

# Selektive Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure an Zeolith-Katalysatoren

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

Vorgelegt von

**Gregor Näfe**

aus Dresden

Hauptberichter:

Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Mitberichter:

Prof. Dr. Thomas Hirth

Tag der mündlichen Prüfung:

19.11.2014

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2015

Im Gedenken an meine Mutter

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Sie berücksichtigt den Stand des Wissens auf dem Gebiet der Milchsäuredehydratisierung bis April 2014.

Einblicke in die Wirkung von Zeolithen als saure Katalysatoren und in die Charakterisierung von Säurezentren in Zeolithen konnte ich während meiner Diplomarbeit im Wintersemester 2009/2010 gewinnen. Die Diplomarbeit ermöglichte es mir, wichtige Vorkenntnisse über das Wechselspiel der verschiedenen Säurezentren in Zeolithen zu erlangen. Dieses Wissen war entscheidend für die Durchführung der Arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm für die Betreuung der Arbeit und die Übernahme des Erstgutachtens. Für die Betreuung und die Übernahme des Mitberichts bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Hirth. Für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und nützlichen Hinweise bin ich Frau PD Dr. Yvonne Traa dankbar.

Bei Herrn Apl. Prof. Dr. Michael Hunger und seiner Arbeitsgruppe, besonders bei Herrn Dipl.-Chem. Michael Dyballa und Herrn Dipl.-Chem. Utz Obenaus, bedanke ich mich für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Experimente. Frau Heike Fingerle, Frau Barbara Gehring, Herrn Gerhard Werner, Herrn Dipl.-Chem. Dennis Wan Hussin, Herrn Dipl.-Chem. Christian Lieder, Herrn Dipl.-Chem. Robin Otterstätter, Herrn M.Sc. Dennis Beierlein und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Montsch gilt mein Dank für die Durchführung verschiedener Charakterisierungen von Katalysatoren. Eine besondere Hilfe während der Anfertigung dieser Arbeit waren Herr M.Sc. Moritz Heuchel und Herr Dipl.-Chem. Thomas Montsch, die stets dazu bereit waren, kurzfristig bei unterschiedlichen Aufgaben zu assistieren. Allen Praktikanten, Herrn B.Sc. Moritz Heuchel und Herrn Dipl.-Chem. Philipp Trauzettel sei für den Beitrag zu dieser Arbeit gedankt, den sie im Rahmen von Forschungspraktika, Bachelor- und Diplomarbeit leisteten. Allen Kollegen am Institut für Technische Chemie danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre.

Der Landesgraduiertenförderung danke ich für die finanzielle Unterstützung von September 2010 bis August 2011. Bei der Carl-Zeiss-Stiftung bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung von September 2011 bis Februar 2014.

Meinem Vater danke ich für ideologische und finanzielle Unterstützung während meines Studiums. Bei meiner Familie, meiner Partnerin und meinen Freunden bedanke ich mich für die Unterstützung während der Promotion.

# **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

## **Selektive Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure an Zeolith-Katalysatoren**

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

## **Selective Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid on Zeolite Catalysts**

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

Name/Name: Gregor Näfe

Unterschrift/Signed: \_\_\_\_\_

Datum/Date: \_\_\_\_\_

<b>1</b>	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Summary .....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Stand des Wissens.....</b>	<b>12</b>
4.1	Basischemikalie Acrylsäure .....	12
4.1.1	Allgemeines .....	12
4.1.2	Herstellung von Acrylsäure .....	12
4.2	Biogene Basischemikalie Milchsäure.....	14
4.2.1	Allgemeines .....	14
4.2.2	Folgereaktionen der Milchsäure.....	14
4.3	Grundlagen der heterogen katalysierten Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen .....	19
4.4	Elektrophile und nukleophile Zentren in Zeolithen.....	21
4.4.1	Elektrophile Zentren im Zeolith.....	21
4.4.2	Nukleophile Zentren im Zeolith.....	25
4.4.3	Theorie zur Stärke elektrophiler und nukleophiler Zentren in Zeolithen .....	26
4.5	Zeolithe mit konjugierten nukleophilen und elektrophilen Zentren als Spezialfall .....	29
4.5.1	Konjugierte nukleophile und elektrophile Zentren in Alkalimetall-Zeolithen ...	29
4.5.2	Charakterisierung der elektrophilen und nukleophilen Zentren in Alkalimetall-Zeolithen .....	30
4.6	Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure .....	35
4.6.1	Dehydratisierung von Milchsäure in Wasser unter nahe- und überkritischen Bedingungen .....	35
4.6.2	Dehydratisierung von Milchsäure in der Gasphase .....	37
<b>5</b>	<b>Mechanistische Überlegungen zur Dehydratisierung von Milchsäure.....</b>	<b>56</b>
5.1	Grundlegendes zur Wechselwirkung von Milchsäure mit der Katalysatoroberfläche.....	56
5.2	Die Rolle der Carboxylgruppe.....	57
5.3	Auswirkungen des Mechanismus auf die Acrylsäureselektivität.....	59
<b>6</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung.....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>64</b>
7.2	Darstellung der Katalysatoren .....	65
7.2.1	Ausgangsmaterialien .....	65

7.2.2	Nomenklatur der Zeolith-Katalysatoren .....	65
7.2.3	Modifizierung der Zeolithe .....	66
7.2.4	Fraktionierung der Katalysatoren.....	68
7.3	Charakterisierungsmethoden .....	68
7.3.1	Thermogravimetrie.....	68
7.3.2	Chemische Analyse.....	69
7.3.3	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	70
7.3.4	MAS-NMR-Spektroskopie .....	70
7.3.5	Elektronenmikroskopie .....	71
7.3.6	Stickstoff-Physisorption.....	71
7.3.7	Adsorption und temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak.....	72
7.3.8	Transmissions-Infrarot-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül .....	73
7.4	Messungen in der Strömungsapparatur .....	74
7.4.1	Aufbau der Apparatur .....	74
7.4.2	Durchführung von Blindmessungen .....	75
7.4.3	Durchführung von katalytischen Experimenten .....	76
7.5	Produktanalyse durch Gaschromatographie .....	76
7.5.1	Gaschromatographische Methode.....	77
7.5.2	Bestimmung der Analyten-Konzentration .....	78
7.6	Definition relevanter Größen.....	78
7.6.1	Umsatz, Ausbeute und Selektivität .....	78
7.6.2	Wechselzahl .....	79
7.6.3	Raumgeschwindigkeit und Raumzeit.....	80
7.6.4	Massen- und Kohlenstoffbilanz .....	80
<b>8</b>	<b>Charakterisierung der Katalysatormaterialien.....</b>	<b>82</b>
8.1	Chemische Zusammensetzung .....	82
8.2	Struktur und Morphologie .....	86
8.2.1	Faujasit-Katalysatoren in der Na-Form.....	86
8.2.2	Faujasit-Katalysatoren nach dem Ionenaustausch mit Alkalimetallsalzen.....	90
8.2.3	Zeolith Na-MOR-5,2.....	91
8.2.4	Zeolithe Na-ZSM-5-9; Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 .....	91
8.2.5	Katalysator Na-SAPO-5.....	92
8.3	Nukleophile und elektrophile Eigenschaften.....	93
8.3.1	Berechnete Sauerstoffpartialladung .....	93
8.3.2	Art der elektrophilen Zentren.....	95

8.3.3 Wechselwirkung mit polaren Sondenmolekülen .....	99
<b>9 Experimente in der Strömungsapparatur .....</b>	<b>117</b>
9.1 Blindtest.....	117
9.2 Reaktion an Zeolith Na-Y-2,4 zur Bewertung der Apparatur .....	119
9.3 Reaktion an Zeolithen Na-FAU-n .....	123
9.3.1 Aktivität und Desaktivierung .....	124
9.3.2 Produktselektivität .....	131
9.4 Reaktion an Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18.....	133
9.5 Reaktion an anderen brønstedsauren Zeolithen.....	137
9.5.1 Na-SAPO-5 .....	137
9.5.2 Li-X-1,2 und Na-ZSM-5-9.....	138
9.6 Reaktion an Alkalimetall-Zeolithen mit Lithium, Kalium und Cäsium.....	139
9.6.1 Einfluss der Kaliummenge auf amphotere Zeolithe am Beispiel von $\text{Na}_{1-n}\text{K}_n\text{-Y-2,4}$ .....	139
9.6.2 Einfluss der Art des Alkalimetalls M auf amphotere Zeolithe am Beispiel von $\text{Na}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ .....	144
9.6.3 Einfluss von Kalium auf saure Zeolithe anhand des Vergleichs von K-ZSM- 5-21 mit Na-ZSM-5-18 .....	149
9.7 Einfluss der Milchsäurekonzentration auf die Reaktion .....	150
9.8 Einfluss der Akkumulation am Katalysator auf die Kohlenstoffbilanz.....	152
9.9 Zusammenfassender Vergleich der erzielten Ergebnisse mit der Literatur.....	153
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>155</b>
<b>11 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>159</b>

## Abkürzungsverzeichnis

3-HPA	3-Hydroxypropansäure
AA	Acrylsäure
AcH	Acetaldehyd
AFI	Aluminophosphate Five
$\text{AlO}_4^{5-}$	Aluminiumoxid-Tetraeder
BET	Brunauer, Emmet und Teller
cp	cross coupling, Kreuzpolarisierung
E1	Eliminierungsmechanismus 1ter Ordnung
E1cB	Eliminierungsmechanismus 1ter Ordnung mit anionischer Polarisierung
E2	Eliminierungsmechanismus 2ter Ordnung
E2cA	Eliminierungsmechanismus 2ter Ordnung mit kationischer Polarisierung
E2cB	Eliminierungsmechanismus 2ter Ordnung mit anionischer Polarisierung
EI	elektrophil, elektrophiles Zentrum
FAU	Faujasit
FT-IR	Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph
Gl.	Gleichung
ICP	inductively coupled plasma
IR	Infrarotspektroskopie
L	Lewis, lewisacide
LA	Milchsäure
$\text{M}_{1/n}^{n+}$	Kationen
MFI	Mobile Five
MOR	Mordenit
Nu	nukleophil, nukleophiles Zentrum
O2	Sauerstoff auf der kristallografischen Position 2
OES	Optische Emmisionsspektroskopie
p. a.	zur Analyse
PEEK	Polyetheretherketon
PLA	Polymilchsäure
$\text{PO}_4^{3-}$	Phosphat-Tetraeder
PPS	Polyphenylensulfid
PTD	2,3-Pentandion
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAPO	Silikoaluminophosphat
$\text{SiO}_4^{4-}$	Siliziumoxid-Tetraeder
TGA	Thermogravimetrie
$\text{TO}_4$	Metalloxid-Tetraeder
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
USY	Ultrastabiler Zeolith Y
vgl.	vergleiche
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
$\text{X}^{-1}$	Nukleofug
XPS	Photoelektronenspektroskopie
$\text{ZO}^-$	Negativ geladenes Zeolithgitter
ZSM-5	Zeolith Socony Mobil Five



## Symbolverzeichnis

$a$	pm	Zellparameter
$A$	pA·s	Fläche
$\bar{A}$	m <sup>-1</sup>	integrale Extinktion
$c$	mol·g <sup>-1</sup>	Konzentration
$d$	mm	Partikeldurchmesser
$f$		Methodenfaktor
$l$	mm	Kantenlänge
$LHSV$	h <sup>-1</sup>	liquid hourly space velocity, Raumgeschwindigkeit
$m$	g	Masse
$M$	g·mol <sup>-1</sup>	Molmasse
$\dot{m}$	g·min <sup>-1</sup>	Massenstrom
$n$	mol	Stoffmenge
$\dot{n}$	mol·min <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom
$p$	bar	Druck
$R$ oder $\bar{R}$		Spannbreite
$s$		Standardabweichung
$S$	%	Selektivität
$t$	min	Zeit
$T$	°C	Temperatur
$TOF$	s <sup>-1</sup>	turnover frequency, Wechselzahl
$TOS$	min	time on stream, Laufzeit
$V$	ml	Volumen
$\dot{V}$	ml·min <sup>-1</sup>	Volumenstrom
$\tilde{\nu}$	cm <sup>-1</sup>	Schwingungsenergie
$w$	Ma.-%	Massenanteil
$x$		Messwert
$X$	%	Umsatz, Elektronegativität nach Sanderson
$Y$	%	Ausbeute
$\Delta_R G_T^\circ$	J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\delta$	ppm	Chemische Verschiebung
$\varepsilon$	cm·mol <sup>-1</sup>	Extinktionskoeffizient
$\delta_O$		Sauerstoffpartialladung
$\tau$	min	Verweilzeit oder Raumzeit

## Indizes

0	Standard- oder Startbedingung
1,2,3	Laufzahlen
AA	Acrylsäure
AcH	Acetaldehyd
aus	aus, aus dem Reaktor
BET	Brunauer, Emmet und Teller
C	kritisch
c,akk	akkumulierter Kohlenstoff
ein	ein, in den Verdampfer oder Reaktor hinein
i	Edukt, Bestandteil des Zeolithen
int	intermediär
IS	Interner Standard
j	Produkt
Kat	Katalysator
Ko	Komponente
l	liquid, flüssig
LA	Milchsäure
mikro	mikro
Pr	Probe
PrCOOH	Propansäure
PTD	2,3-Pentandion
R	Reaktion
rel	relativ
Sch	Schüttung
surf	surface, äußere Oberfläche
tr	trocken, entgast
unb	unbekannt
X,45-285	Umsatz in der Zeit von 45 bis 285 min

# 1 Kurzfassung

Biogene Basischemikalien können petrochemische Ressourcen für die Produktion von Gebrauchschemikalien ersetzen. Eine solche biogene Basischemikalie ist Milchsäure, die wegen ihrer zwei funktionellen Gruppen zu verschiedenen Folgeprodukten umgesetzt werden kann. Aus der Reihe der möglichen Reaktionen ist die Gasphasen-Dehydratisierung zu Acrylsäure von besonderem Interesse, weil Acrylsäure in großen Mengen als Adhäsiv in Farben und Lacken und als Monomer für die Produktion der Superabsorber-Polymere verwendet wird. Durch die begleitenden Nebenreaktionen entstehen hauptsächlich Acetaldehyd, 2,3-Pentandion, Propansäure und Milchsäure-Oligomere. Gegenüber der angestrebten Dehydratisierung sind die Nebenreaktionen thermodynamisch begünstigt. Aus diesem Grund ist es für die selektive Umwandlung der Milchsäure zu Acrylsäure notwendig, die genannten Nebenreaktionen durch Verwendung eines optimierten Katalysators kinetisch zu hemmen. Nach aktuellem Stand des Wissens gelingt das mit Hilfe von Nitrat-, Sulfat- und Phosphat-Katalysatoren sowie mit Hilfe von solchen Zeolithen, die mit Alkalisalzen modifiziert wurden. Die in der Literatur publizierten Daten legen trotz eingeschränkter Vergleichbarkeit der verschiedenen Katalysatorsysteme nahe, dass an modifiziertem Zeolith Y die höchste Selektivität erreicht werden kann. Obwohl das für modifizierte Zeolithe spricht, hat sich gezeigt, dass solche Katalysatoren einer speziellen Desaktivierung unterliegen. Deshalb ist das Aufklären der für die Desaktivierung verantwortlichen Ursache eine unabdingbare Voraussetzung für die Entwicklung eines leistungsstarken Katalysators.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Alkalimetall-Zeolithen auf deren katalytisches Verhalten in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure untersucht mit dem Ziel, die Struktur-Wirkungs-Beziehung für die Aktivität, Selektivität und das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren zu ermitteln. Voraussetzung dafür ist die Charakterisierung der für die Reaktion ausgewählten Katalysatoren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Morphologie und Struktur sowie hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber polaren Adsorptiven. Dazu werden als Methoden die optische Emissionsspektroskopie, Pulverröntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie,  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie, Stickstoff-Physisorption, Ammoniak-Chemisorption, temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak und die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül angewendet. Die in der Reaktion verwendeten Katalysatoren werden darüber hinaus mittels Stickstoff-Physisorption, Röntgendiffraktometrie und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR- sowie  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die experimentelle Basis für die katalytischen Untersuchungen stellt eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwi-

ckelte neuartige Strömungsapparatur dar, die sich dadurch auszeichnet, dass der Kontakt der Milchsäure mit Metallteilen strikt vermieden und die Milchsäure sehr schnell verdampft wird. Diese Verdampfung findet außerdem räumlich getrennt vom Reaktionsort statt. Als Referenzmaterial, an dem die meisten der untersuchten Eigenschaften gemessen werden, dienen ausgewählte Vertreter der in der Literatur ausgiebig untersuchten und beschriebenen Zeolithe Na-Y. Andere in dieser Arbeit untersuchte Katalysatoren sind Zeolithe vom Typ Na-X, Na-MOR und Na-ZSM-5 sowie Na-Y-Zeolithe, die mittels Ionenaustausch mit Li, K und Cs modifiziert wurden.

Wie anhand von Experimenten ohne Katalysator gezeigt wird, gewährleistet die entwickelte Apparatur, dass Nebenreaktionen, insbesondere die Zersetzung von Milchsäure zu Acetaldehyd, nicht auftreten. Ein vernachlässigbar kleiner Blindumsatz wird wegen der Polymerisation von Milchsäure zwar gemessen, aber die Polymere scheiden sich nicht im Reaktor ab. Der verfälschende Einfluss der genannten Polymere auf das katalytische Verhalten von Katalysatoren ist auf diese Weise praktisch ausgeschlossen. Das unterscheidet die in dieser Arbeit verwendete Apparatur von den aus der Literatur bekannten Strömungsapparaturen, bei denen sich Milchsäureoligomere im Zuge einer unvollständigen Verdampfung auf dem Katalysator abscheiden können.

Dem aktuellen Stand des Wissens zufolge, wird die Desaktivierung des Katalysators im Falle des Referenzmaterials Na-Y mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$  durch Ablagerungen verursacht, die sich durch die Zersetzung von Reaktionsteilnehmern während der Reaktion auf dem Katalysator bilden. Diese Ablagerungen sollen mit fortschreitender Reaktionslaufzeit einen Rückgang der Acrylsäure-Selektivität bewirken. Im Unterschied dazu lassen die eigenen Untersuchungen erkennen, dass sich die Desaktivierung des Katalysators Na-Y hauptsächlich im Rückgang des Milchsäureumsatzes und nur wenig im Rückgang der Acrylsäure-Selektivität äußert. Die mit der verwendeten Strömungsapparatur durchgeführte Gasphasenreaktion ermöglicht es, nach 285 min Reaktionslaufzeit eine Acrylsäure-Selektivität von ca. 50 % und einen Milchsäure-Umsatz von ca. 40 % zu erreichen. Im Vergleich mit den höchsten gemessenen Werten zu Beginn der Reaktion entspricht das einem Rückgang des Umsatzes um ca. 60 % und der Selektivität um lediglich 17 %. Aus der Literatur sind stattdessen ein Umsatzrückgang von höchstens 2 % und ein Selektivitätsrückgang von bis zu 87 % bekannt.

Auch unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit ist eine Desaktivierung des Katalysators Na-Y nicht zu umgehen. Seine strukturelle Beschaffenheit ändert sich dabei nicht, wie die Analyse per Röntgendiffraktometrie und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie zeigt. Physisorptionmessungen am unbenutzten und am gebrauchten Katalysator verdeutlichen vielmehr,

dass das Porensystem des Zeolithen im Lauf der Reaktion unzugänglich wird. Dafür sind kohlenstoffhaltige Ablagerungen verantwortlich, die aus einer Mischung aus ungesättigten koksartigen und sauren, carboxylischen Verbindungen bestehen. Darauf weisen Verbrennungselementaranalyse und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie hin. Das Zeitverhalten von Umsatz und Selektivität sowie die Charakterisierung des Porensystems und der auf dem Katalysator abgelagerten Verbindungen lässt sich nur so interpretieren, dass das Blockieren des Porensystems den Rückgang des Umsatzes hervorruft und dass die carboxylischen Ablagerungen Protonen für die Aktivierung der Milchsäure bereitstellen, wodurch vermehrt Acetaldehyd anstelle von Acrylsäure entsteht. Letzteres bewirkt den Abfall der Acrylsäure-Selektivität.

Die obige Interpretation des Desaktivierungsverhaltens von Na-Y mit dem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Wert von 2,4, die von den aus der Literatur bekannten Fakten abweicht, lässt sich durch die Erweiterung des Spektrums untersuchter Katalysatoren bestätigen, somit erhärten und verallgemeinern. Ungeachtet dessen schieben sich dabei zusätzlich neue Gesichtspunkte ins Blickfeld. Beispielsweise bestimmt im Fall aller untersuchten Na-Faujasite der elektrophile und nukleophile Charakter des Katalysatorgitters, der mittels Adsorption und Desorption von Ammoniak und Pyridin bestimmt wurde, das Reaktionsgeschehen. Das offenbart sich anhand der Ergebnisse, die an den Na-Zeolithen mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Werten von 1,2, 2,3, 2,4, 2,6, 5,2 und 7,6 erzielt werden. Je höher die Nukleophilie ist, also im Fall der Zeolithe mit kleinem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, desto inaktiver ist der Katalysator und desto schneller desaktiviert er. Die Charakterisierung der gebrauchten Katalysatoren mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie, Stickstoff-Physisorption und Verbrennungselementaranalyse führt zu der Erkenntnis, dass im Fall der nukleophilen und der amphoteren Na-Faujasite, das sind jene mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Werten bis 2,6, freie Säuren und saure Oligomere im Porensystem agglomeriert werden, wodurch sich Adsorptiv-Cluster mit intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden. Große Cluster können das Porensystem nicht mehr verlassen und verhindern deshalb den Zugang der Milchsäure zu den aktiven Zentren. Im Ergebnis dessen geht der Umsatz wie oben beschrieben mit der Zeit zurück. Die Bildungsgeschwindigkeit der genannten Cluster ist für basische Zeolithe wie Na-X größer als für die genannten amphoteren Na-Y. Diese Tendenz kann aus dem Adsorptionsverhalten der Katalysatoren gegenüber Ammoniak abgeleitet werden. Wegen der schnelleren Akkumulation ist die Desaktivierung an der erstgenannten Katalysatorart zum Beginn der Reaktion stärker ausgeprägt.

Hat der Katalysator einen sauren Charakter, wie das auf die Zeolithe Na-Y mit den größeren  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Werten von 5,6 und 7,6 zutrifft, können vermehrt Nebenreaktionen ablaufen, woraus eine hohe Aktivität resultiert. Adsorptiv-Cluster entstehen dabei nicht. Trotzdem wird im Zu-

ge der Reaktion an den sauren Faujasiten Na-Y mehr Kohlenstoff im Porensystem als bei den basischen und amphoteren Katalysatoren abgelagert, was die Verbrennungselementaranalyse zeigt. Bei diesen Ablagerungen handelt es sich ausschließlich um Koks, also um ungesättigte Zersetzungsprodukte von adsorbierten Reaktionsteilnehmern. Im Gegensatz zu den Adsorptiv-Clustern ist der Koks weniger raumfüllend und der Zugang zu den aktiven Zentren ist trotz der Ablagerungen möglich. Folglich ist die Desaktivierung an den sauren Katalysatoren sehr langsam oder tritt gar nicht auf. Beide Effekte, also die hohe Aktivität und die langsamere Desaktivierung, werden durch Brønstedtsäurezentren und Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies verstärkt. Das macht der Vergleich der beiden sauren Faujasite untereinander deutlich.

Nennenswerte Mengen von Acrylsäure werden nur an den Na-Faujasiten gebildet, bei denen anhand von FTIR-Spektroskopie mit Pyridin keine starken Lewis- und keine Brønstedtsäurezentren nachgewiesen können. Das ist der Fall für die Faujasite mit den kleineren  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Werten bis 2,6, wobei die Acrylsäuremenge an den genannten Y-Zeolithen höher ist als an dem nukleophilen X-Zeolith mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,2$ . An den stark sauren Na-Faujasiten mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5,2$  und  $7,6$ , die beide starke Lewis- und Brønstedtsäurezentren besitzen, entsteht fast ausschließlich nur Acetaldehyd, was daran liegt, dass die Acetaldehyd-Bildung nur durch das Bereitstellen von nukleophilen Zentren in den amphoteren und nukleophilen Zeolithen behindert werden kann. Der sich auf die Acrylsäure-Selektivität positiv auswirkende Effekt besteht aber nur zu Beginn der Reaktion. Wie oben dargelegt, werden Brønstedtsäurezentren in Form der Adsorptiv-Cluster bereitgestellt, die die Reaktion von Milchsäure auf Kosten der Acrylsäure-Bildung beeinflussen.

In Cs- und K-haltigen Y-Zeolithen mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$  ist weniger Platz für die Bildung von Adsorptiv-Clustern vorhanden als bei der entsprechenden Na-Variante. Das kann mittels statisch-volumetrischer Adsorption von Ammoniak gezeigt werden. Weil daher nur kleine Cluster entstehen, ist der Rückgang des Milchsäure-Umsatzes mit der Zeit an solchen Zeolithen langsamer. Er fällt auf höchstens 47 % in 285 min. Trotz des geringeren Platzangebots akkumulieren sich auf allen untersuchten K- und Cs-haltigen Y-Zeolithen während der Reaktion saure Ablagerungen. Das verdeutlicht die Analyse der gebrauchten Katalysatoren mit Verbrennungselementaranalyse und  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie. Wegen der sauren Ablagerungen nimmt die Acrylsäure-Selektivität mit der Zeit ähnlich stark ab wie am Na-Zeolith. Interessanterweise spielt der Grad des Ionenaustausches kaum eine Rolle für das Desaktivierungsverhalten, was auf die Größe des ausgetauschten Ions nicht zutrifft. Im Gegensatz zu den größeren Kationen  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$ , hat der Lithium-Austausch von Na-Y zur Folge, dass mehr Platz

für Adsorptiv-Cluster zur Verfügung steht. Darum geht der Umsatz an diesem Zeolith innerhalb von 285 min auch um 67 % zurück.

Wird eine Zeolithstruktur verwendet, die im Gegensatz zu Faujasit nicht die Bildung von Clustern begünstigt, ist die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure stationär, wie die Reaktion am kationisch-sauren Zeolith Na-ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$  belegt. Die Acrylsäure-Selektivität beträgt über 285 min hinweg ca. 55 %, wobei der Umsatz ca. 94 % ist. Allerdings wird dabei auch Acetaldehyd mit einer Selektivität von ca. 36 % erzeugt. Die vergleichsweise große Acetaldehyd-Menge wird durch den sauren Charakter des Zeolithen verursacht. Das Austauschen von  $\text{Na}^+$  durch  $\text{K}^+$  hat keinen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität von ZSM-5. Alternativ mögliche Katalysatoren vom Typ MOR sind wegen ihrer sauren und basischen Eigenschaften zwar besser für das Unterdrücken der Acetaldehyd-Bildung geeignet, werden aber trotz der geringen Tendenz zur Akkumulation desaktiviert. Wahrscheinlich liegt das am schlechten Massentransport innerhalb der MOR-Struktur, wie er aus der Literatur im Zusammenhang mit anderen Prozessen bekannt ist.

Bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren wurde die Akkumulation von sauren Kohlenwasserstoffen, wie Milchsäure, Acrylsäure und von offenkettigen Milchsäureoligomeren, als gemeinsame Ursache für das Desaktivierungsverhalten der Zeolithe ausgemacht. Das Vermögen des Katalysators zur Akkumulation solcher Ablagerungen ist stark vom Strukturtyp und vom elektronischen Charakter des jeweiligen Zeolithen abhängig. Vergleichsweise schnelle Desaktivierung liegt dann vor, wenn große Adsorptiv-Cluster entstehen können, die mittels intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Das ist der Fall bei einem nukleophilen und mit großen Hohlräumen ausgestatteten Zeolith. Andererseits ist die Reaktion ohne Desaktivierung möglich, wenn keine Akkumulation stattfindet. Exemplarisch dafür stehen die Zeolithe vom Typ ZSM-5. An dem Zeolith Na-ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$  wird Milchsäure stationär umgesetzt, und im Vergleich aller in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wird am Ende der untersuchten Reaktionslaufzeit die höchste Acrylsäure-Ausbeute realisiert, nämlich 53 %, bei einem Umsatz von 96 %. Die im Unterschied dazu höchste Acrylsäure-Selektivität, und zwar 62 % nach 165 min Reaktionslaufzeit, wird an dem Zeolith Na-Y und den teilgetauschten Zeolithen K-Y und Cs-Y erreicht. Allerdings werden diese Katalysatoren dabei desaktiviert, was sie gegenüber dem Typ ZSM-5 für den praktischen Einsatz weniger attraktiv erscheinen lässt.

## 2 Summary

Biogenic platform chemicals can replace petrochemical resources for the production of commodity chemicals. One of these biogenic platform chemicals is lactic acid that can easily be converted into a variety of compounds due to the existence of two functional groups. Among these possible conversions, the dehydration of lactic acid to acrylic acid is of particular interest because large amounts of the reaction product is demanded in industry as adhesive for lacquers and paints or as monomer for the production of the superabsorbent polymer. Possible side products of the dehydration reaction are acetaldehyde, 2,3-pentanedione and polymeric esters of the lactic acid. As the side reactions are thermodynamically more favored than the dehydration, the selective conversion of lactic to acrylic acid in the gas phase requires the usage of a suitable catalyst by means of which the side reactions can be inhibited kinetically. For that purpose, nitrates, sulfates, phosphates and zeolites, modified by alkali-based salts, have been in use so far. According to literature, the highest selectivity to acrylic acid is supposed to be reachable by employing the modified zeolite of type Y. Therefore, modified zeolites in general are considered to be promising candidates for further studies. However, the performance of such zeolites may significantly suffer from deactivation, by means of which the conversion rate and the selectivity of the conversion are affected. Therefore, the study and elucidation of this detrimental phenomenon are key prerequisites for the development of an efficient catalyst.

In the present thesis, the influence of the structural and electronic properties of alkali-metal exchanged zeolites on the catalytic performance of the gas phase reaction of lactic acid to acrylic acid is investigated. The work aims at gaining a new insight into the relationship between zeolite properties and the resulting effect in terms of the activity, selectivity and the deactivation behavior of the zeolites under consideration. To achieve this end, the characterization of the chemical composition of the catalysts, of their morphology, their structure and their adsorption behavior against polar adsorptive is carried out by means of several experimental techniques: optical emission spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy,  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR spectroscopy, nitrogen physisorption, ammonia chemisorption, temperature-programmed ammonia desorption and fourier-transform infra-red spectroscopy with pyridine as a probe molecule. In addition, combustion analysis, X-ray powder diffraction, nitrogen physisorption,  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR- and  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR spectroscopy serve as methods to identify modifications of the catalysts after their employment in the reactor, i.e. in their used form. The experimental basis for studying the catalytic performance is a novel, particularly designed flow apparatus that is characterized by three outstanding features: (i)



circumvention of the contact between lactic acid and all metallic structural components of the set-up; (ii) guarantee of rapid evaporation of the aqueous solution of lactic acid; (iii) spatial separation between the places of the evaporation process and the conversion reaction. As a benchmark catalyst, the zeolite Na-Y is selected because it usually plays the role of a reference material in literature studies. Hence, it is well characterized in terms of catalytic performance. In addition, the zeolites Na-X, Na-ZSM-5, Na-MOR and different varieties of the Na-Y type, modified by ion exchange with Li, K and Cs, are considered as possible catalysts for the sake of comparison.

As can be demonstrated by blank experiments, i.e. without a catalyst, the specially developed flow apparatus allows lactic acid to be evaporated without observable side reactions, in particular without formation of acetaldehyde. In fact, polymerization of lactic acid takes place to a negligible extent, but there is no deposition of the resulting polymers in the catalyst bed of the reactor and, thus, no distortion of the catalyst performance by any falsifying impact of such polymers. That means, the experimental prerequisite is given for that largely undistorted catalytic parameters can be quantified which is unlike other setups widespread in the literature with integrated evaporator-reactor.

In the heterogeneously catalyzed dehydration of lactic acid, deactivation is a well-known problem. This particularly applies to the reference material Na-Y. It is commonly believed that deactivation is associated with gradual formation of deposits on the catalyst surface due to degradation of lactic acid and its reaction products, which is why the selectivity of the conversion to acrylic acid is supposed to be reduced with time-on-stream while the conversion rate is expected to be not affected. Compared with this, the present results on the reaction using the catalyst Na-Y with  $n_{Si}/n_{Al} = 2.4$  reveal that the deactivation manifests itself in a decline of conversion and in only a small reduction of selectivity. By means of the flow apparatus of the present work, a value of about 50 % for the selectivity to acrylic acid and a conversion of about 40 % are achieved after 285 min of time-on-stream. Measured against the highest observable values at the beginning of the reaction, i.e. at low time-on-stream, these results correspond to a decline by 60 % and 17 % of conversion and selectivity, respectively. On the contrary, respective values from literature reports are 2 % and 87 %.

The measurements on the zeolite Na-Y indicate that there is a certain degree of deactivation. However, the structure of the catalyst is not affected by the reaction, as it is revealed by the results of X-ray diffraction and  $^{27}Al$ -MAS-NMR spectroscopy. Compared to the fresh zeolite, the pores of the catalyst after its use are not accessible since carbonaceous deposits have been accumulated in the pore system. The deposits consist of a mixture of unsaturated coke-like

compounds and carboxylic hydrocarbons such as free lactic acid, chainlike lactic acid polymers and acrylic acid. Nitrogen physisorption, combustion analysis and  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR spectroscopy give evidence of these findings. All facts together, about the time-dependent evolution of conversion and selectivity, about the accessibility of the pore system and about the nature of the deposits, unambiguously suggest that the blocking of the active centers in the pores by deposits is responsible for the decline of conversion. Moreover, the carboxylic deposits make protons available for promoting the degradation of lactic acid to acetaldehyde. The latter process causes the selectivity to acrylic acid to decline.

The main features described above in order to interpret the cause-action relation for the deactivation of the catalyst Na-Y with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.4$ , which deviate from the facts reported in the literature, can be confirmed by the following investigations on the larger spectrum of catalysts as it is mentioned at the beginning. Thus, the interpretation is corroborated and, ultimately, generalized, even though some new aspects come also into focus. When the results on different Na-faujasites with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.2, 2.3, 2.4, 2.6, 5.2$  and  $7.6$  are compared with each other, it becomes apparent that the acidic (electrophilic) and basic (nucleophilic) properties of the zeolite lattice gain particular relevance as they prove to be mainly responsible for the reaction outcome. The electrophilic and nucleophilic characteristics can be identified by means of ammonia and pyridine adsorption and desorption. The higher the nucleophilic nature of the catalyst, as it applies to zeolites with low  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ , the lower the reactivity and the faster the deactivation. By characterizing the catalysts in their used form, the findings from  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR spectroscopy, nitrogen physisorption and combustion analysis reveal that clusters of acids and acidic oligomers are deposited in the pore system, which is particularly characteristic of Na-faujasites with low  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -values smaller than 2.6. Finally, the deposits form big clusters by stabilization via intermolecular hydrogen bonds with the result that the clusters become too large to leave the pores. As a consequence, the access of lactic acid molecules to the active centers of the catalyst gets blocked and the reactivity decreases with time-on-stream. The rate of cluster formation is higher for the nucleophilic zeolite Na-X with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.2$  than it is for the amphoteric zeolites Na-Y with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.3, 2.4, 2.6$ . This tendency can be derived from ammonia adsorption experiments. Due to the faster accumulation of acidic compounds the deactivation rate of the former type of catalysts is more pronounced at the beginning of the reaction.

Acidic zeolites of the Na-Y-type with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5.2$  and  $7.6$  catalyze side reactions which implies a high reactivity of these catalysts. Although adsorptive clusters do not emerge, even more carbon in form of deposits is present in the case of acidic catalysts than in the case of the

other zeolites Na-Y. From combustion analysis and  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR spectroscopy when applied to the catalysts in their used form, it becomes apparent that the deposits consist of coke only. That means the deposits are unsaturated decomposition products of adsorbed lactic acid and its products. Unlike the adsorptive clusters, coke is less bulky and, thus, the active centers of the acidic catalysts remain accessible for lactic acid. Therefore, the deactivation process of the zeolites proceeds very slowly or is practically not observable. Both phenomena, i.e. high reactivity and slower deactivation, are enhanced by extra-framework aluminum and brønsted acid sites, which follow from direct comparison of the behavior of the two acidic zeolites Na-Y with each other.

Significant amounts of acrylic acid are only formed on those Na-faujasites that do not possess strong acid sites as they may originate from extra-framework lewis and brønsted acids, detectable by infra-red spectroscopy with pyridine. Faujasites with low  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  values of up to 2.6 are examples for such behavior. As soon as strong acid sites are present, for instance in the zeolites Na-Y with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5.2$  and  $7.6$ , acetaldehyde is almost the only observable product because only nucleophilic centers are capable of inhibiting the lactic acid degradation with ensuing acetaldehyde formation. Such nucleophilic centers are only present in amphoteric or nucleophilic Na-faujasites. Unfortunately, the enhancement of the selectivity to acrylic acid due to nucleophilic sites is only effective at the beginning of the reaction and is later compensated by the accumulation of the above-mentioned acidic adsorptives. Then, acetaldehyde is formed at the expense of acrylic acid.

The pore system of Cs- and K-modified zeolites Na-Y with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$  provides less space for the accumulation of adsorptive clusters than that of the pure Na-zeolite. This is proven by static-volumetric adsorption of ammonia. As a result, the size of the adsorptive clusters formed is smaller and, thus, the decline of the lactic acid conversion is slower with time. Actually, the decline is only 47 % after 285 min time-on-stream. Despite the limited space available, finite amounts of acidic deposits can be found in the pores of the K- and Cs-containing Na-Y zeolites after the reaction, which explains why the selectivity to acrylic acid is reduced on these catalysts in comparison with the behavior of pure Na-Y. Interestingly, the extent of the ion exchange does not play a role for the deactivation, but the size of the ions exchanged matters. In contrast to the big cations  $\text{K}^+$  and  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ions leave much more space available for the cluster formation in the pores and, hence, the conversion is reduced to a larger extent, actually by 67 % after 285 min time-on-stream.

In a zeolite structure that does not favor the formation of polar adsorptive clusters, as it is true for the zeolite Na-ZSM-5 with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$ , the dehydration of lactic acid is possible without

deactivation. For 285 min time-on-stream, the selectivity to acrylic acid amounts to 55 %, whereas the conversion is 94 %. However, the selectivity to acetaldehyde is also fairly high with a value of about 36 %. The large amount of acetaldehyde formed in this particular case is due to the acidic property of the zeolite. Unfortunately, the exchange of  $\text{Na}^+$  by  $\text{K}^+$  does not improve the product selectivity. Compared to that, the Na-Zeolite with MOR structure exhibits better acid-base properties than Na-ZSM-5 and, thus, better meets the requirement for suppressing the acetaldehyde formation, but nevertheless, it likewise deactivates. Obviously, this is due to the unfavorable mass transport in the MOR structure as it is known in the literature from other reactions types.

In the present work, the accumulation of acidic hydrocarbons, such as lactic acid, acrylic acid and open-chain lactic acid polymers, proves to be common reason for the deactivation of all catalysts taken into consideration for the gas phase dehydration of lactic to acrylic acid. The structure and the acid-base properties of the zeolites are responsible for their capability to form such clusters that ultimately deposit. The deactivation rate is high if big adsorptive clusters can be formed and can be stabilized by intra- and inter-molecular hydrogen bonds. This is exemplarily true for the zeolite Na-X with its big pores and its nucleophilic lattice. On the other hand, a reaction of lactic acid without deactivation is possible if adsorptive accumulation is effectively excluded. For instance, lactic acid reacts with stable conversion and stable selectivity on zeolite Na-ZSM-5 with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$ . In this particular case, the yield of acrylic acid reaches up to 53 % at a conversion of 96 % after 285 min time-on-stream, which represents the highest values for the performance of all catalysts investigated in the present work. Slightly less attractive is the zeolite Na-Y and its partly exchanged K- and Cs-form. In fact, these zeolites assure the highest selectivity to acrylic acid, actually about 62 %, after 165 min time-on-stream, but thereafter they deactivate.

### 3 Einleitung

Um den weltweiten Ausstoß des Treibhausgases CO<sub>2</sub> zu reduzieren und der mit der Verknappung fossiler Rohstoffe einhergehenden Preissteigerung von Chemikalien zu entgehen, gewinnt die Nutzung biogener Rohstoffe immer mehr an Bedeutung für die Herstellung von Chemikalien [1]. Dabei stellen neben Fetten und Ölen Kohlenhydrate, wie Stärke und Zucker, den größten Teil der biogenen Rohstoffe dar. Mittels Hydrolyse dieser Kohlenhydrate werden fermentierbare Zucker gewonnen, die dann mikrobiell oder chemisch katalysiert in eine Reihe von Plattformchemikalien, wie beispielsweise Ethanol, Milchsäure oder Bernsteinsäure, umgesetzt werden können [1-2].

Durch Dehydratisierung von Milchsäure erhält man Acrylsäure, welche ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung der als Superabsorber bezeichneten Polyester ist [3]. Acrylsäure wird heute ausschließlich auf chemischem Weg aus erdölbasierten Zwischenprodukten gewonnen. Um den Übergang zu biogenen Rohstoffen zu ermöglichen, muss die heterogen katalysierte Reaktion der biogenen Basischemikalien soweit erforscht werden, dass eine effiziente und kostengünstige Umwandlung zu Produkten, wie den Superabsorbent, möglich wird.

Neben anderen Katalysatorsystemen, wie Phosphaten oder Nitraten, sind in der Vergangenheit vermehrt Zeolithe für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure verwendet worden. An diesen Zeolithen, insbesondere an solchen, die mit Alkalimetallsalzen modifiziert wurden, können vergleichsweise hohe Selektivitäten erzielt werden. Allerdings zeigt die Reaktion ein ausgeprägtes Desaktivierungsverhalten, so dass erstrebenswerte Ergebnisse in der kontinuierlich betriebenen Reaktion in einem Strömungsreaktor nur kurzzeitig realisierbar sind. Die Ursachen für die Desaktivierung sind bisher nicht eingehend untersucht worden. Dieser Thematik ist die vorliegende Arbeit gewidmet. Es geht um die Aufklärung der Ursachen für die Desaktivierung gezielt modifizierter Zeolith-Katalysatoren in der selektiven Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure.

## 4 Stand des Wissens

### 4.1 Basischemikalie Acrylsäure

#### 4.1.1 Allgemeines

Acrylsäure (AA) ist die einfachste olefinische Carbonsäure. Die Anwesenheit zweier funktioneller Gruppen führt dazu, dass Acrylsäure ein hohes Potential dazu besitzt, Polymere zu bilden. Dementsprechend finden die freie Säure, aber auch ihre Ester und die verwandte Metacrylsäure sowie deren Ester, hauptsächlich Verwendung in der Kunststoffindustrie. Die Stoffgruppe wird allgemein unter dem Sammelbegriff Acrylate zusammengefasst. Besonders hervorzuheben ist die Verwendung der Acrylate als Adhäsiv in Farben und Lacken und zur Herstellung der Superabsorber-Polymere. Die Produktionsmenge der freien Acrylsäure betrug Ende des Jahres 2011  $5,32 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ , die Menge der produzierten Acrylsäureester belief sich zur selben Zeit auf  $4,78 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  [4]. Es wird erwartet, dass der Markt für Acrylate weiter wachsen wird. So wird für den Zeitraum 2012 bis 2018 mit einer Wachstumsrate von 6,5 % gerechnet [5].

Acrylsäure wird momentan ausschließlich ausgehend von Erdöl hergestellt. Auf Grund der benötigten Mengen zählt sie zu den petrochemischen Basischemikalien. Alternativ zur petrochemischen Route sind weitere potentielle Darstellungswege bekannt, die von biogenen Rohstoffen ausgehen (s. Abschnitt 4.1.2). Acrylsäure zählt deswegen auch in der biobasierten Wertschöpfungskette zu den Basischemikalien. Beim Übergang von Erdöl zu biogenen Rohstoffen ist Acrylsäure also ein Beispiel für den direkten Ersatz von petrochemischen hergestellten und biogenen Chemikalien [6-7].

