chemicals and fuels from bio-based building blocks* (Hrsg.: A. Gandini, F. Cavani, F. Basile, S. Albonetti), Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, S. 217–243.
- [10] Z. Xu, L. Zhu in *Comprehensive biotechnology* (Hrsg.: M. Moo-Young), Elsevier, Amsterdam, **2011**, S. 201–206.
- [11] T. Bonnotte, S. Paul, M. Araque, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, B. Katryniok, *ChemBioEng Rev.* **2018**, 5, 34, DOI 10.1002/cben.201700012.
- [12] M. Peng, T. Muraishi, X. Hou, M. Zhao, K. Kamiya, E. W. Qian, *Fuel* **2023**, 348, 128486, DOI 10.1016/j.fuel.2023.128486.
- [13] M. Pohanka, *BioMed Res. Int.* **2020**, 2020, 3419034, DOI 10.1155/2020/3419034.
- [14] E. Blanco, S. Lorient, C. Pinel in *Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion II* (Hrsg.: M. Schlaf, Z. C. Zhang), Springer, Singapore, **2016**, S. 39–62.
- [15] Grand View Research Inc., "Lactic Acid Market Share | Industry Report, 2021-2028. Market Analysis Report", zu finden unter

- <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>, **2021**. Zugriff am 22.6.2021.
- [16] G. Näfe, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.
- [17] G. C. Gunter, D. J. Miller, J. E. Jackson, *J. Catal.* **1994**, *148*, 252, DOI 10.1006/jcat.1994.1206.
- [18] D. C. Wadley, M. S. Tam, P. B. Kokitkar, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* **1997**, *165*, 162, DOI 10.1006/jcat.1997.1484.
- [19] A. S. Hester, K. Himmler, *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 1424, DOI 10.1021/ie50600a022.
- [20] G. C. Gunter, R. H. Langford, J. E. Jackson, D. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 974, DOI 10.1021/ie00042a035.
- [21] T. M. Aida, A. Ikarashi, Y. Saito, M. Watanabe, R. L. Smith, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *50*, 257, DOI 10.1016/j.supflu.2009.06.006.
- [22] W. S. L. Mok, M. J. Antal, M. Jones, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4596, DOI 10.1021/jo00280a027.
- [23] G. Näfe, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 1144, DOI 10.1007/s10562-014-1270-0.
- [24] R. Burns, D. T. Jones, P. D. Ritchie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 400, DOI 10.1039/JR9350000400.
- [25] R. E. Holmen (Erfinder), Minnesota Mining and Manufacturing Co. (Anmelder), US2859240A, **1958**.
- [26] J. Nagengast, S. Hahn, N. Taccardi, M. Kehrler, J. Kadar, D. Collias, P. Dziezok, P. Wasserscheid, J. Albert, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2936, DOI 10.1002/cssc.201800914.
- [27] F. G. Terrade, J. van Krieken, B. J. V. Verkuil, E. Bouwman, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1904, DOI 10.1002/cssc.201700108.
- [28] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, *Fuel* **1987**, *66*, 1364, DOI 10.1016/0016-2361(87)90183-9.
- [29] G. M. Lari, B. Puértolas, M. S. Frej, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1507, DOI 10.1002/cctc.201600102.
- [30] G. C. Gunter, R. Craciun, M. S. Tam, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* **1996**, *164*, 207, DOI 10.1006/jcat.1996.0376.
- [31] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Catal.* **2008**, *259*, 183, DOI 10.1016/j.jcat.2008.08.005.
- [32] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, *Appl. Catal., A* **2002**, *228*, 155, DOI 10.1016/S0926-860X(01)00961-9.
- [33] M. Gruselle, T. Kanger, R. Thouvenot, A. Flambard, K. Kriis, V. Mikli, R. Traksmaa, B. Maaten, K. Tõnsuaadu, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1729, DOI 10.1021/cs200460k.

- [34] S. J. Joris, C. H. Amberg, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 3167, DOI 10.1021/j100689a024.
- [35] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175, DOI 10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
- [36] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [37] "IZA Structure Commission", zu finden unter http://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC.htm. Zugriff am 18.07.2023.
- [38] L. B. McCusker, C. Baerlocher in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137* (Hrsg.: H. van Bekkum), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 37–67.