#### 4.1.2 Herstellung von Acrylsäure

Bild 4.1 zeigt die möglichen Herstellungsrouten von Acrylsäure. Die stufenweise Reaktion nach Route A, die von Propen ausgeht, steht im Mittelpunkt; sie ist das oben erwähnte konventionelle petrochemische Verfahren. Die dafür notwendigen zwei Reaktionsschritte werden üblicherweise so durchgeführt, dass das Isolieren der Zwischenstufe Acrolein nicht nötig ist [3]. Die Reaktionen nach Varianten B bis E stellen alternative Wege zur Acrylsäuregewinnung dar. Beispielsweise ermöglicht Reaktion D, die Vorstufe Acrolein ausgehend von Glycerin zu gewinnen, welches im Zuge der Biokraftstoffherstellung in großen Mengen anfällt [8]. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass die homogen katalysierte Carboxylierung von Ethen prinzipiell realisierbar ist (Reaktion E) [9]. Schließlich kann Acrylsäure auch durch

Dehydratisierung erzeugt werden, und zwar ausgehend von Milchsäure (LA) (Reaktion B) oder von 3-Hydroxypropansäure (3-HPA) (Reaktion C) [6]. Die chemisch katalysierte Dehydratisierung wird im weiteren Verlauf der Arbeit eingehend erörtert. Es sei an dieser Stelle lediglich erwähnt, dass die Dehydratisierungsreaktionen auch biokatalytisch durchgeführt werden können. Allerdings werden mit der enzymatisch katalysierten Reaktion gleichgewichtsbedingt nur sehr geringe Acrylsäure-Ausbeuten erhalten. Das betrifft sowohl LA [10-11] als auch 3-HPA [12] als Ausgangsprodukt. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 3 %. Ähnlich problematisch gestaltet sich die direkte fermentative Gewinnung von Acrylsäure. Hier ist der Grund hauptsächlich in der Toxizität von AA zu sehen [13]. Trotzdem sind erfolgversprechende Metabolismuspfade identifiziert worden, so dass langfristig, besonders durch den Einsatz von De-novo-Enzymen, mit hohen Ausbeuten gerechnet werden kann [14]. Kurz- und mittelfristig wird biogene Acrylsäure nach Stand des Wissens nur heterogen katalysiert in großtechnisch interessanten Mengen produzierbar sein, wobei die Dehydratisierung beider Hydroxy-propansäureisomere, sowohl Aktivität als auch Selektivität betreffend, besonders erfolgversprechend sein dürfte [6,15-16].

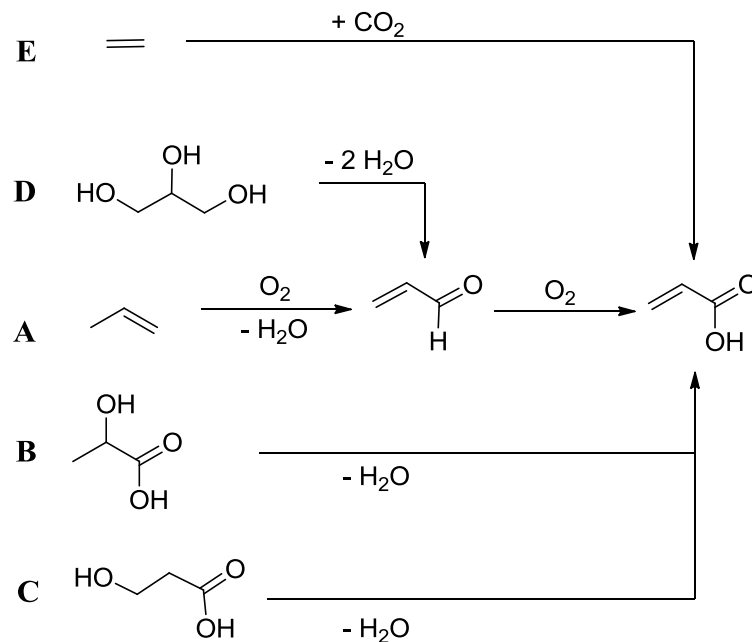


Bild 4.1: Mögliche Syntheserouten zur Acrylsäure.

## 4.2 Biogene Basischemikalie Milchsäure

### 4.2.1 Allgemeines

Milchsäure oder 2-Hydroxypropansäure ist eine der wichtigsten auf Biomasse basierenden Chemikalien. Obwohl anfänglich auf petrochemischem Weg hergestellt, wird bereits heute beinahe der Gesamtbedarf an Milchsäure durch Fermentation gedeckt [17-18]. Schon jetzt erreicht die industrielle Fermentation eine auf Glucose bezogene Ausbeute von 90 %. Auch die Verarbeitung von solchen biogenen Rohstoffen, die nicht mit der Nahrungsmittelproduktion konkurrieren, wie Glycerin oder Algen, hat durch stetige Forschung in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht [18]. Ähnlich wie bei vielen biotechnologischen Verfahren stellt das Aufreinigen der Fermentationsbrühe eine Herausforderung dar. Beim herkömmlichen Verfahren werden stöchiometrische Mengen an Calciumsalzen gebildet. Dieses Manko soll in Zukunft durch optimierte Mikroorganismen und neue Prozessverfahren, wie Elektrodialyse oder Reaktivextraktion, behoben werden. Im Ergebnis dessen soll Milchsäure in großen Mengen auf effiziente und umweltschonende Weise aus Biomasse gewonnen werden [17,19].

Die weltweite Produktion von Milchsäure betrug 2007  $150 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  und ist seitdem stetig gewachsen. Für 2015 wird eine Produktionsmenge von ca.  $330 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  vorhergesagt [20]. Neben der Verwendung in der Lebensmittelindustrie wird LA großtechnisch ausschließlich zur Produktion des biologisch abbaubaren Kunststoffes Polymilchsäure (PLA) verwendet.

### 4.2.2 Folgereaktionen der Milchsäure

Die Reaktion von Milchsäure zu PLA ist nicht die einzige Möglichkeit, LA umzusetzen. Wie in Bild 4.2 dargestellt, ist eine Vielzahl von Folgeprodukten denkbar. Die Vielseitigkeit der Reaktionen beruht auf dem Vorhandensein der zwei funktionellen Gruppen der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure [21]. Der besondere Charakter dieser beiden Gruppen ist dafür verantwortlich, dass die Reaktion von LA fast ausschließlich durch den Einfluss von nukleophilen (Nu) und elektrophilen (El) Zentren katalysiert wird (vgl. Bild 4.2). Nur die Hydrierung zu Propandiol (Reaktion C) ist diesbezüglich eine Ausnahme.



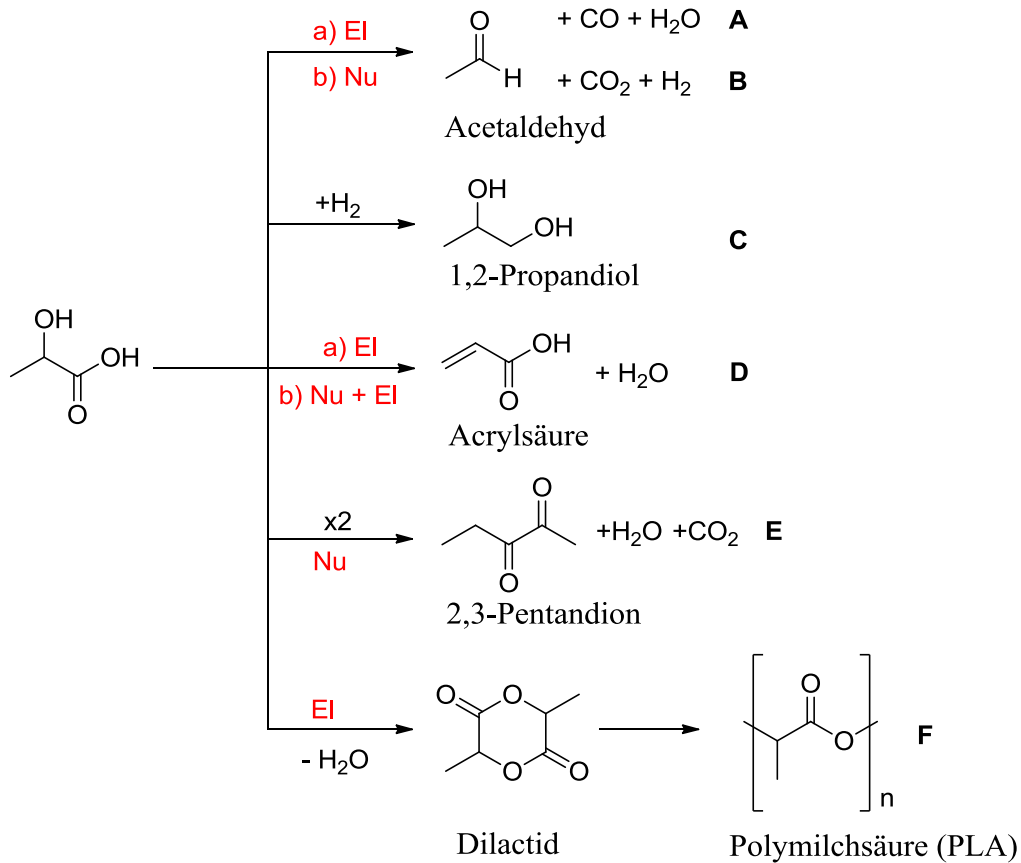
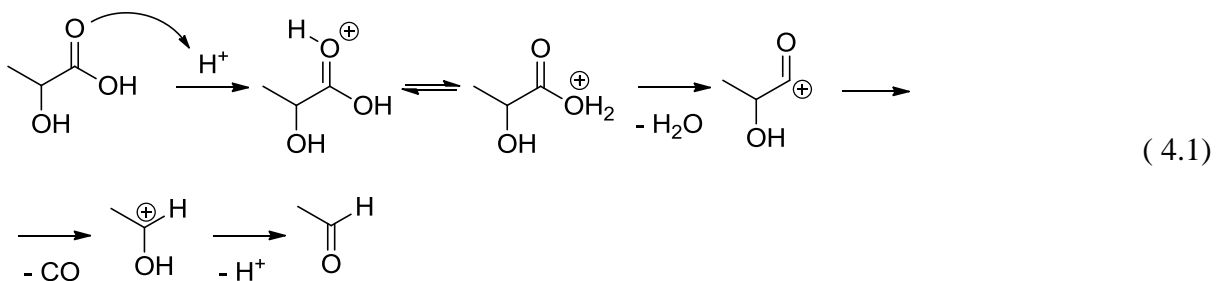


Bild 4.2: Folgechemie der Milchsäure (nach [22]). Die Beteiligung von nukleophilen und elektrophilen Zentren an den Reaktionen ist durch die Kennzeichnung mit Nu und EI speziell hervorgehoben.

#### 4.2.2.1 Mechanistische Betrachtungen

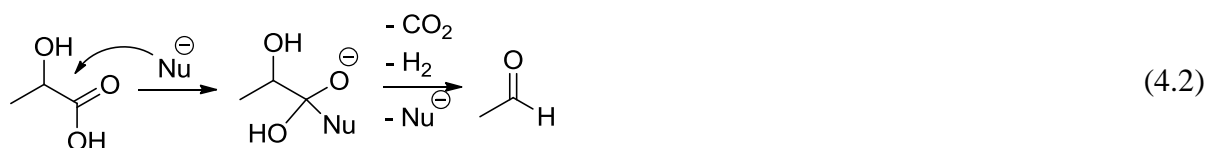
Milchsäure kann sowohl durch Decarbonylierung (Reaktion A) als durch Decarboxylierung (Reaktion B) zu Acetaldehyd umgesetzt werden. Die Decarbonylierung verläuft nach dem in den folgenden Gleichungen wiedergegebenen Mechanismus [23]:



Wie Gl. (4.1) erkennen lässt, ist die Aktivierung der Carboxylgruppe durch Protonierung der entscheidende Schritt für die Decarbonylierung. Daher läuft dieser Prozess in der Flüssigphase besonders bei hohen Temperaturen autokatalytisch ab. Das ist insbesondere bei der Be-

handlung wässriger Milchsäure unter nahe- und überkritischen Bedingungen der Fall [24]. Demgegenüber ist in der Gasphase das Auftreten der autokatalytischen Reaktion nicht gänzlich geklärt. Beim Verdampfen von Milchsäure wird jedenfalls oftmals Acetaldehyd als Nebenprodukt gefunden (siehe hierzu Abschnitt 4.6.2.3). Die Decarboxylierung in der Gasphase und in Gegenwart von brønstedsauren Katalysatoren, wie beispielsweise saurem Siliciumdioxid oder saurem Mischoxid, bestehend aus Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid, gilt dahingegen als gesichert [25].

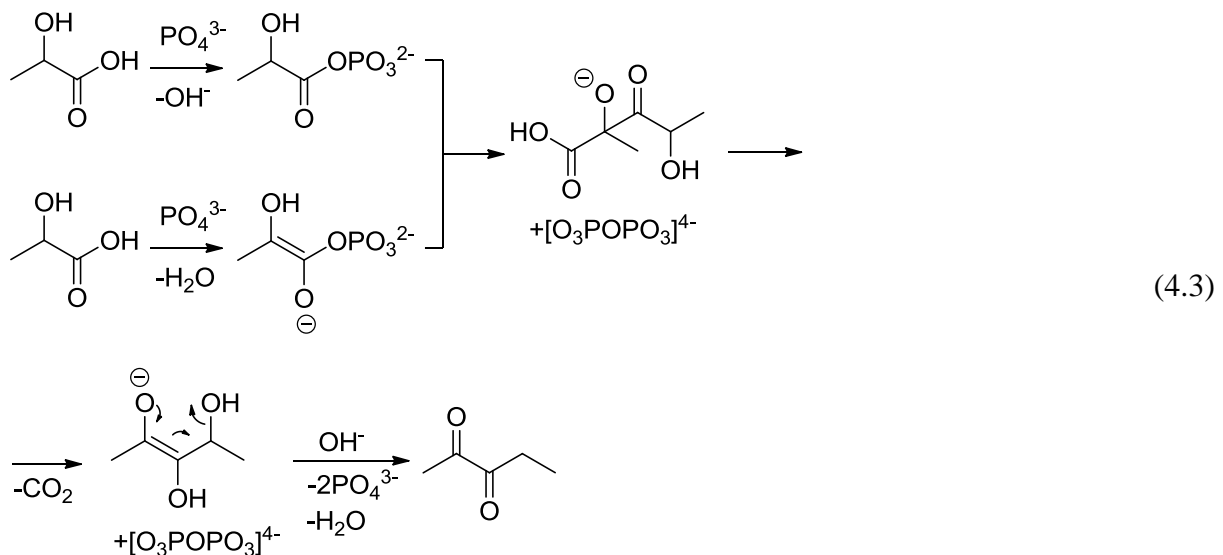
Wie viele andere Carbonsäuren auch, neigt LA besonders in Gegenwart von redoxaktiven Metallen wie Eisen oder Nickel zur Decarboxylierung (Reaktion B). Auf diese Weise können die großen Mengen von erzeugtem Acetaldehyd erklärt werden, die beim Umsetzen von Milchsäure in Reaktoren aus Hastelloy C-276 [24,26] oder normalem Stahl [27] bei erhöhten Temperaturen entstehen (siehe auch Abschnitt 4.6.1 und 4.6.2.3). Analog zu der Situation anderer Carbonsäuren wird die Decarboxylierung mutmaßlich auch an besonders basischen Oxiden, wie MgO und BaO, katalysiert [28-29]. Demzufolge sollten besonders starke Nukleophile nicht als Katalysatoren für die Milchsäureumsetzung verwendet werden. Die Reaktion verläuft per nukleophiler Aktivierung der Carboxylgruppe wie folgt:



Die Reaktion E zu 2,3-Pentandion (PTD) wird in der Literatur als Claisen-Kondensation bezeichnet [30]. Folgerichtig tritt diese Reaktion nur auf, wenn sehr starke Nukleophile vorhanden sind, die die Milchsäure in die anionische Enolform überführen können. Die nukleophilen Zentren müssen überdies mit Milchsäure einen Ester bilden können. Der Mechanismus, der für die Reaktion an Phosphaten postuliert wurde [30], verläuft nach unten stehender Gleichung (4.3). Pentandion wird auch an solchen Katalysatoren gebildet, bei denen die Ausbildung der jeweiligen Ester nicht möglich zu sein scheint, wie zum Beispiel in der Gegenwart von Zeolith Na-Y [31-32]. Dies könnte auf einen anderen als den beschriebenen Mechanismus hindeuten.

Die gezielte Polymerisation zu PLA (Reaktion F) ist, wie schon erwähnt, von großem industriellem Interesse. An dieser Stelle soll vor allem auf die ungewollte, spontane Polymerisation der Milchsäure eingegangen werden. Wie alle Veresterungsreaktionen wird die Polymerisation durch die Anwesenheit von Brønstedsäurezentren beschleunigt. Aus diesem Grund kondensiert wässrige Milchsäure autokatalytisch bereits bei Raumtemperatur zu einem Gemisch

aus Oligomeren, wie z.B. dem in Bild 4.2 gezeigten Dilactid. Der Gleichgewichtsanteil der Oligomere ist demzufolge stark abhängig von der Säurekonzentration [33]. Freie Milchsäure ist nur durch das Erhitzen niedrig konzentrierter wässriger Milchsäurelösungen zu erhalten, da die Esterbindungen hydrolysieren [23]. Die Polymerisation der Milchsäure findet auch am Katalysator statt. Da die hierbei entstehenden Oligomere die Oberfläche des Katalysators blockieren und ihn so desaktivieren können, stellt die Selbstveresterung ein großes Problem für heterogen katalysierte Reaktionen der LA dar. Alle Polymerisationsprodukte, außer dem Dilactid, besitzen darüber hinaus mindestens eine terminale brønstedsaure Carboxylgruppe, die ihrerseits als brønstedsaures aktives Zentrum wirken kann. Auf diese Weise wird z.B. die oben beschriebene Decarboxylierung von Milchsäure katalysiert (vgl. Kapitel 5). Auf Grund des beständig sauren Milieus, in dem Milchsäure gehandhabt wird, ist nicht davon auszugehen, dass die nukleophil katalysierte Veresterung, die neben der säurekatalysierten Variante möglich ist, eine große Rolle spielt. Deswegen ist dieser Weg in Bild 4.2 nicht dargestellt.



Wie aus Bild 4.2 zu erkennen ist, wird die Dehydratisierung (Reaktion D) zu Acrylsäure entweder an elektrophilen oder an Paaren von elektrophilen und nukleophilen Zentren katalysiert. Auf die besondere Rolle dieser Zentren für heterogen katalysierte Eliminierungsreaktionen wird in Kapitel 4.3 ausführlich eingegangen. Kapitel 4.6 fasst den derzeitigen Stand des Wissens auf dem Gebiet der Dehydratisierung von Milchsäure zusammen. Über den Mechanismus der Reaktion ist bisher wenig bekannt. Mechanistische Betrachtungen der Dehydratisierung von Milchsäure, die auf dem wenigen Bekannten aus der Literatur beruhen, werden in Kapitel 5 dargelegt.

#### 4.2.2.2 Thermodynamische Betrachtungen

Bild 4.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_T^\circ$  der Decarboxylierungs-, Decarbonylierungs- und Dehydratisierungsreaktion im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C. Die Daten basieren auf den Angaben der Datenbank Aspen [34]. Alle drei Reaktionen sind stark exergonisch und daher irreversibel. Für den gezeigten Temperaturbereich ist  $\Delta_R G_T^\circ$  der Dehydratisierungsreaktion am wenigsten negativ, weshalb Decarboxylierung und Decarbonylierung in Konkurrenz zur Dehydratisierung thermodynamisch am meisten begünstigt sind. Daraus wird deutlich, wie wichtig es für die selektive Dehydratisierung zu Acrylsäure ist, Decarboxylierung und Decarbonylierung als alternative Reaktionsmöglichkeiten kinetisch zu hemmen. Das unterstreicht die Bedeutung eines geeigneten Anlagendesigns und die Rolle der verwendeten Katalysatoren.

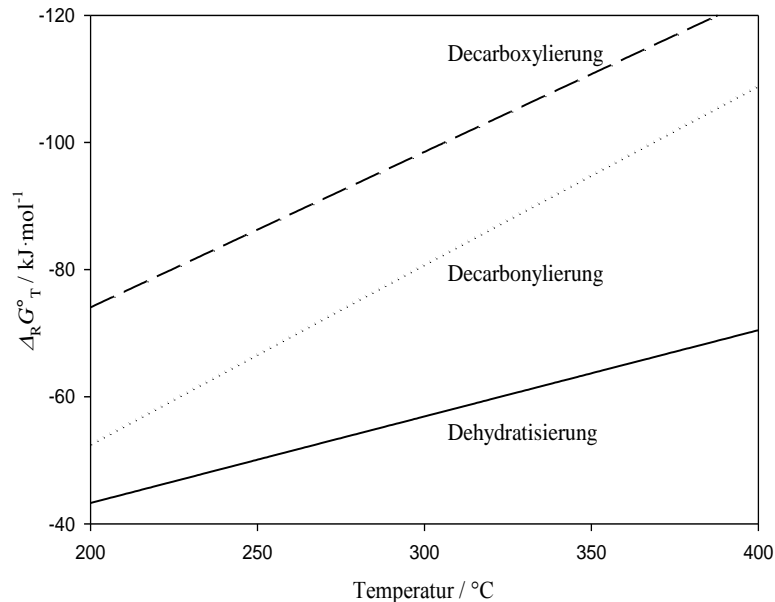


Bild 4.3: Temperaturabhängigkeit der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_T^\circ$  für die Decarboxylierung, Decarbonylierung und Dehydratisierung von Milchsäure [34].

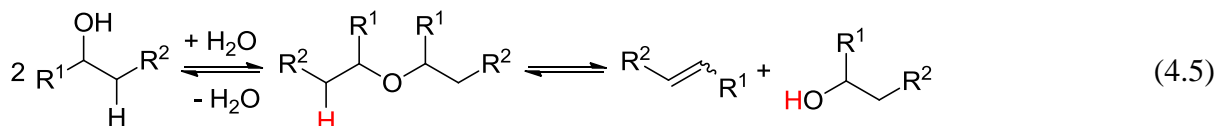
#### 4.2.2.3 Fazit

Milchsäure ist eine hoch reaktive Verbindung. Die Polymerisation wird durch Brønstedsäurezentren katalysiert, der autokatalytische Prozess findet besonders bei hohen Milchsäurekonzentrationen statt. Wird die Säure bei erhöhten Temperaturen gehandhabt, sollte, um die Decarboxylierung zu vermeiden, der Kontakt zu metallischen Werkstoffen ausgeschlossen werden. Andererseits kommt es bei hohen Temperaturen zur Zersetzung der Milchsäure durch Decarbonylierung. Diese Reaktion ist, wie die Polymerisation auch, brønstedsaure katalysiert und verläuft folglich ebenfalls autokatalytisch.

### 4.3 Grundlagen der heterogen katalysierten Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen

Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt worden ist, katalysieren elektrophile und nukleophile Zentren nicht nur die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure, sondern auch fast alle anderen Reaktionen der Milchsäure. Die Diskussion des Einflusses der Zentren auf die Bildung der Milchsäurefolgeprodukte ist daher komplex. Zum besseren Verständnis sollen im Folgenden zunächst allgemein die Wechselwirkungen zwischen den elektrophilen, Elektronen akzeptierenden, und nukleophilen, Elektronen spendenden, Zentren mit dem Substrat besprochen werden.

Olefine können aus Alkoholen durch zwei unterschiedliche Eliminierungsreaktionen gewonnen werden. Gleichung (4.4) zufolge wird in einer monomolekularen Reaktion Wasser abgespalten und ein Alken gebildet. Alternativ können zwei Alkohole zu einem Ether kondensieren, welcher dann in einer Sekundärreaktion zu einem Alken und einem Alkohol weiter reagiert (siehe Gl. (4.5)) [35].



Die heterogen katalysierte Dehydratisierung bzw. die heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen verlaufen mechanistisch sehr ähnlich wie homogen katalysierte Eliminierungsreaktionen. Auf Grund dessen gehören sie zu den am besten untersuchten Reaktionen in der heterogenen Katalyse [35].

Im Fall der homogen katalysierten Reaktion besteht der Katalysator für eine Eliminierungsreaktion aus einer Säure (Elektrophil) oder einer Base (Nukleophil). Es wird für die Reaktion als solche angenommen, dass es keine Rolle spielt, ob die aktiven Zentren an der Oberfläche eines Katalysators oder in Lösung vorliegen. So scheint es möglich, die schon lange bekannten Mechanismen der homogen katalysierten Eliminierungsreaktionen analog auf den heterogen katalysierten Fall zu übertragen und lediglich den besonderen Anforderungen anzupassen [35]. Die fünf resultierenden Mechanismen der  $\beta$ -Eliminierung, die als E1, E2, E2cA, E2cB und E1cB bezeichnet werden, sind in Bild 4.4 grafisch dargestellt.

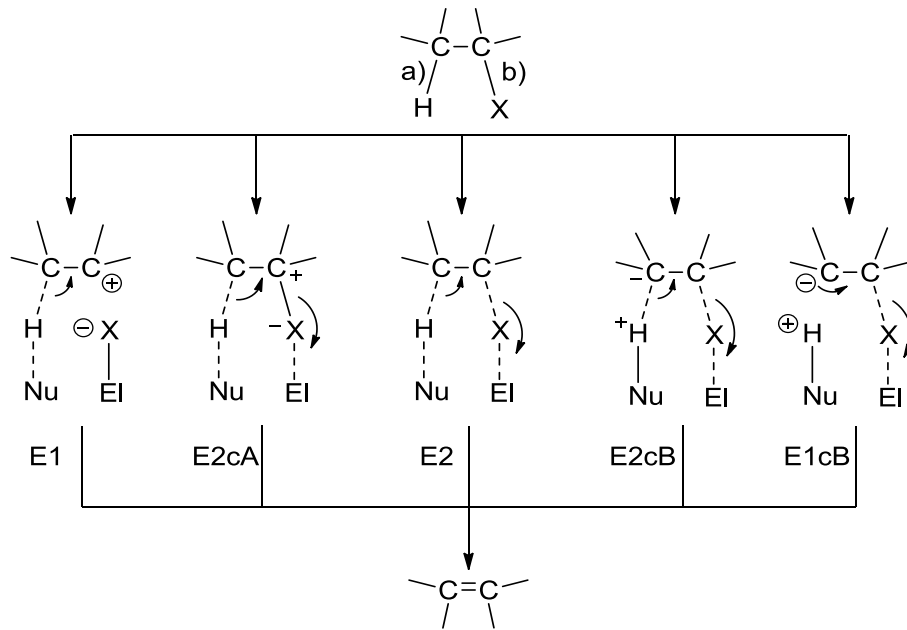


Bild 4.4: Vereinfachtes Schema der heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen (nach [36]). (X: Nukleofug, El: Elektrophil, Nu: Nukleophil, a) und b) kennzeichnen die Bindungen, die zur Einleitung der Reaktion gebrochen werden müssen)

Vom E2-Mechanismus spricht man, wenn die in Bild 4.4 mit a) und b) gekennzeichneten Bindungen durch die Koordination mit dem Katalysator in etwa gleichstark geschwächt werden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Zentren Nu und El in etwa die gleiche Zentrenstärke besitzen. Ist demgegenüber das Zentrum Nu stärker als El, wird die Bindung a) stärker polarisiert, und die Eliminierung verläuft nach Mechanismus E2cB. Die Bindungsspaltung im letzten Schritt ist konzertiert, d. h. das Substrat liegt nicht als isoliertes Anion vor. Ist das Zentrum Nu noch stärker, kann die Bindung a) sogar ganz gespalten werden und ein Anion entsteht (E1cB). Das Substratanion sollte in diesem Fall durch die kationische Katalysatorfläche gut stabilisiert werden. Durch die anschließende Abgabe des Nukleofugs  $X^{-1}$  erfolgt die Neutralisation. Im entgegengesetzten Fall wird die Bindung b) durch ein starkes Zentrum El so polarisiert, dass der Kohlenstoff partiell positiv geladen ist. Dann erfolgt die Eliminierung nach dem E2cA-Mechanismus. Die Bindungsspaltung ist auch hier konzertiert. Bei sehr starken Elektrophilen kann schließlich der E1-Mechanismus ablaufen, besonders wenn das entstehende Carbokation stabil ist oder gut durch die Katalysatoroberfläche stabilisiert werden kann. Wie aus der homogenen Katalyse bekannt, verläuft die Reaktion im Fall des E2- und der E2-ähnlichen Mechanismen als anti-Eliminierung [37]. Zusätzlich zu  $\beta$ -Eliminierungen treten auch  $\gamma$ -Eliminierungen auf, allerdings nur selten [38].

Die Zentrenstärke von El und Nu und die Bindungsstärken C-X und C-H im Substrat sind nicht die einzigen Größen, die Einfluss ausüben und bestimmen, welche der Mechanismen bevorzugt ablaufen. Empirische Studien konnten zeigen, dass zusätzlich die Temperatur eine große Rolle spielt [36]. So ist bei hohen Temperaturen besonders die polarisierte Bindung zwischen Substrat und Nucleofug stark geschwächt, was die Mechanismen E2cA und E1 begünstigt. In Abhängigkeit von den vorherrschenden Bedingungen ist eine Abschätzung der zu erwartenden Eliminierungsmechanismen qualitativ nach dem in Bild 4.5 gezeigten Diagramm möglich.

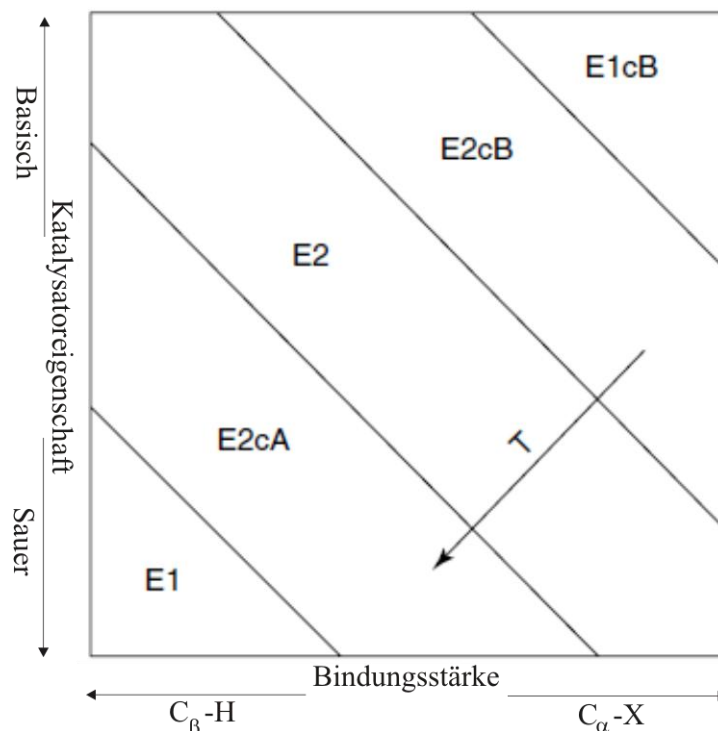


Bild 4.5: Parameter, die Einfluss auf den bevorzugten Eliminierungsmechanismus ausüben (nach [35]). (Reaktionstemperatur  $T$ , Bindungsstärken  $C_{\beta}\text{-H}$  und  $C_{\alpha}\text{-X}$ , Stärke der elektrophilen Zentren (Sauer) und Stärke der nukleophilen Zentren (Basisch))

## 4.4 Elektrophile und nukleophile Zentren in Zeolithen

### 4.4.1 Elektrophile Zentren im Zeolith

Die Existenz elektrophiler Zentren in Zeolithen ist verantwortlich für deren Bezeichnung als „feste Säuren“. Sie können in verschiedenen Formen auftreten, und zwar als Brønstedsäurezentren, welche Protonen abgeben, oder als Lewissäurezentren, welche Elektronen aufnehmen. Auf die unterschiedlichen Zentren wird nachfolgend näher eingegangen.

#### 4.4.1.1 Brønsted- und Lewissäurezentren

Alumosilikatzeolithe können sowohl Brønstedsäurezentren als auch Lewissäurezentren aufweisen. Die Ursache dafür ist der Aufbau des Zeolithgerüsts: Alumosilikatzeolithe bestehen aus  $\text{SiO}_4^{4-}$ - und  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Tetraedern, die so eckenverknüpft sind, dass kristalline Feststoffe mit Porenstrukturen entstehen. Bedingt durch die unterschiedlichen Kationenladungen von Silizium und Aluminium weist das Zeolithgerüst einen Überschuss an negativer Ladung auf. Dieser wird durch die Kationen  $M_{1/n}^{n+}$ , z. B. Natriumkationen oder Protonen, wie folgt ausgeglichen:



Auf diese Weise können sich Lewissäure- und Brønstedsäurezentren ausbilden, und zwar pro Aluminiumatom im Zeolith ein Zentrum [39]. Die ladungsausgleichenden Kationen werden als kationische Lewissäurezentren bezeichnet und sind nur schwach elektrophil [40-41]. Darüber hinaus können Zeolithe noch stärkere Lewissäurezentren besitzen.

#### 4.4.1.2 Kationische und echte Lewissäurezentren

In Zeolithen können neben den ladungsausgleichenden Metallkationen noch verschiedene andere Typen von Lewissäurezentren auftreten. Als häufigste Form sind Kationen zu nennen, die sich durch Degenerieren der Struktur aus dem Zeolith-Gerüstgitter heraus bewegen und sich in den Poren und an der äußeren Oberfläche akkumulieren, weshalb man sie als Extra-Gerüstkomplexe bezeichnet. Ein Beispiel dafür sind Aluminiumverbindungen. Des Weiteren können Gitterdefekte zur Ausbildung von anionischen dreibindigen Aluminiumspezies und kationischen lewissäuren Siliziumspezies führen. Diese Defektbildung tritt besonders bei hohen Temperaturen auf, da oberhalb von 500 °C die überbrückenden Hydroxylgruppen, welche Silizium und Aluminium miteinander verbinden, durch Dehydroxylierung zerstört werden [39,42]. Die drei in diesem Abschnitt genannten Zentren werden auch als echte Lewissäurezentren bezeichnet, sie grenzen sich besonders durch ihre höhere Zentrenstärke von den im letzten Abschnitt eingeführten kationischen Lewissäurezentren ab [40,43]. Wichtig ist außerdem, dass die echten Lewissäurezentren durch Hydrolyse zu Brønstedsäurezentren umgewandelt werden können [40]. Das geht im Fall kationischer Lewissäurezentren nicht ohne weiteres.



#### 4.4.1.3 Bildung von Brønstedssäurezentren in Zeolithen

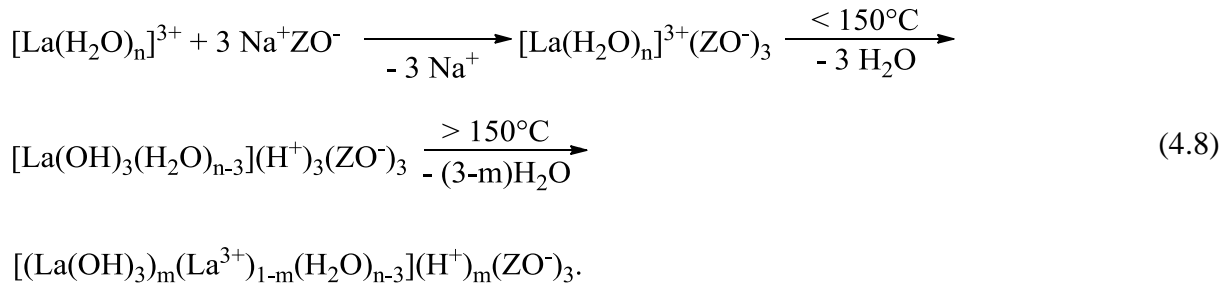
Brønstedssäurezentren sind hauptverantwortlich für die weite Verbreitung der Zeolithe als Katalysatoren. In der chemischen Industrie finden sie zum Beispiel als Crackkatalysatoren Verwendung [42]. Vor dem Hintergrund der thermodynamisch begünstigten und brønstedsaure katalysierten Decarboxylierung sollten Katalysatoren zur Dehydratisierung der Milchsäure keine protischen Zentren besitzen. Folglich sind Verfahren zum Eliminieren der Brønstedssäurezentren von Interesse. Da die Herstellung protischsaurer Katalysatoren in der Regel von der Natriumform des Zeolithen ausgeht und diese nur kationische Lewissäurezentren besitzt, ist die Eliminierung der Brønstedssäurezentren am besten dadurch erreichbar, dass ihre Entstehung von vornherein vermieden wird. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Mechanismen der Bildung der protischen Zentren eingegangen. Basierend darauf wird anschließend erörtert, wie zeolithische Katalysatoren für die Dehydratisierung von Milchsäure behandelt werden müssen, um das Entstehen von Brønstedssäurezentren auszuschließen.

Die einfachste Art, Brønstedssäurezentren zu bilden, ist der Metallkationen-Protonen-Austausch mit Mineralsäuren in der Flüssigphase:



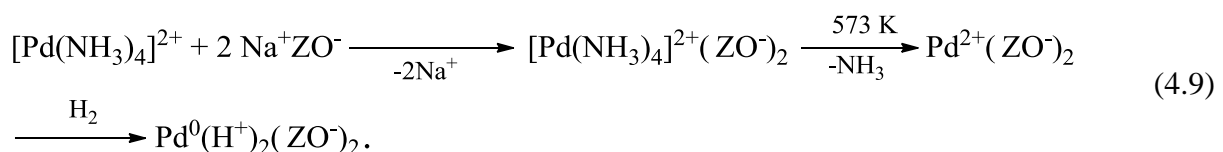
In Gleichung (4.7) ist  $\text{Na}^+\text{ZO}^-$  die Natriumform des Zeolithen. Es ist nicht klar, ob dieser Prozess auch in der Gasphase funktioniert, also ob der Protonentransfer auch ablief, wenn der Katalysator mit gasförmiger Milchsäure als Protonendonator in Kontakt käme. Allerdings stellte dann nicht nur die Milchsäure selbst eine potenzielle Protonenquelle dar, sondern auch das mit der wässrigen Milchsäure eingebrachte Wasser. Der Ionenaustausch in der Gasphase durch Behandeln eines Zeolithen mit Dampf ist im Rahmen des als Steaming bezeichneten Modifizierens von sauren Zeolithen bekannt [44]. Insbesondere aluminiumreiche Zeolithe erleiden dabei die Hydrolyse mancher Al-O-Bindungen, wodurch echte Lewissäurezentren entstehen. Wie oben erwähnt, ist in diesem Fall eine weitergehende Hydrolyse dieser Lewissäurezentren zu Brønstedssäurezentren in Anwesenheit von Wasser möglich. Deshalb ist bei der Umsetzung von wässriger Milchsäure an lewis-sauren Zeolithen generell mit der Bildung von protischen Säurezentren zu rechnen. Das durch den Ionenaustausch auf der Zeolithoberfläche gebildete Natriumhydroxid stellt eine Base dar und verleiht dem Katalysator brønstedbasiische Eigenschaften. Die Rolle der so entstehenden Extra-Gerüst-Hydroxide für die Zeolitheigenschaften wird in Kapitel 4.4.2 näher erläutert.

Zeolithe mit mehrwertigen Metallkationen, wie beispielsweise  $\text{La}^{3+}$ , anderen Lanthanoidkationen,  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , bilden durch thermische Behandlung ebenfalls Hydroxide und Brønstedtsäurezentren aus, und zwar nach dem folgenden Reaktionsschema [45]:



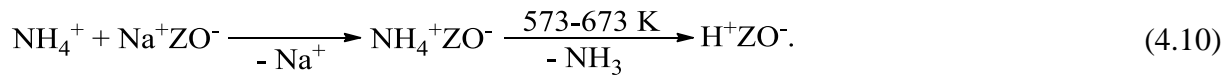
Die Reaktionsfolge von (Gl. (4.8)) ist als Hirschler-Plank-Mechanismus bekannt. Charakteristisch ist, dass die polyvalenten Kationen mehrere räumlich getrennte anionische Ladungen gleichzeitig neutralisieren. Das führt zu elektrostatischen Bedingungen, die die Dissoziation von in den Poren eingelagertem Wasser und das Entstehen von brønstedtsauren Hydroxylgruppen begünstigen, sobald der Zeolith hohen Temperaturen ausgesetzt wird [39,42,46]. Unterhalb von  $150^\circ\text{C}$  wird die Hydrathülle gespalten und es entstehen La-Hydroxidspezies und protische Säurezentren [47-48]. Ab dieser Temperatur verläuft derselbe Vorgang in entgegengesetzter Richtung, indem Wassermoleküle rekombiniert und desorbiert werden [48]. Diese beiden Effekte äußern sich in einer gemischten Oxidationszahl von den La-Kationen, die sich in den kleinen Hohlräumen befinden [47]. Trotzdem sind bei  $400^\circ\text{C}$  in trockener Atmosphäre noch 10-20 % der protischen Zentren intakt [48]. Übersteigt die Temperatur diesen Wert, findet in geringem Maße eine Dealuminierung statt, sodass oktaedrisch-kordiniertes  $\text{Al}^{3+}$  als Extra-Gerüstspezies oder Defektstelle vorliegt. Der Umfang dieses Prozesses ist vom La-Gehalt des Zeolithen abhängig. Alles in allem aber ist der Anteil dieser Spezies am Gesamtaluminiumgehalt sehr gering [47-48]. Nach Gleichung (4.8) stellt sich in Anwesenheit von Wasser ein Gleichgewicht zwischen  $\text{La}(\text{OH})_3$  und  $\text{La}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_n$ , ein, in dessen Folge pro Hydroxid ein protisches Säurezentrum an der Zeolithoberfläche vorhanden ist.

Das Hydrieren metallbeladener Zeolithe führt unausweichlich zur Bildung von Brønstedtsäurezentren, wenn das Redoxpotential des Metallkations über dem des Wasserstoffs liegt [39,42,46]. Ein Beispiel für solch ein Metallkation ist das Edelmetall Palladium. Es gilt:



Da edelmetallhaltige Katalysatoren die Decarboxylierungsreaktion katalysieren, sind sie für die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure nicht geeignet und der in Gleichung (4.9) beschriebene Prozess ist nicht von praktischer Bedeutung.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Brønstedsäurezentren ist der Ionenaustausch mit Ammoniumsalzen nach folgender Gleichung:



Dabei entstehen die Brønstedsäurezentren durch Deammonisierung beim Kalzinieren des Zeolithen, nachdem die Metallkationen in wässrigem Medium ausgetauscht wurden [39,42,46]. Praktisch bedeutsam ist, dass die in Gleichung (4.10) dargestellte Reaktion durch einen Ionenaustausch mit beispielsweise  $\text{NaNO}_3$  im Überschuss rückgängig gemacht werden kann, solange der Zeolith noch nicht thermisch behandelt worden ist.

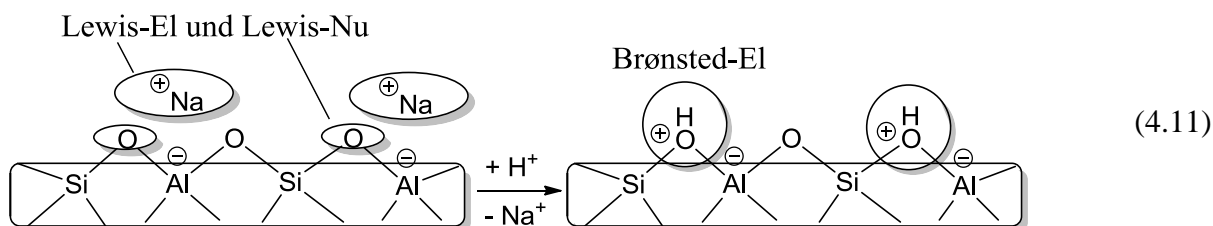
Die in den Gleichungen 4.07-4.10 zum Ausdruck kommenden Reaktionsmöglichkeiten verdeutlichen, dass insbesondere Zeolithe in der Alkaliform geeignet sind, die Bildung von Brønstedsäurezentren zu verhindern. Zeolithe in der Erdalkali- oder Lanthanoidform sind dagegen nicht geeignet.

#### 4.4.2 Nukleophile Zentren im Zeolith

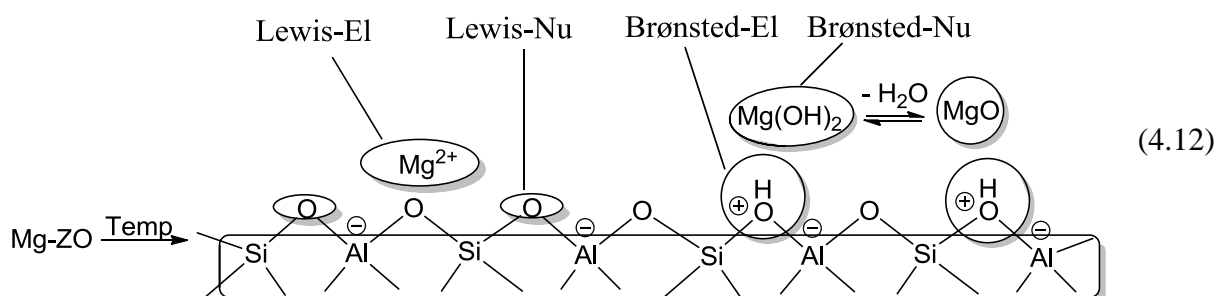
Aufgrund der negativen Gerüstladung (vgl. Gleichung (4.6)) besitzen Zeolithe nicht nur elektrophile, sondern auch nukleophile Eigenschaften. Diese Gittereigenschaft wird als intrinsische Basizität des Zeolithen bezeichnet [49]. Darüber hinaus können Zeolithe stark nukleophile Zentren auch dadurch besitzen, dass Gastmoleküle in das Porensystem eingebracht werden [42,50]. Zu diesen basischen Molekülen gehören Alkalimetalle, basische Metalloxide, wie z. B.  $\text{MgO}$ , oder auch basische Mischoxide, wie  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Sogar organische und metallorganische Einlagerungen werden mit nukleophilen Eigenschaften in Verbindung gebracht. Alle basischen Extra-Gerüst-Spezies haben gemein, dass sie besonders starke nukleophile Zentren darstellen.

Die intrinsische Basizität eines Zeolithgitters beschreibt die Fähigkeit des überbrückenden Sauerstoffatoms der Gruppe Si-O-Al, elektrophile Moleküle als Lewisbase zu koordinieren. Das geht allerdings nur, wenn die negative Ladung dieser Gruppe nicht bereits durch ein Pro-

ton ausgeglichen wurde [49-50]. Das bedeutet, dass der Zeolith in der Na-Form nach folgender Gleichung lewissaure und lewisbasiische Eigenschaften besitzt:



Für die H-Form bedeutet das, dass ausschließlich brønstedsaure Eigenschaften auftreten. Dagegen sind brønstedbasiische Eigenschaften, wie bereits erwähnt, an das Vorhandensein entsprechender Gastmoleküle im Porensystem gebunden. Wird ein Zeolith in der Mg-Form thermisch behandelt, werden nach dem Hirschler-Plank-Mechanismus brønstedsaure Zentren OH, brønstedbasiische Zentren  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und lewisbasiische  $\text{MgO}$ -Spezies erzeugt [51-53].



Zeolithe können also auf verschiedene Art und Weise unterschiedliche saure und basische Zentren bilden. Entscheidend für die Wirkung als Dehydratisierungskatalysator ist die Stärke der beiden Zentrentypen Nukleophil und Elektrophil.

#### 4.4.3 Theorie zur Stärke elektrophiler und nukleophiler Zentren in Zeolithen

Wie in den vorhergehenden Kapiteln dargelegt wurde, ist hauptsächlich die Ladung des Gitters für die elektrophilen und die nukleophilen Eigenschaften von Zeolithen verantwortlich. Je größer die Gitterladung, desto größer ist die negative Ladung der Gittersauerstoffatome. Daher kann die Nukleophilie und Elektrophilie des Zeolithen klassifiziert werden, vorausgesetzt dass die Ladung des Gittersauerstoffs quantifizierbar ist. Ein überbrückendes Sauerstoffatom der Form Si-O-Al mit einer kleinen negativen Sauerstoffpartialladung ist ein schwaches Nukleophil. Ist die Partialladung des Sauerstoffatoms in Si-O-Al negativer, wirkt es als stärkeres Nukleophil. Die elektrophile Zentrenstärke des Kations  $\text{M}^+$  in der korrespondierenden Spezies Si- $\text{OM}^+$ -Al ist umso höher, je positiver die Sauerstoffladung ist.

Um die Partialladung eines Atoms vorherzusagen, welche beim Einbau des jeweiligen Atoms in ein Gitter entsteht, kann man sich des Prinzips der Ladungsneutralität nach Sanderson bedienen. Es gilt dabei, dass die Partialladung sich direkt proportional mit der intermediären Gitterelektronegativität  $X_{\text{int}}$  ändert [54-55].  $X_{\text{int}}$  ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen Sanderson-Elektronegativitäten  $X_i$  der Bestandteile des Zeolithen  $i$  und ist also nur von der chemischen Zusammensetzung abhängig [56]. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Elektronegativitäten  $X_i$  von den Elementen, die in Zeolithen häufig vertreten sind.

Für die Sauerstoffpartialladung  $-\delta_{\text{O}}$  gilt [56]:

$$-\delta_{\text{O}} = \frac{X_{\text{int}} - X_{\text{O}}}{2,08 \cdot \sqrt{X_{\text{O}}}} \approx \frac{X_{\text{int}} - 5,21}{4,75} \quad (4.13)$$

In Gleichung (4.13) ist  $X_{\text{O}}$  die Sanderson-Elektronegativität von Sauerstoff. Für einen Zeolith mit der Summenformel  $\text{Na}_{54}\text{Si}_{138}\text{Al}_{54}\text{O}_{384}$  gilt also:

$$X_{\text{int}} = \left( X_{\text{Na}}^{54} \cdot X_{\text{Si}}^{138} \cdot X_{\text{Al}}^{54} \cdot X_{\text{O}}^{384} \right)^{\left( \frac{1}{54+138+54+384} \right)} \approx 3,60 \text{ und } \delta_{\text{O}} \approx -0,35 \quad (4.14)$$

Es können drei Haupteinflüsse identifiziert werden, die auf die Sauerstoffpartialladung einwirken: (i) die Konzentration von ladungsausgleichenden Protonen; (ii) das Verhältnis der tetraedrischen Kationen des Gitters sowie (iii) die Elektronegativität des Gegenkations. Der erstgenannte Einflussfaktor beeinflusst die Sauerstoffpartialladung signifikant [54,57]. Schon kleine Mengen von Brønstedsäurezentren reduzieren die mittlere negative Sauerstoffpartialladung so stark, dass der Zeolith keine nukleophilen Eigenschaften mehr besitzt. Das Verhältnis der tetraedrischen Gitterkationen Si und Al zueinander bewirkt, dass die Sauerstoffpartialladung mit größer werdendem Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  positiver wird [54,58-61]. Wegen des Einflusses der Elektronegativität des Gegenkations steigt bei gleicher Gitterzusammensetzung die Sauerstoffpartialladung in der Reihe  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  an [54]. Dahingegen verringern Erdalkalimetallkationen die negative Sauerstoffpartialladung des Zeolithen in der Reihe  $\text{Na} \ll \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$  [54]. Die drei genannten Kriterien sind in Bild 4.6 grafisch dargestellt. Die negative Sauerstoffpartialladung, ab der Zeolithe basische Eigenschaften besitzen, ist in hohem Maß von den Reaktionsteilnehmern abhängig (siehe Abschnitt 4.5.1). Aus diesem Grund ist in Bild 4.6 die obere und untere Grenze der Partialladung markiert, ab der

Tabelle 4.1: Sanderson-Elektronegativitäten für einige ausgewählte Elemente [56].

Element	Si	Al	O	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Ba
$X_i$	2,84	2,22	5,21	3,55	0,74	0,70	0,42	0,36	0,28	1,56	1,22	0,78

basische Eigenschaften des Zeolithen vorliegen [57].

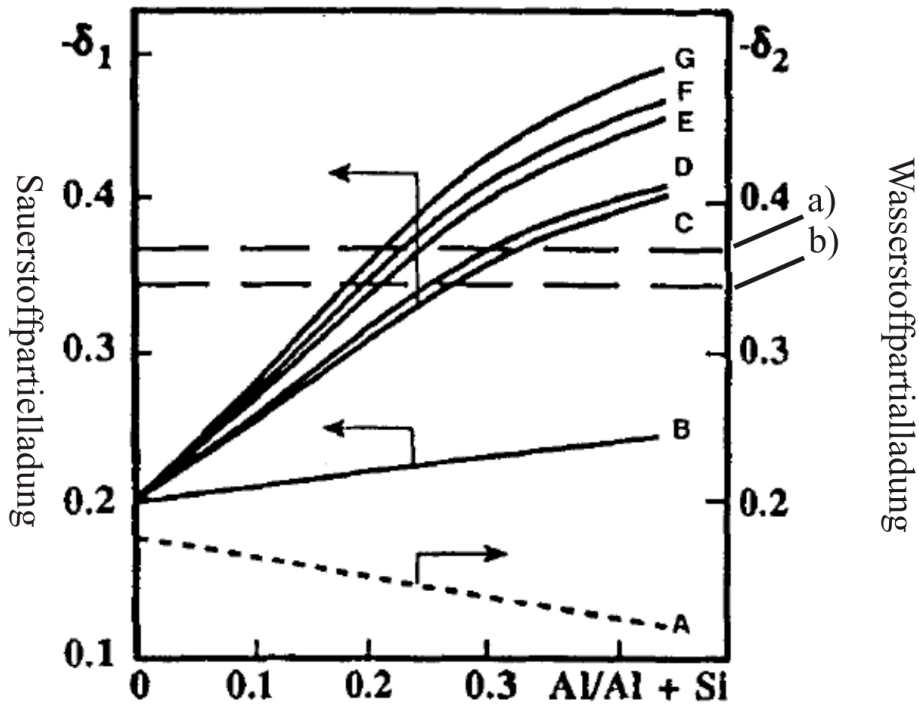


Bild 4.6: Einfluss der Art des Gegenkations und des Aluminiumgehalts  $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$  auf die mittlere Partiaalladung des Gittersauerstoffs und der Protonenladung eines Zeolithen (nach [57]). (A und B: Zeolith in der H-Form, C: Li-Form, D: Na-Form, E: K-Form, F: Rb-Form, G: Cs-Form; Der Bereich zwischen den Markierungen a) und b) kennzeichnet die Sauerstoffpartiaalladung, die erreicht werden muss, damit der Zeolith vorwiegend nukleophile Eigenschaften besitzt; Die Höhe der Ladung ist davon abhängig, welche Testreaktion der Einordnung als nukleophiler Katalysator zugrunde liegt)

Die auf der Sanderson-Elektronegativität beruhenden Abschätzungen gelten nur für das geometrische Mittel des Gitters und berücksichtigen ausschließlich nur die chemische Zusammensetzung des Zeolithen. Das bedeutet eine zum Teil ungerechtfertigte Vereinfachung der realen Verhältnisse. Zum Beispiel können auf diese Weise verschieden starke Zentren, also unterschiedlich hohe Sauerstoffpartiaalladungen, nicht exakt beschrieben werden. Auch ist bekannt, dass in einem Zeolith mit Faujasit-Struktur nicht alle Sauerstoffpartiaalladungen gleichermaßen durch das Einbringen von höheren Alkalimetallen als ladungsausgleichendes Kation beeinflusst werden [62]. Genauso wenig werden strukturelle Phänomene berücksichtigt. So ändert sich die Zentrenstärke nicht nur durch den ansteigenden Si-Gehalt und dessen Auswirkung auf die mittlere Elektronegativität, sondern in großem Maße auch durch den Winkel der Si-OH-Al-Bindungen und die Bindungslänge beim Einbau von Si für Al. Groß ist ebenso der Einfluss solcher Effekte, die in lokal begrenzter Art und Weise polarisierend auf die Si-O-Al-Bindung wirken. Ein Beispiel für lokale Polarisierung ist die elektronische Wirkung von

Extra-Gerüst-Spezies. Beide Effekte, also der Einfluss der Zeolithstruktur und die Anwesenheit von Gastmolekülen, beeinflussen die Ladungstrennung einer Si-O-Bindung und damit die Ionizität der Bindung [58,60-61]. Je höher die Ladungstrennung ist, desto größer ist die Sauerstoffpartialladung. Dies gilt unabhängig von der mittleren Elektronegativität des Zeolithen. Laut theoretischen Berechnungen nimmt die Ionizität in der Reihe der Strukturen MOR > MFI > FAU ab. Das heißt, dass Zeolithe mit der MOR-Struktur und der FAU-Struktur Zentren mit vergleichbarer Basenstärke besitzen können, obwohl die mittlere Elektronegativität und die berechnete Sauerstoffpartialladung der Gitter sehr unterschiedlich sind [58,63]. Aussagen über die Stärke von elektrophilen und nukleophilen Zentren auf der Basis der Sanderson-Elektronegativität sollten daher nur dann gemacht werden, wenn die zu vergleichenden Zeolithe die gleiche Struktur bzw. Ionizität aufweisen.

## 4.5 Zeolithe mit konjugierten nukleophilen und elektrophilen Zentren als Spezialfall

### 4.5.1 *Konjugierte nukleophile und elektrophile Zentren in Alkalimetall-Zeolithen*

Ein Spezialfall hinsichtlich der Natur der aktiven Zentren liegt dann vor, wenn die kationischen Lewissäurezentren und die Lewisbasezentren des Zeolithen vergleichbare Zentrenstärken haben. Der Zeolith besitzt dann in ein und derselben Reaktion sowohl elektrophile als auch nukleophile Eigenschaften. Obwohl die Wirkungsweise des Katalysators immer auch vom elektronischen Charakter des mit ihm wechselwirkenden Moleküls abhängt [49], lassen sich die Zeolithe in die in Tabelle 4.2 angegebenen Gruppen von Katalysatoren gliedern. Die Natriumform [50] oder teilweise auch die Kaliumform [49] mit einem Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 2,4$  wird als neutral angesehen. Alle FAU-Zeolithe, die Brønstedsäurezentren aufweisen und Li-Y haben nur saure Eigenschaften. Sind basische Gastmoleküle im Porensystem des Zeolithen enthalten, wirkt dieser ausschließlich als Nukleophil. Die schwach sauren, neutralen und schwach basischen Zeolithe, nämlich vollgetauschte Alkalimetall-Zeolithe mit den Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ , können in einer Reaktion sowohl nukleophile als auch elektrophile Zentren zur Verfügung stellen [49]. Da nur die Sauerstoffatome als basisches Zentrum wirken, die sich in einem Ring um das Alkalimetall herum befinden, liegen Säure-Base-Paare in räumlicher Nähe zueinander vor [49]. Man spricht daher von konjugierten elektrophilen und nukleophilen Zentren oder von acidobasischen Zeolithen. Der acido-basische Charakter wurde experimentell auch für Alkalimetall-Zeolithe gefunden, die nicht die Faujasit-Struktur haben [49].

Tabelle 4.2: Abhängigkeit des elektrophilen und nukleophilen Charakters von der chemischen Zusammensetzung am Beispiel von Zeolithen mit Faujasitstruktur (nach [50]).

Acido-Basischer Charakter	Beispiel	Bemerkungen
Säure	Supersäure Ultrastabiler Y (USY) Dealuminierter Y	Dealuminierungstechnik und Spezies des Extra-Gerüst-Al sind entscheidend für Acidität
	Starke Säure Y mit niedrigem Al-Gehalt und hoher Protonenkonzentration	
	Mittelstarke Säure Y nur partiell mit Protonen getauscht (z. Bspl. H,Na-Y, aber auch Mg-Y)	
	Schwache Säure H,Na-X, Li-Y	
Neutral	Na-Y, K-Y*	
Base	Schwache Base K-Y*, Rb-Y	Basizität hängt entscheidend von der Natur und Konzentration von basischen Gastmolekülen ab
	Mittelstarke Base Cs-Y, Li-X Na-X K-X	
	Starke Base Rb-X, Cs-X	
	Superbase M-X + basisches Gastmolekül	

\* K-Y agiert je nach Situation als neutraler oder schwach basischer Zeolith [49].

#### 4.5.2 Charakterisierung der elektrophilen und nukleophilen Zentren in Alkalimetall-Zeolithen

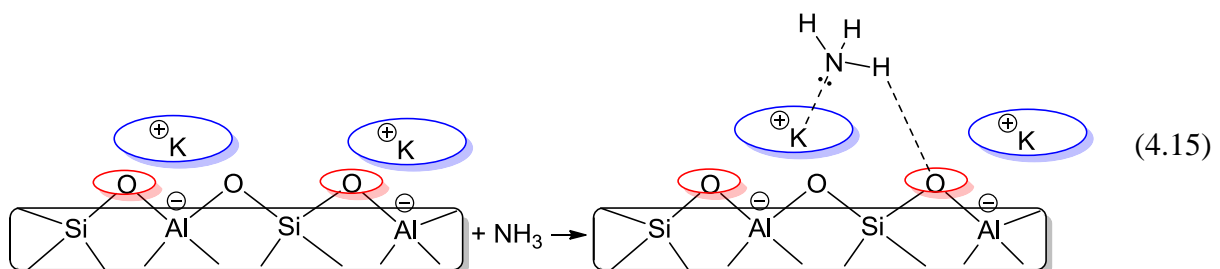
Die Charakterisierung der Brønstedsäurezentren eines Zeolithen ist gut erforscht. Zahlreiche direkte und indirekte Verfahren zur Untersuchung der Stärke und der Konzentration von solchen Zentren wurden entwickelt. Die indirekten Methoden erfordern dabei den Einsatz von Sondenmolekülen. Was die Untersuchung acido-basischer Zeolithe angeht, so ist diese viel komplexer. Methoden zur Untersuchung protischer Zentren können dann nur bedingt angewendet werden. Die Ursache dieser Komplexität und die Besonderheiten hinsichtlich der Charakterisierungsmethoden sollen nachfolgend erörtert werden.



Es existieren nur wenige Verfahren zur direkten quantitativen Charakterisierung der Gitterladung eines Zeolithen. Zu diesen Verfahren gehören NMR-Untersuchungen der Kerne  $^{17}\text{O}$  [64-65] und  $^{29}\text{Si}$  [66-67]. Der Bindungswinkel der Bindung T-O-T (T = Si oder Al) ist direkt mit der Sauerstoffpartialladung verknüpft. Eine Änderung dieses Winkels bewirkt eine Veränderung der chemischen Verschiebung im  $^{17}\text{O}$ - und im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum, weshalb sie als Maß für die Ionizität der Bindung betrachtet werden kann. Die Polarisierung der TOT-Bindung kann anstatt mittels NMR-Experimenten auch mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht werden, indem die Ionizität der Bindung aus der Energie der O1s-Bindung abgeleitet wird [68]. Je größer der s-Charakter der Bindung ist, desto kleiner sind die negative Partialladung des überbrückenden Sauerstoffs und die nukleophile Zentrenstärke.

Zu den gängigen Charakterisierungsmethoden, die es erlauben, die Konzentration und Zentrenstärke der nukleophilen oder elektrophilen Zentren durch den Einsatz von Sondenmolekülen zu untersuchen, gehören die Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie (FT-IR), die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und die Mikrokalorimetrie [42,57]. Sondenmoleküle, die dafür eingesetzt werden, sind Pyridin [40,43] und  $\text{NH}_3$  [69-70], wenn es um elektrophile Zentren geht, und Pyrrol [71],  $\text{CO}_2$  [72-73] und Benzol [74-75] bei nukleophilen Zentren. Man kann sogar Informationen über beide Zentrenarten gleichzeitig erhalten, wenn man sich der Adsorption von  $\text{H}_2$  oder  $\text{CO}$  bei tiefen Temperaturen bedient. Dieses Verfahren ist aber mit hohem experimentellem Aufwand verbunden. Immerhin konnte damit der Anstieg der nukleophilen Zentrenstärke und der Rückgang der elektrophilen Wechselwirkung mit steigendem Al-Gehalt gezeigt werden [76].

Die genannten Messmethoden müssen stets mit Bedacht angewendet werden. Der Grund dafür ist, dass in der Regel keine spezifische Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit einer der Zentrenarten des acido-basischen Zeolithen vorliegt. Wird  $\text{NH}_3$  zum Beispiel an einem acido-basischen Zeolith K-X adsorbiert, kommt es neben der Koordination des freien Elektronenpaares mit dem Elektrophil  $\text{K}^+$  auch zu einer Wechselwirkung des Ammoniak-H mit der nukleophilen Zeolithoberfläche nach folgender Gleichung [70]:



Die Wasserstoffbrückenbindung in Gleichung (4.15) entsteht auch dann, wenn anstatt des Ammoniaks ein Alkylamin adsorbiert wird. In diesem Fall existieren sogar weitere Brückenbindungen zwischen den H-Atomen des Alkylrests und dem Zeolithgitter [70].

Je nach Adsorptionsbedingungen können viele intramolekulare Verknüpfungen der Adsorptive vorliegen. Als Konsequenz daraus entstehen Adsorptivcluster [50]. Anhand der Adsorptive Ammoniak, Methanol, Propanol und Wasser wurde gezeigt, dass bei gleicher Zeolithstruktur und Gitterzusammensetzung die Clustergröße und die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen von der Polarität des Sondenmoleküls, der Konzentration des Moleküls und der Elektronegativität des Alkalimetallkations abhängen [70,77]. Einen noch größeren Einfluss haben das Stoffmengenverhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  und die Struktur des Zeolithen. So bilden sich in den großen Hohlräumen von Zeolith X Cluster mit einer Vielzahl von Wasserstoffbrücken in solchen Dimensionen aus, die denen des flüssigen Adsorptivs entsprechen [78]. In Zeolithen mit hohem Verhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  sind hingegen gar keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu finden [78]. Bild 4.7 zeigt die per IR aufgeklärte Clusterstruktur von Methanol in Zeolith X, Y und ZSM-5 als Beispiel für die unterschiedlich ausgeprägte Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung.

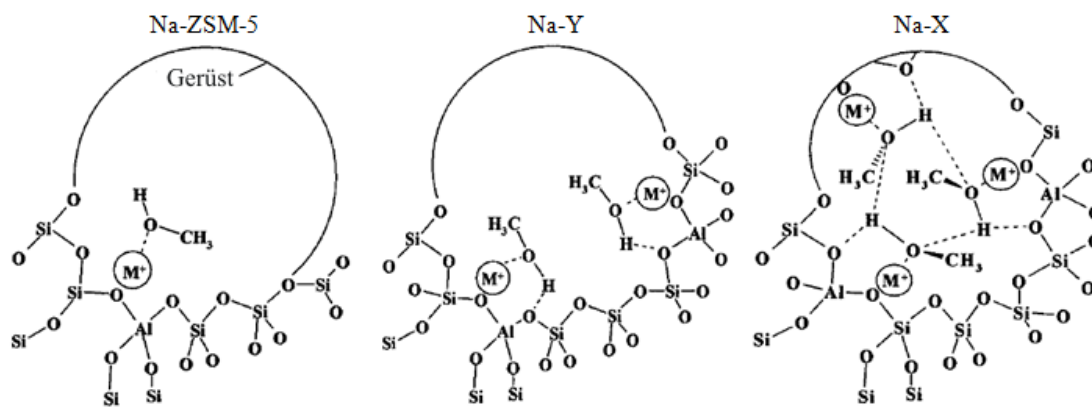


Bild 4.7: Clusterbildung von adsorbiertem Methanol. Schematische Darstellung der Cluster und Wasserstoffbrücken für drei verschiedene Zeolithe (nach [78]).

Die beiden Phänomene, also die unspezifischen Wechselwirkungen und die Clusterbildung, haben je nach verwendeter Methode unterschiedliche Folgen für das Ergebnis der Zentrencharakterisierung. Bei einem TPD-Experiment mit Ammoniak als Adsorptiv und einem protischsauren Zeolith als Adsorbens ist es gängige Praxis, aus der Fläche unter dem Desorptionssignal die Konzentration der elektrophilen Zentren und mittels der Temperatur des Maximums vom Desorptionssignal die Adsorptionsenthalpie zu bestimmen [79]. Im Fall

eines acido-basischen Zeolithen als Adsorbens ist das nur dann möglich, wenn keine Cluster gebildet werden. Liegen jedoch Adsorptivcluster vor, sind Temperatur und Fläche des Desorptionssignals ein Maß für die Polarität des Zeolithen. Dies gilt nicht nur für die Wechselwirkung mit basischen Adsorptiven wie Ammoniak, sondern auch für die Adsorption und Desorption von saurem  $\text{CO}_2$ , was zur Charakterisierung der basischen Zentrenstärke eingesetzt wird. Deshalb führen TPD-Experimente mit  $\text{CO}_2$  als Sondenmolekül fälschlicherweise zu dem Ergebnis, dass die Desorptionstemperatur in der Reihe der Alkali-Zeolithe K-FAU, Na-FAU und Li-FAU ansteigt. Infolge dieses Ergebnisses besäße die Li-Form eine höhere nukleophile Zentrenstärke als die Na- oder K-Form, was aber auf Grund der berechneten Sauerstoffpartialladung ausgeschlossen werden kann [50]. Die Erklärung der Diskrepanz zwischen empirischem Ergebnis und Theorie ist, dass die Wechselwirkung zwischen  $\text{CO}_2$  und dem elektrophilen Zentrum sehr stark ist, wodurch  $\text{CO}_2$  viel mehr als basisches denn als saures Sondenmolekül fungiert. Dies konnte durch IR-Experimente bestätigt werden [51].

Die Methode der Mikrokalorimetrie ist dafür bekannt, bei der Charakterisierung von protisch-sauren Zeolithen durch Adsorption von Basen sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Zentrenstärke zu liefern [72]. Für die Untersuchung acido-basischer Zeolithe ist sie allerdings nur bedingt geeignet. Beispielsweise wurde festgestellt, dass die gemessene Adsorptionsenthalpie von Benzol an derartigen Zeolithen unspezifisch ist und von der Wechselwirkung des Benzols sowohl mit den elektrophilen als auch nukleophilen Zentren abhängt [74-75].

Besser geeignet ist die IR-Spektroskopie. Mit dieser Methode ist es unter Umständen möglich, zwischen der Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit den elektrophilen und nukleophilen Zentren zu unterscheiden. So interagiert Pyrrol zwar nachweislich mit beiden Zentrentypen, die Energie der IR-Bande kann jedoch getrennt betrachtet werden, was zentrenspezifische Informationen ermöglicht [71]. Während die breite IR-Bande im Bereich  $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  der Wechselwirkung des Pyrrol-NH mit dem basischen Zeolithsauerstoff zuzuordnen ist [80], geben die zwei C-H-Ringstrettschwingungen des Pyrrols bei  $1530 \text{ cm}^{-1}$  und  $1420 \text{ cm}^{-1}$  Auskunft über die Wechselwirkung mit den elektrophilen Metallkationen des Zeolithen. Auch im Fall von adsorbiertem Pyridin ist die Position der Bande der C-H-Strettschwingung von der Elektrophilie abhängig [43,81-82]. Die in Bild 4.8 gezeigten IR-Banden  $\nu_{19b}$  der einzelnen Zentren gelten als Anhaltspunkt zum Einschätzen der Zentrenart. Die Energie dieser Bande kann darüber hinaus dafür verwendet werden, die Stärke der spezifischen Interaktion von Pyridin mit den elektrophilen Zentren zu quantifizieren. Für das Beispiel eines Alkalimetall-Zeolithen mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 10$  ist die Bandenenergie als Funktion der Elektrophilie des Alkalimetallkations in Bild 4.9 dargestellt. Was die basischen überbrücken-

den Sauerstoffatome anbelangt, so ist davon auszugehen, dass Pyridin ebenfalls mit diesen wechselwirkt, auch wenn eine Auswirkung auf Bandenpositionen nicht bekannt ist. Wahrscheinlich liegt dies daran, dass die Verschiebung zu klein ist. Zur vollständigen Charakterisierung eines acido-basischen Zeolithen per IR müssten also zwei verschiedene Sondenmoleküle eingesetzt werden, anderenfalls kann nur ein Zentrentyp untersucht werden und über dessen Eigenschaften wird auf die Charakteristik der anderen Zentrenart rückgeschlossen.

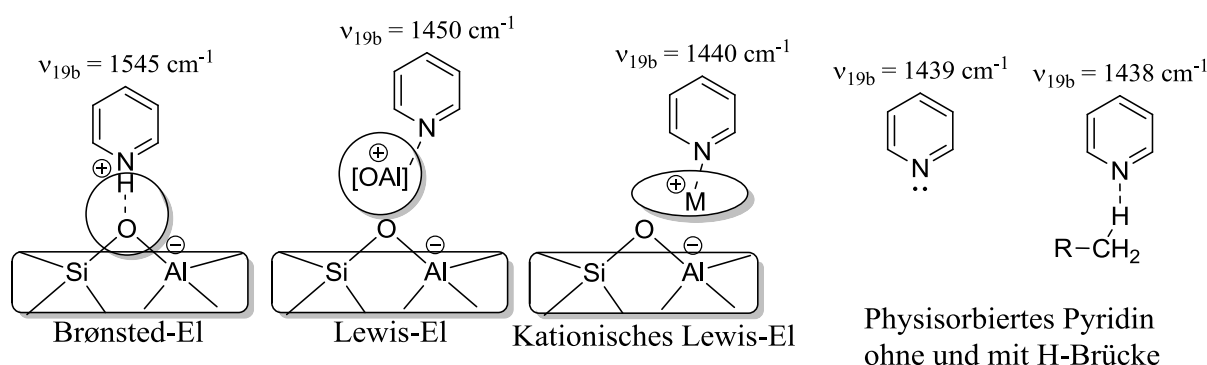


Bild 4.8: Wechselwirkung von Pyridin mit unterschiedlich starken elektrophilen Zentren und die Auswirkungen auf die Energie der CH-Streckschwingung  $\nu_{19b}$ . Zum Vergleich physisorbiertes Pyridin und Pyridin mit Wasserstoffbrückenbindung.

Leider ist die Bandenposition des Adsorptivs nicht nur von der Elektrophilie und Nukleophilie der Zentren, sondern in hohem Maß auch von der Konzentration der Adsorptivspezies abhängig [71]. Der Grund dafür ist die ausgesprochen hohe Mobilität der Adsorptive in Folge der unspezifischen Wechselwirkungen. Das führt zur Readsorption an verschiedenen Zentren in Abhängigkeit von der Adsorptivkonzentration [50,83-84]. In einer Reihe verschiedener Zeolithe werden daher die zuverlässigsten Charakterisierungsergebnisse nur dann erreicht, wenn vergleichbare Mengen adsorbierter Sondenmoleküle vorliegen.

Die Adsorptivmenge kann per IR bestimmt werden, indem die Fläche unter einer IR-Bande nach dem Gesetz von Lambert-Beer ausgewertet wird. Dies ist zum Beispiel bei der Analyse von Brønstedsäurezentren üblich [85]. Absolute Angaben zur Zentrenkonzentration sind allerdings nur dann möglich, wenn sowohl der Extinktionskoeffizient für die entsprechende Bande als auch die Stöchiometrie der Wechselwirkung bekannt sind. Im Fall acido-basischer Zeolithe ist die quantitative Auswertung außerdem daran gebunden, dass die Anzahl der pro Zentrum adsorbierten Moleküle nicht durch Clusterbildung verfälscht wird. Eine Übersicht über Extinktionskoeffizienten von an Lewissäurezentren adsorbierten Sondenmolekülen bieten Karge und Geidel [85].

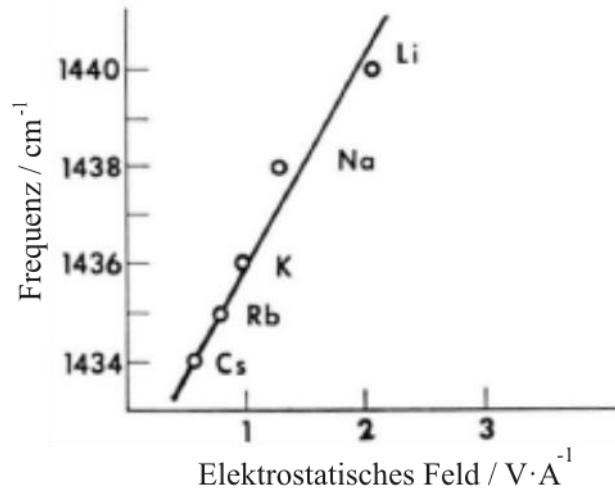


Bild 4.9: Verschiebung der Frequenz der C-H-Steckschwingung von Pyridin, das an Alkalimetall-Zeolith adsorbiert wurde, in Abhängigkeit von der Natur des Metallkations (nach [43]).

## 4.6 Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure

Obwohl seit 1958 mehrere Patente die technische Realisierbarkeit der Milchsäuredehydratisierung aufgezeigt haben [86-89], liefert die Literatur über die Reaktion nur ein recht oberflächliches Bild. Daran hat sich bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt kaum etwas geändert. Um die Milchsäuredehydratisierung industriell nutzen zu können, sind nach wie vor Fortschritte in der Katalysator- und Prozessentwicklung nötig. Im Folgenden wird der Stand des Wissens auf diesem Gebiet erläutert, wobei wegen der bereits erörterten Unterschiede zwischen freier Milchsäure und Milchsäureestern als Reaktionspartner das Hauptaugenmerk auf der Dehydratisierung von freier Milchsäure liegt.

### 4.6.1 *Dehydratisierung von Milchsäure in Wasser unter nahe- und überkritischen Bedingungen*

Die Dielektrizitätskonstante von Wasser sinkt ab 200 °C stark ab, so dass Wasser nahe der kritischen Temperatur ( $T_C = 374$  °C) das Lösungsverhalten eines unpolaren Lösungsmittels aufweist [90]. Dieser Wechsel der Eigenschaften führt dazu, dass sich Dehydratisierungsreaktionen in nahe- und überkritischem Wasser durchführen lassen, ohne dass dabei, wie bei Dehydratisierungen in organischen Lösungsmitteln und in der Gasphase üblich, eine Säure als Katalysator zugegeben werden muss [91]. Gegenüber den konventionellen Verfahren der Dehydratisierung in organischen Lösungsmitteln und in der Gasphase entfallen die energieintensiven Schritte der Aufreinigung und der Verdampfung niedrigkonzentrierter wässriger Lösun-

gen. Aus diesem Grund ist die Dehydratisierung von diversen biogenen Chemikalien unter nahe- und überkritischen Bedingungen Gegenstand aktueller Forschung [92-98].

Seit 1989 wird vereinzelt über die Milchsäuredehydratisierung in überkritischem Wasser berichtet [23-24,26]. Mok et al. leiteten wässrige Milchsäure mit einer Konzentration von 1 bis 9 Ma.-% nach dem Verdichten auf ca. 207 bis 345 bar in eine Verweilzeitstrecke, nämlich ein Leerrohr, aus Hastelloy-C [23]. Dort lief die Reaktion bei 325 bis 400 °C und bei Verweilzeiten von 28 bis 195 s ab. Der Milchsäureumsatz stieg mit der Temperatur an. Vollständiger Umsatz konnte bei den genannten Bedingungen aber nur erreicht werden, wenn HCl als Katalysator zugegeben wurde. Im Unterschied dazu senkte die Zugabe von NaOH den Umsatz. Die größte Ausbeute von Acrylsäure wurde bei der Reaktion von wässriger Milchsäure mit 1 bis 2 Ma.-% im basischen Milieu erreicht. So wurden 14 mol-% Acrylsäure bei bis zu 61 % Umsatz gebildet. Durch eine Reihe von Experimenten stellten die Autoren fest, dass im sauren Milieu vorherrschend die Decarboxylierung abläuft. Nur bei pH-Werten größer sieben kann diese Nebenreaktion zurückgedrängt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Decarboxylierung ist für den gesamten pH-Bereich in etwa gleich groß.

Ausgehend von den Erkenntnissen von Mok et al. konzentrierten sich Lira und McCrackin in ihren Arbeiten auf die Frage, welchen Einfluss Phosphate auf den Prozessverlauf ausüben [24]. In einem vergleichbaren experimentellen Aufbau konnten sie zeigen, dass Phosphate effektiv zu einer höheren Acrylsäure-Selektivität führen, indem die Nebenreaktion der Decarboxylierung unterdrückt und die Dehydratisierung beschleunigt werden. So erreichten sie mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Katalysator eine Selektivität von ca. 59 % bei 360 °C, 316 bar und einer Verweilzeit von 69 s. Die Milchsäurelösung kam mit ca. 4 Ma.-% Säureanteil zum Einsatz. Bei ansonsten optimalen Bedingungen war der Umsatz sehr klein und betrug nur ca. 15%. Die Autoren konnten sehr wichtige Rückschlüsse über die Handhabung von Milchsäure bei solch hohen Temperaturen ziehen. So beobachteten sie eine ausgeprägte Alterung des Hastelloy-C-Reaktors mit der Zeit. Sie vermuteten, dass aktive Zentren in der Reaktorwand deaktiviert werden, weshalb die Decarboxylierung mit der Gesamtbenutzungsdauer der Apparatur zurückgeht. Das war ein erster Hinweis darauf, dass Eisen- oder Nickel-Zentren die Decarboxylierung verursachen (siehe hierzu Abschnitt 4.6.2.3).

Schließlich wurde in einer Studie von Aida et al. der Einfluss der Wasserdichte optimiert, ohne dass Katalysatoren zum Einsatz kamen [26]. Bei 1000 bar und 450 °C wurde eine Acrylsäure-Selektivität von 44 % bei einem Umsatz von 23 % erreicht. Von den Autoren wurde dafür das Zurückdrängen der Decarboxylierung und Decarboxylierung als Nebenreaktionen verantwortlich gemacht. Genau wie in den Arbeiten von Mok et al. und Lira und McCrackin

gelang es aber nicht, einen echten Kompromiss zwischen hoher Acrylsäureselektivität und hohem Umsatz zu erreichen. Sobald die Umsätze über 30 % liegen, werden die Nebenreaktionen dominant. Die Bedingungen können also nicht so gestaltet werden, dass die thermodynamisch begünstigte Decarbonylierung autokatalytisch und die Decarboxylierung apparativ verhindert werden. Dies scheint generell für die Reaktion in der Flüssigphase zu gelten.

#### *4.6.2 Dehydratisierung von Milchsäure in der Gasphase*

Der Großteil der in Fachzeitschriften veröffentlichten Artikel zur Milchsäuredehydratisierung beschäftigt sich mit der heterogen katalysierten Reaktion in der Gasphase. In der Folge sollen die diesbezüglichen Studien einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Im Rahmen von mechanistischen Überlegungen wird dabei zwischen zeolithischen und anderen Katalysatoren unterschieden, letztere hauptsächlich bestehend aus Salzen anorganischer Sauerstoffsäuren.

##### **4.6.2.1 Dehydratisierung an nicht-zeolithischen Katalysatoren**

Sulfate und Phosphate sind die Systeme, die als erste als Katalysatoren bei der Dehydratisierung von Milchsäure Verwendung fanden. Wegen der besonderen Bedeutung der Patentliteratur auf diesem Gebiet, wird zunächst darauf eingegangen.

Holmen [86] zufolge werden gute Ausbeuten von ca. 50-60 % Acrylsäure bei der Reaktion von Milchsäure an Kompaktkatalysatoren erzielt, die aus Sulfaten, Phosphaten und Hydrogenphosphaten der Alkali- und Erdalkalimetalle bestehen. Der Autor stellt anhand der katalytischen Ergebnisse fest, dass Katalysatoren oder Katalysator-Promotor-Systeme immer dann die Bildung der unerwünschten Produkte erhöhen, wenn sie sehr hohe Basenzentrenstärken, sehr hohe Säurezentrenstärken oder ein ausgeprägtes Oxidationsvermögen aufweisen. Ein Desaktivierungsverhalten oder Akkumulationsverhalten am Katalysator wird nicht berichtet und die Leistung des Katalysators verringert sich offenbar nicht.

In einer US-Patentschrift wurden die Phosphatkompaktkatalysatoren optimiert, indem Natriumhydrogenphosphate auf porösem  $\text{SiO}_2$  aufgebracht und zusammen mit basischen Carbonaten als Promotoren in der Reaktion verwendet wurden [87]. Bei einem Umsatz von 77 % konnte so eine Selektivität von 56 % erzielt werden [87]. Auch mit Ammoniak behandeltes Aluminiumphosphat erwies sich als für die Dehydratisierung geeignet [88]. Bei vollständigem

Umsatz wurden Selektivitäten von bis zu 43 % erreicht [88]. Kam stattdessen Ammoniumlaktat zum Einsatz, waren sogar Selektivitäten von bis zu 61 % möglich [88].

In der über Patente hinausgehenden Fachliteratur hat die selektive Dehydratisierung zu Acrylsäure in der Gasphase erst in den letzten 20 Jahren Eingang gefunden. Die Arbeitsgruppe von Miller setzte in mehreren Studien Milchsäure mit einer Konzentration von 34 Ma-% bei Temperaturen von 260 bis 370 °C und einem Druck von 5 bar an verschiedenen nicht-zeolithischen Katalysatoren um [25,30,99-102]. Allerdings bestand das Ziel der Arbeiten hauptsächlich darin, 2,3-Pentandion zu erzeugen. Acrylsäure wurde deshalb als erwünschtes Nebenprodukt angesehen. Eine Übersicht über die bisher bei katalytischen Experimenten zur gezielten Erzeugung von Pentandion zum Einsatz gekommenen Katalysator-Systeme und die damit erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 4.3. Darin sind allerdings nur solche Katalysatoren aufgelistet, bei deren Einsatz auch nennenswerte Mengen Acrylsäure erhalten wurden. Zu den aus diesem Grund nicht angegebenen Katalysatoren gehören unter anderem: MCl [100-101], MOH [100],  $\text{Na}_n\text{H}_{3-n}\text{PO}_4$  [25,30,99],  $\text{Na}_n\text{H}_{3-n}\text{AsO}_4$  [30,99],  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [100],  $\text{M}_2\text{SO}_4$  [101], Hydroxylapatit [30] mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ .

Verschiedene poröse Materialien der genannten Salze wurden mit wässrigen Lösungen imprägniert und zusammen mit dem Träger als Katalysator eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass der Träger  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  und verschiedene amorphe  $\text{SiO}_2$ -Träger katalytisch wirksam sind [25,30,99]. Gebildet wird Acetaldehyd durch Decarbonylierung und Decarboxylierung. Im Fall des  $\text{SiO}_2$  ist der Umsatz stark von der spezifischen Oberfläche des Trägers abhängig. Die Autoren schlossen daraus, dass die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  die Decarbonylierung katalysieren. Offensichtlich wurden diese protischen Zentren durch das Imprägnierverfahren blockiert, denn die Acetaldehydbildung wird stark vermindert, sobald sich eine Monolage von Salzen auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche ausbreitet [100]. In diesem Fall konkurrieren die Reaktionen zu 2,3-Pentandion und Acrylsäure miteinander, und hohe Temperaturen und kurze Verweilzeiten erhöhen die Selektivität der letzteren [25,30,99-100]. Für alle verwendeten Salze wird das korrespondierende Metall-Laktat als aktive Spezies ausgemacht. Als Konsequenz daraus hat die Art des Salzanions keine nennenswerte Wirkung auf die Selektivität, lediglich die Aktivität des Katalysators wird beeinflusst. Die Autoren vermuten, dass die Reaktion nur dann ablaufen kann, wenn die Reaktionstemperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes liegt (siehe hierzu Kapitel 5) [99-102]. Da der Salzschnmelzpunkt stark von dem Anionendurchmesser abhängt, erklärt sich so die besondere Rolle der Anionen auf die Aktivität. Das Salzkation hat im Unterschied zum Anion des Salzes einen besonderen Einfluss auf die Produktselektivität. Am Beispiel der Alkalihydroxide sind die Trends der



Selektivität in Abhängigkeit von der Kationenart in Tabelle 4.4 angegeben. Es ist offensichtlich, dass die Acetaldehydbildung durch die ansteigende Basenstärke des Hydroxids vermindert wird. Dadurch ist die Acetaldehyd-Selektivität für geträgertes CsOH am kleinsten. Gleichzeitig steigen die Selektivitäten für Acrylsäure und 2,3-Pentandion in der Reihe an. Bei den gewählten Bedingungen ergibt sich die maximale Selektivität für Acrylsäure im Fall von NaOH. Es ist davon auszugehen, dass für die schwereren Homologen KOH und CsOH der Rückgang der Selektivität der ausgeprägten Bildung von 2,3-Pentandion geschuldet ist.

Tabelle 4.3: Übersicht über die Arbeiten zur Reaktion von Milchsäurelösung (34 Ma.-%) in der Gasphase bei 5 bar. ( $S_{AA}$  Selektivität für Acrylsäure,  $Y_{AA}$  Ausbeute Acrylsäure,  $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $T$  Reaktionstemperatur,  $\tau$  Verweilzeit)

Katalysator-System	$S_{AA} / \%$	$X_{LA} / \%$	$Y_{AA} / \%$	$T / ^\circ\text{C}$	$\tau / \text{s}$	Ref.
$\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	31	33	10	350	0,3	[30]
$\text{NaOH} / \text{SiO}_2$	45	95	43	350	3-4	[100-101]
$\text{NaNO}_3 / \text{SiO}_2$	25	71	16	350	3-4	[100]

Tabelle 4.4: Trends bei der Reaktion von Milchsäure an Alkalihydroxiden auf  $\text{SiO}_2$  bei  $300^\circ\text{C}$  [101]. (Selektivitäten  $S_{AcH}$  für Acetaldehyd,  $S_{AA}$  für Acrylsäure,  $S_{PTD}$  für 2,3-Pentandion)

	LiOH		NaOH		KOH		CsOH
$S_{AcH} / \%$	29	>	12	=	12	>	10
$S_{AA} / \%$	17	<	25	>	17	>	8
$S_{PTD} / \%$	46	$\approx$	45	<	56	<	64

Gegenstand von Arbeiten zur gezielten Herstellung von Acrylsäure aus Milchsäure sind ebenfalls Phosphate vom Typ Hydroxylapatit ( $\text{M}_m^{2+} - (\text{PO}_4^{3-})_n - (\text{OH}^-)_o$ ) [103-104]. Um im Vergleich zu den Arbeiten von Miller und Mitarbeitern das Gleichgewicht in Richtung Acrylsäure drängen zu können, wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt. Einen Vergleich der Katalysatoren liefert Tabelle 4.5. Zusätzlich zu den in der Tabelle angegebenen Ergebnissen wurden von Ghantani et al. [104] und Blanco et al. [103] weitere Phosphate untersucht, bei denen die chemische Zusammensetzung, insbesondere das Stoffmengenverhältnis von Kation zu Phosphor, gezielt verändert wurde. Um die sauren und basischen Eigenschaften der Materialien zu charakterisieren, wurde TPD mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  angewendet. In der Arbeit von Ghantani et al. lieferte jener Katalysator die besten Ergebnisse, der keine nennenswerte Adsorption von  $\text{CO}_2$  zeigte, also wenig basisch war [104]. Dahingegen stellten Blanco et al. fest, dass besonders solche Katalysatoren geeignet sind, die vergleichbare Mengen Ammoniak und  $\text{CO}_2$  adsorbieren und bei denen darüber hinaus beide Adsorptive bei besonders niedrigen

Temperaturen desorbiert werden. Die Autoren gehen daher davon aus, dass ein E2-Mechanismus die Acrylsäureselektivität begünstigt [103].

Tabelle 4.5: Übersicht über die Arbeiten zur Reaktion von Milchsäurelösung an nicht-zeolithischen Katalysatoren in der Gasphase bei Umgebungsdruck. ( $T$  Reaktionstemperatur,  $w_{LA}$  Milchsäurekonzentration,  $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure und  $S_{AA}$  Selektivität für Acrylsäure)

Katalysator	$T / ^\circ\text{C}$	$w_{LA} / \text{Ma.}\%$	$X_{LA}$	$S_{AA}$	Ref.
Ca-PO <sub>4</sub> -OH mit $n_{Ca}/n_P = 1,3$	375	50	100	60	[104]
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + $\alpha$ -Ba <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	380	20	93	49	[103]

Hinsichtlich der Belastbarkeit beider Katalysatoren, also dem Verhältnis zwischen eingesetztem Milchsäurestoffmengenstrom und Katalysatorvolumen, ist zu verzeichnen, dass der Milchsäureumsatz wie erwartet sinkt, wenn die Verweilzeit der Milchsäure im Katalysatorbett verringert wird. Interessanterweise ist ein Effekt der Verweilzeit auf die Acrylsäureselektivität ebenfalls zu verzeichnen. Besonders ausgeprägt ist dies am Katalysator Ca-PO<sub>4</sub>-OH mit  $n_{Ca}/n_P = 1,3$ . Hier sinkt die Acrylsäure-Selektivität von 60 auf 50 %, wenn die Raumgeschwindigkeit um den Faktor 2/3 erhöht wird. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu Acetaldehyd von 17 auf 22 %. Ein leichter Anstieg der Acetaldehyd-Selektivität nämlich von 17 auf 19 % bei gleichzeitigem Rückgang der Acrylsäure-Selektivität von 60 auf 57 % wird auch bemerkt, wenn die Milchsäurekonzentration schrittweise von 50 auf 80 Ma.-% erhöht wird [104]. Im Gegensatz dazu wird am Katalysator Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> +  $\alpha$ -Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nur insofern eine Veränderung der Selektivität durch Variation der Verweilzeit erreicht, als alle angegebenen Produktselektivitäten generell sinken, wenn die Verweilzeit erhöht wird [103]. In beiden oben erörterten Arbeiten [103-104] ist im Gegensatz zur Reaktion an Phosphaten bei erhöhtem Druck der Einfluss der Verweilzeit auf das Produktspektrum gering.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass es in keiner der in diesem Kapitel diskutierten Arbeiten zu einer Desaktivierung der Katalysatoren, also zur Abnahme von Umsatz oder Selektivität, während der Reaktion kam. Zwar schwankten im Fall von natürlichem Hydroxylapatit als Katalysator die Produktausbeuten erkennbar, im zeitlichen Mittel aber blieben die gebildeten Mengen konstant [30].

#### 4.6.2.2 Dehydratisierung an Zeolithkatalysatoren

Im Folgenden werden die in der Literatur bekannten Arbeiten zur Dehydratisierung von Milchsäure in der Gasphase an Zeolithkatalysatoren auf der Basis von Na-Y zusammengefasst und diskutiert.

##### *Reiner Zeolith Na-Y*

Die Na-Form des Zeolithen Y dient in der Literatur üblicherweise als Referenzmaterial, wenn es um die Demonstration des Einflusses der Katalysatorzusammensetzung auf die Acrylsäure-Selektivität geht. Dabei werden als Ausgangsmaterialien Y-Zeolithe mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnissen  $n_{Si}/n_{Al}$  benutzt. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalyse-Ergebnisse gibt Tabelle 4.6. Die Reaktionsbedingungen variieren hinsichtlich Reaktionstemperatur, Konzentration der Milchsäure und eingestellter Raumgeschwindigkeit, was einen Vergleich der katalytischen Ergebnisse der unterschiedlichen Zeolithe untereinander unmöglich macht. Deshalb kann der Einfluss, den das Verhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  auf die Katalysatoreffektivität hat, nicht abschließend geklärt werden, zumal dies in keiner der analysierten Arbeiten gezielt untersucht wurde. In jedem Fall werden an allen verwendeten Zeolithen Na-Y unabhängig von  $n_{Si}/n_{Al}$  und den jeweiligen Reaktionsbedingungen hohe Umsätze erzielt. Diese werden auch bei Laufzeiten, bzw. Reaktorbetriebszeiten, größer als 300 min aufrechterhalten, selbst wenn dann nur noch eine niedrige Selektivität für Acrylsäure (8 bis 15 %) erreicht wird.

Eine Zeitabhängigkeit im katalytischen Verhalten der Zeolithe äußert sich in einer speziellen Anfahrcharakteristik in den ersten 100 Minuten nach Beginn der Reaktion und in einem starken Rückgang der Acrylsäure-Selektivität danach, währenddessen der Umsatz selbst nach längerer Reaktionsdauer nur leicht abnimmt [32,105]. Bild 4.10 zeigt den qualitativen Verlauf der katalytischen Kenngrößen mit der Zeit am Beispiel von Na-Y mit  $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$ . Das aus der Abbildung erkennbare Desaktivierungsverhalten scheint eine generelle Eigenschaft der Zeolithe Na-Y zu sein und wird auf die Bildung von Koks, also auf die Zersetzung der Milchsäure und ihrer Produkte sowie die anschließende Akkumulation der Zerfallsprodukte auf dem Katalysator, zurückgeführt [32,105].

Tabelle 4.6: Übersicht über die Ergebnisse der Reaktion von Milchsäure an Zeolith Na-Y mit variierender Gitterzusammensetzung  $n_{Si}/n_{Al}$ . ( $T$  Reaktionstemperatur,  $w_{LA}$  Milchsäurekonzentration,  $TOS$  Reaktionslaufzeit,  $LHSV$  Raumgeschwindigkeit,  $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $S_{AA}$  Selektivität für Acrylsäure und  $S_{AcH}$  Selektivität für Acetaldehyd)

$n_{Si}/n_{Al}$	$T_R / ^\circ C$	$w_{LA} / Ma.-%$	$TOS / min$	$LHSV / h^{-1}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	Ref.
2,5	325	29	360	3	96,1	14,8	10,8	[105]
2,5	325	29	120	3	96,3	35,9	20,2	[32]
2,5	325	29	360	3	93,8*	8,0*	k. A.	[32]
4,5	350	38	k. A.	3	100	34,8	16,1	[106]
4,5	325	38	k. A.	3	100	21,6	23,1	[107]
4,5	325	38	k. A.	3	99,2	21,6	23,1	[108]
4,5	350	38	360	3	96,1	14,8	10,8	[109]
5,0	350	34	112*	2,3	96,2	24,4	20,7	[31]

\* Aus Grafik abgelesen.

#### ***Mit Kaliumsalzen modifizierter Zeolith Na-Y***

Mit Kaliumsalzen modifizierter Na-Y ist der am häufigsten verwendete Zeolithkatalysator in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure. Der Einfluss des Beladungs- bzw. Austauschgrades von Kaliumsalzen auf das Reaktionsverhalten wurde von Sun et al. untersucht [105]. Sie behandelten Zeolith Na-Y ( $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$ ) mit  $KNO_3$ -Lösung unterschiedlicher Konzentration in einem Imprägnierverfahren. Nach der Modifizierung wurde der Zeolith nicht gewaschen, weshalb er Alkalimetallnitrat als Fremdphase enthielt. Die Katalyse-Ergebnisse, die an diesen Zeolithen erzielt wurden, sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Es wird deutlich, dass durch das Beladen des Zeolithen Na-Y mit größeren Mengen an Kaliumsalz die Acetaldehydbildung zunächst verringert und die Acrylsäurebildung erhöht wird. Diese Tendenz erreicht ein Maximum bei einer Kaliumnitratbeladung von 2,8 Ma.-%. Bei darüber hinaus steigender Beladung sinkt die Acrylsäure-Selektivität wieder ab. Es ist also ein Optimum der Kaliumnitratmenge zu erwarten.

Neben den beschriebenen Auswirkungen auf die Selektivität für Acrylsäure und Acetaldehyd, beeinflusst das Imprägnieren mit Kaliumsalz signifikant auch das Zeitverhalten des Umsatzes und die zeitliche Entwicklung der Acrylsäure-Selektivität. Qualitativ entspricht der Verlauf beider Größen dem in Bild 4.10 gezeigten und für Na-Y charakteristischen Verhalten. Der Rückgang der Acrylsäure-Selektivität mit der Laufzeit ist aber langsamer. So werden nach

330 min Reaktionslaufzeit an 3,5K/Na-Y Selektivitäts-Werte von rund 43 % anstatt von 15 % an Na-Y erzielt [105].

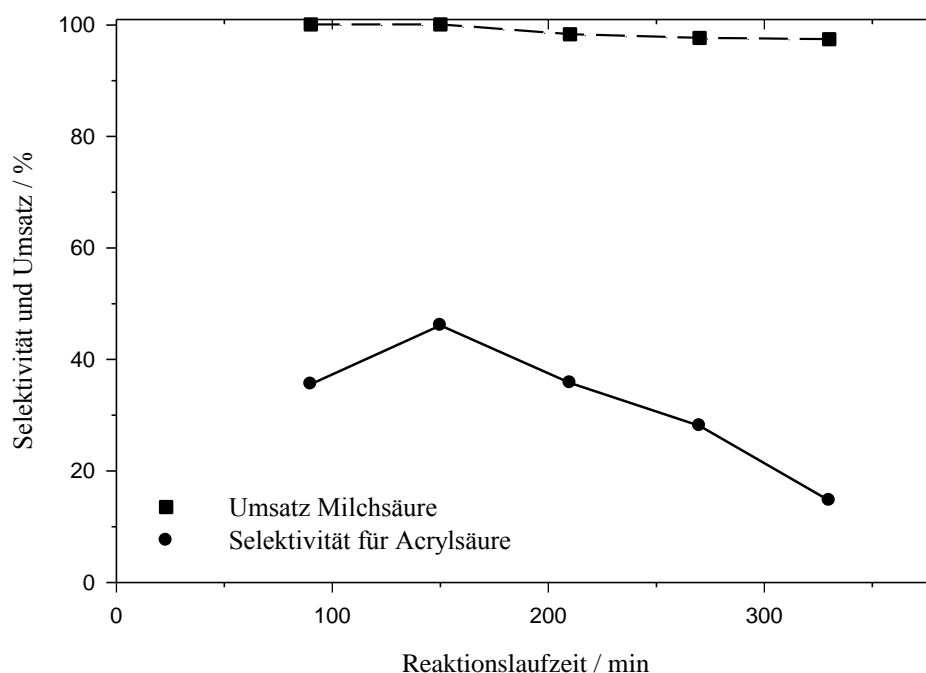


Bild 4.10: Reaktion von Milchsäure an Zeolith Na-Y mit  $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$  (nach [105]): Zeitlicher Verlauf des Umsatzes und der Acrylsäure-Selektivität bei einer Reaktionslaufzeit bis zu 330 min.

Beide Beobachtungen, die höhere Selektivität und das abgeschwächte Desaktivierungsverhalten der kaliumbeladenen Zeolithe, werden von den Autoren darauf zurückgeführt, dass die Kaliumkationen basische Eigenschaften herbeiführen. Folgerichtig nimmt in  $NH_3$ -TPD-Experimenten die spezifische Konzentration des desorbierten Ammoniaks mit der Kaliumnitratmenge ab. Gleichzeitig verschiebt sich die Temperatur des Maximums des Desorptionssignals zu kleineren Temperaturen. Es kann also gefolgert werden, dass das Aufbringen des  $KNO_3$  die Konzentration und Stärke der elektrophilen Zentren der Zeolithe verringert. Werden dagegen die Katalysatoren mit  $CO_2$ -TPD auf ihre basischen Eigenschaften hin untersucht, verändern sich die Temperaturen der Desorptionsmaxima zu niedrigen Werten, wenn die Kaliummenge größer wird. Die kaliumhaltigen Zeolithe zeigen also schwächere Wechselwirkungen mit  $CO_2$ , obwohl sie nominell basischer sind als Na-Y. Dies wird von den Autoren [105] damit erklärt, dass  $CO_2$  auf Grund seines Quadrupolmoments an den elektrophilen und nicht an den nukleophilen Zentren koordiniert wird, also vorherrschend als Lewisbase fungiert (siehe hierzu Kapitel 4.5.2). Weil die Wechselwirkung von  $CO_2$  mit  $K^+$  schwächer ist als mit  $Na^+$ , ist es den Autoren [105] zufolge denkbar, dass auch die Carboxylgruppen von Milchsäure oder Acrylsäure, die strukturell und elektronisch dem  $CO_2$  ähnlich sind, schwä-

cher an  $K^+$  gebunden werden. Diese schwächere Wechselwirkung liefert dann die Erklärung für die Unterdrückung der Nebenreaktionen Decarboxylierung sowie Decarboxylierung und somit für die Unterschiede im Verhalten der Na- und K-Form eines Zeoliths.

Tabelle 4.7: Umsetzung von Milchsäure an  $KNO_3/Na-Y$  in Abhängigkeit vom Beladungsgrad [105]. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $S_{AA}$  Selektivität für Acrylsäure und  $S_{AcH}$  Selektivität für Acetaldehyd)

	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	Vermutete molare Beladung *
0,35K/Na-Y	95,9	20,6	10,2	$KNO_{3(0,02)}/Na-Y$
0,7K/Na-Y	96,4	31,2	8,3	$KNO_{3(0,04)}/Na-Y$
1,4K/Na-Y	97,5	39,8	6,6	$KNO_{3(0,07)}/Na-Y$
2,1K/Na-Y	98,2	40,2	4,7	$KNO_{3(0,11)}/Na-Y$
2,8K/Na-Y	98,8	50,0	2,8	$KNO_{3(0,15)}/Na-Y$
3,5K/Na-Y	98,8	41,3	1,4	$KNO_{3(0,18)}/Na-Y$

$T_R = 325^\circ C$ ,  $w_{LA} = 29$  Ma.-%,  $TOS = 360$  min,  $LHSV = 3$  h<sup>-1</sup>, \*aus eigenen OES- und TGA-Messungen extrapoliert.

Aus den Literaturangaben zu den oben erörterten Arbeiten geht nicht eindeutig hervor, ob sich die Mengenangaben für  $KNO_3$  auf das Trockengewicht des Zeoliths oder das Gewicht des Zeoliths mit adsorbiertem Wasser beziehen. Des Weiteren wird per Röntgendiffraktometrie keine Nitratphase nachgewiesen, weshalb das Kaliumnitrat röntgenamorph, also sehr fein verteilt sein muss. Die Menge des in den Hohlräumen des Zeoliths lokalisierten Nitrats ist demnach nicht exakt zu bestimmen und wird von den Autoren auch nicht weiter diskutiert. Auf diese Weise bleibt die katalytische Rolle von Natrium- oder Kaliumnitrat, das nicht in den Hohlräumen des Zeoliths lokalisiert ist, ungeklärt.

In einer späteren Arbeit widmeten sich Sun et al. [32] dem möglichen Einfluss der Art der aufgetragenen Kaliumsalze auf die Katalysatorleistung. Dazu wurde Na-Y-2,5 erneut mit wässrigen Salzlösungen imprägniert, wobei der Quotient aus Salzstoffmenge und Gewicht des Na-Y konstant blieb. In Tabelle 4.8 sind die dabei erhaltenen Katalyseergebnisse zusammengestellt. Das Aufbringen der Kaliumsalze führte generell dazu, dass weniger Acetaldehyd gebildet wird, als wenn der reine Na-Y Verwendung findet. Offensichtlich verursacht dies aber nicht automatisch eine hohe Acrylsäure-Selektivität. Beispielsweise wird an  $KOH/Na-Y$  kein Acetaldehyd gebildet, die Selektivität für Acrylsäure ist aber nur unmerklich höher als im Fall des Zeoliths Na-Y. Die Ursache hierfür bleibt unklar. Mit Ausnahme von  $X = F$  erhöht die Modifizierung des Zeoliths mit Kaliumhalogeniden  $KX$  die Acrylsäure-Selektivität beträchtlich. Aus diesem Grund haben die Autoren nur die  $KX/Na-Y$ -Zeolithe einer genauen

Betrachtung unterzogen. Nur für diese sind die Ergebnisse katalytischer Messungen über lange Reaktionslaufzeit (*TOS*) angegeben (siehe Bild 4.11). Daraus ist der für Na-Y bekannte Desaktivierungsverlauf zu erkennen. Das heißt, der Umsatz ist zeitlich nahezu unverändert, und die Acrylsäure-Selektivität nimmt mit hoher Reaktionslaufzeit ab. Der Zeolith KI/Na-Y weist im Vergleich die höchste Acrylsäure-Selektivität und die niedrigste zeitliche Selektivitätsabnahme auf. Nach der Laufzeit von 360 min werden noch rund 41 % Selektivität erreicht, während der Umsatz mit zunehmender Zeit noch beständig hoch ist ( $X_{LA} \approx 98\%$  bei  $TOS \approx 60$  min,  $X_{LA} \approx 96\%$  bei  $TOS \approx 360$  min). Damit hat dieser Katalysator ein Langzeitverhalten, das dem des Zeolithen 2,1K/Na-Y nahekommt [105], welcher durch  $KNO_3$ -Behandlung hergestellt wurde. Darauf gehen Sun et al. [32] allerdings nicht ein. Die Parallelen beider Katalysatoren und die Rolle der Anionen in diesem Vergleich werden nicht diskutiert.

Tabelle 4.8: Umsetzung von Milchsäure an verschiedenen K-Salz/Na-Y-Zeolithen [32]. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $S_{AA}$  Selektivität zu Acrylsäure und  $S_{AcH}$  Selektivität zu Acetaldehyd)

	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$
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	0,0
$KNO_3$ /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
$K_2C_2O_4$ /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	0,0

$T = 325^\circ\text{C}$ ,  $w_{LA} = 29 \text{ Ma.}\%$ ,  $TOS = 120 \text{ min}$ ,  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ .\*

\*Abgeschätzt aus dem Vergleich mit den in [105] angegebenen experimentellen Werten.

Sowohl der maximale Wert als auch das Langzeitverhalten der Acrylsäure-Selektivität ändern sich in der Reihe der Halogene für kleiner werdende Anionen zum Schlechteren. Im Hinblick auf das Desaktivierungsverhalten nehmen die Autoren [32] an, dass mit größer werdendem Anion die Koksbildung, insbesondere die Bildung der Zerfallsprodukte von Polymeren der Milchsäure und der Acrylsäure, auf der Katalysatoroberfläche verringert wird. Tatsächlich zeigten alle Katalysatoren nach zwei-stündiger Reaktion einen starken Rückgang der mittels

N<sub>2</sub>-Physisorption bestimmten Oberfläche, was das Blockieren von aktiven Zentren nahelegt. Der Zeolith Na-Y besitzt im Vergleich mit allen anderen Katalysatoren die größte Oberfläche. Im Gegensatz dazu erwiesen sich die Oberflächen der von Sun et al. untersuchten Katalysatoren KX/Na-Y als nur geringfügig kleiner und als unabhängig von der Art des Kaliumsalzes. Beide Beobachtungen stehen im Widerspruch zur vermuteten verminderten Koksbildung an den Halogenid-Zeolithen. Dieser Zusammenhang wird aber in der Originalarbeit nicht weiter erörtert.

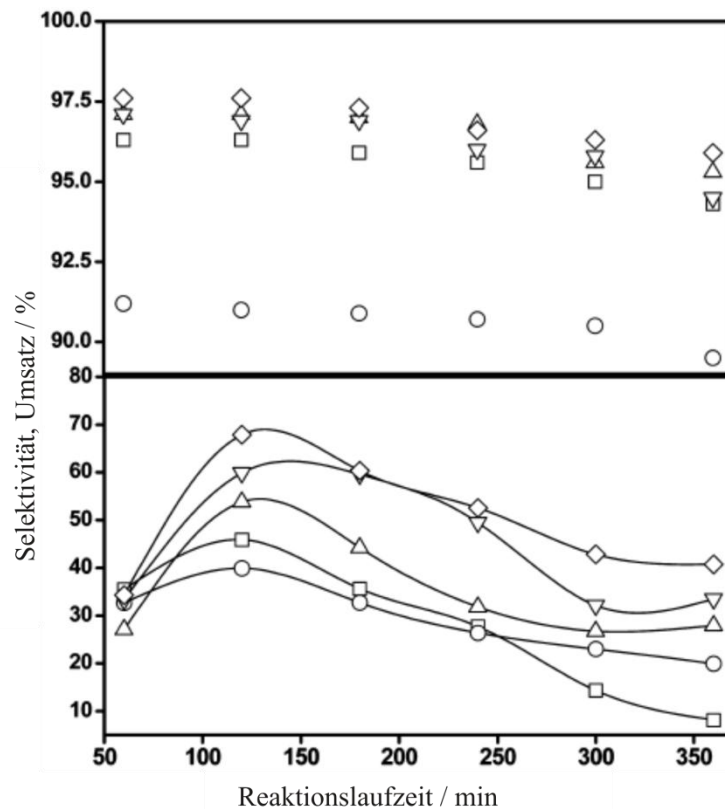


Bild 4.11: Langzeitverhalten der Zeolithe KX/Na-Y bei der Gasphasendehydratisierung. Umsatz (oben) und Acrylsäure-Selektivität (unten) als Funktion der Reaktionslaufzeit (nach [32]). (◇ KI/Na-Y, ▽ KBr/Na-Y, △ KCl/Na-Y, ○ KF/Na-Y-2,4, □ Na-Y)

Im Ergebnis von NH<sub>3</sub>-TPD-Experimenten ist die Temperatur des Desorptionssignals bei KX/Na-Y-Zeolithen im Vergleich mit Na-Y zu kleineren Temperaturen verschoben [32]. Das heißt, die modifizierten Katalysatoren binden Ammoniak schwächer. Die Verschiebung ist bei KF/Na-Y am größten, Unterschiede zwischen den anderen Zeolithen KX/Na-Y sind nicht zu verzeichnen. Die aus den NH<sub>3</sub>-Temperatur-Profilen berechnete Anzahl der sauren Zentren nimmt in der Reihe Na-Y > KF/Na-Y > KCl/Na-Y > KBr/Na-Y > KI/Na-Y ab [32]. Im Unterschied dazu lassen die CO<sub>2</sub>-TPD-Profile einen Wechsel in der Zahl der Desorptionsbanden erkennen. Während für Na-Y eine einzige Bande charakteristisch ist, weisen die KX/Na-Y-



Proben drei verschiedene Desorptionssignale auf. Die Intensität dieser drei Banden und damit die berechnete Menge an basischen Zentren nimmt in der Reihe KCl/Na-Y < KBr/Na-Y < KI/Na-Y zu [32]. Im Fall von KI/Na-Y kann durch Thermogravimetrie nachgewiesen werden, dass sich KI zersetzt [32]. Es wird vermutet, dass infolge der Zersetzung  $K_2O$  und basische Zentren mit hoher Stärke entstehen. Einen direkten Beweis gibt es nicht. XPS-Messungen an den KX/Na-Y-Zeolithen offenbaren eine Abnahme der gemessenen O1s-Bindungsenergie in der Reihe Na-Y > KF/Na-Y > KCl/Na-Y > KBr/Na-Y > KI/Na-Y und in derselben Reihenfolge eine Zunahme der Partialladung des Gerüstsauerstoffs sowie der Nukleophilie des Gitters [32] (vgl. Kapitel 4.5.2). Den Ergebnissen der drei Charakterisierungsmethoden  $NH_3$ -TPD,  $CO_2$ -TPD und XPS zufolge sehen es die Autoren [32] als erwiesen an, dass die Anionen des Kaliumsalzes die Elektronegativität der Kaliumkationen und damit die Nukleophilie des Zeolithgitters beeinflussen. Sie machen die besonders hohe Konzentration nukleophiler Zentren und die hohe Zentrenstärke im Zeolith KI/Na-Y für dessen gute katalytische Leistung verantwortlich. Ein Einfluss der Salzpartikel, die sich auf der äußeren Oberfläche des Katalysators befinden, wird nicht diskutiert.

Zhang et al. berichten über die Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure und 2,3-Pentandion für den Fall einer Milchsäurekonzentration von 34 Ma.-% [31]. Als Katalysatoren verwendeten sie Na-Y-basierte Zeolithe mit  $n_{Si}/n_{Al} = 5$ , die mit Natriumphosphat und Kaliumhydrogenphosphat modifiziert waren. Im Vergleich zu Na-Y ist an den phosphathaltigen Katalysatoren bei gleicher Raumgeschwindigkeit ein geringerer Umsatz, eine geringere Acetaldehydbildung und eine erhöhte Acrylsäurebildung zu beobachten. Eine Übersicht über diese Befunde gibt Tabelle 4.9. Die Analyse mit  $NH_3$ -Sorption und Pyridin-FT-IR belegt, dass nach der Modifizierung nur schwache und moderat starke Säurezentren vorliegen. Ausgehend von den IR-Messungen folgern die Autoren, dass es sich dabei ausschließlich um Lewisäurezentren handeln sollte. Die spezifische Konzentration dieser Zentren nimmt mit zunehmender Phosphatbeladung ab. Dies lässt darauf schließen, dass Lewisäurezentren teilweise durch das Phosphat abgeschirmt werden. Der Rückgang der Säurezentrenkonzentration hat direkten Einfluss auf die Acrylsäure-Selektivität, die bei der Reaktion an  $Na_2HPO_4/Na-Y$  bis zu einer Phosphatkonzentration von ca.  $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  Katalysator stetig zunimmt. Erst bei einer noch größeren Phosphatbeladung ist ein leichter Rückgang der Selektivität zu verzeichnen. Die Art des verwendeten Phosphats  $M_{3-x}H_xPO_4$ , wobei  $M = K$  und  $Na$ , wirkt sich ebenfalls auf die Produktverteilung aus. Die höchste Selektivität wird an  $Na_2HPO_4$  erzielt. Im Vergleich zu den Reaktionen an geträgerten Phosphaten, die im Abschnitt 4.6.2.1 erörtert wurden, bildet sich deutlich mehr Acrylsäure. Die Reaktion zu 2,3-Pentandion läuft aus sterischen Gründen nicht ab, stattdessen wird die Milchsäure dehydratisiert.

Tabelle 4.9: Reaktion von Milchsäure an phosphathaltigen Zeolithen Na-Y [31]. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $S_{AA}$  Selektivität für Acrylsäure und  $S_{AcH}$  Selektivität für Acetaldehyd)

	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$
Na-Y	96,2	24,4	20,7
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y	79,4	42,9	3,9
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /Na-Y	81,5	51,5	4,9
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y	88,3	51,0	3,0
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y	87,0	51,1	8,7

$T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $w_{LA} = 34 \text{ Ma.-%}$ ,  $LHSV = 2,3 \text{ h}^{-1}$ .

Zhang et al. [31] haben das Langzeitverhalten nur für die Reaktion an Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/Na-Y ermittelt. Der Zeitverlauf ist in Bild 4.12 wiedergegeben. Nach einem anfänglichen signifikanten Rückgang von Umsatz und Selektivität, der sich über die ersten fünf Stunden der Reaktion erstreckt und den die Autoren auf eine Änderung der Phosphatmodifikation zurückführen, bleibt der Umsatz in der Folge für 15 h konstant. Die Selektivität sinkt dagegen kontinuierlich. Für Reaktionslaufzeiten über fünf Stunden gleicht der zeitliche Verlauf beider Größen dem Zeitverhalten, welches an anderen Zeolithkatalysatoren gefunden wird. Wie in diesen Fällen auch, wird für die Desaktivierung der geträgerten Phosphatkatalysatoren die Koksbildung verantwortlich gemacht. Besonders interessant ist, dass der Katalysator durch Kalzinieren bei 500 °C an Luft regeneriert werden kann, so dass er danach wieder eine unverändert hohe katalytische Aktivität aufweist. Der für die ersten 10 h charakteristische Rückgang der Selektivität fällt nach der Regeneration sogar ein wenig schwächer aus als für den frischen Katalysator. Eine Desaktivierung an Phosphaten, die nicht auf Zeolithen geträgert sind, konnte allerdings nicht festgestellt werden (vgl. Abschnitt 4.6.2.1).

Die katalytische Aktivität der phosphathaltigen Zeolithe ist eine Funktion der Konzentration der eingesetzten Milchsäure. Diese Abhängigkeit wird in Tabelle 4.10 beispielhaft für Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/Na-Y anhand der Messergebnisse von Zhang et al. [31] beschrieben. Es besteht ein Optimum der Acrylsäure-Selektivität bei 34 Ma.-%. Der maximale Umsatz wird zwar schon bei kleineren Konzentrationen erreicht, jedoch steigt mit sinkender Milchsäurekonzentration auch die Ausbeute an Acetaldehyd und anderen Nebenprodukten stark an, wodurch die Acrylsäure-Selektivität abnimmt. Als Ursache hierfür wird trotz der Irreversibilität der Einzelreaktionen die höhere Wasserkonzentration im Reaktionsraum angesehen. Bei weiterem Anstieg der spezifischen Milchsäurekonzentration über 34 Ma.-% hinaus fallen Umsatz und Acrylsäure-Selektivität ab.

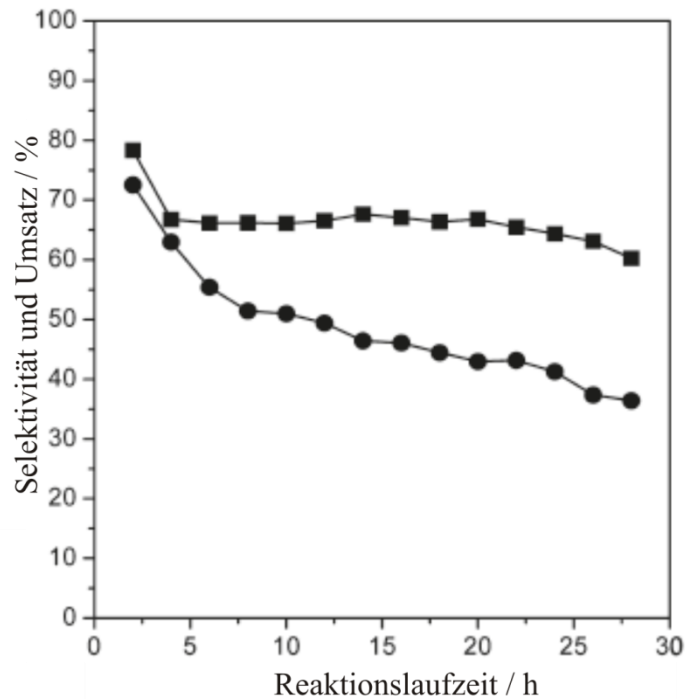


Bild 4.12: Langzeitverhalten von ■ Umsatz und ● Acrylsäure-Selektivität am Zeolith  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na-Y}$  [31].

Was die Verweilzeit der Milchsäure im Reaktionsraum und ihre Rolle für den Reaktionsausgang anbelangt, so zeigt die Reaktion an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na-Y}$  die höchste Selektivität bei der Raumgeschwindigkeit  $LHSV = 2,7 \text{ h}^{-1}$ . Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit ist Tabelle 4.11 zu entnehmen. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit sinkt der Umsatz stetig ab, wobei der Rückgang bei einer  $LHSV$  von  $3,2 \text{ h}^{-1}$  besonders hoch ist. Im Vergleich der angegebenen Daten ist die Ausbeute an Acrylsäure bei leicht höheren Umsätzen für Verweilzeiten  $LHSV = 1,8$  und  $2,3 \text{ h}^{-1}$  geringer und die Werte sind daher um 7,6 bis 13,1 % niedriger als bei  $LHSV = 2,7 \text{ h}^{-1}$ .

Zusammengefasst führt die Reaktion von Milchsäure an K-modifizierten Zeolithen, verglichen mit der Reaktion an Na-Y, zur verminderten Bildung von Acetaldehyd [31-32,105]. Abhängig von der Art des zur Modifizierung dienenden Kaliumsalzes kann die Acrylsäurebildung stark forciert werden. Besonders Kaliumhalogenide, -nitrate und -phosphate sind dafür geeignet. Der Beladungsgrad des verwendeten Salzes spielt insofern eine Rolle, als nur für ein bestimmtes Verhältnis von Salzmenge zu Zeolithmasse das Maximum der Acrylsäure-Selektivität erhalten wird. Gleichzeitig wird der Umsatz durch das Beladen beträchtlich verringert. Den zeitlichen Verlauf von Umsatz und Selektivität zeichnet aus, dass für lange Reaktionslaufzeiten der Umsatz beinahe gleich bleibt und die Selektivität zu Acrylsäure stetig abnimmt. In dieser Hinsicht gleichen K-modifizierte Zeolithe dem Referenzmaterial Na-Y. Das

Zeitverhalten wird offensichtlich durch die Art des Kaliumsalzes beeinflusst. Es wird vermutet, dass der Rückgang der Selektivität durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator verursacht wird und dass die Menge der Rückstände durch Kaliumhalogenide verringert wird. Die Autoren [31] glauben, dass die Art des Salzes für dieses Verhalten bedeutend sei. Ein empirischer Beweis kann dafür aber nicht erbracht werden. Dessen ungeachtet belegen die Ergebnisse, dass die positiven Einflüsse der Kaliumsalze auf die Katalyse, also die generelle Erhöhung der Acrylsäure-Selektivität und das bessere Zeitverhalten, auf der Eliminierung stark elektrophiler Zentren und der Ausbildung schwach basischer Zentren beruhen. Unklar bleibt dabei die Rolle der Salzmoleküle, die auf der äußeren Oberfläche und nicht in den Hohlräumen des Katalysators lokalisiert sind.

Tabelle 4.10: Katalytische Aktivität von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na-Y}$  in Abhängigkeit von der Milchsäure-Konzentration ( $w_{\text{LA}}$ ) bei  $330\text{ °C}$  und  $LHSV = 2,3\text{ h}^{-1}$  [31]. ( $X_{\text{LA}}$  Umsatz;  $S$  Selektivität und  $Y$  Ausbeute für Acrylsäure (AA), Acetaldehyd (AcH), Pentandion (PTD))

$w_{\text{LA}} / \text{Ma.-%}$	40	34	25	15
$X_{\text{LA}} / \%$	75,4	78,3	85,3	100
$S_{\text{AA}} / \%$	65,3	72,3	68,5	48,0
( $Y_{\text{AA}} / \%$ )	(49,2)	(56,6)	(58,6)	(48,0)
$S_{\text{AcH}} / \%$	3,6	5,4	5,8	11,0
( $Y_{\text{AcH}} / \%$ )	(2,7)	(4,2)	(5,0)	(11,0)
$S_{\text{PTD}} / \%$	4,5	5,9	6,0	7,1
( $Y_{\text{PTD}} / \%$ )	(3,4)	(4,6)	(5,1)	(7,1)

Tabelle 4.11: Katalytische Aktivität von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na-Y}$  in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit ( $LHSV$ ) bei der Umsetzung von wässriger Milchsäure mit 34 Ma.-% [31]. (Umsatz ( $X_{\text{LA}}$ ), Selektivitäten  $S$  und Ausbeuten  $Y$  für Acrylsäure (AA), Acetaldehyd (AcH) und Pentandion (PTD) bei  $340\text{ °C}$ )

$LHSV / \text{h}^{-1}$	1,8	2,3	2,7	3,2
$X_{\text{LA}} / \%$	84,0	80,7	78,3	73,8
$S_{\text{AA}} / \%$	59,2	64,7	72,3	63,9
( $Y_{\text{AA}} / \%$ )	(49,7)	(52,2)	(56,6)	(47,2)
$S_{\text{AcH}} / \%$	5,0	5,5	5,6	6,8
( $Y_{\text{AcH}} / \%$ )	(4,2)	(4,4)	(4,4)	(5,0)
$S_{\text{PTD}} / \%$	5,1	5,3	5,9	5,7
( $Y_{\text{PTD}} / \%$ )	(4,3)	(4,3)	(4,6)	(4,2)

***Erdalkalimetall- und Lanthanoidsalze zum Modifizieren von Na-Y-Zeolith***

Die Umsetzung wässriger Milchsäure an Zeolithen, die mit Erdalkalimetallsalzen beladen sind, war Gegenstand der Arbeit von Yan et al. [108], wobei die Milchsäurekonzentration einheitlich bei 38 Ma.-% lag. Bei dem Katalysator-Ausgangsmaterial handelte es sich um Na-Y mit einem Stoffmengenverhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  von 4,5. Der Zeolith wurde durch Imprägnieren mit unterschiedlichen Erdalkalinitraten gleicher Menge beladen. In Tabelle 4.12 sind die Ergebnisse der katalytischen Tests zusammengefasst. Die Acrylsäure-Selektivität hängt eindeutig von der Art des Erdalkalimetalls ab. Sie wird für die schwereren Erdalkalimetall-Homologen größer. Bemerkenswerterweise nimmt die Acetaldehyd-Selektivität in dieser Reihe ebenso zu wie die 2,3-Pentandion-Selektivität. Das bedeutet, dass die Acrylsäurebildung ansteigt, obwohl wichtige Konkurrenzprodukte ebenso vermehrt gebildet werden. Im Vergleich zu den sonstigen Messungen ist dies einzigartig. Neben der Art des Kations beeinflusst auch die Menge der Erdalkalisalze die Reaktion. Die höchste Acrylsäure-Selektivität wird im Fall von Bariumnitrat bei 2 % Beladung erhalten. Noch größere Salzmengen lassen die Selektivität wieder sinken. Im Gegensatz dazu verringert sich die Menge an gebildetem Acetaldehyd stetig.

Tabelle 4.12: Ergebnisse der selektiven Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure an Erdalkali/Na-Y [108]. ( $X_{LA}$  Umsatz,  $S$  Selektivitäten und  $Y$  Ausbeuten für Acrylsäure (AA), Acetaldehyd (AcH) und Pentandion (PTD) bei 325 °C und  $LHSV = 3,0 \text{ h}^{-1}$ )

	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$
Na-Y	99,2	21,6	23,1	0,0
2% Mg/Na-Y	98,8	12,2	7,1	0,0
2% Ca/Na-Y	99,6	31,1	18,9	0,0
2% Sr/Na-Y	99,7	43,7	13,6	0,0
2% Ba/Na-Y	99,9	44,6	26,3	4,2

Laut  $NH_3$ -TPD-Untersuchungen von Yan et al. [108] steigt die Konzentration von adsorbiertem Ammoniak in der Reihe  $Mg < Ca < Sr < Ba < Na$  an. Die Autoren schließen daraus, dass auch die Anzahl der Säurezentren in dieser Reihe größer wird und die Acidität durch das Aufbringen der Erdalkalimetallsalze verringert wird. Hinsichtlich der Temperatur des Desorptionssignals ist im Vergleich aller Katalysatoren kein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Das bedeutet, dass die Stärke der Säurezentren für alle Zeolithe gleich groß ist. Die Form des Desorptionssignals unterscheidet sich jedoch leicht. Aus diesen Unterschieden in der Kurvenform, die sich durch Anpassen von Verteilungsfunktionen quantifizieren lassen, schließen die

Autoren, dass die Anzahl mittelstarker Säurezentren für den Zeolith 2%Ba/Na-Y besonders hoch ist. Mittelstarke Zentren entsprechen der Menge Ammoniak, die im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C desorbiert wird. Der Zeolith 2%Ba/Na-Y besitzt darüber hinaus auch die höchste Konzentration an basischen Zentren, denn die Menge an adsorbiertem CO<sub>2</sub> steigt in der Reihe Na < Sr = Ca < Mg < Ba an. Vor dem Hintergrund der höheren Acrylsäure-Selektivität schließen die Autoren, dass mittelstarke Säurezentren und basische Zentren die Reaktion zu Acrylsäure beschleunigen.