- [39] J.-L. Guth, H. Kessler in *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer, Berlin, **1999**, S. 1–52.
- [40] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type MAZ", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MAZ>. Zugriff am 16.02.2023.
- [41] V. Mavrodinova, C. Minchev, V. Penchev, H. Lechert, *Zeolites* **1985**, 5, 217, DOI 10.1016/0144-2449(85)90089-2.
- [42] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type OFF", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=OFF>. Zugriff am 16.02.2023.
- [43] M. D. Foster, I. Rivin, M.M.J. Treacy, O. Delgado Friedrichs, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 90, 32, DOI 10.1016/j.micromeso.2005.08.025.
- [44] K. A. Łukaszuk, D. Rojo-Gama, S. Øien-Ødegaard, A. Lazzarini, G. Berlier, S. Bordiga, K. P. Lillerud, U. Olsbye, P. Beato, L. F. Lundegaard, S. Svelle, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 5435, DOI 10.1039/c7cy00996h.
- [45] F. Gonnard, *C.R. Acad. Sci.* **1890**, 111, 1002.
- [46] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type GME", zu finden unter <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=GME>. Zugriff am 05.04.2018.
- [47] M. Dusselier, J. H. Kang, D. Xie, M. E. Davis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 13475, DOI 10.1002/anie.201707452.
- [48] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type MEL", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MEL>. Zugriff am 16.02.2023.
- [49] V. A. Vorobkalo, E. E. Knyazeva, I. I. Ivanova, *Pet. Chem.* **2021**, 61, 299, DOI 10.1134/S0965544121030099.
- [50] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type MFI", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>. Zugriff am 16.02.2023.

- [51] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type SZR", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SZR>. Zugriff am 16.02.2023.
- [52] M. Dyballa, D. K. Pappas, E. Borfecchia, P. Beato, U. Olsbye, K. P. Lillerud, B. Arstad, S. Svelle, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *265*, 112, DOI 10.1016/j.micromeso.2018.02.004.
- [53] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type NAT", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=NAT>. Zugriff am 16.02.2023.
- [54] J. Shin, N. H. Ahn, M. A. Cambor, C. M. Zicovich-Wilson, S. B. Hong, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3361, DOI 10.1021/cm5013763.
- [55] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type PHI", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=PHI>, **2023**.
- [56] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type MER", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MER>. Zugriff am 16.02.2023.
- [57] J. Hagen, *Industrial catalysis. A practical approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**. S. 239-260.
- [58] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, *4*, 202, DOI 10.1016/0144-2449(84)90024-1.
- [59] E. G. Derouane in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 19* (Hrsg.: S. Kaliaguine, A. Mahay), Elsevier, **1984**, S. 1-17.
- [60] D. S. Santilli, T. V. Harris, S. I. Zones, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 329, DOI 10.1016/0927-6513(93)80049-Z.
- [61] S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partridge, P. Chu, M.K. Rubin, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 109, DOI 10.1016/S1387-1811(98)00057-2.
- [62] R. Parton, L. Uytterhoeven, J. A. Martens, P. A. Jacobs, G. F. Froment, *Appl. Catal.* **1991**, *76*, 131, DOI 10.1016/0166-9834(91)80009-L.
- [63] W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1998**, *174*, 177, DOI 10.1006/jcat.1998.1959.
- [64] J. A. Martens, W. Souverijns, W. Verrelst, R. Parton, G. F. Froment, P. A. Jacobs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2528, DOI 10.1002/anie.19952528.
- [65] M. C. Claude, J. A. Martens, *J. Catal.* **2000**, *190*, 39, DOI 10.1006/jcat.1999.2714.
- [66] S. Teketel, L. F. Lundegaard, W. Skistad, S. M. Chavan, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *J. Catal.* **2015**, *327*, 22, DOI 10.1016/j.jcat.2015.03.013.
- [67] P. Cnudde, E. A. Redekop, W. Dai, N. G. Porcaro, M. Waroquier, S. Bordiga, M. Hunger, L. Li, U. Olsbye, V. van Speybroeck, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10104, DOI 10.1002/ange.202017025.
- [68] R. Krishna, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3099, DOI 10.1039/C2CS15284C.

- [69] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 44501, DOI 10.1103/PhysRevLett.96.044501.
- [70] H. Boehm, H. Knözinger in *Catalysis, Science and Technology, Vol. 4* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1983**, S. 39–207.
- [71] R. A. van Santen, G. J. Kramer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637, DOI 10.1021/cr00035a008.
- [72] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Chemical Catalog Comp., New York, **1923**. S. 1-172.
- [73] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1996**, *38*, 521, DOI 10.1080/01614949608006465.
- [74] R. T. Sanderson, *Chemical bonds and bond energy*, 2. Aufl., Acad. Press, New York, NY, **1976**. S. 1-218.
- [75] D. Barthomeuf in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 65* (Hrsg.: G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 157–169.
- [76] D. Barthomeuf, A.D. Mallmann in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 37* (Hrsg.: P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 365–374.
- [77] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42, DOI 10.1021/j150645a010.
- [78] K. A. van Genechten, W. J. Mortier, *Zeolites* **1988**, *8*, 273, DOI 10.1016/S0144-2449(88)80123-4.
- [79] W. J. Mortier, K. U. Leuven in *Structure and Bonding, Vol. 66* (Hrsg.: K. D. Sen, C. K. Jørgensen), Springer, Berlin, Heidelberg, **1987**, S. 125–143.
- [80] H. Knözinger, S. Huber, *Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2047, DOI 10.1039/A802189I.
- [81] L. M. Kustov, *Top Catal* **1997**, *4*, 131, DOI 10.1023/A:1019136121724.
- [82] H. G. Karge, E. Geidel in *Molecular Sieves - Science and Technology, Vol. 4* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 1–200.
- [83] U. Rymsa, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2001**.
- [84] E. B. Uvarova, L. M. Kustov, V. B. Kazansky in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 94* (Hrsg.: H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 254–261.
- [85] M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 751, DOI 10.1039/FT9928800751.
- [86] M. Huang, S. Kaliaguine in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 73* (Hrsg.: K. J. Smith, E. C. Sanford), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 291–300.
- [87] S. Y. Choi, Y. S. Park, S. B. Hong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9377, DOI 10.1021/ja952112+.
- [88] J. W. Ward, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *28*, 269, DOI 10.1016/0021-9797(68)90130-6.

- [89] J. W. Ward, *J. Catal.* **1968**, *10*, 34, DOI 10.1016/0021-9517(68)90220-0.
- [90] P. Bouguer, *Essai d'optique, Sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, **1729**. S. 1-164.
- [91] J. H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Augsburg, **1760**. S. 1-547.
- [92] A. Beer, *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **1852**, *86*, 78.
- [93] V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, *J. Catal.* **2020**, *385*, 52, DOI 10.1016/j.jcat.2020.03.003.
- [94] B. Hunger, M. Heuchel, L. A. Clark, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3882, DOI 10.1021/jp012688n.
- [95] L. Damjanović, A. Auroux in *Zeolite Characterization and Catalysis. A Tutorial* (Hrsg.: A. W. Chester), Springer, Dordrecht, **2009**, S. 107–167.
- [96] R. Schenkel, R. Olindo, J. Kornatowski, J. A. Lercher, *Appl. Catal., A* **2006**, *307*, 108, DOI 10.1016/j.apcata.2006.03.012.
- [97] M. Rep, A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, J. G. van Ommen, N. Rösch, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8624, DOI 10.1021/jp0001945.
- [98] D. Amari, J. M. Lopez Cuesta, N. P. Nguyen, R. Jerrentrup, J. L. Ginoux, *J. Therm. Anal.* **1992**, *38*, 1005, DOI 10.1007/BF01979434.
- [99] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Microporous Materials* **1993**, *1*, 343, DOI 10.1016/0927-6513(93)80050-5.
- [100] C. Mirodatos, P. Pichat, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1335, DOI 10.1021/j100553a016.
- [101] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top Catal* **2009**, *52*, 1131, DOI 10.1007/s11244-009-9271-8.
- [102] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265, DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00738.
- [103] E. M. Flanigen, R. W. Broach, S. T. Wilson in *Zeolites in industrial separation and catalysis* (Hrsg.: S. Kulprathipanja), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 1–26.
- [104] O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1924**, *61*, 125, DOI 10.1524/zkri.1924.61.1.125.