Yan et al. verwendeten in einer späteren Arbeit auch Zeolithe, die mit La<sup>3+</sup> und Ba<sup>2+</sup> modifiziert waren [107]. Sie konnten zeigen, dass sich die durch NH<sub>3</sub>- und CO<sub>2</sub>-Sorption untersuchten sauren und basischen Eigenschaften des Zeolithen durch das gleichzeitige Einbringen der beiden Metallkationen im Vergleich zum Zeolith Na-Y verändern. Dabei ist ein Einfluss der Synthesemethode nicht von der Hand zu weisen, denn trotz gleicher Metallbeladung werden besonders die basischen Eigenschaften der Zeolithe verstärkt, wenn die postsynthetische Modifizierung in einem oder in zwei Schritten erfolgt und wenn die Katalysatoren zwischen den Schritten kalziniert werden. Bei der Reaktion von Milchsäure zeigen alle modifizierten Zeolithe dann eine leicht erhöhte Acrylsäure-Selektivität gegenüber Na-Y. Die besten Ergebnisse werden bei der Umsetzung an La,Ba/Na-Y erzielt, wobei die Beladung des Zeolithen in zwei Schritten erfolgte und jeweils nach dem Einbringen der Metalle kalziniert wurde. Der Milchsäureumsatz beträgt 100 %, die Acrylsäure-Selektivität rund 41 % und die Acetaldehyd-Selektivität ungefähr 26 %.

Wang et al. setzten wässrige Milchsäure, und zwar von derselben Konzentration wie zuvor betrachtet, nämlich 38 Ma.-%, an modifizierten Na-Y-Zeolithen um, die sie durch Imprägnieren von Na-Y-4,5 mit Lanthanoidnitraten erhielten [106]. Die dabei beobachteten Ergebnisse sind Tabelle 4.13 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass die Acrylsäure-Selektivität ihr Maximum am Katalysator 2% La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Na-Y erreicht. Die Autoren machen dafür den durch N<sub>2</sub>-

Tabelle 4.13: Ergebnisse der selektiven Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure an Lanthanoid/Na-Y [106]. ( $X_{LA}$  Umsatz, Selektivität für Acrylsäure ( $S_{AA}$ ) und Acetaldehyd ( $S_{AcH}$ ) bei 350 °C und  $LHSV = 3,0 \text{ h}^{-1}$ )

	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$
Na-Y	100	34,8	16,1
2% La/Na-Y	100	56,3	12,3
2% Ce/Na-Y	100	45,8	9,5
2% Sm/Na-Y	100	36,0	12,8
2% Eu/Na-Y	100	40,2	16,1

Physisorption gefundenen Zuwachs der Oberfläche gegenüber Na-Y ( $537 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  statt  $495 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und die aus den  $\text{NH}_3$ -Desorptionsprofilen berechnete Anzahl der Säurezentren verantwortlich. Die Konzentration der elektrophilen Zentren geht in der Reihe  $\text{Na} > \text{Eu} > \text{La} > \text{Sm} > \text{Ce}$  zurück.

Derselbe Zeolith, nämlich 2%  $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Na-Y-4,5}$ , stand in der Vergangenheit im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen [109]. Yu et al. verglichen das durch  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Imprägnierung erhaltene Material mit einem Na-Y-Zeolithen, bei dem Lanthankationen auf Tetraederpositionen sitzen. Bei letzterem handelt es sich um Na-2% [La]-Y. Die zu den katalytischen Eigenschaften publizierten Werte sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. 2% La/Na-Y zeigt eine sehr hohe Selektivität bei  $TOS = 360$  min. Dieses vergleichsweise gute Langzeitverhalten wird, gestützt durch  $\text{N}_2$ -Physisorption und  $\text{NH}_3$ -TPD, von den Autoren auf die große Oberfläche und die ausgewogenen Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators zurückgeführt. Die Methoden der Charakterisierung sind dabei dieselben wie die von Wang et al. [106] praktizierten, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterstreicht.

Tabelle 4.14: Vergleich der katalytischen Eigenschaften zweier unterschiedlich synthetisierter Lanthan-Zeolithe beim Einsatz von wässriger Milchsäure mit 38 Ma.-%;  $TOS = 360$  min (nach [109]). ( $X_{\text{LA}}$  Umsatz,  $S_{\text{AA}}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{\text{AcH}}$  Acetaldehyd-Selektivität,  $S_{\text{PrCOOH}}$  Propansäure-Selektivität bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $LHSV = 3,0 \text{ h}^{-1}$ )

	$X_{\text{LA}} / \%$	$S_{\text{AA}} / \%$	$S_{\text{AcH}} / \%$	$S_{\text{PrCOOH}} / \%$
Na-2% [La]-Y	97,6	36,2	19,3	3,8
2% La/Na-Y	98,5	56,3	12,3	1,6

Als Fazit folgt, dass auch die Reaktion von Milchsäure an solchen Zeolithen, die mit Metallsalzen höherwertiger Kationen, wie Erdalkalimetallen und Lanthanoiden beladen sind, zu einer Bildung von unerwünschtem Acetaldehyd führt. Allerdings ist die Selektivität gegenüber der Reaktion an Zeolith Na-Y teilweise kleiner [106-109]. Besonders hohe Werte für die Acrylsäure-Selektivität werden an Barium- und Lanthan-modifizierten Zeolithen beobachtet. Die phänomenologischen Befunde, besonders die hohe Leistung dieser beiden Zeolithe im Vergleich mit den Katalysatoren, die mit anderen homologen Salzen behandelt wurden, können nicht ausreichend durch die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Charakterisierung der Zeolithe erklärt werden. Ein möglicher Einfluss auf die Reaktion an Brønstedsauren und -basischen Spezies, die nach Gleichung (4.8) besonders im Fall der Mg- und Ca-Zeolithe gebildet werden könnten, wird nicht diskutiert. Das Langzeitverhalten der Erdalkalimetall- und Lanthanoid-modifizierten Zeolithe ist leider unbekannt. Darum bleibt auch unklar, ob es bei

diesen Katalysatoren zu einer Desaktivierung kommt. Auf jeden Fall ist die maximal erreichbare Acrylsäure-Selektivität kleiner als die von K-modifiziertem Zeolith Y [31-32].

#### **4.6.2.3 Besonderheiten der Reaktion von Milchsäure in der Gasphase**

Das besondere chemische Verhalten der Milchsäure wurde in Abschnitt 4.2.2 besprochen. Bereits dort wurde darauf hingewiesen, dass die Handhabung von Milchsäure spezielle Anforderungen an den experimentellen Aufbau stellt. Im Folgenden soll dies vertieft werden, indem die aus der Literatur bekannten Einflüsse des Anlagendesigns auf Nebenreaktionen der Milchsäure analysiert werden.

Lira und McCrackin konnten zeigen, dass Milchsäure hauptsächlich per Decarboxylierung und Decarboxylierung zersetzt wird, wenn wässrige Milchsäurelösung unter überkritischen Bedingungen in einem Reaktor aus Hastelloy C-276 umgesetzt wird [24]. Die Produktsammensetzung verändert sich, je länger die Milchsäure in Kontakt mit dem Reaktormaterial ist. Als Konsequenz aus diesem Zeitverhalten schließen die Autoren, dass die in dem Material Hastelloy enthaltenen Metalle Nickel und Eisen als Zentren für die Decarboxylierung wirken und diese beschleunigen. Einen Einfluss des Reaktormaterials konnten auch Zhang et al. finden [27]. Wird gasförmige Milchsäure in einem leeren Edelstahlreaktor umgesetzt, bilden sich große Mengen Acetaldehyd [27]. Die Nebenreaktion kann zurückgedrängt werden, wenn CO<sub>2</sub> als Trägergas dient. Diesen Befund interpretieren die Autoren so, dass Eisenzentren in der Reaktorwand die Milchsäurezersetzung katalysieren und Acetaldehyd daher durch Decarboxylierung entsteht.

Um die Dauer des Kontakts der Milchsäure mit Metallzentren zu vermeiden oder zumindest zu verkürzen, entwickelten Gunter et al. eine spezielle Apparatur, bei der Milchsäure in einen Glasreaktors eingeleitet und in einer Zone verdampft wird, die sich direkt oberhalb des Katalysators befindet [30]. Trotz dieses zusätzlichen experimentellen Aufwandes, so fanden die Autoren, wird in einem leeren Reaktor Milchsäure zu Acetaldehyd umgesetzt. Die Höhe dieses Blindumsatzes konnte allerdings nicht mit Gewissheit angegeben werden. Grund dafür ist die geringe Genauigkeit der quantitativen Bestimmung der Menge an Milchsäure, die nach dem Durchlaufen der Apparatur gesammelt wird. So wird teilweise nach dem Reaktor ein größerer Milchsäuremassenstrom ermittelt, als in die Apparatur eingespeist wurde. Basierend auf der Kohlenstoffmenge, die dem Produkt Acetaldehyd entspricht, gehen die Autoren von einem Blindumsatz von rund 10 % aus [30]. Darüber hinaus muss noch mehr Milchsäure verbraucht worden sein, denn es bildeten sich außerdem auch noch kohlenstoffhaltige Ablage-



rungen im Reaktor. Diese werden durch eine unvollständige Verdampfung der Milchsäure verursacht. Sie lagern sich entweder auf dem oberen Teil des Katalysatorbetts oder auf einer aus Inertmaterial, beispielsweise Glasperlen, bestehenden Schüttung oder an der Reaktorwand ab [25,27,30,99-101]. Die Menge dieser Ablagerungen pro Experiment schwankt stark und kann teilweise beträchtliche Ausmaße annehmen. So wurden gravimetrisch Kohlenstoffablagerungen bestimmt, die einem Blindumsatz von bis zu 33 % entsprechen [102]. Ein Blindumsatz in dieser Größenordnung wird auch durch die Ergebnisse von Blanco et al. bestätigt [103]. Sie verdampften Milchsäure in einer nicht näher beschriebenen Apparatur und stellten fest, dass die Temperatur der Verdampfungszone eine große Rolle für den Umsatz spielt. Bei rund 170 °C beträgt der Blindumsatz 24 %, und er steigt sukzessive an, bis der Maximalwert von 32 % bei einer Verdampfungstemperatur von 380 °C erreicht wird.

Abgesehen von den genannten Arbeiten werden Details des apparativen Aufbaus oftmals nur oberflächlich in der Literatur beschrieben, und Blindumsätze werden gar nicht bestimmt. Dennoch ist davon auszugehen, dass die im letzten Absatz erwähnten Ablagerungen Merkmal aller Arbeiten auf dem Gebiet der Gasphasenreaktion von Milchsäure sind. Von einem Einfluss der kohlenstoffhaltigen Rückstände auf die katalytische Leistung der Katalysatoren wird in der Literatur prinzipiell nicht ausgegangen [30,103].

## 5 Mechanistische Überlegungen zur Dehydratisierung von Milchsäure

Nachdem in Abschnitt 4.2.2 die Mechanismen der heterogen katalysierten Eliminierung im Allgemeinen vorgestellt worden sind, soll nachfolgend der allgemeine Stand des Wissens auf den Fall der Milchsäuredehydratisierung angewendet werden, zumal der Mechanismus dieser Reaktion bisher wenig erforscht ist. Die sporadisch aus der Literatur zu diesem Thema bekannten Erkenntnisse werden in die folgenden Betrachtungen einbezogen.

### 5.1 Grundlegendes zur Wechselwirkung von Milchsäure mit der Katalysatoroberfläche

Es ist anzunehmen, dass die für Eliminierungsreaktionen geltenden Mechanismen, wie sie in Bild 4.4 zusammengestellt sind, grundsätzlich adaptiert und auf den speziellen Fall des Substrats Milchsäure übertragen werden können. Ein nicht zu übersehender Fakt dabei ist jedoch, dass Milchsäure neben der zu dehydratisierenden Hydroxylgruppe zusätzlich noch eine Carboxylgruppe aufweist, die ebenfalls an die Zentren El und Nu oder an andere Milchsäuremoleküle koordinieren kann. Was diese Wechselwirkungsmöglichkeiten anbelangt, so muss zwischen drei Fällen unterschieden werden:

- (i) Die Wechselwirkung zwischen der Carboxylgruppe und den aktiven Zentren des Katalysators findet nicht statt; dafür bilden sich Übergangszustände unter Beteiligung der  $\beta$ -Hydroxylgruppe, des  $\gamma$ -Wasserstoffs, der Zentren El und der Zentren Nu aus, so wie sie in Bild 5.1 spezifiziert sind. Milchsäure verhält sich demnach wie ein einfacher Alkohol und kann zum Beispiel in einer konzertierten Reaktion nach dem in Bild 5.2 gezeigten E2-Mechanismus dehydratisiert werden.
- (ii) Die Wechselwirkung zwischen der Carboxylgruppe und der Katalysatoroberfläche oder zwischen der Carboxylgruppe und anderen Milchsäuremolekülen ist ausgeprägt und trotzdem kommt es zusätzlich zur Ausbildung der in Bild 5.1 dargestellten Übergangszustände. Die Natur der Übergangszustände bleibt von den zusätzlichen Wechselwirkungen unbeeinflusst.
- (iii) Die Carboxylgruppe übernimmt eine aktive Rolle während der Dehydratisierung, wie im folgenden Abschnitt beschrieben.

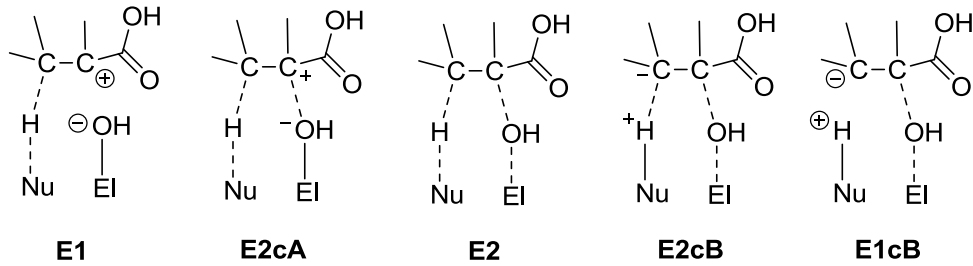


Bild 5.1: Mögliche Übergangszustände der Dehydratisierung von Milchsäure. ((El) elektrophiles und (Nu) nukleophiles Zentrum)

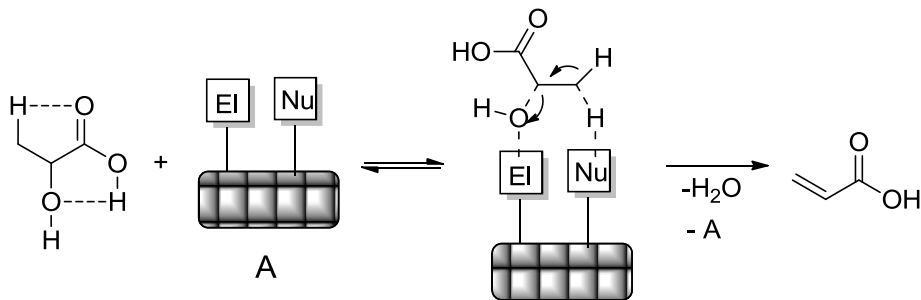


Bild 5.2: Schematischer Verlauf der Dehydratisierung von Milchsäure nach E2-Mechanismus. ((El) elektrophiles und (Nu) nukleophiles Zentrum)

## 5.2 Die Rolle der Carboxylgruppe

Angesichts der bisher in der Literatur postulierten Mechanismen ist es denkbar, dass alle drei zuvor angesprochenen Fälle, in denen der Carboxylgruppe jeweils eine andere Rolle zukommt, die Realität bestimmen. Entscheidend hierfür könnte das verwendete Katalysator-System sein. So vermuten Sun et al., dass sich die Milchsäure an der Oberfläche eines mit Kaliumsalz modifizierten Zeolithen auf eine Art und Weise anlagert, bei der  $K^+$  das elektrophile Zentrum El und O2 das nukleophile Zentrum Nu darstellen [32]. Diese Art der Adsorption ist in Bild 5.3 illustriert. Die Reaktion kann in der Folge nach den allgemeinen Eliminierungsmechanismen (vgl. Abschnitt 4.3) ablaufen. Die Carboxylgruppe ist also eindeutig nicht an der Reaktion beteiligt, weswegen Fall (i) der im vorhergehenden Abschnitt betrachteten Möglichkeiten vorliegt.

Alternativ dazu kann die Säuregruppe so aufgefasst werden, als stelle sie durch ihre zwei Sauerstoffatome und das Wasserstoffatom zusätzliche Zentren für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bereit. Als Folge davon können mehrere Milchsäuremoleküle über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Das ist in Bild 5.4 schematisch dargestellt. Die Wechselwirkungen können so ausgeprägt sein, dass sich mehr als nur eine Adsorptivschicht auf dem Katalysator bildet. Je nach elektronischer und räumlicher Spezifik des Katalysators kommt es so zur Formierung von Adsorptivclustern verschiedener Größe. Im Fall von adsor-

biertem Methanol, Wasser und Amin ist diese Tendenz gut bekannt. Die Cluster sind durch eine hohe Adsorptionsenthalpie gekennzeichnet [110] (siehe hierzu Abschnitt 4.5.2). Die Folge einer solchen Wechselwirkung ist, dass aktive Zentren dauerhaft blockiert werden, was die Reaktivität der jeweiligen Adsorptivmoleküle signifikant beeinflusst. Der Dehydratisierungsmechanismus als solcher ist dadurch primär nicht betroffen, und es liegt der im vorigen Abschnitt eingeführte Fall (ii) vor. Für Milchsäure als Adsorptiv konnte die charakteristische Clusterbildung bisher nicht nachgewiesen werden.

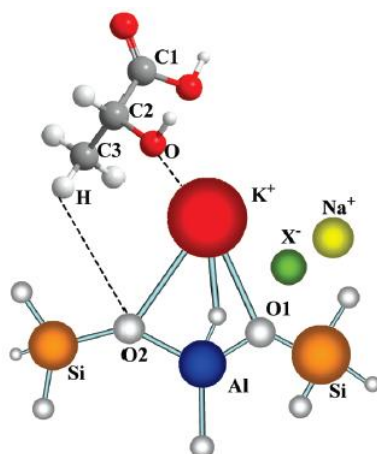
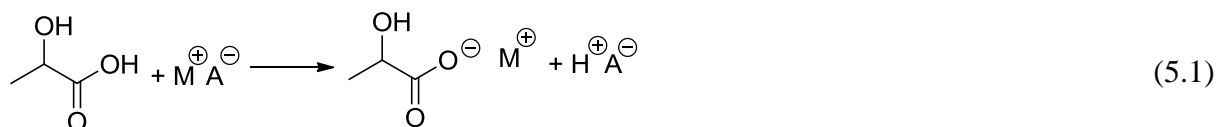


Bild 5.3: Adsorption von Milchsäure an der Oberfläche eines mit Kaliumsalz KX imprägnierten Zeolithen [32].

Mittels Infrarotspektroskopie und Magnetresonanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass Milchsäure bei der Reaktion an Alkalimetallhydroxiden [101], -nitraten [101-102], und -phosphaten [25,30,99] zunächst deprotoniert wird und dann nach folgender Gleichung in ein Laktat übergeht:



In Gleichung (5.1) ist  $\text{M}^+$  das Alkalimetallkation und  $\text{A}^-$  das entsprechende Salzanion. Für die Reaktivität des Alkalimetallsalzes ist entscheidend, ob sein Schmelzpunkt unterhalb der Reaktionstemperatur liegt. Nur wenn das Salz bei der Reaktion in geschmolzener Form vorliegt, werden hohe Umsätze gemessen. Daraus schließen die Autoren, dass die Protonierung des Salz-Anions nur in der Flüssigphase stattfindet und dass die Flüssigphase für die Reaktion der Milchsäure unabdingbar ist. Kann eine solche Schmelze gebildet werden, ist die aktive Spezies ein ringförmiges Laktat-Salz-Adukt [30-31,100]. Für das Beispiel der Reaktion an Phosphaten ergibt sich daraus der in Bild 5.5 dargestellte Reaktionsverlauf. Es wird ersichtlich,

dass die Zwischenprodukte nur unter Beteiligung der Carboxylgruppe existieren können. Somit übernimmt die Carboxylgruppe eine aktive Rolle im Prozess der Dehydratisierung, was auf Fall (iii) der zuvor erörterten Wechselwirkungsvarianten hinweist.

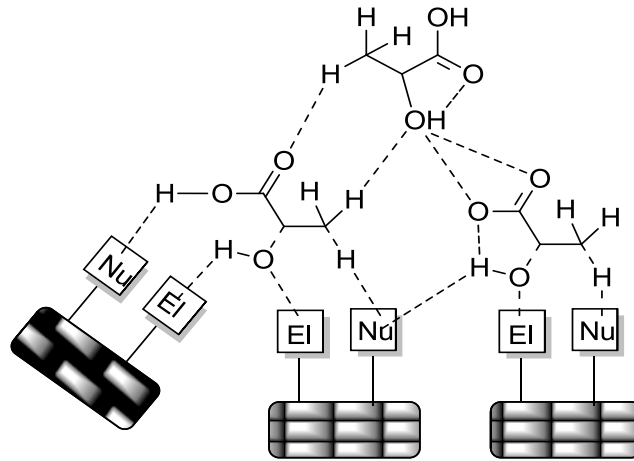


Bild 5.4: Schematische Darstellung von adsorbierter Milchsäure an einem Katalysator mit elektrophilen (El) und nukleophilen (Nu) Zentren durch Bildung eines Adsorptivclusters über Wasserstoffbrücken

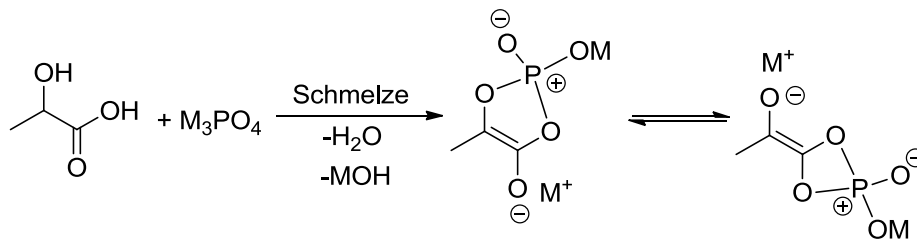
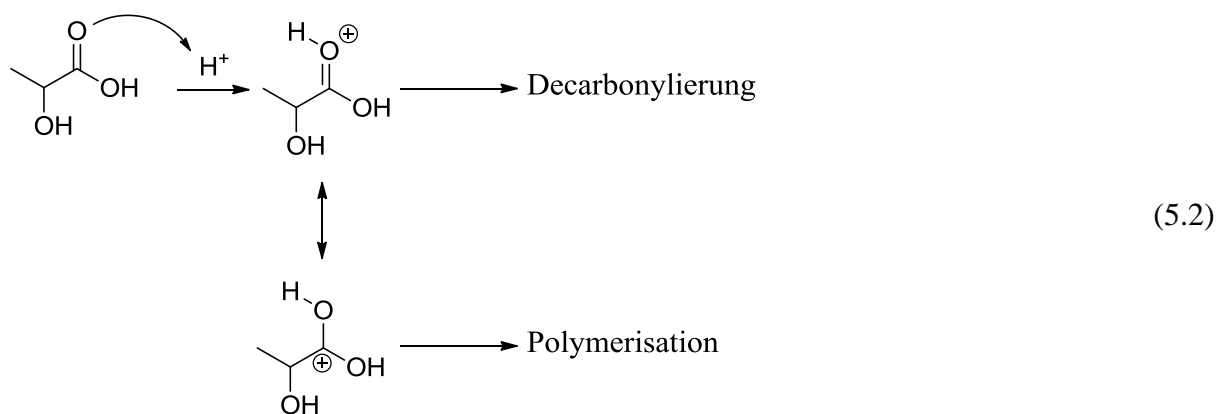


Bild 5.5: Übergangszustand der Reaktion von Milchsäure an Alkalimetallphosphat (nach [30]).

### 5.3 Auswirkungen des Mechanismus auf die Acrylsäureselektivität

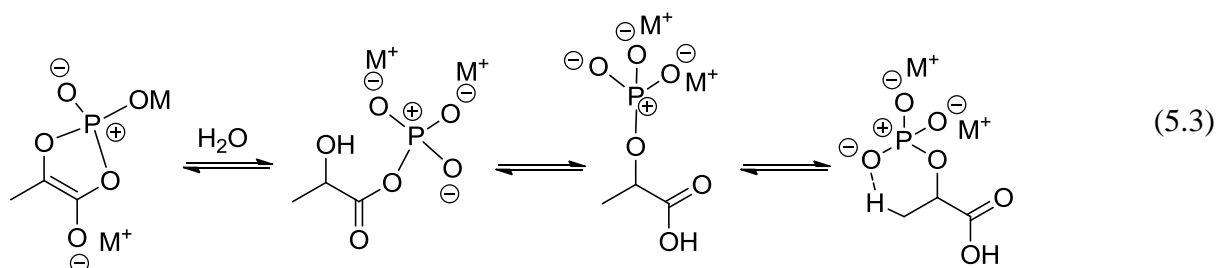
Für die in Abschnitt 3.1 eingeführten Fälle (i) und (ii) ist charakteristisch, dass die Carboxylgruppe der Milchsäure nicht an der Ausbildung eines Übergangszustandes beteiligt ist. Damit werden all jene Nebenreaktionen überhaupt erst ermöglicht, die mit der Aktivierung der Carboxylgruppe einhergehen. Dies sind die Polymerisation und die Decarboxylierung in Anwesenheit von Brønstedsäurezentren, wie sich aus der folgenden Gleichung ergibt:



Nach Gleichung (5.2) muss die Konzentration protischer Säurezentren gering sein, um die möglichen Nebenreaktionen zu vermeiden. Aus diesem Grund sollte der Katalysator ausschließlich lewissaure elektrophile Zentren besitzen.

Adsorbierte Milchsäure selbst stellt ein potentiellies Brønstedsäurezentrum dar, durch das die Nebenreaktionen eingeleitet werden könnten. Folglich gilt es, die freien Brønstedsäurezentren so zu maskieren, dass es nicht zur Aktivierung der Carboxylgruppe kommt. Nach den in Abschnitt 4.3 erörterten Grundlagen der heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen ist dies dann möglich, wenn eine ausreichend hohe Konzentration an Nukleophilen vorhanden ist und die Stärke dieser Zentren mit der Stärke der elektrophilen Zentren konkurriert. Trifft dies zu, werden die Milchsäuremoleküle in einem E2-Übergangszustand oder einem E2-ähnlichen Übergangszustand angeordnet, wie in Bild 5.2 dargestellt. Durch die konzertierte Bindung wird die Maskierung freier El möglich. Die Zentrenstärke und Konzentration von Nu darf allerdings nicht zu hoch sein, da sonst einer möglichen Decarboxylierung oder Kondensation zu Pentandion Vorschub geleistet wird (vgl. Gleichung (4.2) und (4.3)).

Ist die Carboxylgruppe stabilisiert, wie zum Beispiel auf die in Bild 5.5 dargestellte Art und Weise, erfolgt keine Aktivierung der Säuregruppe, und die Nebenreaktionen laufen nicht ab. Die Dehydratisierung ist dann jedoch ebenfalls nicht möglich. Es muss erst eine Umlagerung erfolgen, die die Stabilisierung der Säuregruppe aufhebt und so die Voraussetzung für die Dehydratisierung schafft [30]. Das gibt Gleichung 5.3 wieder:



Die Konsequenz daraus ist, dass selbst im Fall (iii) der betrachteten Wechselwirkungsmöglichkeiten ausreichend freie Zentren El und Nu bereitstehen sollten, um die Dehydratisierung nach einem E2-Mechanismus oder nach anderen konzertierten Mechanismen ablaufen zu lassen. Nur so werden die brønstedtsauer-katalysierten und durch starke Nukleophilie ausgelösten Nebenreaktionen gleichermaßen vermieden.

## 6 Motivation und Aufgabenstellung

Wie die vorhergehende Zusammenfassung des Wissensstandes verdeutlicht, ist die Reaktion von Milchsäure in der Flüssigphase bei überkritischen Bedingungen nicht dazu geeignet, um Acrylsäure mit hoher Selektivität zu produzieren, weil sich die Zersetzung zu Acetaldehyd nicht vermeiden lässt. Daher stellt, was die chemische Reaktionsführung angeht, die Reaktion in der Gasphase die einzige vielversprechende Möglichkeit zur Erreichung des Zieles dar, was die Frage nach geeigneten Katalysatoren in den Mittelpunkt rückt. Das Leistungsvermögen der verschiedenen in der Literatur betrachteten Katalysatoren für die Gasphasenreaktion von Milchsäure zu Acrylsäure kann wegen der Komplexität und der Variationsbreite aller Einflussfaktoren nur bedingt verglichen werden. Dies gilt sowohl für reaktionstechnische als auch für katalytische Aspekte. Die publizierten Daten legen trotz allem nahe, dass an modifiziertem Zeolith Y die höchste Selektivität erreicht werden kann (vgl. Überblick im Anhang). Diesem Auswahlkriterium, das für den Einsatz von modifizierten Zeolithen spricht, steht die Tatsache entgegen, dass die Katalysatoren einer speziellen Desaktivierung unterliegen, die die Selektivität mit der Reaktionslaufzeit unerwünscht sinken lässt. Deshalb ist als Beitrag zur Entwicklung eines leistungsstarken Katalysators für die Dehydratisierung der Milchsäure das Aufklären der Ursache für die Desaktivierung eine unabdingbare Voraussetzung.

Nach dem im Kapitel 4 erörterten Kenntnisstand wird dem Verkoken des Zeolithen als Ursache für die Desaktivierung eine nicht zu unterschätzende Bedeutung beigemessen, was den Charakter der Bindung zwischen dem Zeolith und der Carboxylgruppe der Milchsäure in den Mittelpunkt von Betrachtungen über das Ausmaß der Desaktivierung rückt. Die Art und Weise, wie die Ablagerungen entstehen und wie diese Ablagerungen den Selektivitätsrückgang verursachen, ist allerdings unbekannt. Darüber hinaus haben die Literaturarbeiten gemein, dass mit dem verwendeten apparativen Aufbau die wässrige Milchsäurelösung nicht vollständig verdampft wird und es so zu einer zusätzlichen Bildung kohlenwasserstoffhaltiger Ablagerungen auf dem Katalysator oder an der Reaktorwand kommt, denen keinerlei Einfluss auf das Desaktivierungsverhalten des Katalysators zugeschrieben wird. Allerdings wurde diese Hypothese bisher nicht experimentell überprüft.

Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein zentrales Problem der selektiven Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure an Zeolithkatalysatoren zu untersuchen und die Ursachen für das Desaktivierungsverhalten dieser Katalysatoren aufzuklären. Neben dem Aufstellen einer Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen Zeolith und Reaktion steht die Entwicklung einer neuartigen Strömungsapparatur als experimentelle Voraussetzung



zur Durchführung aller übrigen Arbeiten im Mittelpunkt der Bemühungen. Mittels dieses experimentellen Aufbaus soll überprüft werden, ob das in der Literatur beschriebene Desaktivierungsverhalten durch experimentelle Mängel, insbesondere durch die unvollständige Verdampfung der Milchsäure, verursacht wird. Die Apparatur erlaubt, die katalytische Leistung einer Reihe verschiedenartiger Zeolithe zu charakterisieren. Zu den verwendeten Katalysatoren gehören Na-Zeolithe der Strukturen FAU, MOR und MFI mit variierendem Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  sowie modifizierte Katalysatoren Y mit konstanter Gitterzusammensetzung bei variierendem Gegenkation. Die Katalysatoren sollen vor und nach der Reaktion mit physikalisch-chemischen Methoden in einer Weise qualifiziert werden, die den Einfluss der strukturellen und elektronischen Eigenschaften auf die Reaktion der Milchsäure, also auf die Aktivität, das Desaktivierungsverhalten und die Produkt-Selektivitäten, aufzuklären ermöglicht.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Chemikalien

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Spezifikationen sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die Stoffe wurden wie jeweils spezifiziert, also ohne weitere Aufreinigungsschritte, verwendet.

Tabelle 7.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikaliename	Hersteller / Reinheit
Acetaldehyd	Merck / techn. rein
Acrylsäure	Aldrich / 99 %, stabilisiert
Caesiumchlorid	Sigma / $\geq 99$ %
Flusssäure (10 Ma.-% HF)	Merck / zur Analyse (p. a.)
Kaliumchlorid	Merck / p. a.
Kaliumiodid	Merck / DAB
Kaliumnitrat	Sigma-Aldrich / puriss
Kalziumnitrat	Merck / p. a.
Lithiumnitrat	Merck / p. a.
Milchsäure, wässrig	Purac / 88 %, L(+), Lebensmittelstandard
Natriumhydroxidlösung	Sigma-Aldrich / Maßlösung
Natriumnitrat	Merck / $> 99$ %
Nitratteststäbchen Quantofix	Macherey-Nagel
2,3-Pentandion	Aldrich / 97 %
Pyridin	Merck / reinst
Salpetersäure konz.	Merck / p. a.
Salzsäure konz.	Merck / p. a.
Silikoaluminophosphat Na-SAPO-5	Institut für Technische Chemie (ITC) Laborsynthese
Silbernitrat	Merck / p. a.
n-Tetradekan	Fluka / olefinfrei
Zeolith Na-X mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,2$	Strem Chem., LOT Nr.: 14 247S
Zeolith Na-Y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,3$	Degussa, KM 444, LOT 298
Zeolith Na-Y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$	Strem Chem., LOT Nr.: 148960
Zeolith Na-Y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$	Grace Davison, S.No. 06.6518.0102
Zeolith NH <sub>4</sub> -Y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5,2$	Condeka
Zeolith NH <sub>4</sub> -Y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 7,6$	ITC Laborsynthese

Chemikaliename	Hersteller / Reinheit
Zeolith Na-MOR $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5,2$	CU Chemie Uetikon AG, Zeocat FM-8
Zeolith Na-ZSM-5 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 9$	ITC Laborsynthese
Zeolith Na-ZSM-5 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$	ITC Laborsynthese
Zeolith K-ZSM-5 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 21$	ITC Laborsynthese / Evonik AG

## 7.2 Darstellung der Katalysatoren

### 7.2.1 Ausgangsmaterialien

Die Zeolithe Na-ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 9$  (nach [111]) und  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 18$  (nach [112]) sowie das Material Na-SAPO-5 (nach [113]) wurden in der Arbeitsgruppe von Frau Privatdozentin Dr. Yvonne Traa hydrothermal synthetisiert, der Zeolith  $\text{NH}_4\text{-Y}$  mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 7,6$  wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp durch Dealuminieren von Na-Y mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$  hergestellt [114] und der Zeolith K-ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 21$  wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Apl. Prof. Dr. Michael Hunger durch Ionenaustausch mit  $\text{KNO}_3$  hergestellt, ausgehend von der H-Form des Zeolithen. Die Prozedur des letztgenannten Ionenaustausches entsprach dem in Abschnitt 7.2.3.1 aufgeführten Verfahren.

### 7.2.2 Nomenklatur der Zeolith-Katalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe werden wie folgt bezeichnet: Die Kationen, die die Gerüstladung kompensieren, werden vor der Bezeichnung des Strukturtyps des Zeolithen aufgeführt und von diesem durch einen Bindestrich abgetrennt. Sind mehrere Arten von Kationen vorhanden, werden diese in der Reihenfolge der abnehmenden Molalität angegeben. Teilweise wird der Anteil des Natriums zur weiteren Vereinfachung weggelassen. Die Ionenaustauschgrade, nämlich das Stoffmengenverhältnis aus den ladungsausgleichenden Kationen und den Aluminiumatomen, stehen als Indizes hinter den kationischen Spezies und werden mittels der in Kapitel 7.3.2.1 beschriebenen Elementaranalyse bestimmt. Extra-Gerüst-Spezies werden mit einem Schrägstrich von den ladungsausgleichenden Kationen abgetrennt. Das ebenfalls per Elementaranalyse bestimmte Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ , wird durch einen Bindestrich separiert, nach der Zeolith-Bezeichnung hinzugefügt. Wie aus Tabelle 7.2 ersichtlich ist, stellt die beschriebene Zeolith-Nomenklatur eine im Vergleich zur Kurzform nach IUPAC [115] vereinfachte Variante dar.

Tabelle 7.2: Gekürzte IUPAC-Nomenklatur und die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen der Zeolith-Katalysatoren anhand einiger Beispiele.

Gekürzte Bezeichnung nach IUPAC	Bezeichnung in dieser Arbeit
$ \text{Na}_{56,4} [\text{Al}_{56,4}\text{Si}_{135,6}\text{O}_{384,0}]$ -FAU	Na-Y-2,4
$ \text{Na}_{44,0}\text{K}_{12,4} [\text{Al}_{56,4}\text{Si}_{135,6}\text{O}_{384,0}]$ -FAU	Na <sub>0,78</sub> ,K <sub>0,22</sub> -Y-2,4, bzw. K <sub>0,2</sub> -Y-2,4
$ \text{Na}_{5,0} [\text{Al}_{5,0}\text{Si}_{91,0}\text{O}_{192}]$ -MFI	Na-ZSM-5-18
$ \text{K}_{56,4}(\text{KCl})_5 [\text{Al}_{56,4}\text{Si}_{135,6}\text{O}_{384}]$ -FAU	KCl/K-Y-2,4

### 7.2.3 Modifizierung der Zeolithe

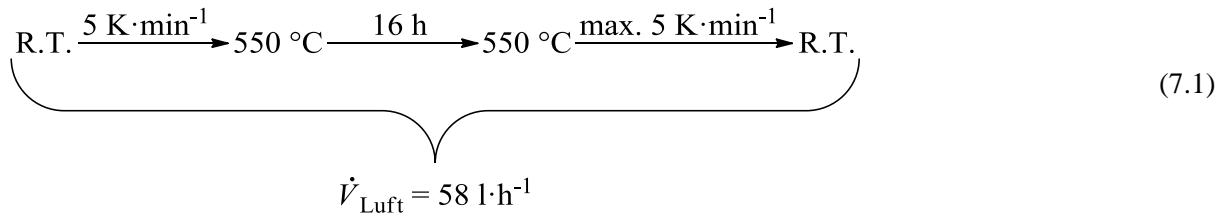
Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden durch Ionenaustausch der Ausgangsmaterialien erhalten. Dies gilt jedoch nicht für die Zeolithe Na-X-1,2, Na-Y-2,3, Na-Y-2,6. Diese Proben wurden nicht weiter modifiziert und in der Ausgangsform verwendet. Grund hierfür war, dass bei diesen Materialien der Ionenaustausch überraschenderweise zu einem niedrigeren Austauschgrad führte.

#### 7.2.3.1 Ionenaustausch mit Alkalisalzen

Die Ausgangsform des Zeolithen wurde in einem Erlenmeyerkolben mit wässriger 1M Alkalihalogenid-Lösung oder wässriger 1M Alkalinitrat-Lösung versetzt. Für einen vollständigen Kationenaustausch wurden pro 1 g Trockengewicht des Ausgangs-Zeolithen 40 ml der Salzlösung verwendet [116]. Im Unterschied dazu wurden für einen partiellen Austausch die Volumina entsprechend des angestrebten stöchiometrischen Verhältnisses gewählt, und die zuvor durch vollständigen Austausch gewonnene Na-Form des jeweiligen Zeolithen wurde als Startverbindung verwendet. Eine Übersicht über alle experimentellen Ansätze der Austauschreaktionen gibt Tabelle 7.3.

Die Suspension wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt und anschließend für mindestens 4 h weiter gerührt. Im Anschluss daran wurde das Gemisch mittels eines Blaubandpapierfilters filtriert und mit demineralisiertem Wasser so lange gewaschen, bis keine Halogenidanionen, bzw. keine Nitratanionen mehr im Filtrat nachgewiesen werden konnten. Der Anionennachweis erfolgte durch Zugabe von 1M AgNO<sub>3</sub>-Lösung im Fall der Halogenide und mittels Schnelltest (Quantofix, Macherey-Nagel) zum Nachweis auf Nitrate. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 80 °C getrocknet. Teilweise wurde, wie in Tabelle 7.3 angegeben, der Austauschschritt nach dem Trocknen wiederholt. Durch den mehrfachen Austausch sollte

sichergestellt werden, dass alle Kationenplätze mit Alkalimetallkationen besetzt sind. Schließlich wurde wie folgt kalziniert:



Die modifizierten Y-Zeolithe wurden teilweise von Herrn Dipl.-Chem. Philipp Trauzettel, Frau M.Sc. Melita van der Ende, Herrn Jonathan Hunt, Herrn B.Sc. Sven Warnecke und Herrn M.Sc. Moritz Heuchel hergestellt.

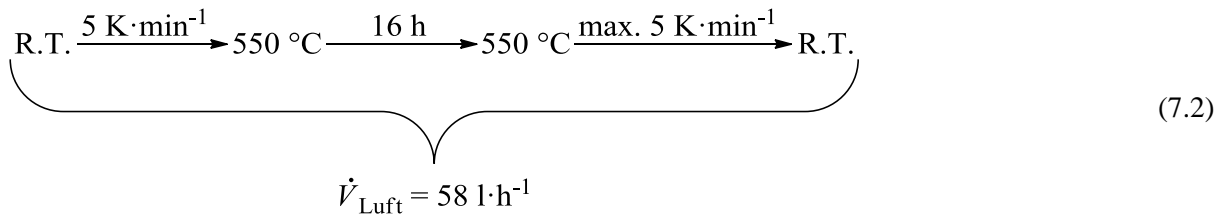
Tabelle 7.3: Übersicht über die für den Ionenaustausch gewählten Bedingungen.

Vollständiger Ionenaustausch			
Katalysator	Ausgangsmaterial	Art des eingesetzten Alkalisalzes	Anzahl der Wiederholungen des Austausches
Na-Y-2,4	Na-Y, Strem Chem.	NaNO <sub>3</sub>	2
Na-Y-5,4	NH <sub>4</sub> -Y, Condeka	NaNO <sub>3</sub>	3
Na-Y-7,6	NH <sub>4</sub> -Y, AG Weitkamp	NaNO <sub>3</sub>	3
K-Y-2,4	Na-Y-2,4	KCl	3
Li <sub>0,62</sub> -X-1,2	Na-X, Strem Chem.	LiNO <sub>3</sub>	2
Teilweiser Ionenaustausch			
Katalysator	Ausgangsmaterial	Art des eingesetzten Alkalisalzes	Verhältnis von Alkalisalzstoffmenge und Trockenmasse des Ausgangsmaterials
Na <sub>0,8</sub> ,K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na-Y-2,4	KI	0,98 mmol·g <sup>-1</sup>
K <sub>0,5</sub> ,Na <sub>0,5</sub> -Y-2,4	Na-Y-2,4	KI	2,43 mmol·g <sup>-1</sup>
Na <sub>0,8</sub> ,Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na-Y-2,4	LiNO <sub>3</sub>	0,98 mmol·g <sup>-1</sup>
Na <sub>0,8</sub> ,Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na-Y-2,4	CsNO <sub>3</sub>	0,98 mmol·g <sup>-1</sup>

### 7.2.3.2 Irreversible Einlagerung von Kaliumchlorid in K-Y-2,4 [117]

Ein Teil des Zeolithen K-Y-2,4 wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 1M wässriger KCl-Lösung vermengt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Es wurden pro 1 g des zuvor getrockne-

ten Zeolithen 40 ml Lösung eingesetzt. Die Suspension wurde dann in eine Kristallisationschale überführt und bei 80 °C so lange erhitzt, bis nur noch Feststoff übrig war. Der feste Rückstand wurde dann fein gemörsert und als dünne Schüttung auf drei Porzellanschalen verteilt. Anschließend wurde wie folgt kalziniert:



Nach der thermischen Behandlung wurde der Feststoff solange mit heißem demineralisiertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat durch Zugabe von 1M AgNO<sub>3</sub>-Lösung kein Niederschlag zu verzeichnen war. Dann wurde bei 80 °C über Nacht getrocknet.