- [105] M. Misk, G. Joly, P. Magnoux, S. Jullian, M. Guisnet, *Zeolites* **1996**, *16*, 265, DOI 10.1016/0144-2449(95)00139-5.
- [106] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, *Nature* **2004**, *431*, 287, DOI 10.1038/nature02909.
- [107] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 389, DOI 10.1039/c6cs00391e.
- [108] K. A. Cychosz, M. Thommes, *Engineering* **2018**, *4*, 559, DOI 10.1016/j.eng.2018.06.001.

- [109] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051, DOI 10.1515/pac-2014-1117.
- [110] M. D. Oleksiak, A. Ghorbanpour, M. T. Conato, B. P. McGrail, L. C. Grabow, R. K. Motkuri, J. D. Rimer, *Chem. Eur.J.* **2016**, *22*, 16078, DOI 10.1002/chem.201602653.
- [111] P. Sharma, J.-g. Yeo, M. H. Han, C. H. Cho, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2602, DOI 10.1039/C2TA01311H.
- [112] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use*, Wiley, New York, **1974**. S. 1-771.
- [113] M. Thommes, K. A. Cychoz in *Novel carbon adsorbents* (Hrsg.: J. M. D. Tascón), Elsevier, Amsterdam, **2012**, S. 107–145.
- [114] H. G. Karge, *Z. Phys. Chem.* **1975**, *95*, 241, DOI 10.1524/zpch.1975.95.4-6.241.
- [115] J. A.Z. Pieterse, S. Veefkind-Reyes, K. Seshan, L. Domokos, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1999**, *187*, 518, DOI 10.1006/jcat.1999.2629.
- [116] I. O. Ali, S. M. El-Sheikh, T. M. Salama, M. F. Bakr, M. H. Fodial, *Sci. China Mater.* **2015**, *58*, 621, DOI 10.1007/s40843-015-0075-9.
- [117] B. R. Goldsmith, B. Peters, J. K. Johnson, B. C. Gates, S. L. Scott, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7543, DOI 10.1021/acscatal.7b01767.
- [118] P. A. Jacobs, E. G. Derouane, J. Weitkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 591, DOI 10.1039/C39810000591.
- [119] K. S. Triantafyllidis, L. Nalbandian, P. N. Trikalitis, A. K. Ladavos, T. Mavromoustakos, C. P. Nicolaidis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *75*, 89, DOI 10.1016/j.micromeso.2004.07.016.
- [120] C.P. Nicolaidis, *Appl. Catal., A* **1999**, *185*, 211, DOI 10.1016/S0926-860X(99)00112-X.
- [121] G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1973, DOI 10.1016/j.jpcs.2006.05.057.
- [122] G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell, V. Valtchev, J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *194*, 106, DOI 10.1016/j.micromeso.2014.04.006.
- [123] M. Huang, P. A. Zielinski, J. Moulod, S. Kaliaguine, *Appl. Catal., A* **1994**, *118*, 33, DOI 10.1016/0926-860X(94)80087-1.
- [124] M. Huang, S. Kaliaguine, A. Auroux, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9952, DOI 10.1021/j100024a043.
- [125] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 195, DOI 10.1016/S1381-1169(97)00214-8.
- [126] V. Valtchev in *Verified syntheses of zeolitic materials* (Hrsg.: S. Mintova, N. Barrier), Published on behalf of the Synthesis Commission, ISBN 978-0-692-68539-6, **2016**, S. 42–47.

- [127] A. Palčić, E. Catizzzone, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2021**, *27*, 100393, DOI 10.1016/j.cogsc.2020.100393.
- [128] H. Dai, Y. Shen, T. Yang, C. Lee, D. Fu, A. Agarwal, T. T. Le, M. Tsapatsis, J. C. Palmer, B. M. Weckhuysen, P. J. Dauenhauer, X. Zou, J. D. Rimer, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1074, DOI 10.1038/s41563-020-0753-1.
- [129] H. Dai, C. Lee, W. Liu, T. Yang, J. Claret, X. Zou, P. J. Dauenhauer, X. Li, J. D. Rimer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202113077, DOI 10.1002/anie.202113077.