#### 7.2.4 Fraktionierung der Katalysatoren

Um die Katalysatoren in einer kontinuierlich betriebenen Strömungsapparatur einsetzen zu können, mussten die feinen Pulver zu größeren Partikeln verarbeitet werden. Dazu wurden die Zeolithe etwa 20 min lang bei ca. 340 bar gepresst. Die so erhaltenen Presslinge wurden dann zerstoßen und durch Sieben fraktioniert. Die Partikelgröße betrug hiernach  $0,200 < d < 0,315 \text{ mm}$ .

### 7.3 Charakterisierungsmethoden

#### 7.3.1 Thermogravimetrie

Die Zeolithe wurden nach dem Modifizieren mehrere Tage über einer gesättigten Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung gelagert. So wurde ein konstanter Wassergehalt eingestellt. Die Proben wurden dann zur Bestimmung des Trockengewichts mittels Thermogravimetrie (Setsys TG-16/18; Firma Setaram) untersucht. Es wurden ca. 0,020 g Zeolith in einem Stickstoffstrom von 20 auf 600 °C mit einer Heizrate von 20 K · min<sup>-1</sup> erhitzt um das aufgenommene Wasser vollständig zu desorbieren. Der Gewichtsverlust wurde gravimetrisch bestimmt. Um Probenmaterial, welches in der Strömungsapparatur mit Milchsäure Kontakt hatte, auf mögliche kohlenstoffhaltige Ablagerungen hin zu untersuchen, wurde dieses ebenfalls einige Tage über gesättigter Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung gelagert. Dann wurde die Probe in synthetischer Luft mit einer Heizrate

von  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  von 20 auf  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Gewichtsverlust als Funktion der Temperatur zeichnete sich durch zwei aufeinanderfolgende reziproke sigmoidale Kurven aus, die die schrittweise Desorption von Wasser, von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen und von Verbrennungsprodukten der letzteren anzeigte.

Die TGA-Experimente wurden von Frau Barbara Gehring, Herrn Dipl.-Chem. Dennis Wan Hussin und Herrn M.Sc. Dennis Beierlein durchgeführt.

### 7.3.2 *Chemische Analyse*

#### 7.3.2.1 **Optische Emissionsspektroskopie**

Die Katalysatoren wurden hinsichtlich des Gehalts an Silizium, Aluminium, Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium mittels OES/ICP (Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES; Firma Varian) untersucht. Dazu wurden ca. 0,05 bis 0,10 g des Materials mit einem Gemisch aus 3 ml Flusssäure (10 Ma-% HF in Wasser) und 6 ml Königswasser gelöst und anschließend auf 250 ml mit zweifach destilliertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wurde analysiert.

Die Messungen wurden von Frau Heike Fingerle durchgeführt.

Zwei K-getauschte Zeolithe wurden am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme per OES/ICP untersucht. In einer speziellen Testreihe wurden mit viel Aufwand mehrere Parallelbestimmungen unter der Bedingung durchgeführt, dass die Konzentration der Kationen einer Verdünnungsreihe folgt. Herr Gerhard Werner zeichnete sich für die Durchführung der Experimente verantwortlich.

#### 7.3.2.2 **Organische Elementaranalyse**

Der Gehalt organischer Ablagerungen, der sich auf den in der Reaktion von Milchsäure verwendeten Katalysatoren bildete, wurde durch organische Elementaranalyse (Vario EL; Firma Elementar) bestimmt. Dazu wurden etwa 0,02 g des Materials, das mehrere Tage über gesättigter  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gelagert worden war, bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  thermisch zersetzt und die entstandenen Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  wurden per Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Der bestimmte Wasserstoffgehalt wurde unter der Berücksichtigung des per TGA ermittelten Wassergehalts korrigiert und das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$  wurde berechnet.

Frau Barbara Gehring war verantwortlich für diese Experimente.

### 7.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Gerüststruktur der Katalysatoren wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Diffraktometer axs-D8-advance; Firma Bruker) ermittelt. Dazu wurden die Zeolithe zu einem feinen Pulver gemörsert und auf einen Träger aufgebracht. Die Proben wurden anschließend mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung bei einer Anregungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA vermessen. Die Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und einer Schrittdauer von 1,5 s aufgezeichnet. Im Fall der Faujasite, die im kubischem Kristallsystem kristallisieren [118], wurde der Reflex der Netzebene (111) [119] verwendet um den Zellparameter  $a$  zu bestimmen. Dazu wurde der Netzebenenabstand mittels der Bragg-Gleichung aus dem entsprechenden  $2\theta$ -Wert berechnet und dann entsprechend des kubischen Kristallsystems mit dem Faktor  $\sqrt{3}$  multipliziert.

Die Diffraktogramme wurden teilweise von Herrn Dipl.-Chem. Philipp Trauzettel, Herrn Jonathan Hunt, Frau B.Sc. Nancy Cantú und Herrn B.Sc. Sven Warnecke aufgenommen.

### 7.3.4 MAS-NMR-Spektroskopie

Von den frischen und den in der Reaktion verwendeten Katalysatoren wurden  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren aufgenommen (Spektrometer MSL 400; Bruker). So konnte auf oktaedrisch koordiniertes Extra-Gerüst-Aluminium geprüft werden. Die Proben wurden hierzu über einer gesättigten NaCl-Lösung vollständig hydratisiert, in einen Probenrotor mit dem Durchmesser von 4 mm überführt und mit der Larmorfrequenz von 104,3 MHz, der Rotorenfrequenz von 8 kHz, der Impulslänge  $0,61 \mu\text{s}$  und der Taktzeit 0,5 s vermessen.

Die in der Reaktion verwendeten Katalysatoren wurden per NMR untersucht, um die Art der auf den Katalysatoren akkumulierten Spezies zu identifizieren. Dazu wurden  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit Kreuzpolarisation (cross coupling, cp) aufgenommen. Der Rotordurchmesser betrug hierzu 4 mm und die Rotorfrequenz 8 kHz. Die Larmorfrequenz war 100,62 Hz für  $^{13}\text{C}$ -Kerne und 400,13 Hz für  $^1\text{H}$ -Kerne. Das cp-Experiment wurde mit klassischer RAMP-Sequenz nach Ref. [120] mit einer Kontaktzeit von 2 ms durchgeführt.

Die NMR-Experimente wurden von Herrn Dipl.-Chem. Michael Dyballa und Herrn Dipl.-Chem. Utz Obenaus durchgeführt.



### 7.3.5 Elektronenmikroskopie

Um die Morphologie und die Kristallgröße der Katalysatoren zu ermitteln, wurden die Zeolithe mit einem Rasterelektronenmikroskop (Mikroskop 44; Firma Cam Scan) untersucht. Die fein verriebenen Pulver wurden dazu auf einen Probenträger aufgebracht, mittels des Kathodenzerstäubers (K550; Emitech) mit einer sehr dünnen Schicht Gold überzogen und bei einer Anregungsspannung von 5 kV mikroskopiert.

Die Mikroskopie wurde ausgeführt von Herrn Dipl.-Chem. Dennis Wan Hussin, Herrn Dipl.-Chem. Christian Lieder und Herrn Dipl.-Chem. Robin Otterstätter.

### 7.3.6 Stickstoff-Physisorption

Das spezifische Porenvolumen, das spezifische Mikroporenvolumen und die spezifische Oberfläche der Zeolithe wurden bestimmt, indem die Proben durch Stickstoff-Physisorption (Autosorb IIIb; Firma Quantachrome) untersucht wurden. Zur Vermessung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme wurden etwa 0,1 g des Zeolithen in die Messzelle gegeben und im Vakuum bei 350 °C für 16 h entgast. Anschließend wurde der Katalysator mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C temperiert und statisch volumetrisch mit Stickstoff beladen. Dabei wurde der relative Druck  $p/p_0$  in der Messzelle aufgezeichnet. Nach Abschluss der Messung wurde die Masse der entgasten Probe ausgewogen. Die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  wurde per Mehrpunktisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt. Das Mikroporenvolumen, die innere Mikroporenoberfläche und die äußere Oberfläche wurden mit der t-plot-Methode berechnet. Tabelle 7.4 gibt eine Übersicht über die dafür gewählten relativen Druckbereiche.

Ein Teil der Physisorptions-Experimente wurde betreut von Herrn Dipl.-Chem. Thomas Montsch und Herrn M.Sc. Moritz Heuchel.

Tabelle 7.4: Auswerten von  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen: Angaben der relativen Drücke zur Berechnung der spezifischen Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ), des Mikroporenvolumens ( $V_{\text{mikro}}$ ), der Mikroporenoberfläche ( $A_{\text{mikro}}$ ) und der äußeren Oberfläche ( $A_{\text{surf}}$ ).

	$p/p_0$ -Bereich		Modell / Berechnungsmethode
	von	bis	
$S_{\text{BET}}$	0,001	0,01	Mehrpunkt-BET
$V_{\text{mikro}}, A_{\text{mikro}}, A_{\text{Surf}}$	0,2	0,4	t-Plot
$V_{\text{mikro}}$	0,2	0,4	$\alpha_S$ -Methode

### 7.3.7 Adsorption und temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Das Verhalten der Katalysatoren gegenüber polaren Adsorptiven wurde durch die Adsorption und die anschließende temperaturabhängige Desorption von Ammoniak untersucht (Autosorb IQ; Firma Quantachrome). Dazu wurde die betreffende Menge Zeolith mit der Partikelgröße  $0,2 < d < 0,315$  mm in eine Quarzglasdurchflusszelle gegeben, die einem Schüttvolumen von 0,5 ml entsprach. Die Probe wurde zunächst im Vakuum bei 350 °C für 16 h entgast, und danach wurde die beladene Messzelle demontiert, um die Masse des entgasteten Zeolithen gravimetrisch ermitteln zu können. Die Zelle wurde wieder installiert und der Zeolith wurde erneut im Vakuum auf 350 °C erhitzt. Nachdem die Temperatur 30 min gehalten worden war, wurde auf 200 °C abgekühlt und die Probe wurde statisch-volumetrisch mit Ammoniak beladen. Dadurch wurde der Ammoniak sowohl reversibel als auch irreversibel gebunden. Nach dem Aufzeichnen der ersten Isotherme wurde bis zum Entfernen der reversibel gebundenen Ammoniakmoleküle mindestens für die Dauer von 120 min im Vakuum entgast. Eine gerätinterne Prüfroutine wurde verwendet, um das Minimum des Partialdrucks über der Schüttung nach dem Evakuieren sicherzustellen. Erst dann wurde eine zweite Isotherme mittels statisch-volumetrischer Ammoniakadsorption aufgezeichnet. Die so adsorbierte Menge entsprach dem reversibel gebundenen Ammoniak. Im Bereich des Partialdrucks oberhalb von ca. 0,5 bar war die fortschreitende Adsorption von Ammoniak allein durch die Aufnahme von reversibel gebundenem Ammoniak definiert. Beide Isothermen besaßen daher die gleiche Steigung und im linearen Bereich beider Isothermen konnte folglich per Extrapolation und Subtraktion die Menge des reversibel und irreversibel gebundenen Ammoniaks berechnet werden.

Die Probe wurde nach der Adsorption für 120 min mit Helium gespült, um erneut reversibel gebundenen Ammoniak zu entfernen. Der Trägergasstrom wurde nach dem Passieren der Adsorbenschüttung per WLD untersucht und die isotherme Desorption wurde zeitaufgelöst aufgenommen. Die nunmehr ausschließlich mit irreversibel gebundenem Ammoniak beladene Probe wurde dann im Heliumstrom erhitzt, wobei die Temperatur mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  zunächst auf 750 °C erhöht und 30 min gehalten wurde. Schließlich wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das temperaturabhängige WLD-Signal wurde als Desorbogramm aufgezeichnet. Alle Katalysatoren, bei denen in diesem Desorbogramm ein Signal im Temperaturbereich oberhalb von 450 °C gefunden wurde, wurden im Anschluss erneut mit Ammoniak beladen, um ein zweites Desorbogramm aufzunehmen. So konnte zwischen desorbiertem Ammoniak und desorbiertem Wasser unterschieden werden (siehe Abschnitt 8.3.3.2).

Das Befüllen und Wiegen der Probenzellen wurde mehrheitlich von Herrn B.Sc. Sven Warnecke übernommen. Für Hilfe beim Auslesen der Daten bin ich Herrn M.Sc. Moritz Heuchel dankbar.

### 7.3.8 *Transmissions-Infrarot-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül*

Die Katalysatoren wurden mit Pyridin beladen und mit IR untersucht (Spektrometer Vector 22; Firma Bruker), um die Art der elektrophilen Zentren und deren Zentrenstärke zu ermitteln. Zu diesem Zweck war das Spektrometer mit einer Hochvakuum-Durchflusszelle ausgestattet. Die Zeolithe wurden fein verrieben und dann zu einer möglichst dünnen Tablette gepresst (187 bar für 30 min). Anschließend wurde der Pressling so zugeschnitten, dass eine rechteckige Form entstand. Diese wurde in die IR-Apparatur eingebracht. Die Aktivierung des Zeolithen erfolgte in-situ durch Erhitzen im Vakuum in einem über der IR-Zelle angebrachten Ofen. Die Probe wurde hierzu 16 h lang bei 350 °C entgast. Nach dieser Behandlung wurde ein Zellendruck von  $2,2 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht. Die Probe wurde dann in der auf 80 °C temperierten IR-Zelle (CaF<sub>2</sub>- Fenster) platziert und ein FTIR-Spektrum wurde aufgenommen. Dann wurde der Pressling erneut im Ofen auf 150 °C erhitzt und anschließend für 30 min mit Pyridin bei  $p_{\text{Pyridin}} = 3,3 \cdot 10^{-2}$  mbar kontaktiert. Reversibel gebundenes Pyridin wurde hiernach durch einstündiges Evakuieren entfernt. Es wurde dann ein Spektrum des beladenen Zeolithen aufgenommen. Optional wurde die Probe anschließend in 50 K-Schritten auf 500°C im Vakuum erhitzt, wobei nach jeder Temperaturerhöhung für 30 min isotherm evakuiert und dann ein Spektrum aufgenommen wurde. Die Menge des adsorbierten Pyridins  $c_{\text{Pyridin}}$  berechnete sich nach:

$$c_{\text{Pyridin}} = \frac{\bar{A} \cdot l_1 \cdot l_2}{m \cdot \varepsilon} \quad (7.3)$$

In Gleichung (7.3) sind  $\bar{A}$  die integrale Extinktion,  $l_1$  und  $l_2$  die Kantenlängen des Presslings und  $m$  dessen Trockenmasse. Für das Erstellen der Presslinge wurden die Zeolithe verwendet, die durch das Lagern über gesättigter CaNO<sub>3</sub>-Lösung einen bekannten Wassergehalt besaßen. Das Trockengewicht der Probe wurde entsprechend berechnet. In Gleichung (7.3) ist  $\varepsilon$  der Extinktionskoeffizient der für die Auswertung herangezogenen Bande. Er wurde der Literatur [121] entnommen. Die Presslinge besitzen präparationsbedingt keine konstante Dicke. Daher bietet es sich an, die Pyridinkonzentration nur relativ zu bestimmen. Für die relative Konzentration  $c_{\text{Pyridin,rel}}$  gilt:

$$c_{\text{Pyridin, rel}} = \frac{c_{\text{Pyridin}}}{c_{\text{Pyridin}, 150^\circ\text{C}}} \quad (7.4)$$

Die Spektren des adsorbierten Pyridins bei 200 °C wurden durch vier Verteilungsfunktionen auf der Basis der Gauss- und Cauchy-Lorentz-Funktion angepasst und entfaltet. Dazu wurde die Tabellenkalkulation der Software Libre Office in der Version 4.221 verwendet und der evolutionäre Algorithmus SCO angewendet.

Herr M.Sc. Moritz Heuchel war verantwortlich für die Aufnahme einiger weniger Spektren.

## 7.4 Messungen in der Strömungsapparatur

### 7.4.1 *Aufbau der Apparatur*

Die in dieser Arbeit zur Durchführung der Reaktion von Milchsäure verwendete Strömungsapparatur ist schematisch in Bild 7.1 abgebildet [122]. Wässrige Milchsäure wird von einer Spritzenpumpe (Harvard Apparatus Elite) in eine Kapillare (Valco) gefördert, die aus Polyetheretherketon (PEEK) besteht und einen Innendurchmesser von 0,75 mm hat. Der flüssige Einsatz wird innerhalb der Kapillare auf 19 °C gekühlt und kurz danach bei 230 °C verdampft, indem die Kapillare spiralförmig um eine Heizpatrone geführt wird. Die Verweilzeitstrecke im Verdampfer ist etwa 20 cm lang und der Abstand zwischen Kühler und Verdampfer beträgt weniger als 2 mm. Durch diesen sehr kleinen Abstand ist sichergestellt, dass ein hoher Temperaturgradient vorliegt und die Polymerisation der Milchsäure in der Flüssigphase aus kinetischen Gründen minimiert ist. Als Folge dieser kinetischen Limitierung wird die Bildung und Ablagerung nichtflüchtiger Milchsäureoligomere in der Verdampferstrecke minimiert. Der gasförmige Einsatz wird dann mit Stickstoff verdünnt und durch ein PEEK-Rohr (Valco), das einen Innendurchmesser von 1,5 mm hat, in den aus Quarzglas gefertigten Reaktor geführt. Die räumliche Trennung des Verdampfers vom Reaktor verhindert, dass nichtflüchtige Rückstände aus der Verdampfungszone in die Reaktionszone getragen werden. Der Reaktor ist 280 mm lang, hat einen Innendurchmesser von 10 mm und wird vertikal durchströmt. Das Katalysatorbett wird auf einer Quarzglasfritte positioniert, die sich 100 mm über dem Reaktorausgang befindet. Die Produkte werden über ein weiteres baugleiches PEEK-Rohr in eine Glaskühlfalle geleitet und mit Hilfe einer Mischung aus Trockeneis und Aceton bei -78 °C kondensiert und ausgefroren. Die Verbindungsrohre zwischen Verdampfer und Reaktor sowie zwischen Reaktor und Kühlfalle werden auf 220 °C beheizt. Der Volumenstrom des Trägergases wird mittels eines thermischen Massendurchflussreglers (Bronckhorst)

eingestellt. Alle Bauteile, auch die, die nicht explizit genannt worden sind, bestehen aus PEEK (Valco), Polyphenylensulfid (PPS, Bohlender) oder Glas. Die Spritze (ILS6 Microsyringe, 10 ml), die der Dosierung der Milchsäure dient, hat einen Kolben und ein besonderes Dichtungssystem aus PTFE. Der Kontakt von Milchsäure mit Metallteilen ist auf Grund der gewählten Anlagenkomponenten vollständig ausgeschlossen [122].

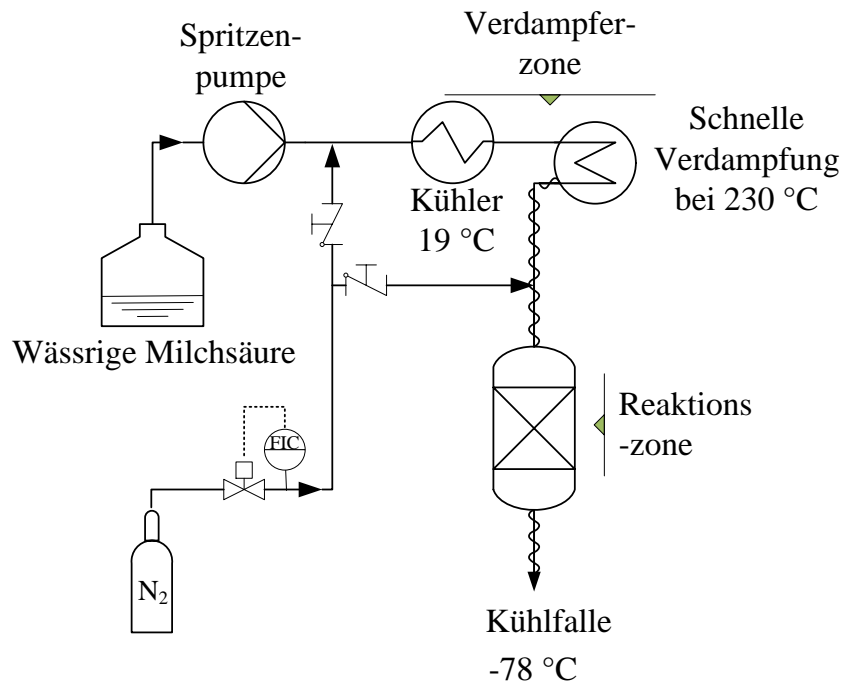


Bild 7.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Strömungsapparatur. Alle Bauteile bestehen entweder aus Polyetheretherketon, Polyphenylensulfid oder Quarzglas [122].

#### 7.4.2 Durchführung von Blindmessungen

Die Funktion der beschriebenen Apparatur und im Speziellen die Funktionalität des Verdampfers wurde validiert, indem der Reaktor mit einem 0,5 ml fassenden Bett aus Quarzglasschrot anstatt eines Katalysators beladen wurde. Der Schrot (Vogelsberger GmbH) wurde zuvor durch Sieben so fraktioniert, dass die Partikel eine Größe von 0,6 mm bis 0,8 mm hatten. Wässrige Milchsäure mit der Konzentration von 88 Ma.-% wurde mit demineralisiertem Wasser auf eine Konzentration von ca. 20 Ma.-% verdünnt und dann mindestens drei Tage bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. So wurde sichergestellt, dass ausschließlich freie Säure und keine Oligomere eingesetzt wurden. Bevor die Spritze der Pumpe gefüllt wurde, wurde die exakte Konzentration der Lösung per Titration mit 0,1 M Natronlauge bestimmt. Die Analyse erfolgte automatisiert mit dem Titrator (TitroLine Alpha Plus; Firma SI Analytics). Die Temperatur im Reaktor betrug  $T_R = 325 \text{ °C}$ , der Volumenstrom des flüssigen Einsatzes war

$\dot{V}_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und der Volumenstrom des Trägergases  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Das Sammeln der Proben wurde nach 45 min begonnen und die bis dahin angefallene Menge wurde verworfen. Die Kühlfalle wurde jeweils nach 30 oder nach 60 min gewechselt. Die in dieser Zeit akkumulierte Probe wurde gewogen ( $m_{\text{aus}}$ ), um den entsprechenden Massenstrom zu berechnen und wurde dann per Gaschromatograph (GC) sowie Titrator analysiert [122].

### 7.4.3 Durchführung von katalytischen Experimenten

Entsprechend der gewünschten Raumgeschwindigkeit (siehe Kapitel 7.6.3) wurde eine definierte Menge Katalysator oder eine homogene Mischung aus Katalysator und Quarzglasschrot in den auf 30 °C temperierten Reaktor gegeben. Im Anschluss wurde die Schüttung im Stickstoffstrom mit 10 K·min<sup>-1</sup> auf 325 °C erhitzt und diese Temperatur wurde für 30 min gehalten. Die Spritze der Pumpe wurde mit wässriger Milchsäure gefüllt. Die Milchsäure war wie oben beschrieben zuvor verdünnt, hydrolysiert und titriert worden. In Folge des ständigen Erhitzens der Milchsäurelösung zum Zweck der Hydrolyse war es unmöglich, die Konzentration der Säure für mehrere Experimente konstant zu halten. Darum wurde die Milchsäure mit variabler Konzentration eingesetzt, solange diese Konzentration im Bereich 19 bis 21 Ma.-% lag. Der flüssige Volumenstrom  $\dot{V}_1$  betrug  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Der Stickstoffstrom wurde basierend auf der per Titration bestimmten exakten Milchsäurekonzentration so eingestellt, dass das Verhältnis des flüssigen und des gasförmigen Stroms  $7,82 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$  war. Dieser Wert war an Literaturbedingungen [32] orientiert. Durch das konstante Verhältnis war gewährleistet, dass trotz der natürlich schwankenden Milchsäurekonzentration stets die gleiche Verdünnung der Edukte im Reaktor herrschte. Nachdem für 45 min Milchsäurelösung dosiert worden war, wurde eine Kühlfalle am Reaktorausgang installiert. Diese wurde dann nach einer definierten Zeit  $t$  ausgetauscht, die bis dahin gesammelte Produktmasse wurde gewogen und mittels off-line GC-Analytik untersucht.

## 7.5 Produktanalyse durch Gaschromatographie

In dieser Arbeit wurden nur die Produkte analysiert, die bei -78 °C in der Kühlfalle kondensiert werden konnten. Das waren die Produkte Acetaldehyd, 2,3-Pentandion, Propansäure und Acrylsäure. Zur Bestimmung wurde off-line GC-Analytik verwendet.

### 7.5.1 Gaschromatographische Methode

Die GC-Analyse erfolgte mittels eines Gaschromatographen (6890; Fa. Hewlett-Packard / Agilent). Die Analyten-Trennung erfolgte an einer polaren Kapillarsäule (ZB-WaxPlus; Firma Phenomenex) mit Wasserstoff als Trägergas. Um die Hydrolyse im Einlasssystem durch das in der Probe enthaltene Wasser und damit das Verschleppen der Analyten zu vermeiden, wurde ein spezieller Einlassliner (W-Cup; Agilent) ohne Glaswolle verwendet. Eine Übersicht über die gaschromatographische Methode ist in Tabelle 7.5 gegeben. Nachdem eine Probe vermessen worden war, wurden 0,5 µl Butanon injiziert um die Säule zu spülen. Die diesem Reinigungsverfahren zu Grunde liegende Methode ist ebenfalls in Tabelle 7.5 angegeben.

Tabelle 7.5: Parameter der gaschromatographischen Methode zur Analyse der kondensierbaren Produkte.

<b>Säule</b>	Phenomenex ZB-WaxPlus
Stationäre Phase	Polyethylenglycol
Länge	30 m
Innendurchmesser	0,25 mm
Filmdicke	0,25 µm
<b>Temperaturprogramm</b>	3 min bei 40 °C, aufheizen mit 8 K·min <sup>-1</sup> bis 130 °C, 1 min bei 130 °C, aufheizen mit 8 K·min <sup>-1</sup> bis 200 °C, 6 min bei 200 °C
<b>Trägergas</b>	Wasserstoff
Trägergasvolumenstrom	1,4 ml·min <sup>-1</sup>
Einlassdruck	0,53 bar bis 0,93 bar bei konstantem Fluss
<b>Probenaufgabe</b>	Manuell mit 1 µm Spritze (Agilent), Butanon als Lösungsmittel
Probenvolumen	0,5 µl
Splitverhältnis	Variabel im Bereich 1:10 bis 1:200
Einlasstemperatur	255 °C
<b>Detektor</b>	Flammenionisationsdetektor
Temperatur	260 °C
Volumenstrom H <sub>2</sub>	35 ml·min <sup>-1</sup>
Volumenstrom Luft	400 ml·min <sup>-1</sup>
Volumenstrom N <sub>2</sub>	25 ml·min <sup>-1</sup>
<b>Säulenreinigung</b>	
Temperaturprogramm	aufheizen mit 10 K·min <sup>-1</sup> bis 220 °C, 10 min bei 220 °C
Trägergasvolumenstrom	2,0 ml·min <sup>-1</sup>
Einlassdruck	0,54 bar bis 0,99 bar bei konstantem Fluss
Splitverhältnis	1:200

## 7.5.2 Bestimmung der Analyten-Konzentration

Die Analyten Acetaldehyd, 2,3-Pentandion, Propansäure, Acrylsäure und Milchsäure wurden jeweils als Reinsubstanz zusammen mit dem internen Standard n-Tetradekan eingewogen, verdünnt und mehrfach bei verschiedenen Splitverhältnissen durch GC vermessen. Mit Hilfe dieser Messungen wurde für jeden Analyten ein Methodenfaktor  $f$  bestimmt. Dieser ergibt sich nach:

$$f = \frac{m_{\text{Ko}} \cdot A_{\text{IS}}}{m_{\text{IS}} \cdot A_{\text{Ko}}} \quad (7.5)$$

In Gleichung (7.5) ist  $m_{\text{Ko}}$  die eingewogene Masse des Analyten und  $A_{\text{Ko}}$  die Fläche unter dessen Signal im Chromatogramm. Entsprechend verhält es sich für die Werte des internen Standards  $m_{\text{IS}}$  und  $A_{\text{IS}}$ . Die ermittelten Faktoren und die Retentionszeiten der Analyten sind im Anhang angegeben.

Um die unbekannt Konzentrationen der Analyten  $w_{\text{Ko}}$  zu untersuchen, wurde eine definierte Masse der zu untersuchenden Probe  $m_{\text{Pr}}$ , typischerweise 0,3 bis 0,4 g, mit einer bestimmten Masse des internen Standards, typischerweise 0,05 bis 0,09 g versetzt, verdünnt und im GC vermessen. Es gilt:

$$w_{\text{Ko}} = \frac{m_{\text{Ko}}}{m_{\text{Pr}}} = \frac{f \cdot A_{\text{Ko}} \cdot m_{\text{IS}}}{A_{\text{IS}}} \quad (7.6)$$

## 7.6 Definition relevanter Größen

### 7.6.1 Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Der Umsatz der Milchsäure  $X_{\text{LA}}$ , die Ausbeuten der Produkte  $Y_j$  und die Selektivität für die einzelnen Produkten  $S_j$  sind in dieser Arbeit wie folgt definiert:

$$X_{\text{LA}} = \frac{\dot{n}_{\text{LA},\text{ein}} - \dot{n}_{\text{LA},\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{LA},\text{ein}}} \quad (7.7)$$

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{LA},\text{ein}}} \cdot \left| \frac{V_{\text{LA}}}{V_j} \right| \quad (7.8)$$

$$S_j = \frac{Y_j}{X_{\text{LA}}} \quad (7.9)$$



In Gleichung (7.7) ist  $\dot{n}_{\text{LA,ein}}$  der Stoffmengenstrom der Milchsäure, der in den Verdampfer geleitet wird. In Gleichung (7.8) sind  $\nu_{\text{LA}}$  und  $\nu_j$  die stöchiometrischen Faktoren von Milchsäure und den Produkten. Der Strom  $\dot{n}_{\text{LA,ein}}$  in Gleichung (7.7) wird nach der Gleichung:

$$\dot{n}_{\text{LA,ein}} = \frac{\dot{m}_{\text{LA,ein}}}{M_{\text{LA}}} = \frac{\dot{m}_{\text{ein}} \cdot w_{\text{LA}}}{90,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (7.10)$$

berechnet. In Gleichung (7.10) ist  $\dot{m}_{\text{LA,ein}}$  der Massenstrom der Milchsäure,  $M_{\text{LA}}$  die molare Masse der Milchsäure,  $w_{\text{LA}}$  die Konzentration der Milchsäurelösung wie sie durch Titration bestimmt wird und  $\dot{m}_{\text{ein}}$  der Massenstrom des flüssigen Einsatzes. Der Stoffmengenstrom der Milchsäure, der in der Kühlfalle in der Zeit  $t$  ausgefroren wird,  $\dot{n}_{\text{LA,aus}}$ , berechnet sich nach:

$$\dot{n}_{\text{LA,aus}} = \frac{\dot{m}_{\text{LA,aus}}}{M_{\text{LA}}} = \frac{w_{\text{LA}} \cdot m_{\text{aus}}}{M_{\text{LA}} \cdot t} \quad (7.11)$$

Die Konzentration  $w_{\text{LA}}$  ergibt sich nach Gleichung (7.6) als Ergebnis der GC-Analyse. Die Stoffmengenströme der in der Kühlfalle akkumulierten Produkte,  $\dot{n}_{j,\text{aus}}$ , berechnen sich analog zu Gleichung (7.11) nach:

$$\dot{n}_{j,\text{aus}} = \frac{\dot{m}_{j,\text{aus}}}{M_j} = \frac{w_{\text{Ko}} \cdot m_{\text{aus}}}{M_j \cdot t}, \quad (7.12)$$

### 7.6.2 Wechselzahl

Ist die Zersetzung von Milchsäure an Metallzentren ausgeschlossen und sind keine reduktiven Bedingungen gegeben, kann angenommen werden, dass die Reaktion von Milchsäure nur an elektrophilen oder nukleophilen Zentren abläuft (siehe Kapitel 4.2.2. und Bild 4.2). Sowohl El- als auch Nu-Zentren entstehen im Zeolith nur durch die Beteiligung von Aluminium (siehe hierzu Kapitel 4.4). Darum kann eine auf Aluminium bezogene Wechselzahl (*TOF*) berechnet und in guter Näherung zum Vergleich der Aktivitäten verwendet werden. Für die Berechnung werden die Zeolithe mit einem konstanten Wassergehalt  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  in der katalytischen Reaktion verwendet. Aus der Masse des wasserhaltigen Katalysators,  $m_{\text{Kat}}$ , wird dann nach:

$$m_{\text{Kat,tr}} = m_{\text{Kat}} \cdot (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (7.13)$$

die Masse des trockenen Katalysators,  $m_{\text{Kat,tr}}$ , berechnet. Mit dem durch chemischer Analyse bestimmten Gehalt an Aluminium  $w_{\text{Al}}$  ergibt sich die Anzahl der aktiven Zentren  $n_{\text{Al}}$  dann wie folgt:

$$n_{\text{Al}} = \frac{m_{\text{Kat,tr}} \cdot w_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} \quad (7.14)$$

In Gleichung (7.14) ist  $M_{\text{Al}}$  die molare Masse von Aluminium. Schließlich kann mit dem Stoffmengenstrom der umgesetzten Milchsäure ( $\dot{n}_{\text{LA,ein}} - \dot{n}_{\text{LA,aus}}$ ) die *TOF* nach:

$$TOF = \frac{(\dot{n}_{\text{LA,ein}} - \dot{n}_{\text{LA,aus}})}{n_{\text{Al}}} \quad (7.15)$$

berechnet werden.

### 7.6.3 Raumgeschwindigkeit und Raumzeit

Die Raumgeschwindigkeit *LHSV* gibt den Zusammenhang zwischen Katalysatorschüttvolumen  $V_{\text{R}}$  und Volumenstrom des flüssigen Einsatzes an. Es gilt:

$$LHSV = \frac{\dot{V}_1}{V_{\text{R}}} \quad (7.16)$$

Die Raumzeit  $\tau$  bei der Reaktionstemperatur von 325 °C ist definiert nach:

$$\tau = \frac{V_{\text{R}} \cdot 100 \text{ kPa}}{(\dot{n}_{\text{LA,ein}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ein}} + \dot{n}_{\text{N}_2,\text{ein}}) \cdot 628 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (7.17)$$

### 7.6.4 Massen- und Kohlenstoffbilanz

Durch die Verwendung der Spritzenpumpe wird der Volumenstrom der Milchsäurelösung mit hoher Genauigkeit eingestellt. Jedoch kann sich der resultierende Massenstrom  $\dot{m}_{\text{ein}}$ , der in den Verdampfer eingeleitet wird, im Vergleich der Experimente mit der Umgebungstemperatur ändern. Um dennoch hohe Reproduzierbarkeit der katalytischen Ergebnisse erlangen zu können, muss  $\dot{m}_{\text{ein}}$  folglich für jede Messung empirisch bestimmt werden. Obwohl es Ventile aus PEEK gibt, können diese nicht bei der nötigen Temperatur von ca. 220 °C betrieben werden und die direkte gravimetrische Bestimmung von  $\dot{m}_{\text{ein}}$  ist daher unmöglich. Um dieses Problem zu umgehen, wird ein separates Experiment vor oder nach dem katalytischen Test

durchgeführt. Dazu wird die Milchsäurelösung bei demselben Volumenstrom, der in der Reaktion verwendet wurde, in einen Becher gefördert. Nach 20 min wird die Milchsäurelösung zur Bestimmung von  $\dot{m}_{\text{ein}}$  gewogen. Für die Massenbilanz gilt dann:

$$\text{Massenbilanz} = \frac{m_{\text{aus}}}{t \cdot \dot{m}_{\text{ein}}} \cdot 100 \quad (7.18)$$

Die hier vorgestellte Massenbilanz berücksichtigt nur die Masse, die in Form von kondensierbarem Produkt in der Kühlfalle zurückgehalten werden kann. Ausgetragenes Produkt und die Permanentgase  $\text{CO}_x$  und  $\text{H}_2$  können nicht berücksichtigt werden. Entsprechend kann die angegebene Massenbilanz auch nicht geschlossen werden, ist aber dennoch ein Maß für die Qualität der Produktakkumulation in der Kühlfalle.

Die Kohlenstoffbilanz ist das Verhältnis der Menge an Kohlenstoff, die per GC-Analyse in der gesammelten Probe gefunden werden kann, zu der eingesetzten Kohlenstoffmenge. Es gilt als gängige Definition [100] für die Reaktion von Milchsäure:

$$\text{Kohlenstoffbilanz} = S_{\text{AA}} + S_{\text{PrCOOH}} + S_{\text{PTD}} + S_{\text{AcH}} \quad (7.19)$$

Aus Bild 4.2 ist ersichtlich, dass  $\text{CO}_x$  nur als Koppelprodukt zur Acetaldehyd- und 2,3-Pentandionbildung anfallen kann. Die in Form des Gases ausgetragene Kohlenstoffmenge wird daher in Gleichung (7.19) berücksichtigt. Nicht in der Bilanz enthalten ist hingegen die Menge Kohlenstoff, die in Form von Rückständen auf dem Katalysator oder im Verdampfer akkumuliert wird.

## 8 Charakterisierung der Katalysatormaterialien

### 8.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren wurde per ICP/OES bestimmt. Der Wassergehalt der über gesättigter Calciumnitratlösung gelagerten Katalysatoren wurde thermogravimetrisch ermittelt. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Katalysatoren in der Na-Form wiedergegeben.

Tabelle 8.2 gibt Auskunft über die Zusammensetzung der Katalysatoren, die mittels Ionenaustausch hergestellt wurden und zwar ausgehend von den Zeolithen in der Na-Form. In Tabelle 8.3 ist die Menge des an den Katalysatoren adsorbierten Wassers angegeben.

Tabelle 8.1: Chemische Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der Zeolithe in der Na-Form.

Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung
Na-X-1,2	Na <sub>0,87</sub> -X-1,14±0,01	Na-Y-7,6	Na <sub>0,61</sub> -Y-7,59±0,01
Na-Y-2,3	Na <sub>0,95</sub> -Y-2,27±0,00	Na-MOR-5,2	Na <sub>0,88</sub> -MOR-5,25±0,05
Na-Y-2,4	Na <sub>0,93</sub> -Y-2,42±0,02	Na-ZSM-5-9	Na <sub>0,74</sub> -ZSM-5-8,9±0,01
Na-Y-2,6	Na <sub>0,99</sub> -Y-2,55±0,05	Na-ZSM-5-18	Na <sub>1,18</sub> -ZSM-5-18,14±0,25
Na-Y-5,2	Na <sub>0,37</sub> -Y-5,15±0,03	Na-SAPO-5	Siehe Text

Tabelle 8.2: Chemische Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der Zeolithe, die ausgehend von der Na-Form synthetisiert wurden.

Kurzbezeichnung	Zusammensetzung	Kurzbezeichnung	Zusammensetzung
Li-X-1,2	Li <sub>0,62</sub> Na <sub>0,09</sub> -X-1,24	K-Y-2,4	K <sub>0,71</sub> Na <sub>0,03</sub> -Y-2,46
Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na <sub>0,81</sub> , Li <sub>0,09</sub> -Y-2,41	KCl/K-Y-2,4	K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,03</sub> -Y-2,38
K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na <sub>0,78</sub> , K <sub>0,16</sub> -Y-2,32	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na <sub>0,83</sub> , Cs <sub>0,19</sub> -Y-2,63
K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	Na <sub>0,54</sub> , K <sub>0,32</sub> -Y-2,25	K-ZSM-5-21	K <sub>1,02</sub> -ZSM-5-21,14±0,01

Die Zusammensetzung der Na-Zeolithe wurde doppelt bestimmt, um das Stoffmengenverhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  mit hoher Genauigkeit ermitteln zu können. Die Standardabweichung, die basierend auf der Spannweite der Messwerte abgeschätzt [123] wurde (siehe Anhang), ist ebenfalls in Tabelle 8.1 angegeben. Sie ist in keinem Fall größer als 0,05 für die Faujasite und kleiner als 0,25 für die ZSM-5-Katalysatoren mit hohem Si-Gehalt, was belegt, dass die angewandte Methode für die Bestimmung des Stoffmengenverhältnis der Atome auf den T-Positionen Si und

Al sehr genau ist. Entsprechend exakt sollte das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ , also der Austauschgrad der Zeolithe, sein.

Die Faujasit-Zeolithe Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 weisen trotz mehrfach durchgeführten Ionenaustauschs mit Natriumnitrat lediglich einen Austauschgrad von 37 bzw. 61 % auf. Diese niedrigen Werte für  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$  können nur dadurch erklärt werden, dass entweder Protonen in hohem Maß als ladungsausgleichende Kationen fungieren oder dass viel Aluminium in Form von Extra-Gerüst-Spezies vorliegt. Aus dem Vergleich der Austauschgrade der beiden Zeolithe miteinander folgt, dass die Konzentration beider Arten starker Säurezentren im Zeolith Na-Y-5,2 größer ist als in Na-Y-7,6. Der saure Charakter des letztgenannten Katalysators ist also per se kleiner. Wie in Abschnitt 8.3.2 auf der Basis von IR-Spektren näher diskutiert wird, liegen in der Tat sogar beide Zentrentypen vor und die niedrigen Austauschgrade finden eine schlüssige Erklärung. Dasselbe gilt für den Zeolith Na-ZSM-5-9 mit einem Austauschgrad von nur 74 %. Dieser Katalysator besitzt ebenfalls Extra-Gerüst- und Brønstedsäurezentren (vgl. Abschnitt 8.3.2).

Der Austauschgrad von Zeolith Na-X-1,2 ist mit 87 % wegen der mehrfach ausgeführten Tauschreaktion ebenfalls unerwartet klein. Für diesen Katalysator können allerdings durch IR (Abschnitt 8.3.2) und NMR (Abschnitt 8.2.1) weder Brønstedsäurezentren noch Extra-Gerüst-Spezies nachgewiesen werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die hier diskutierte Zeolithform, wie schon erwähnt, dem unmodifizierten kommerziell erworbenen Katalysator entspricht. Wird dieser nasschemisch mit Natriumnitrat behandelt, sinkt der Austauschgrad weiter ab und beträgt lediglich 83 % nach zwei durchgeführten Austauschreaktionen. Das beweist, dass im Fall des X-Zeolithen sehr leicht Natriumkationen durch Protonen substituiert werden.

Solch niedrige Austauschgrade, wie sie aus Tabelle 8.1 hervorgehen, sind für aluminiumreiche Zeolithe wie den Zeolith X keineswegs ungewöhnlich und aus der Literatur sehr wohl bekannt [124-125]. Dies erscheint besonders bei großen Alkalikationen wegen der schwer erreichbaren Kationenzentren der hexagonalen Prismen des Zeolithen durchaus einleuchtend. Trotzdem gibt es auch davon abweichende Beobachtungen. Am Institut für Technische Chemie soll immerhin schon ein Austauschgrad von 92 % erreicht worden sein [116], was um so mehr bemerkenswert ist, als die dabei herrschenden Bedingungen mit denen der vorliegenden Arbeit weitgehend übereinstimmen. Allerdings wies der seinerzeit erhaltene Katalysator ein Stoffmengenverhältnis von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,21$  und damit ein Aluminiumdefizit auf. Identische Natriummengen vorausgesetzt, würde dies die vermeintlich hohen Werte für den Austauschgrad als Folge eines nicht eindeutig zuordenbaren Fehlers in der Kationenanalytik erklären. Das

Beispiel zeigt, mit welchem Vorbehalt die Angaben zum Austauschgrad anzusehen sind. Es vermag möglicherweise auch eine Erklärung dafür zu liefern, warum bei den hier zum Einsatz kommenden Materialien wiederholt ein anderes Verhältnis  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$  für den gleichen Zeolith festgestellt wurde.

Wegen der vorstehend erörterten Probleme wird in der vorliegenden Arbeit der üblichen Praxis gefolgt und angenommen, dass nach mehrfachem Ionenaustausch mit Natriumsalzen ein vollständiger Austausch unabhängig vom Ergebnis der chemischen Analyse erzielt wird [40,124]. Im Fall des Zeolithen Na-X-1,2 heißt das, dass alle zugänglichen Zentren durch  $\text{Na}^+$  besetzt sind. Zu bedenken ist, dass bei dieser Betrachtungsweise das Auftreten protisch saurer Zentren nie ganz auszuschließen ist.

Die Austauschgrade der Zeolithe Y mit  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}} = 2,3$  bis  $2,6$  sind mit über 93 bis 99 % ohnehin groß genug, um alle zugänglichen Kationenzentren als mit  $\text{Na}^+$  besetzt ansehen zu können. Sollten die gegebenenfalls unzugänglichen Kationenstellen durch Protonen, sogenannte Resthydroxylgruppen (vgl. Abschnitt 8.3.3.2) besetzt sein, besitzen besonders die beiden kommerziell erworbenen Zeolithe Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 mit Austauschgraden von 95 und 99 % ausgesprochen wenige solcher Brønstedsäurezentren.

Dieselbe Annahme, nämlich dass alle zugänglichen Zentren mit Alkalimetallkationen besetzt sind, gilt auch für die Zeolithe, die durch Ionenaustausch aus den Zeolithen in der Na-Form hergestellt worden sind (siehe Tabelle 8.2). Vergleicht man die so synthetisierten Katalysatoren mit den ursprünglichen Na-Zeolithen, so fällt auf, dass sich das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  teilweise beträchtlich ändert. In der Mehrzahl der Fälle verringert sich der Wert, das heißt, die Zeolithe verlieren Silizium. Eine solche Desilifizierung beim Austausch von  $\text{Na}^+$  durch andere Alkalimetallkationen ist nicht unbekannt [78]. Auch der umgekehrte Fall, also dass eine Dealuminierung stattfindet, wird in der Literatur beschrieben [32]. Die Hydrolyse von TOT-Bindungen im Zuge der nasschemischen Behandlung ist als Ursache dafür nicht ausgeschlossen, jedoch ist es viel wahrscheinlicher, dass die Variation von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  durch Effekte verursacht wird, die dem Analyseverfahren mittels ICP/OES geschuldet sind. Werden zum Beispiel an den Zeolithen  $\text{K}_{0,5}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{K-Y-2,4}$  in einer speziellen Testreihe mit viel Aufwand mehrere Parallelbestimmungen unter der Bedingung durchgeführt, dass die Konzentration der Kationen einer Verdünnungsreihe folgt, gleicht sich das Verhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  aneinander an. Für  $\text{K}_{0,5}\text{-Y-2,4}$  ergibt sich der Wert 2,45 und für  $\text{K-Y-2,4}$  2,49. Als Konsequenz aus diesen Experimenten muss geschlossen werden, dass die aus Tabelle 8.2 erkennbare Änderung von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  nur scheinbar ist und folglich durch einen Artefakt der chemischen Analyse verursacht wird. Weil den Messungen jeweils andere Analysegeräte und andere Katio-

nenstandards zugrunde lagen, können die Erkenntnisse nur bedingt verallgemeinert und nur mit Vorbehalt auf die in Tabelle 8.2 angegebenen Stoffmengenverhältnisse übertragen werden. Sie liefern dennoch eine Rechtfertigung für die Annahme, dass sich  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  durch den Ionenaustausch nicht ändert. Davon wird in der Folge ausgegangen.

Im Zuge der sich scheinbar ändernden Verhältnisse  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  ist wegen der gegenseitigen Bedingtheit aller Kationenverhältnisse zueinander auch der Austauschgrad der Alkalikationen nicht mehr zuverlässig. Hinzu kommt, dass solche Metallkationen, die ein niedriges Ionisierungspotential besitzen, also  $\text{Cs}^+$  und teilweise auch  $\text{K}^+$ , ohnehin nicht mit hoher Präzision quantitativ per OES/ICP analysierbar sind, da sie sich leicht im Plasma des Spektrometers zersetzen. Es wird daher angenommen, dass die Anzahl der schweren Kationen  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  der Differenz  $n_{\text{Al}} - n_{\text{Na}}$  entspricht. Entsprechend den bei der Synthese verwendeten stöchiometrischen Verhältnissen, besitzen mit dieser Annahme die Zeolithe  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ ,  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  die gleichen Austauschgrade. Ohne die angesprochene Näherung ist der Austauschgrad teilweise ausgesprochen niedrig, was ähnlich wie in den zuvor betrachteten Katalysatorsystemen das Auftreten von Defektstellen und Brønstedsäurezentren wahrscheinlich macht. Dies trifft im Besonderen auf  $\text{Li-X-1,2}$  mit einem Austauschgrad von nur 63 % zu, der als weitgehend realistisch anzusehen ist, zumal  $\text{Li}^+$  per OES als sehr gut quantifizierbar gilt [126].

In der Reihe der in den Tabellen 8.1 und 8.2 aufgelisteten Katalysatoren gibt es zwei Sonderfälle, die die bisher eingeführten Näherungen nicht erfüllen können. Das sind die Katalysatoren  $\text{Na-SAPO-5}$  und  $\text{KCl/K-Y-2,4}$ . Der K-modifizierte Y-Zeolith wurde nach einer speziellen Synthesemethode [117,127-129] so hergestellt, dass Kaliumchlorid irreversibel in die Sodalithkäfige der Faujasitstruktur eingelagert wird. Es ist dadurch mehr Kalium vorhanden als zum Ausgleichen der negativen Gerüstladung nötig ist, so dass das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}$  Werte größer als 1 annehmen sollte. Experimentell erhalten wird jedoch lediglich ein Verhältnis von  $n_{\text{K}}/n_{\text{Al}} = 0,88$ , was angesichts der Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung von  $\text{K}^+$  nicht verwundert. Trotzdem kann aus dem direkten Vergleich der Austauschgrade für  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  mit denen des Zeolithen  $\text{K-Y-2,4}$  geschlossen werden, dass im Fall von  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  erfolgreich Kaliumsalz eingelagert worden ist. Ein solcher Vergleich ist dadurch begründet, dass beide Materialien denselben Natriumgehalt aufweisen.

Der in dieser Arbeit verwendete  $\text{Na-SAPO-5}$  hat ein Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{P}}/n_{\text{Al}}$  von 0,85 und  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$  von 0,96. SAPO-Materialien leiten sich strukturell von Zeolithen ab. Neben  $\text{TO}_4$ -Tetraedern, bei denen Si und Al im Zentrum sitzen, liegen zusätzlich  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vor. Da-

durch entsteht nach folgender Gleichung eine negative Ladung des Gitters, sobald P durch Si substituiert wird [130-133]:

$$3 \left\{ \left( \text{AlO}_{4/2} \right)_n^{n-} \left( \text{SiO}_{4/2} \right)_x \left( \text{PO}_{4/2} \right)_{(n-x)}^{(n-x)+} \right\}^{x-} \quad (8.1)$$

Was die Verhältnisse  $n_{\text{Al}}/n_{\text{P}}$  und  $n_{\text{Na}}/n_{\text{Si}}$  angeht, besitzt das SAPO-Material nach Gleichung (8.1) augenscheinlich Extra-Gerüst-Aluminium und Brønstedsäurezentren.

Hinsichtlich der Aufnahme von Wasser in das Porensystem, kann anhand der in Tabelle 8.3 aufgeführten Werte geschlossen werden, dass Zeolithe vom Typ FAU eine höhere Kapazität haben als die Typen MOR und MFI (Zeolith ZSM-5). Durch einen größeren Si-Gehalt nimmt der Wassergehalt genauso ab, wie wenn  $\text{Na}^+$  durch große Alkationen ersetzt wird. Der Einfluss der Zeolithzusammensetzung und der Zeolithstruktur auf die Kapazität gegenüber polaren Adsorptiven wird auf der Basis der Adsorption von Ammoniak und Pyridin in Abschnitt 8.3.3 diskutiert.

Tabelle 8.3: Wassergehalt der über gesättigter Calciumnitratlösung gelagerten Zeolithe.

Kurzbezeichnung	Wassergehalt / Ma.-%	Kurzbezeichnung	Wassergehalt / Ma.-%
Na-X-1,2	22,7	Na-SAPO-5	17,5
Na-Y-2,3	24,1	Li-X-1,2	26,8
Na-Y-2,4	25,0	Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	24,6
Na-Y-2,6	24,1	K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	21,6
Na-Y-5,2	20,5	K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	21,9
Na-Y-7,6	16,1	K-Y-2,4	21,3
Na-MOR-5,2	12,9	KCl/K-Y-2,4	19,9
Na-ZSM-5-9	10,1	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	21,1
Na-ZSM-5-18	9,0	K-ZSM-5-21	8,8

## 8.2 Struktur und Morphologie

### 8.2.1 Faujasit-Katalysatoren in der Na-Form

Bild 8.1 zeigt das Diffraktogramm von Zeolith Na-Y-2,4 für den Bereich  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  und den vergrößerten Reflex der Netzebene (111) aller Zeolithe Na-FAU. Die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen Na-Faujasiten stimmen mit einem simulierten Diffraktogramm



von Faujasit überein [119]. Es gibt keine unbekanntenen Reflexe, die Zeolithe sind somit phasenrein. Lediglich die Reflexpositionen sind in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  leicht verschoben. Mit ansteigendem Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  verschiebt sich der Reflex der Netzebene (111) bei  $2\theta \approx 6,4^\circ$  tendenziell zu größeren  $2\theta$ -Werten. Dies weist darauf hin, dass der Gitternetzabstand und die Elementarzelle kleiner werden. Tabelle 8.4 gibt eine Übersicht über die mittels der (111)-Netzebenenabstände berechneten Zellparameter  $a$ .

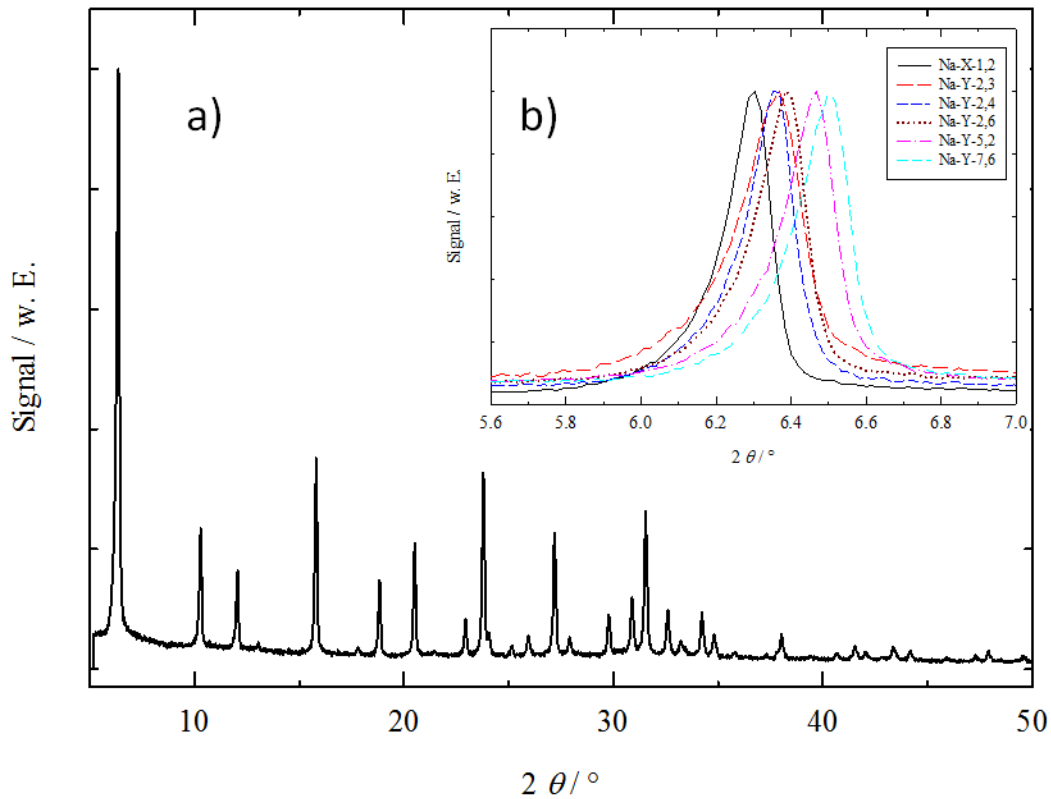


Bild 8.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe Na-FAU. a) Diffraktogramm im Bereich  $2\theta = 5 - 50^\circ$  am Beispiel Na-Y-2,4 und b) vergrößerter (111)-Reflex aller Zeolithe.

Die Bindung Si-O ist kleiner als die Bindung Al-O. Da Aluminium mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  zusehends durch Si ausgetauscht wird, verkleinern sich die mittlere Bindungslänge TOT und der Zellparameter  $a$ .

Tabelle 8.4: Durch Röntgendiffraktometrie ermittelte Zellparameter  $a$  der Natrium-Faujasit-Katalysatoren.

Kurzbezeichnung	Zellparameter $a$ / nm
Na-X-1,2	2,44
Na-Y-2,3	2,40
Na-Y-2,4	2,41
Na-Y-2,6	2,40
Na-Y-5,2	2,37
Na-Y-7,6	2,37

Alle Zeolithe Na-Y bestehen aus Kristallen mit Durchmessern im Bereich 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$ , wie am Beispiel Na-Y-2,4 in Bild 8.2 zu sehen ist. Mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  weist der Katalysator Na-X etwas größere Kristalle auf, was mit dem hohen Al-Gehalt zusammenhängt. Unabhängig vom Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  bilden die Kristalle aller Faujasite bevorzugt Agglomerate mit einer Größe von ca. 20  $\mu\text{m}$ , allerdings mit unterschiedlicher Größenverteilung. Während bei Na-Y-2,4, Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 viele kleine Agglo-

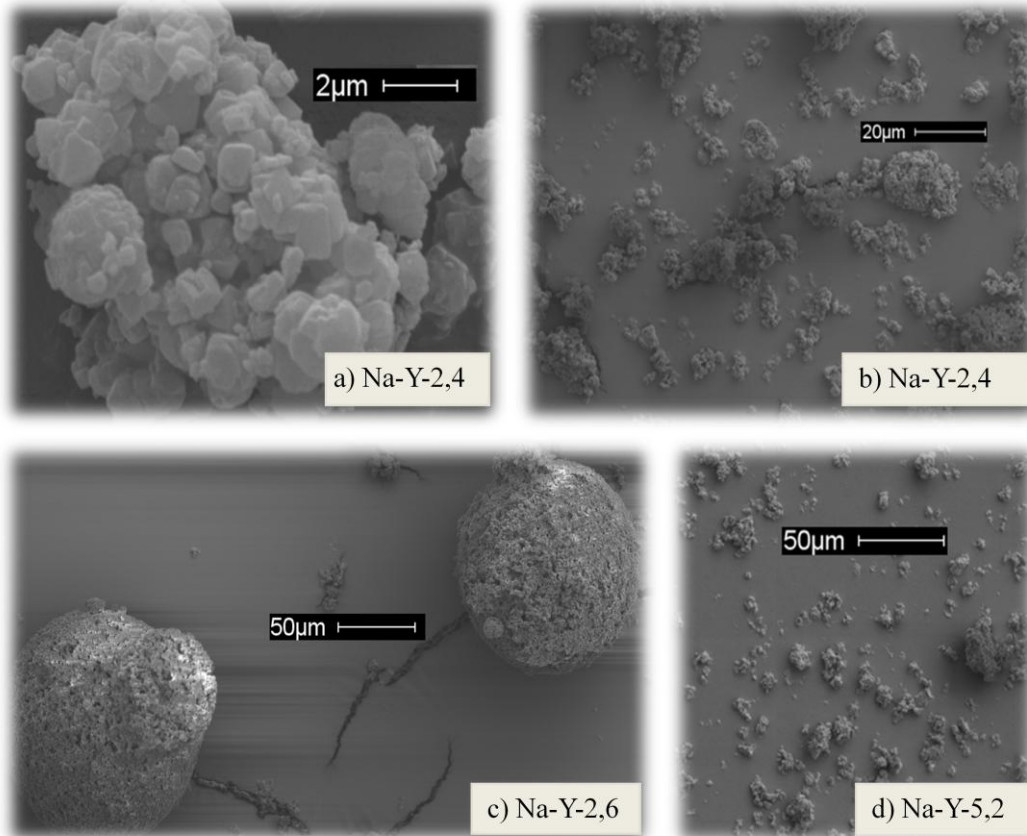


Bild 8.2: REM-Aufnahmen der Zeolithe Na-FAU. (a) Na-Y-2,4; b) Na-Y-2,4, c) Na-Y-2,6 und d) Na-Y-5,2)

merate unterschiedlicher Größen im Bereich unterhalb 20  $\mu\text{m}$  hinzukommen (Bild 8.2, b und d), liegen bei Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 zusätzlich besonders symmetrische Kristallansammlungen mit Durchmessern von teilweise über 50  $\mu\text{m}$  vor (Bild 8.2, c)). Dies weist auf ein besonderes Kristallwachstum dieser Zeolithe hin.

Das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum der Zeolithe zeigt ein Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei der chemischen Verschiebung  $\delta \approx 60$  ppm. Im Fall der Katalysatoren Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 ist zusätzlich ein deutliches Signal bei  $\delta \approx 0$  ppm vorhanden (vgl. Bild 8.3). Dieses Signal indiziert die Existenz von oktaedrisch umgebenem Aluminium, das in Form von Extra-Gerüst-Aluminium vorliegt. Die beiden Katalysatoren besitzen somit echte Lewissäurezentren (vgl. Abschnitt 4.4.1.2).

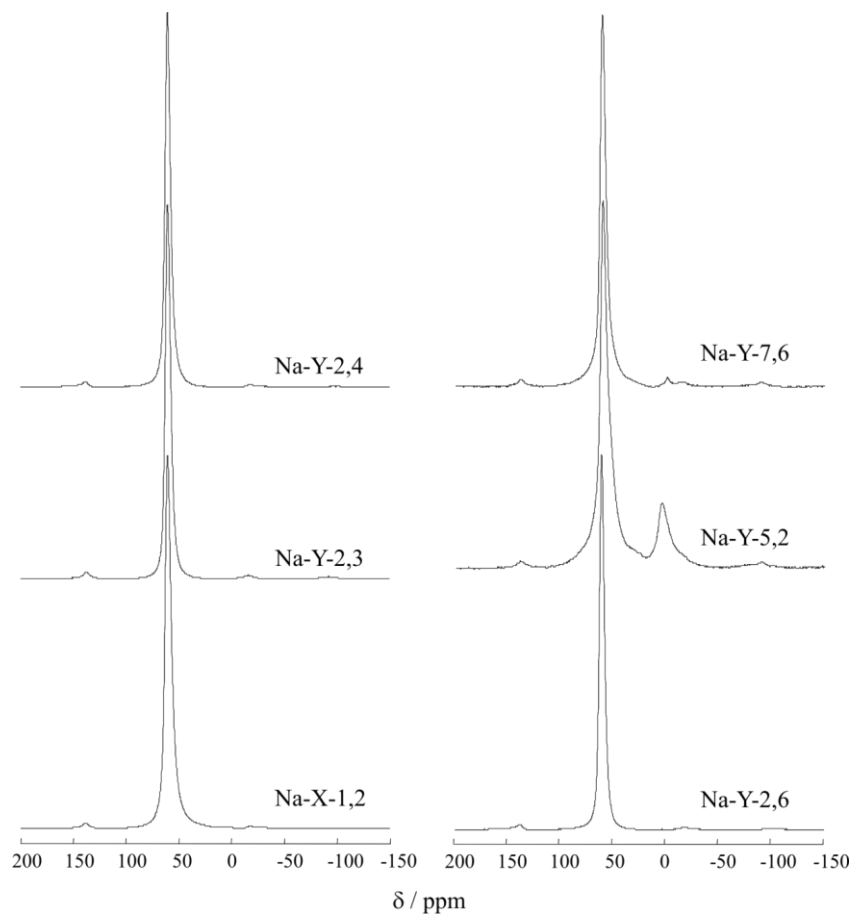


Bild 8.3:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von FAU-Zeolithen. (Das Signal bei  $\delta \approx 60$  ppm wird durch tetraedrisch koordiniertes, das Signal bei  $\delta \approx 0$  ppm durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium verursacht)

### 8.2.2 Faujasit-Katalysatoren nach dem Ionenaustausch mit Alkalimetallsalzen

Wie aus Bild 8.4 ersichtlich ist, gleichen die Röntgendiffraktogramme der K-getauschten Y-Zeolithe mit unterschiedlichem Kaliumgehalt  $n_K/n_{Na}$  prinzipiell dem Diffraktogramm, welches an Na-Y-2,4 erhalten wird. Allerdings tritt mit steigendem Kaliumgehalt zum einen ein zusätzlicher Reflex bei  $2\theta = 12,6^\circ$  hervor, zum anderen ist die Umkehr der relativen Intensitäten der Reflexe  $2\theta = 18,9^\circ$  und  $2\theta = 20,5^\circ$  zu verzeichnen. Beide Effekte sind erst ab einem Kaliumaustauschgrad von 50 % signifikant. Im Fall des Zeolithen  $Cs_{0,2}$ -Y-2,4 sind die gleichen Effekte bereits bei einem Austauschgrad von 20 % zu beobachten, wie in Bild 8.4 gut zu erkennen ist. Die Veränderung im Diffraktogramm gegenüber dem von Na-Y-2,4 ist kein Hinweis auf das Auftreten einer Fremdphase, sondern vielmehr wird sie, wie aus der Literatur bekannt [134], durch den Austausch von  $Na^+$  durch schwere Alkalimetallkationen hervorgerufen. Die Veränderung der Diffraktogramme verdeutlicht, welchen besonderen Einfluss der Austausch von  $Na^+$  durch die größeren Kationen  $K^+$  und  $Cs^+$  auf die eingenommenen Kationenpositionen im Zeolith hat [135-136].

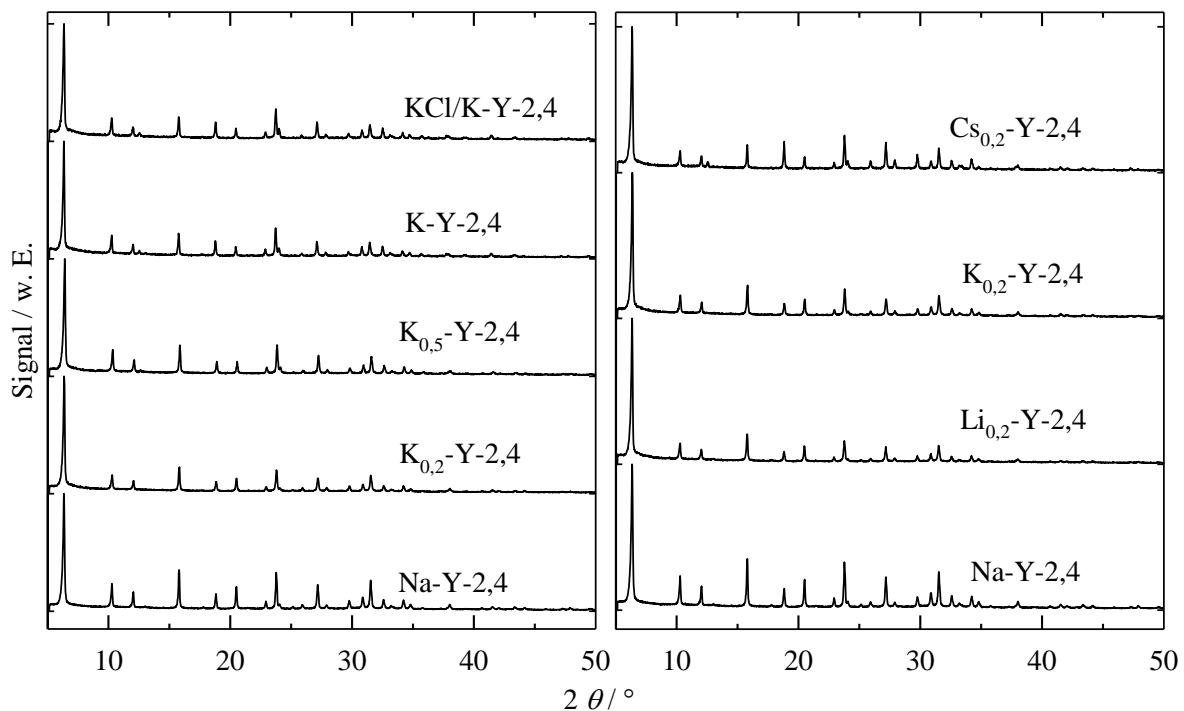


Bild 8.4: Röntgendiffraktogramme der Zeolithe K,Na-Y-2,4 und der Zeolithe  $Na_{0,8}M_{0,2}$ -Y-2,4 mit  $M = Li, Na, K, Cs$ .

Die Morphologie des Zeolithen ändert sich durch den Ionenaustausch nicht. Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zufolge bleiben die Kristalle gleich groß. Die nasschemische Modifizierung der Na-Faujasite verursacht nur eine geringe Veränderung im  $^{27}Al$ -MAS-

NMR-Spektrum insofern, als das Signal bei  $\delta \approx 60$  ppm etwas unsymmetrischer und breiter wird, wenn der Austauschgrad der Alkalimetalle groß ist. Die Schulter bei  $\delta \approx 45$  bis 50 ppm wird durch die besondere Koordinationssituation von Wasser im modifizierten Zeolith verursacht. Die Hochfeldschulter ist bei solchen Zeolithen, die sehr viel Kalium enthalten, bekannt [129].

### 8.2.3 Zeolith Na-MOR-5,2

Das Röntgendiffraktogramm von Na-MOR-5,2, das in Bild 8.5 gezeigt ist, lässt nur solche Reflexe erkennen, die dem simulierten Diffraktogramm des Strukturtyps MOR zugeordnet werden können [137]. Der Katalysator ist also phasenrein und bildet laut Rasterelektronenmikroskopie Kristalle in der Größe von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$ .

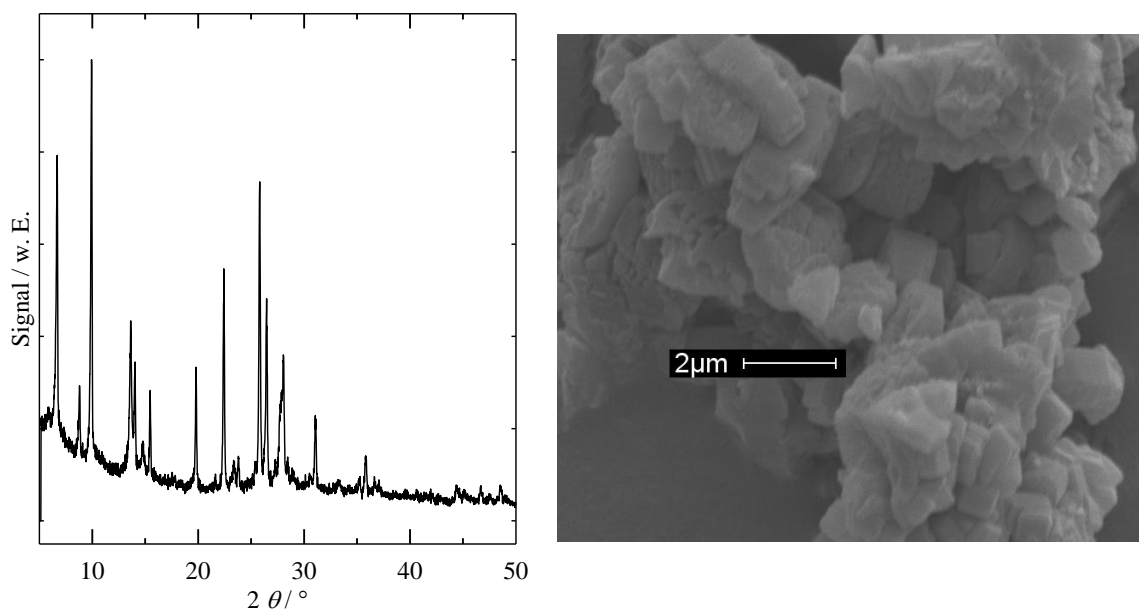


Bild 8.5: Röntgendiffraktogramm und REM-Aufnahme von Na-MOR-5,2. (links XRD, rechts REM)

### 8.2.4 Zeolithe Na-ZSM-5-9; Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21

Die Zeolithe ZSM-5 weisen im Röntgendiffraktogramm nur solche Reflexe auf, die der MFI Struktur zugeordnet werden können [138]. Die Diffraktogramme sind in Bild 8.6 dargestellt. Die Katalysatoren sind folglich phasenrein und liegen laut Rasterelektronenmikroskopie als Kristalle im Größenbereich 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  vor. Das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum hat nur ein Signal bei  $\delta \approx 60$  ppm. Die Zeolithe besitzen also ausschließlich tetraedrisch koordiniertes Aluminium und kein Extra-Gerüst-Aluminium.

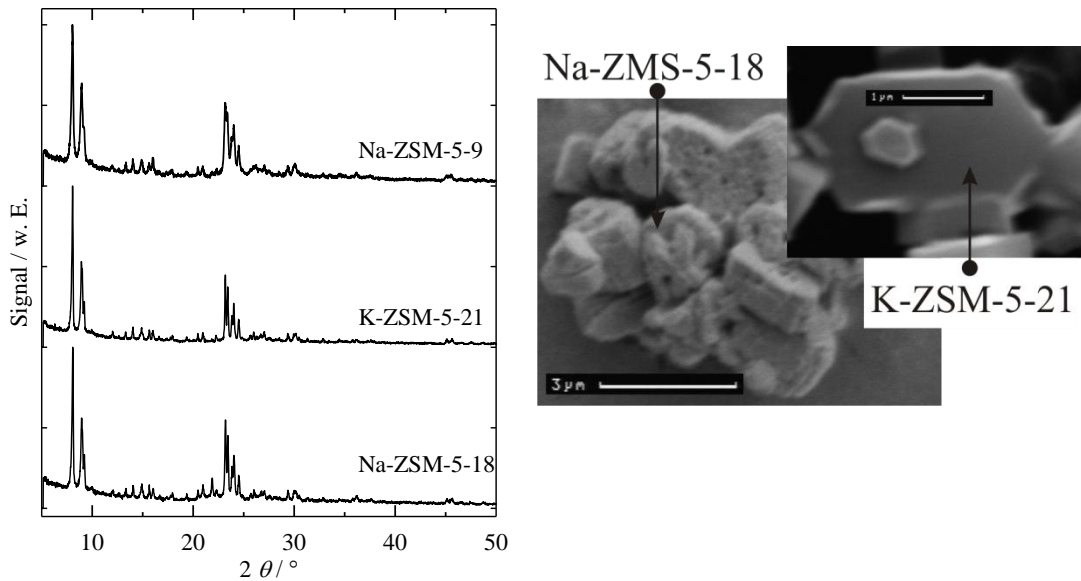


Bild 8.6: Röntgendiffraktogramm von Na-ZSM-5-18, K-ZSM-5-21 und Na-ZSM-5-9 (links); REM-Aufnahme von Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 (rechts).

### 8.2.5 Katalysator Na-SAPO-5

Bild 8.7 zeigt die Röntgendiffraktogramme von SAPO-5 vor und nach dem Kalzinieren. Das Diffraktogramm des Katalysators in der Ausgangsform enthält nur Reflexe, die der Struktur des Silikoaluminophosphats 5 (AFI) zugewiesen werden können [139]. Das Signal-Rausch-Verhältnis fällt gering aus. Auf Grund dieser zwei Beobachtungen ist der Katalysator phasenrein und besitzt mutmaßlich einen hohen Anteil röntgenamorpher Bestandteile, er ist also durch ein niedriges Maß an Kristallinität gekennzeichnet. Im Fall des kalzinierten Na-SAPO-5 verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis weiter und es sind nur noch vier Reflexe zu erkennen, die hinsichtlich ihrer Position dem Ausgangsmaterial zugeordnet werden können. Nach dem Kalzinieren ist der (111)-Reflex bei  $2\theta = 7,7^\circ$  gänzlich verschwunden. Eine intakte Elementarzelle liegt also nicht mehr vor. Es ist bekannt, dass sich SAPO-Materialien ohne Templat besonders bei niedrigen Temperaturen bereits durch Luftfeuchtigkeit zersetzen [140-142]. Bei hohen Temperaturen sind die Materialien hingegen stabil. Um die Hydrolyse des Gitters zu vermeiden, wurde der Katalysator in der Reaktion von Milchsäure ohne vorangegangene thermische Behandlung verwendet. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass das Gitter während der Reaktion intakt war.

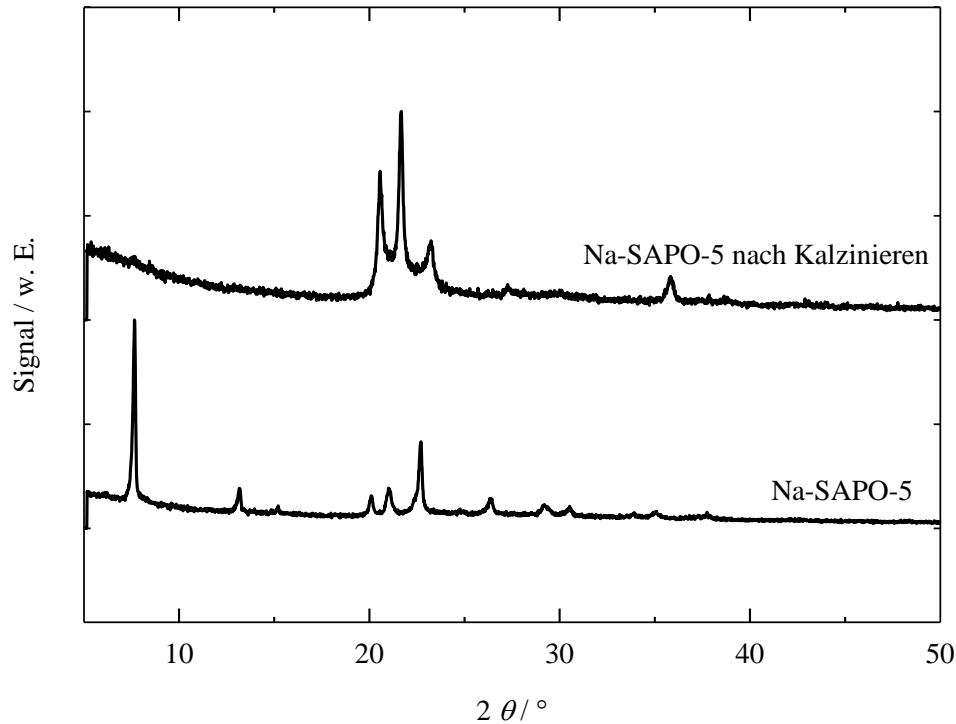


Bild 8.7: Röntgendiffraktogramm von Na-SAPO-5 vor und nach dem Kalzinieren.

### 8.3 Nukleophile und elektrophile Eigenschaften

Wie in Kapitel 4.5.2 detailliert erörtert, ist die Charakterisierung der nukleophilen und elektrophilen Eigenschaften von acido-basischen Zeolithen sehr komplex und nicht immer eindeutig. Im Folgenden werden deshalb die Ergebnisse mehrerer Charakterisierungsmethoden vorgestellt, um auf diese Weise zu einem ausgewogenen Bild über die Kapazität, die Affinität und die Bindungsstärke der Katalysatoren gegenüber der Adsorption polarer Moleküle zu gelangen.

#### 8.3.1 Berechnete Sauerstoffpartialladung

Da die Partialladung nach Sanderson (vgl. Kapitel 4.4.3) von der chemischen Zusammensetzung des Zeolithen abhängt, ist deren genaue Bestimmung die Voraussetzung für das Berechnen aussagekräftiger Partialladungen. Die Einschränkungen, die die chemische Analyse per OES/ICP mit sich bringt und die daraus resultierenden notwendigen Näherungen, die für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der hier diskutierten Zeolithe gewählt und im letzten Abschnitt diskutiert wurden, werden im Folgenden, wenn nicht anders erwähnt, der Berechnung der Sauerstoffpartialladungen zu Grunde gelegt.

Tabelle 8.5 gibt eine Übersicht über die nach Gl. (4.13) berechneten Sauerstoffpartialladungen der Zeolithe in der Na-Form. Die negative Partialladung der Gittersauerstoffatome nimmt wie erwartet mit steigendem Si-Gehalt ab. Wie in Kapitel 4.5.1 angesprochen, ist die Sauerstoffpartialladung, ab der ein Zeolith als basischer bzw. nukleophiler Katalysator gilt, nicht fest definiert. Die Grenze variiert im Bereich  $0,34 < -\delta_{\text{O}} < 0,38$  [49-50]. Entsprechend dieser Einteilung sind die Zeolithe Na-Y mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  im Bereich 2,3 bis 2,6 amphoter, Na-X-1,2 hat vorwiegend basische Eigenschaften und bei den restlichen Na-Zeolithen handelt es sich um saure bzw. elektrophile Katalysatoren.

Tabelle 8.5: Übersicht über die berechneten Sauerstoffpartialladungen  $\delta_{\text{O}}$  der Na-Zeolithe. Die Rechnung basiert auf den Sanderson-Elektro negativitäten nach Gl. (4.13).

Kurzbezeichnung	$\delta_{\text{O}}$	Kurzbezeichnung	$\delta_{\text{O}}$
Na-X-1,2	-0,42	Na-Y-7,6	-0,27
Na-Y-2,3	-0,36	Na-MOR-5,3	-0,29
Na-Y-2,4	-0,35	Na-ZSM-5-9	-0,26
Na-Y-2,6	-0,34	Na-ZSM-5-18	-0,23
Na-Y-5,2	-0,29		

Tabelle 8.5 enthält die Sauerstoffpartialladungen der Zeolithe, die durch Ionenaustausch der entsprechenden Na-Form erhalten wurden. In der Reihe der Zeolithe K-Y-2,4 wird die Partialladung mit steigendem K-Austauschgrad wie erwartet negativer. Durch das Einlagern von Kaliumchlorid wird die Sauerstoffladung so erhöht, dass der Zeolith KCl/K-Y-2,4 im Gegensatz zu den restlichen acido-basischen K-Faujasiten als basischer Katalysator angesehen werden kann. Die Partialladung entspricht in etwa der Ladung, die die Gittersauerstoffatome des Zeolithen Na-X-1,2 im Mittel besitzen. Die Nukleophilie der beiden Katalysatoren ist also vergleichbar. Die teilgetauschten Zeolithe  $M_{0,2}, \text{Na-Y-2,4}$  mit  $M = \text{K}$  und  $\text{Cs}$  sind basischer als das Ausgangsmaterial Na-Y-2,4 und die korrespondierende Li-Variante hat die gleiche Elektrophilie wie Na-Y-2,4. Die Sauerstoffpartialladung von K-ZSM-5-21 ist genauso groß wie die von Zeolith Na-ZSM-5-18. Die beiden Katalysatoren besitzen demnach vergleichbare elektrophile Eigenschaften.

Es wurde in Kapitel 8.1 angesprochen, dass die Austauschgrade der Katalysatoren Li-X-1,2, Na-Y-5,2, Na-Y-7,6 und Na-ZSM-5-9 überdurchschnittlich niedrig sind. Folglich können Protonen als ladungsausgleichende Kationen vermutet werden, weshalb die Annahme, dass alle Kationenplätze mit Alkalimetallkationen besetzt sind, in diesen Fällen nicht aufrechtzuerhalten ist. Sie wird durch die Annahme ersetzt, dass die chemische Analyse den Austausch-



grad mit Kationen richtig widerspiegelt und dass es sich bei allen undefinierten Kationen um Protonen handelt. Dann sinkt die berechnete negative Sauerstoffpartialladung deutlich. Im Fall von Li-X-1,2 ändert sich  $\delta_{\text{O}}$  zu -0,28 und für Na-Y-5,2, Na-Y-7,6 und Na-ZSM-5-9 ist  $\delta_{\text{O}} = -0,25$ . Alle vier Katalysatoren sind demnach stark sauer.

Tabelle 8.6: Übersicht über die berechneten Sauerstoffpartialladungen  $\delta_{\text{O}}$  der Zeolithe, die ausgehend von der entsprechenden Na-Form per Ionenaustausch hergestellt wurden. Die Rechnung basiert auf den Sanderson-Elektro negativitäten nach Gl. (4.13).

Kurzbezeichnung	$\delta_{\text{O}}$	Kurzbezeichnung	$\delta_{\text{O}}$
Li-X-1,2	-0,41	KCl <sub>0,18</sub> /K-Y-2,4	-0,40
K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-0,36	Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-0,35
K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	-0,37	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-0,36
K-Y-2,4	-0,38	K-ZSM-5-21	-0,23

### 8.3.2 Art der elektrophilen Zentren

In Bild 8.8 sind IR-Spektren dargestellt, die die Wechselwirkung von Pyridin mit den Na-Zeolithen wiedergeben. Die Bande bei 1480 bis 1490  $\text{cm}^{-1}$  und die Banden für Wellenzahlen größer als 1570  $\text{cm}^{-1}$  stellen Ringschwingungen des Pyridins dar, die nicht der Schwingung  $\nu_{19b}$  (vgl. Bild 4.8) entsprechen [143]. Sie werden in der Folge nicht weiter betrachtet. Außer dem Spektrum für Na-SAPO-5 enthalten alle gezeigten Spektren Banden im Bereich 1436 bis 1445  $\text{cm}^{-1}$ . Im Fall der FAU-Zeolithe, die viel Aluminium enthalten und bei denen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  den Wert 2,6 unterschreitet, ist deutlich zu erkennen, dass in dem erwähnten Wellenlängenbereich mehrere Banden übereinander liegen, wobei eine der überlappenden Banden der Energie 1440  $\text{cm}^{-1}$  entspricht. Zusätzliche Schultern sind bei höheren Wellenzahlen im Bereich bis 1445  $\text{cm}^{-1}$  auszumachen, eine Schulter entspricht der Energie  $\tilde{\nu} \approx 1437 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zeolithe mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 2,6$  hingegen lassen im Bereich  $\tilde{\nu} \approx 1440$  bis 1445  $\text{cm}^{-1}$  auf den ersten Blick nur eine einzige IR-Bande erkennen. Die Energie beträgt ungefähr 1442  $\text{cm}^{-1}$  und die Position scheint mit steigendem Verhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben zu sein.

Entsprechend der literaturbekannten Einteilung der Schwingungsenergien und der Zentrentypen, die auch in Bild 4.8 angegeben ist, können anhand des erörterten Wellenlängenbereichs folgende Aussagen über die Zeolithe getroffen werden: Im Fall von Na-FAU mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} < 2,6$  liegt auf Grund der Einteilung nach Bild 4.8 viel physisorbiertes oder koordinativ gebundenes Pyridin vor. Besonders die Wasserstoffbrückenbindungen mit ca.

$\tilde{\nu} \approx 1438 \text{ cm}^{-1}$  deuten auf eine ausgeprägte Clusterbildung hin. Wie in Kapitel 4.5.2 dargelegt wurde, ist das Auftreten von Adsorptiv-Clustern in nukleophilen und amphoteren Zeolithen bekannt [70]. Alle Zeolithe, die Banden mit  $\tilde{\nu} < 1440 \text{ cm}^{-1}$  besitzen, sind auf Grund der berechneten Sauerstoffpartialladung amphoter oder sogar nukleophil (siehe Abschnitt 8.3.1). Somit kann die Clusterbildung in diesen Fällen als sicher angenommen werden. Die breiten Banden im Bereich  $1439 < \tilde{\nu} < 1446 \text{ cm}^{-1}$ , die überlappen, zeigen kationische Lewissäurezentren an, die wegen der Überlappung auf eine unterschiedliche Stärke hindeuten. Die relativ scharfen Banden im genannten Wellenlängenbereich im Fall von Na-FAU, Na-MOR-5,2, Na-ZSM-5-9 und Na-ZSM-5-18 bedeuten, dass diese Zeolithe kationische Lewissäurezentren mit einheitlicher Energie besitzen. Na-SAPO-5 hat offensichtlich keine schwachen lewissäuren Zentren.