- [130] R. C. Lima, C. W. Lopes, J. Villarroel-Rocha, L. Bieseki, K. Sapag, S. B. C. Pergher, *Nanomaterials* **2022**, *12*, DOI 10.3390/nano12152623.
- [131] J. Kadar, N. Heene-Würl, S. Hahn, J. Nagengast, M. Kehrler, N. Taccardi, D. Collias, P. Dziezok, P. Wasserscheid, J. Albert, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7140, DOI 10.1021/acssuschemeng.8b06538.
- [132] C. T. Lira, P. J. McCrackin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 2608, DOI 10.1021/ie00023a025.
- [133] P. Sun, D. Yu, K. Fu, M. Gu, Y. Wang, H. Huang, H. Ying, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1345, DOI 10.1016/j.catcom.2009.02.019.
- [134] P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9082, DOI 10.1021/ie101093x.
- [135] J. Yan, D. Yu, P. Sun, H. Huang, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 405, DOI 10.1016/S1872-2067(10)60188-X.
- [136] G. Näfe, M.-A. López-Martínez, M. Dyballa, M. Hunger, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, *J. Catal.* **2015**, *329*, 413, DOI 10.1016/j.jcat.2015.05.017.
- [137] L. Zhang, D. S. Theng, Y. Du, S. Xi, L. Huang, F. Gao, C. Wang, L. Chen, A. Borgna, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 6101, DOI 10.1039/C7CY02142A.
- [138] C. Yuan, H. Liu, Z. Zhang, H. Lu, Q. Zhu, Y. Chen, *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1861, DOI 10.1016/S1872-2067(15)60970-6.
- [139] B. Yan, L.-Z. Tao, A. Mahmood, Y. Liang, B.-Q. Xu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 538, DOI 10.1021/acscatal.6b01979.
- [140] X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 934, DOI 10.1016/j.cej.2015.09.039.
- [141] B. Yan, Z.-H. Liu, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 17417, DOI 10.1021/acs.iecr.0c02148.
- [142] M. S. Tam, R. Craciun, D. J. Miller, J. E. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2360, DOI 10.1021/ie9707026.
- [143] B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang, B.-Q. Xu, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1568, DOI 10.1002/cssc.201400134.
- [144] L. Huang, D. S. Theng, L. Zhang, L. Chen, C. Wang, F. Gao, A. Borgna, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 15912, DOI 10.1039/D2DT02527B.

- [145] B. M. Murphy, M. P. Letterio, B. Xu, *J. Catal.* **2016**, *339*, 21, DOI 10.1016/j.jcat.2016.03.026.
- [146] B. M. Murphy, M. P. Letterio, B. Xu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5117, DOI 10.1021/acscatal.6b00723.
- [147] B. M. Murphy, T. Mou, B. Wang, B. Xu, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9066, DOI 10.1021/acscatal.8b02125.
- [148] M. E. Sad, L. F. González Peña, C. L. Padró, C. R. Apesteguía, *Catal. Today* **2018**, *302*, 203, DOI 10.1016/j.cattod.2017.03.024.
- [149] S. G. Hedge, P. Ratnasamy, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, *Zeolites* **1988**, *8*, 137, DOI 10.1016/S0144-2449(88)80080-0.
- [150] J. Bauer, T. Selvam, J. Ofili, E. Che, R. Herrmann, W. Schwieger, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170*, 837, DOI 10.1016/S0167-2991(07)80930-X.
- [151] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type LTA", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA>. Zugriff am 16.02.2023.
- [152] X. Brace, E. Matijević, *Colloid & Polymer Sci.* **1977**, *255*, 153, DOI 10.1007/BF01777274.
- [153] R. Mokaya, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 555, DOI 10.1039/A807312K.
- [154] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15172, DOI 10.1021/jp062252d.
- [155] I. S. Pieta, M. Ishaq, R.P.K. Wells, J. A. Anderson, *Appl. Catal., A* **2010**, *390*, 127, DOI 10.1016/j.apcata.2010.10.001.
- [156] E. J.M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D.A. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J. R. van Veen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21416, DOI 10.1021/jp309182f.
- [157] R. Locus, D. Verboekend, M. d'Halluin, M. Dusselier, Y. Liao, N. Nuttens, T. Jaumann, S. Oswald, L. Mafra, L. Giebel, B. Sels, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1385, DOI 10.1002/cctc.201701660.
- [158] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559, DOI 10.1021/cr00035a006.
- [159] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Appl. Catal., A* **2000**, *196*, 247, DOI 10.1016/S0926-860X(99)00474-3.
- [160] E. Finocchio, G. Busca, S. Rossini, U. Cornaro, V. Piccoli, R. Miglio, *Catal. Today* **1997**, *33*, 335, DOI 10.1016/S0920-5861(96)00106-X.
- [161] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 262, DOI 10.1002/ciuz.200400346.
- [162] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, "Mai 2019: Umweltfreundliche und gesunde Windeln", zu finden unter <https://www.bmu.de/meldung/mai-2019-umweltfreundliche-und-gesunde-windeln>. Zugriff am 14.03.2023.

- [163] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, *63*, 748, DOI 10.1002/cite.330630720.
- [164] D. Häussermann, Y. Traa, *Influence of the Zeolite Framework Type on the Green Synthesis of Acrylic Acid from Lactic Acid*, **2022**, Dresden, zu finden unter https://dgmk.de/app/uploads/2022/11/DGMK_2022-2.pdf#page=28, S. 24–32. Zugriff am 28.07.2022.
- [165] H. Lechert, H. Weyda in *Verified syntheses of zeolitic materials* (Hrsg.: S. Mintova, N. Barrier), Published on behalf of the Synthesis Commission, ISBN 978-0-692-68539-6, **2016**, S. 339–340.
- [166] D.E.W. Vaughan, K. Strohmaier in *Verified syntheses of zeolitic materials* (Hrsg.: S. Mintova, N. Barrier), Published on behalf of the Synthesis Commission, ISBN 978-0-692-68539-6, **2016**, S. 276–277.
- [167] O. Chiyoda, M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *38*, 143, DOI 10.1016/S1387-1811(99)00287-5.
- [168] S. Altwasser, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2006**.
- [169] D. T. Vu, A. K. Kolah, N. S. Asthana, L. Peereboom, C. T. Lira, D. J. Miller, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *236*, 125, DOI 10.1016/j.fluid.2005.06.021.
- [170] H. Liu, H. Wang, Q. Song, K. Küster, U. Starke, P. A. van Aken, E. Klemm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202117058, DOI 10.1002/anie.202117058.
- [171] M. Suzuki, H. Ichiba, I. Hasegawa, T. Oshima, *KONA Powder Part. J.* **1986**, *4*.
- [172] D. Mack, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2015**.
- [173] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type FAU", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>. Zugriff am 16.02.2023.
- [174] International Zeolite Association, "Database of Zeolite Structures. Framework Type AFI", zu finden unter <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=AFI>. Zugriff am 16.02.2023.
- [175] S. L. Lawton, J. M. Bennett, J. L. Schlenker, M. K. Rubin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 894, DOI 10.1039/C39930000894.
- [176] R. M. Barrer, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1972**, *68*, 1956, DOI 10.1039/F19726801956.
- [177] R. M. Barrer, W. M. Meier, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1074, DOI 10.1039/TF9585401074.
- [178] M. W. Munthali, M. A. Elsheikh, E. Johan, N. Matsue, *Molecules* **2014**, *19*, 20468, DOI 10.3390/molecules191220468.
- [179] A. Bieniok, K. Bornholdt, U. Brendel, W. H. Baur, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 271, DOI 10.1039/JM9960600271.
- [180] T. Montsch, M. Heuchel, Y. Traa, E. Klemm, C. Stubenrauch, *Appl. Catal., A* **2017**, *539*, 19, DOI 10.1016/j.apcata.2017.03.038.

- [181] E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37, 155, DOI 10.1016/S0167-2991(09)60592-9.
- [182] J. Chen, T. Chen, N. Guan, J. Wang, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 627, DOI 10.1016/j.cattod.2004.06.019.
- [183] A. M. Goossens, E. J.P. Feijen, G. Verhoeven, B. H. Wouters, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35-36, 555, DOI 10.1016/S1387-1811(99)00250-4.
- [184] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Appl. Catal., A* **2001**, 215, 55, DOI 10.1016/S0926-860X(01)00501-4.
- [185] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, 141, 347, DOI 10.1006/jcat.1993.1145.
- [186] D. Häussermann, R. Schömig, B. Gehring, Y. Traa, *Catalysts* **2023**, 13, 261, DOI 10.3390/catal13020261.
- [187] P. E. M. Lopes, G. Lamoureux, A. D. Mackerell, *J. Comput. Chem.* **2009**, 30, 1821, DOI 10.1002/jcc.21183.
- [188] R. J. Gorte, *Catal. Today* **1996**, 28, 405, DOI 10.1016/S0920-5861(96)00249-0.
- [189] J. W. Ward in *ACS monograph, Vol. 171* (Hrsg.: J. A. Rabo), American Chemical Soc, Washington, DC, **1979**, S. 118–284.
- [190] S. Yang, N. P. Evmiridis in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 155–162.
- [191] M. Cui, Y. Wang, X. Liu, J. Zhu, J. Sun, N. Lv, C. Meng, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89, 419, DOI 10.1002/jctb.4134.
- [192] B. Chauvin, *J. Catal.* **1988**, 111, 94, DOI 10.1016/0021-9517(88)90069-3.
- [193] B. Chauvin, P. Massiani, R. Dutartre, F. Figueras, F. Fajula, T. Des Courieres, *Zeolites* **1990**, 10, 174, DOI 10.1016/0144-2449(90)90042-P.
- [194] "GESTIS-Stoffdatenbank", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/data?name=012760>. Zugriff am 21.07.2023.
- [195] K. S. Walton, M. B. Abney, M. Douglas LeVan, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 91, 78, DOI 10.1016/j.micromeso.2005.11.023.
- [196] M. Huang, S. Kaliaguine, A. Auroux in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 97* (Hrsg.: L. Bonneviot, S. Kaliaguine), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 311–318.
- [197] X. Li, L. Sun, W. Zou, P. Cao, Z. Chen, C. Tang, L. Dong, *ChemCatChem* **2017**, 9, 4621, DOI 10.1002/cctc.201701332.
- [198] J. Weitkamp in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 37* (Hrsg.: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 515–534.
- [199] R. Dimitrijevic, W. Lutz, A. Ritzmann, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67, 1741, DOI 10.1016/j.jpcs.2006.03.014.

- [200] M. Xu, X. Liu, R. J. Madon, *J. Catal.* **2002**, *207*, 237, DOI 10.1006/jcat.2002.3517.
- [201] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603, DOI 10.1351/pac198557040603.
- [202] M. L. Occelli, M. Kalwei, A. Wölker, H. Eckert, A. Auroux, S.A.C. Gould, *J. Catal.* **2000**, *196*, 134, DOI 10.1006/jcat.2000.3016.
- [203] K. Gugeler. persönliches Gespräch, **2021**.
- [204] J. Zhang, Y. Zhao, M. Pan, X. Feng, W. Ji, C.-T. Au, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 32, DOI 10.1021/cs100047p.
- [205] J. Shang, G. Li, R. Singh, Q. Gu, K. M. Nairn, T. J. Bastow, N. Medhekar, C. M. Doherty, A. J. Hill, J. Z. Liu, P. A. Webley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19246, DOI 10.1021/ja309274y.
- [206] X. Wang, N. Yan, M. Xie, P. Liu, P. Bai, H. Su, B. Wang, Y. Wang, L. Li, T. Cheng, P. Guo, W. Yan, J. Yu, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8803, DOI 10.1039/D1SC00619C.
- [207] H. Chen, C. Song, W. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *102*, 249, DOI 10.1016/j.micromeso.2006.12.043.
- [208] J. D. Cook, R. W. Thompson, *Zeolites* **1988**, *8*, 322, DOI 10.1016/S0144-2449(88)80130-1.
- [209] E. Kianfar, *J Sol-Gel Sci Technol* **2019**, *91*, 415, DOI 10.1007/s10971-019-05012-4.
- [210] M. Le Page Mostefa, H. Muhr, E. Plasari, M. Fauconet, *Powder Technol.* **2014**, *255*, 98, DOI 10.1016/j.powtec.2013.09.014.
- [211] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim, T. D. Shaffer, P. Nandi in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, online erschienen, Wiley-VCH, Weinheim, **2020**, S. 1–21. DOI 10.1002/14356007.a01_161.pub4.