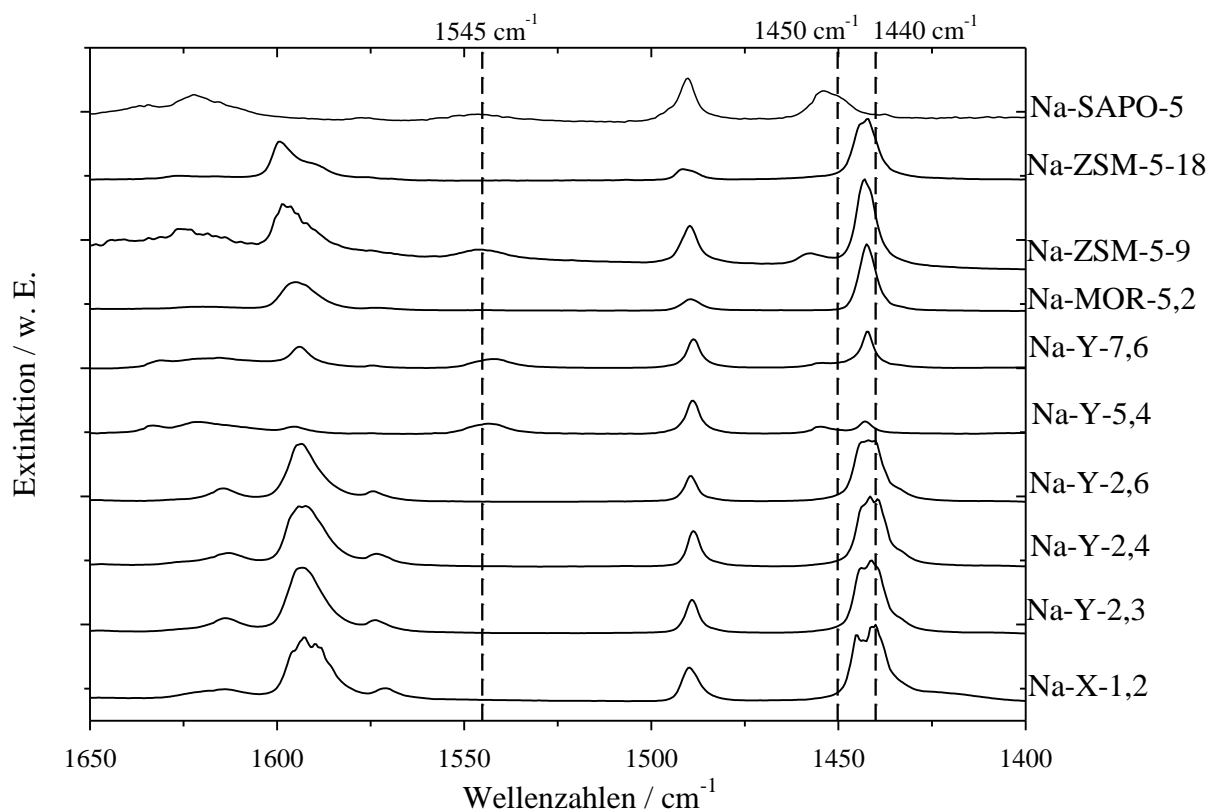


Bild 8.8: IR-Spektren der Na-Zeolithe mit adsorbiertem Pyridin (Py). Dargestellt sind die subtrahierten Spektren, d. h. es sind nur Banden gezeigt, die durch die Wechselwirkung des Py mit dem Zeolith entstehen. Spektren der beladenen Proben entstanden nach der Adsorption von Py bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Desorbieren im Vakuum für 1 h.

Den Spektren zufolge ist das adsorbierte Pyridin im Fall der Katalysatoren Na-Y-5,2, Na-Y-7,6, Na-ZSM-5-9 und Na-SAPO-5 durch zusätzliche Ringschwingungen  $\nu_{19b}$  mit den Energien  $\tilde{\nu} \approx 1455$  und  $\approx 1545 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Entsprechend der in Bild 4.8 angegebenen

Zuordnung, wird die Bande  $\tilde{\nu} \approx 1455$  durch echte Lewissäurezentren und die Schwingung  $\tilde{\nu} \approx 1545$  durch Brønstedtsäurezentren verursacht. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Zeolithe Na-Y-5,4 und Na-Y-7,6 über Extra-Gerüst-Aluminium verfügen. Diese Spezies wirken als starke echte Lewissäurezentren (siehe Kapitel 4.4.1) und das Auftreten der Bande  $\tilde{\nu} \approx 1455$  findet eine schlüssige Erklärung. Im Gegensatz dazu ist die Existenz der Brønstedtsäurezentren insofern überraschend, als die Zeolithe mehrfach einem Ionenaustausch mit Natriumsalz im Überschuss unterzogen wurden. Die Hypothese von der Belegung aller Kationenplätze durch  $\text{Na}^+$  sollte also gerechtfertigt sein. Dass die Annahme eher fraglich ist, liegt in der speziellen Synthese der Zeolithe begründet: FAU-Zeolithe mit hohem Si-Gehalt von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 5,6$  können nicht hydrothermal hergestellt werden, sondern werden durch Dealuminieren, das heißt durch das teilweise Brechen von O-Al-O-Bindungen und das Entfernen des Al aus dem Gitter, gewonnen [44,144]. Dazu muss der Zeolith in die  $\text{NH}_4^-$  oder H-Form überführt werden. Die bei dem Dealuminierungsschritt geschaffenen Defektstellen führen dazu, dass manche Kationenstellen im Anschluss daran trotz mehrfachen Ionenaustauschs aus sterischen Gründen nicht mit Natrium belegt werden können. In der Folge bleiben Brønstedtsäurezentren oder  $\text{NH}_4^-$ -Zentren, die wiederum unter thermischer Behandlung zu Brønstedtsäurezentren umgewandelt werden, erhalten. Auf Grund der Mobilität der Protonen wird Pyridin trotz der schlechten Zugänglichkeit protoniert und die Bande  $1545 \text{ cm}^{-1}$  entsteht. In vergleichbarer Weise ist die Syntheseprozedur auch für das Auftreten der starken Säurezentren im Zeolith Na-ZSM-5-9 verantwortlich. Bei der MFI-Struktur dieses Zeolithen treten bei kleinen Verhältnissen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  gehäuft Defektstellen auf.

Das Material Na-SAPO-5 wurde in die vorliegende Arbeit einbezogen, um zu klären, wie Milchsäure an brønstedtsauren Katalysatoren reagiert, die nicht zu den Zeolithen gerechnet werden. SAPO-Materialien sind für einen solchen Test besonders geeignet, da sie protische Zentren besitzen, die selbst nach hydrothormaler Behandlung unter harschen Bedingungen keine irreversible Hydrolyse erleiden und unverändert bleiben. SAPO-Materialien verhalten sich hinsichtlich der meisten Charakterisierungsmethoden anders als Alumosilicate [132-133]. Aus diesem Grund wurde Na-SAPO-5 nicht eingehend hinsichtlich der elektrophilen und nukleophilen Eigenschaften untersucht. Lediglich die Art der Zentren wurde bestimmt. Legt man die Position der IR-Banden zugrunde (vgl. Bild 8.8), besitzt Na-SAPO-5 auch echte Lewissäurezentren und Brønstedtsäurezentren. Protische Säurezentren treten in SAPO-Materialien auf Grund ihrer Struktur auch in der Alkaliform auf. Pyridin-IR-Banden, die der Wechselwirkung mit echten Lewissäurezentren zugeordnet werden können, sind für SAPOs zwar bekannt, jedoch wird die besonders starke Wechselwirkung des Pyridins mit dem SAPO-Gitter im Allgemeinen als Ursache für diese Banden ausgemacht [132].

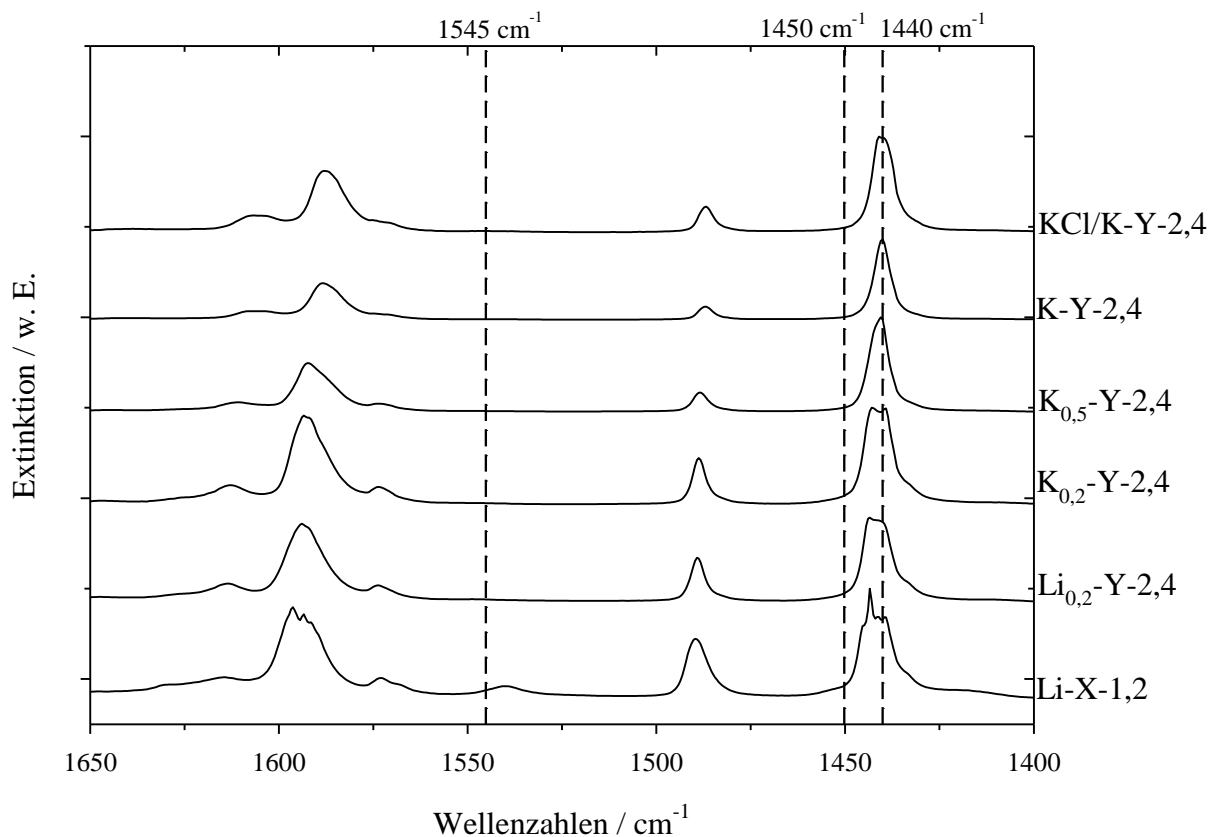


Bild 8.9: IR-Spektren der Alkali-Zeolithe mit adsorbiertem Pyridin (Py). Dargestellt sind die subtrahierten Spektren, d. h. es sind nur Banden gezeigt, die durch die Wechselwirkung des Py mit dem Zeolith entstehen. Spektren der beladenen Proben entstanden nach der Adsorption von Py bei 150 °C und anschließendem Desorbierens im Vakuum für 1 h.

Bild 8.9 zeigt die IR-Spektren nach der Adsorption von Pyridin an jenen Zeolithen, die durch Ionenaustausch hergestellt wurden. Sie lassen für die Zeolithe Li-X-1,2, Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 deutliche Schultern im Bereich  $\tilde{\nu}$  kleiner als 1440 cm<sup>-1</sup> erkennen. Aus diesem Grund ist bei diesen Zeolithen von einer Clusterbildung auszugehen. Die berechneten Sauerstoffpartialladungen, die den amphoteren Charakter bestätigen, untermauern die Annahme der Adsorptivakkumulation. Interessanterweise besitzen die Spektren der Zeolithe K-Y-2,4, KCl/K-Y-2,4 keine deutlichen Schultern im genannten Bereich. Das bedeutet, dass trotz der großen negativen Sauerstoffpartialladungen und des daraus folgenden nukleophilen Charakters in den Poren dieser Katalysatoren keine ausgeprägte Clusterbildung vorliegt. Der hohe Platzbedarf des Kaliums ist dafür verantwortlich. Die IR-Bande bei 1440 cm<sup>-1</sup> ist besonders im Fall der Katalysatoren Li-X-1,2, Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 durch eine Schulter mit höherer Energie gekennzeichnet, was auf die Existenz kationischer Lewissäurezentren ungleicher Energie hindeutet. Durch den partiellen Alkalkationenaustausch sind verschiedenartig polarisierte Kationen vorhanden, die als unterschiedlich starke Lewissäurezentren wirken. Banden mit der

Energie im Bereich von  $1450\text{ cm}^{-1}$  sind generell nicht zu erkennen. Die hier diskutierten Zeolithe besitzen also keine echten Lewissäurezentren. Das Spektrum von Li-X-1,2 lässt exklusiv eine Bande bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Offensichtlich besitzt dieser Zeolith also, wie schon im Zuge der Ergebnisse aus chemischer Analyse vermutet wurde, Brønstedsäurezentren. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Katalysatoren, die in Tabelle 8.7 angegeben sind, ausschließlich kationische Lewissäurezentren besitzen. Die Zeolithe, die Pyridin in Form von Clustern adsorbieren, sind markiert.

Tabelle 8.7: Übersicht über die Katalysatoren, die ausschließlich kationische Säurezentren besitzen. Die Zeolithe, die bei  $150\text{ °C}$  vermehrt Wasserstoffbrücken erkennen lassen, sind grau markiert.

Na-X-1,2	K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na-Y-2,6
KCl/K-Y-2,4	K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4
K-Y-2,4	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Na-MOR-5,2
Na-Y-2,3	Na-Y-2,4	Na-ZSM-5-18

### 8.3.3 Wechselwirkung mit polaren Sondenmolekülen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente zur Adsorption und Desorption von Ammoniak oder Pyridin an den Zeolithen vorgestellt, um daraus Rückschlüsse auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen polarem Sondenmolekül und dem Katalysator ziehen zu können. Adsorptionenthalpien sind wegen der in Abschnitt 4.5.2 angesprochenen unspezifischen Bindungen nicht aussagekräftig und werden nicht bestimmt. Vielmehr steht die Fähigkeit des Katalysators im Mittelpunkt, Adsorptive in Abhängigkeit von der Temperatur irreversibel binden zu können.

#### 8.3.3.1 Isotherme Adsorption von Ammoniak

Bild 8.10 zeigt die absolute Ammoniakbeladung und die Beladung des reversibel gebundenen Ammoniaks für jeden Katalysator. Wie im Abschnitt 7.3.7 näher erläutert, ist Ammoniak dann reversibel gebunden, wenn er innerhalb von 2 h im Vakuum desorbiert. Die Gesamtbeladung mit Ammoniak ist besonders groß für die Zeolithe X. Die spezifische Beladung an Li-X-1,2 ist dabei signifikant größer als an Na-X-1,2. Eine hohe Ammoniakaufnahme ist ebenfalls an Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4, Na-Y-2,4, K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und Na-MOR-5,2 zu verzeichnen. Wie aus der Abstufung innerhalb der Reihen der Zeolithe M<sub>0,2</sub>-Na-Y-2,4 für M = Li, K, Cs und M-ZSM-5 für

M = Na, K deutlich wird, nimmt die Adsorptionsmenge mit größer werdendem Kationendurchmesser ab. Ähnlich verhält es sich mit der Adsorption an den Zeolithen  $K_n, Na_{(1-n)}-Y-2,4$  ( $n = 0, 0,2, 0,5, 1,0, 1,13$ ) bei variierendem Kaliumgehalt: Je mehr Kalium vorhanden ist, desto geringer ist die Ammoniakadsorption. Folglich ist der verfügbare Platz im Porensystem, wie bei der Aufnahme von Wasser auch (s. Abschnitt 8.1), entscheidend für die Adsorptionskapazität.

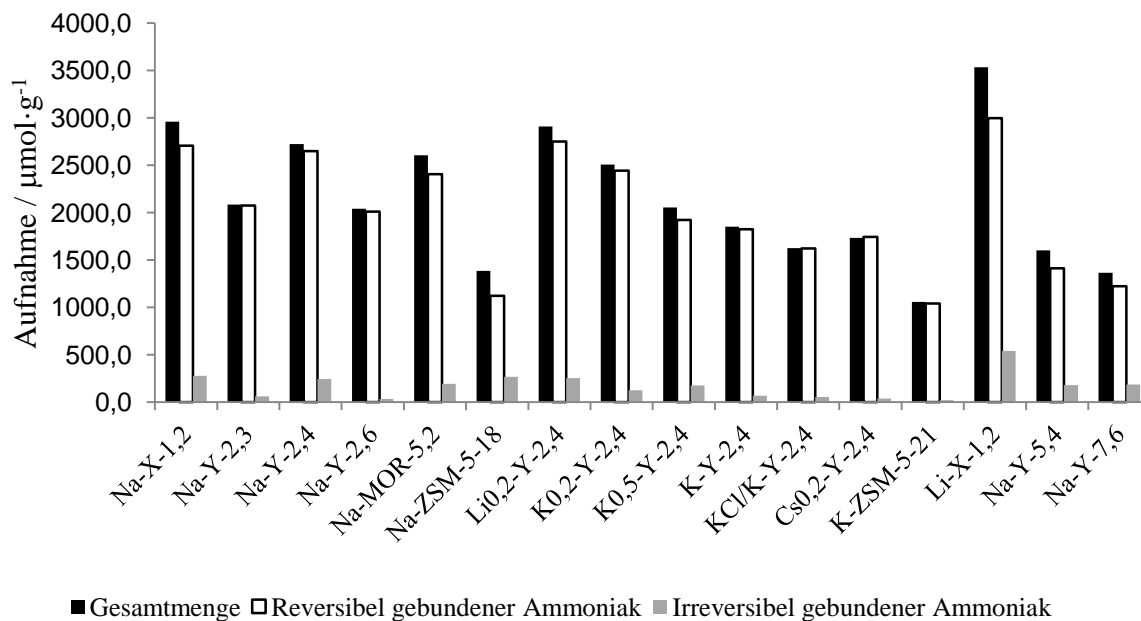


Bild 8.10: Übersicht über die Ergebnisse der Ammoniakadsorption bei 200 °C. Gezeigt sind die absolute Aufnahme und die Aufnahme an irreversibel gebundenem Ammoniak. Als irreversibel gebunden wird die Menge bezeichnet, die durch Desorption bei 200 °C im Vakuum innerhalb von 2 Stunden nicht entfernt werden kann.

In den Fällen, in denen besonders viel Ammoniak adsorbiert werden kann, ist unabhängig von der Adsorptionsenergie ebenfalls eine hohe Menge des irreversibel gebundenen Ammoniaks zu erwarten. Folglich ist es nicht verwunderlich, dass im Vergleich aller Katalysatoren an Li-X-1,2 sowohl die absolute als auch die irreversible Beladung am höchsten sind (vgl. Bild 8.10). Höhere Aussagekraft bezüglich der Bindungsaffinität zwischen Ammoniak und Zeolith hat der Quotient aus der irreversibel gebundenen und der absolut adsorbierten Menge. Dieses Verhältnis ist für jeden Katalysator in Bild 8.11 gezeigt. Besonders hohe Werte sind für die Zeolithe Na-ZSM-5-19, Li-X-1,2, Na-5,2 und Na-Y-7,6 charakteristisch. Wie bereits erwähnt, besitzen die drei zuletzt genannten Katalysatoren unterschiedlich große Mengen von Brønsted- und Extra-Gerüst-Lewisäurezentren. Zeolith Na-ZSM-5 hat starke kationische Lewisäurezentren. An den starken sauren Zentren wird der nukleophile Ammoniak stark gebunden, woraus eine hohe Affinität zur Adsorption resultiert.

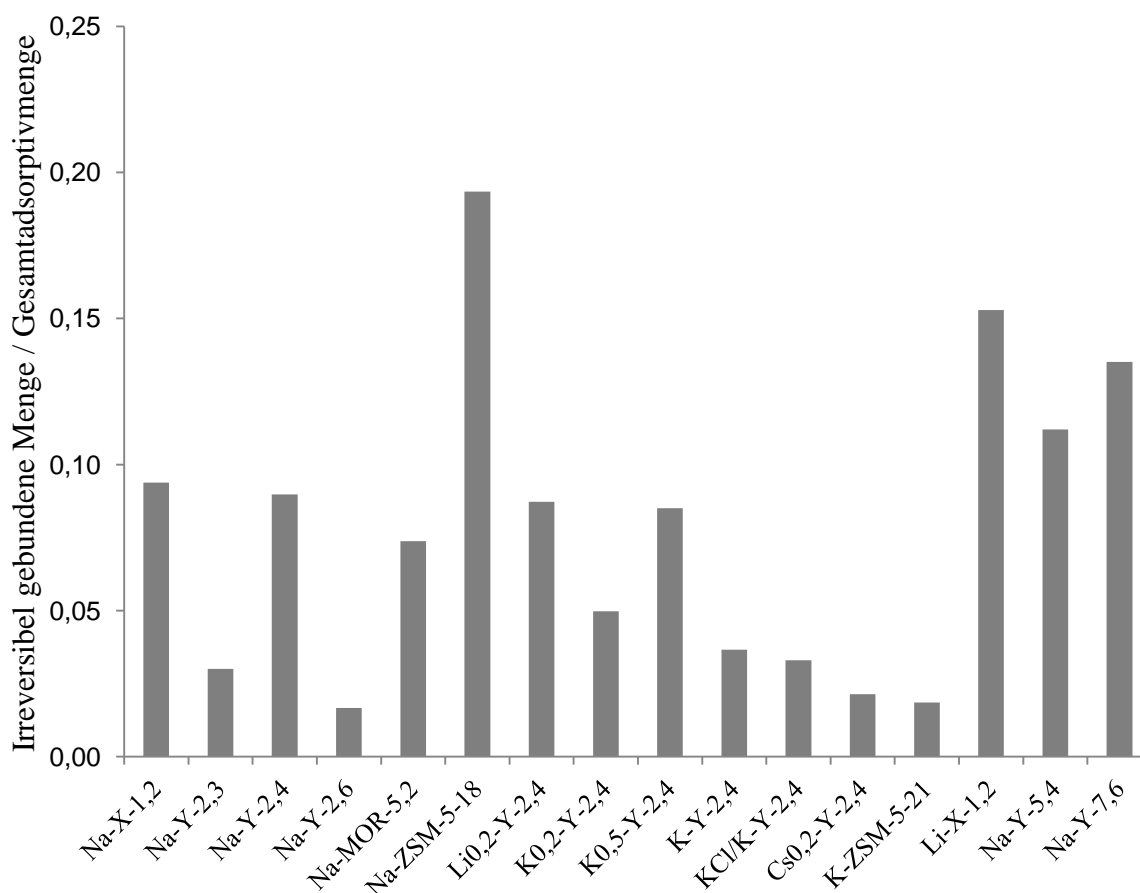


Bild 8.11: Verhältnis von irreversibel gebundener zur Gesamtammoniakmenge bei 200 °C. Als irreversibel gebunden wird die Menge bezeichnet, die durch Desorption bei 200 °C im Vakuum innerhalb von 2 Stunden nicht entfernt werden kann.

Im Fall der Zeolithe  $M_{0,2}$ -Na-Y-2,4 ( $M=Li, K, Cs$ ) nimmt der Anteil des irreversibel gebundenen Ammoniaks in der Reihe genauso ab wie die Elektronegativität der Gegenkationen. Allerdings wird, wenn man die Reihe der Zeolithe  $K_n$ -Y-2,4 ( $n=0,2, 0,5, 1, 1,13$ ) betrachtet, an  $K_{0,5}$ -Y-2,4 mehr Ammoniak als an  $K_{0,2}$ -Y-2,4 gebunden, obwohl dies die berechnete Elektronegativität nicht vermuten lässt. Mit der Zentrenstärke nicht zu erklären ist auch das Adsorptionsverhalten der Zeolithe Na-X-1,2, Na-Y-2,4 und Na-MOR-5,2 im Vergleich zueinander. Alle drei Katalysatoren zeigen nahezu die gleiche Affinität, Ammoniak irreversibel zu binden, dennoch nimmt die berechnete elektrophile Stärke in der Reihe Na-X-1,2, Na-Y-2,4, Na-MOR-5,2 deutlich zu. Darüber hinaus haben die Zeolithe Na-Y-2,4, Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 eine vergleichbare Gitterelektronegativität und trotzdem wird an Na-Y-2,4 fast dreimal so viel Ammoniak irreversibel adsorbiert wie an den anderen Zeolithen.

Was die erwähnten Besonderheiten anbelangt, so ist bekannt [70,78], dass die hohe Anzahl möglicher Adsorptionsplätze und die hohe negative Ladung im Zeolith Na-X zur Polarisie-

rung der Adsorptive führen. Dadurch entstehen intramolekulare Wasserstoffbrücken und Adsorptivcluster (vgl. Abschnitt 4.5). Die zusätzlichen Bindungen sorgen für eine Erhöhung der beobachtbaren Adsorptionenthalpie durch einen Chelateffekt [70]. Dadurch wird Ammoniak unabhängig von der niedrigen elektrophilen Zentrenstärke bevorzugt gebunden, sobald dessen Konzentration im Porensystem ausreichend hoch ist und sich Cluster bilden können. Die vergleichsweise hohe Affinität des Zeolithen X zur Ammoniakbindung findet so eine Erklärung.

Das Platzangebot ist nicht nur entscheidend für die Adsorption im Fall von Clusterbildung. Eine hohe spezifische Beladung wird aus sterischen Gründen immer dann erreicht, wenn sich das Adsorptiv um das Kation herum anlagern kann. Kleine Kationen führen daher zu höherer Beladung. Das gilt allerdings nur dann, wenn neben den Kationen in den Röhren des Katalysators noch genügend Platz für Adsorptive ist [78]. Je enger das Porensystem ist, desto mehr beeinträchtigen große Gegenkationen oder bereits adsorbierte Moleküle die Anbindung weiterer Adsorptive. Das ist der Grund, warum hinsichtlich der Kapazität und der Affinität zur Adsorption ein großer Unterschied zwischen Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 besteht und warum an dem sauren Na-MOR-5,2 verhältnismäßig wenig Ammoniak irreversibel gebunden wird.

Resthydroxylgruppen sind durch IR-Spektroskopie mit Pyridin als Sondenmolekül erst ab einer gewissen Anzahl zu erkennen [145-146]. Angesichts der unterschiedlichen Austauschgrade und der geringen Nachweisgrenze der Resthydroxylgruppen ist es wahrscheinlich, dass Na-Y-2,4 im Vergleich zu den Katalysatoren Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 mehr solcher protischer Säurezentren hat. Dies beeinflusst die mittlere Sauerstoffpartialladung und somit die elektrophile Zentrenstärke, die ihrerseits die Bindungsaffinität gegenüber Ammoniak bestimmt. Dadurch finden letzten Endes die Unterschiede zwischen den drei Y-Zeolithen ihre Erklärung und dies, obwohl sich die prognostizierten Gitterelektronegativitäten weitgehend ähneln.

Beim Austausch von Natriumkationen im Zeolithen FAU durch  $K^+$  werden nicht alle Kationenpositionen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit substituiert. Das führt dazu, dass Kalium zum überwiegenden Teil innerhalb der kleinen Hohlräume lokalisiert ist [135,147-148]. Ammoniak wechselwirkt folglich in den großen Hohlräumen trotz des Austausches nur mit  $Na^+$ . Unabhängig von der mittleren Sauerstoffpartialladung stellt  $Na^+$  ein stärkeres Säurezentrum dar als  $K^+$ . Womöglich ist das der Grund, warum die Affinität zu Ammoniak für  $K_{0,5}$ -Y-2,4 besonders groß ist. Endgültig geklärt werden können die Unregelmäßigkeiten der Adsorptivmenge in der Reihe der K-Y-Zeolithe nicht.



### 8.3.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Der Verlauf der spezifischen Menge desorbierten Ammoniaks mit der Temperatur, das Desorbogramm, ist für die Na-Zeolithe, die ausschließlich kationische Lewisäurezentren besitzen, in Bild 8.12 dargestellt.

Demnach unterscheiden sich die Zeolithe Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 von den übrigen Materialien. Bis auf diese beiden Ausnahmen sind alle Desorbogramme im Bereich 200 bis 550 °C durch ein einziges Signal charakterisiert. Was die Fläche unter diesem Signal und damit die spezifische Menge des desorbierten Ammoniaks betrifft, liegt ein Rückgang in der Reihe Na-MOR-5,2 > Na-ZSM-5-18  $\approx$  Na-X-1,2 > Na-Y-2,4 vor. Das Maximum der Desorptionssignale hat im Fall von Na-ZSM-5-18 mit ca. 332 °C die höchste Temperatur. Die weiteren Temperaturwerte am Signalmaximum, in der Folge als Desorptionstemperatur bezeichnet, sind 329 °C für Na-MOR-5,2, 326 °C für Na-X-1,2, und 312 °C für Na-Y-2,4. Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C ist das Detektorsignal sehr klein. Es werden folglich nur wenige Moleküle desorbiert.

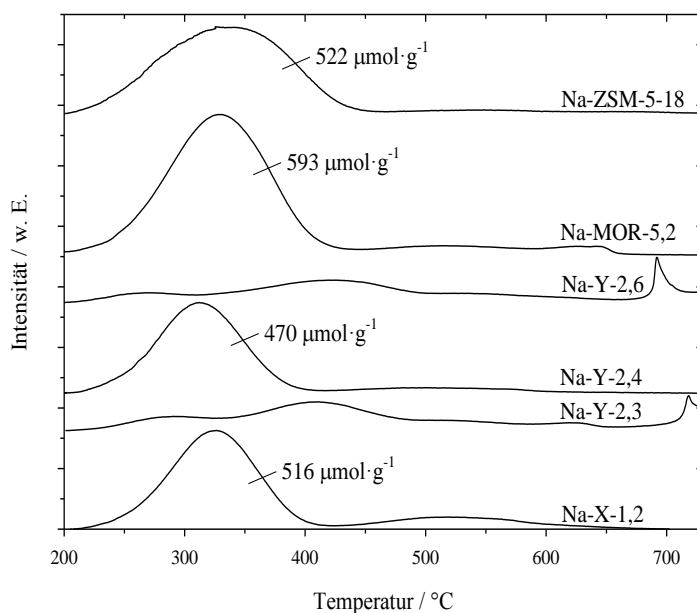


Bild 8.12: Ammoniak-TPD-Desorbogramm der Na-Zeolithe, die ausschließlich kationische Lewisäurezentren haben. (Adsorbensbett mit Volumen 0,5 ml, Aufheizrate 10 K·min<sup>-1</sup>, Helium-Trägergasvolumenstrom 40 ml·min<sup>-1</sup>.)

Im Unterschied dazu lassen sich in den Desorbogrammen der Zeolithe Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 unterhalb von 600 °C zwei Signale unterscheiden, nämlich einmal im Bereich 200 bis etwa 330 °C und einmal im Bereich bis 500 °C. Die Flächen unter den Kurven sind im direkten Vergleich der beiden Proben in etwa gleich groß. In Relation zu den Desorptionssignalen der

anderen Katalysatoren ist die Menge der desorbierten Moleküle jedoch erheblich kleiner. Weil das Detektorsignal so niedrig ist, besteht kein ausgeprägtes Signalmaximum. Aus diesem Grund ist die Desorptionstemperatur nicht genau zu ermitteln, sie liegt bei ca. 290 und 270 °C für das erste und bei ungefähr 530 °C für das zweite Signal. Bedeutsam ist, dass sowohl an Na-Y-2,3 als auch an Na-Y-2,6 sogar bei Temperaturen oberhalb 680 °C Moleküle desorbiert werden.

Prinzipiell müsste die Menge des desorbierten Ammoniaks der spezifischen Menge entsprechen, die im Rahmen der Adsorptionsexperimente bestimmt worden ist (vgl. Abschnitt 8.3.3.1). Legt man die Ergebnisse dieser Experimente zugrunde, sollte die desorbierte Ammoniakmenge der beiden Katalysatoren Na-X-1,2 und Na-ZSM-5-18 in etwa gleich groß sein und über den Werten liegen, die für Na-Y-2,4 und Na-MOR-5,2 tatsächlich nachgewiesen wurden. Denselben Kriterien zufolge sollten Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 nur wenig Ammoniak desorbieren. Diese Ergebnisse können zwar per TPD größtenteils bestätigt werden, die Adsorptivmenge an Na-MOR-5,2 ist jedoch eindeutig zu hoch, gemessen an den desorbierten Mengen. Die Diskrepanz der mittels beider Methoden bestimmten Ammoniakmenge kann zwei Ursachen haben. Zum einen ist die quantitative Auswertung des Detektorsignals bei der TPD auf Grund von Readsorptions- sowie Verschleppungseffekten und wegen des unspezifisch arbeitenden Detektors nicht zuverlässig [149], zum anderen ist die Menge des Ammoniaks, die während des Adsorptionsexperiments und vor dem TPD-Experiment isotherm desorbiert wird, in hohem Maße von der angewandten Methode abhängig. Das liegt an den unterschiedlichen Partialdrucken des Adsorptivs an der äußeren Katalysatoroberfläche, die die Triebkräfte für die Desorption bestimmen. Diese unterscheiden sich, je nachdem ob die Desorption im Vakuum oder im Gasstrom erfolgt. Apparativ bedingt kann die Desorption vor dem Start des TPD-Experiments aber unter Vakuum nicht durchgeführt werden, weshalb die oben erörterte Diskrepanz bei den röhrenartigen Porenstrukturen des Zeolithen MOR größer ist als bei FAU.

Aus den gefundenen Temperaturen für die Kurvenmaxima im Signalverlauf unterhalb von 400 °C folgt, dass die Stärke der Wechselwirkung in der Reihe Na-ZSM-5-18 > Na-MOR-5,2  $\approx$  Na-X-1,2 > Na-Y-2,4 abnimmt. Bis auf die Stellung von Na-X-1,2, stimmt die Bindungsstärke gut mit der berechneten elektrophilen Zentrenstärke überein. Was die Ausnahmestellung von Na-X-1,2 angeht, kann die Koordination von Ammoniak an den Lewisäurezentren der Zeolithe nicht die einzige Wechselwirkung sein. Wird hingegen im Fall von Na-X-1,2 die Beteiligung von Wasserstoffbrücken in Betracht gezogen [70], findet die relativ starke Bindung eine Erklärung (vgl. Abschnitt 8.3.3.1). Vergleicht man die vier

genannten Katalysatoren mit Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6, so weisen die letzteren teilweise sehr schwache Bindungen zu Ammoniak auf. Das Signal mit dem Maximum bei ca. 430 °C deutet andererseits darauf hin, dass zusätzlich auch noch starke Bindungen vorliegen, auch wenn deren Häufigkeit verschwindend gering ist. Der Grund für diese spezielle Wechselwirkung mit Ammoniak ist unklar. Der sehr hohe Austauschgrad von Natriumkationen kann eine mögliche Erklärung liefern (s. Abschnitt 8.3.3.1).

Die Moleküle, die oberhalb von 450 °C desorbiert werden, entsprechen solch hohen Bindungsstärken, die bei der Wechselwirkung mit starken Zentren wie beispielsweise Brønstedsäurezentren auftreten [79]. Eine noch höhere Desorptionstemperatur, wie sie im Fall von Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 beobachtet wird, ist grundsätzlich nicht durch desorbierten Ammoniak, sondern nur durch das Entfernen von Wasser aus dem Gitter zu erklären [149]. Deutlich wird das anhand der beiden in Bild 8.13 gezeigten Desorbgramme, die unter Verwendung der gleichen Adsorbensschüttung aufgenommen wurden. Wird der Zeolith nach dem ersten Experiment erneut mit Ammoniak beladen und im Gasstrom erhitzt, sind im Temperaturbereich oberhalb von 510 °C keine desorbierten Moleküle mehr zu verzeichnen. Das gleiche Ergebnis wird auch an den anderen in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren erzielt. Endständige Gruppen, also Hydroxylgruppen und Sauerstoffatome von Defektstellen, werden bei Temperaturen oberhalb von 500 °C unter Wasserbildung abgespalten, also dehydroxyliert (vgl. Abschnitt 4.4.1). Folglich sind alle Hochtemperatursignale nicht durch Ammoniak, sondern durch Wasser verursacht.

Die Dehydroxylierung hat offensichtlich auch Einfluss auf die polaren Eigenschaften des Zeolithen, denn das Desorptionssignal bei ca. 400 °C verliert durch die thermische Behandlung deutlich an Intensität. Womöglich geht die Adsorptivmenge dadurch zurück, dass Adsorptionsplätze wegfallen, wenn Hydroxylgruppen im Zuge der Dehydroxylierung entfernt werden. Demzufolge sollten Zeolithe grundsätzlich so vorbehandelt werden, dass eine Dehydroxylierung während des TPD-Experiments stattfinden kann. Das Verfälschen des Detektorsignals durch Wasser ist also unvermeidlich, und das Problem des unspezifisch arbeitenden Detektors kann unter keinen Umständen umgangen werden.

Das Desorptionsverhalten der Zeolithe, die aus den Na-Zeolithen durch Ionenaustausch hergestellt wurden, ist in Gestalt der Desorbgramme in Bild 8.14 wiedergegeben. Was den Vergleich der modifizierten K-Zeolithe untereinander angeht, verändert sich die Desorptionstemperatur des Signals im Bereich unterhalb 400 °C in der Reihe 303, 292, 276 und 288 °C mit steigendem Kalium-Gehalt. Daraus folgt, dass mit Ausnahme des Katalysators KCl/K-Y-2,4 die Bindung zwischen Ammoniak und Zeolith mit zunehmendem Austauschgrad schwächer

wird. Der Rückgang der Bindungsstärke kann sowohl mit der abnehmenden Stärke der Gitterelektronegativität (vgl. Abschnitt 8.3.1) als auch mit dem grundsätzlich schwächeren Lewisäurecharakter von  $K^+$  im Vergleich zu  $Na^+$  erklärt werden. An dem Zeolith KCl/K-Y-2,4 wird Ammoniak stärker koordiniert als an K-Y-2,4. Somit beeinflusst das eingelagerte Kaliumchlorid nicht nur die Adsorptionsmenge, sondern auch die Adsorptionsstärke des Ammoniaks. Wahrscheinlich ist das durch den Effekt verursacht, den das  $Cl^-$  als Teilchen mit hoher Sanderson-Elektronegativität [56] auf die Gitterladung ausübt. Das hohe Desorptionssignal bei Temperaturen oberhalb von 450 °C, das besonders für  $K_{0,2}$ -Y-2,4 und K-Y-2,4 charakteristisch ist, wird durch Wasser verursacht, welches durch Dehydroxylierung entsteht. Das konnte durch wiederholte TPD-Experimente nachgewiesen werden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

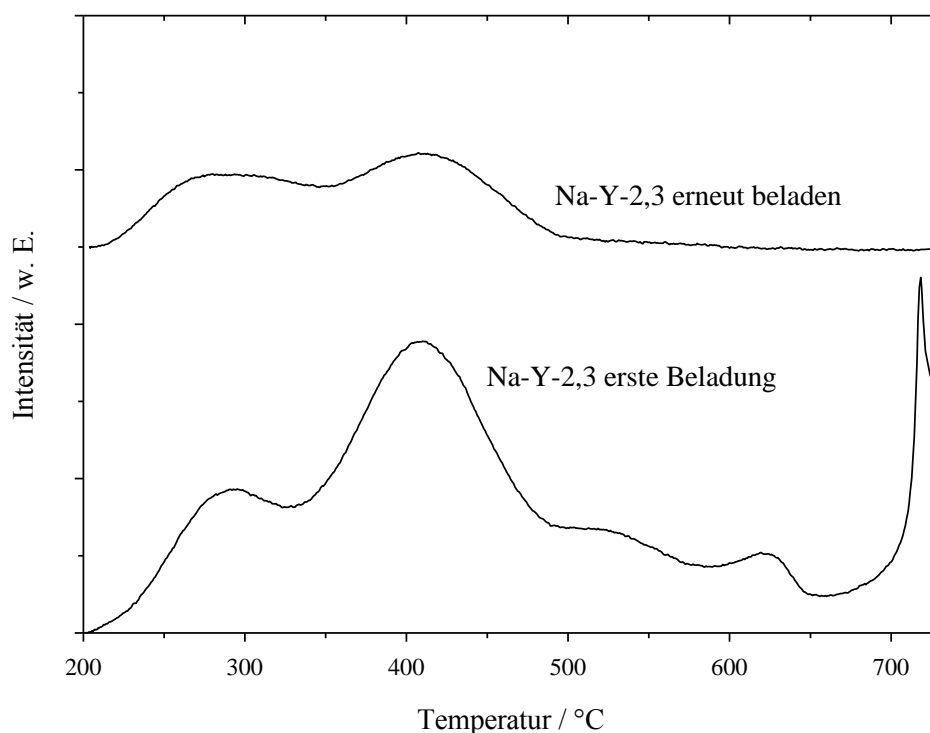


Bild 8.13: Desorbogramme zweier aufeinanderfolgender  $NH_3$ -TPD-Experimente mit demselben Adsorbensbett. (Adsorbensbett mit Volumen 0,5 ml, Aufheizrate  $10 K \cdot min^{-1}$ , Heliumträrgasvolumenstrom  $40 ml \cdot min^{-1}$ )

Hinsichtlich der Desorption von Ammoniak an den Zeolithen  $M_{0,2}$ -Na-Y-2,4, mit  $M=Li, Na, K, Cs$  wird erkennbar, dass die Desorptionstemperaturen der getauschten Katalysatoren näherungsweise gleich ist, nämlich 301 bis 303 °C. Sie sind zugleich deutlich niedriger als die an Na-Y-2,4 mit 312 °C gemessene Desorptionstemperatur. Folglich reduziert der Austausch der Kationen grundsätzlich die Stärke der Bindung zu Ammoniak, wobei die Art des Kations augenscheinlich keinen Einfluss hat. Dieser Befund ist überraschend, da bei konstantem Ver-

hältnis  $n_{Si}/n_{Al}$  die elektrophile Stärke des Kations entscheidend für die Energie der Bindung zum polaren Adsorptiv ist [70,78,110]. Bei niedrigem Austauschgrad sind die Kationenplätze in den großen FAU-Hohlräumen mit einer vergleichsweise größeren Menge an  $Na^+$  besetzt [135-136,150-151].  $Na^+$  interagiert deshalb hauptsächlich mit Ammoniak. Das kann erklären, warum sich die getauschten Zeolithe trotz des unterschiedlichen Charakters der Kationen gegenüber Ammoniak ähnlich verhalten. Den signifikanten Rückgang der Bindungsenergie von Na-Y-2,4 gegenüber der der getauschten Zeolithe erklärt es aber nicht.

Das Desorbogramm des K-ZSM-5-21-Zeolithen in Bild 8.14 lässt im Vergleich mit dem Ergebnis der Desorption an Na-ZSM-5-18 erkennen, dass die Desorptionstemperatur von 332 °C bei Na-ZSM-5-18 auf 265 °C bei K-ZSM-5-21 sinkt. Dementsprechend reduziert sich die Bindungsstärke zu Ammoniak, was angesichts der niedrigen Lewisacidität von  $K^+$  verständlich ist. Außerdem können Ammoniakmoleküle wegen des geringen Platzangebots in den Poren des K-Zeolithen keine Wasserstoffbrücken ausbilden [78], weswegen die zu beobachtende Adsorptionsenthalpie zusätzlich abnimmt.

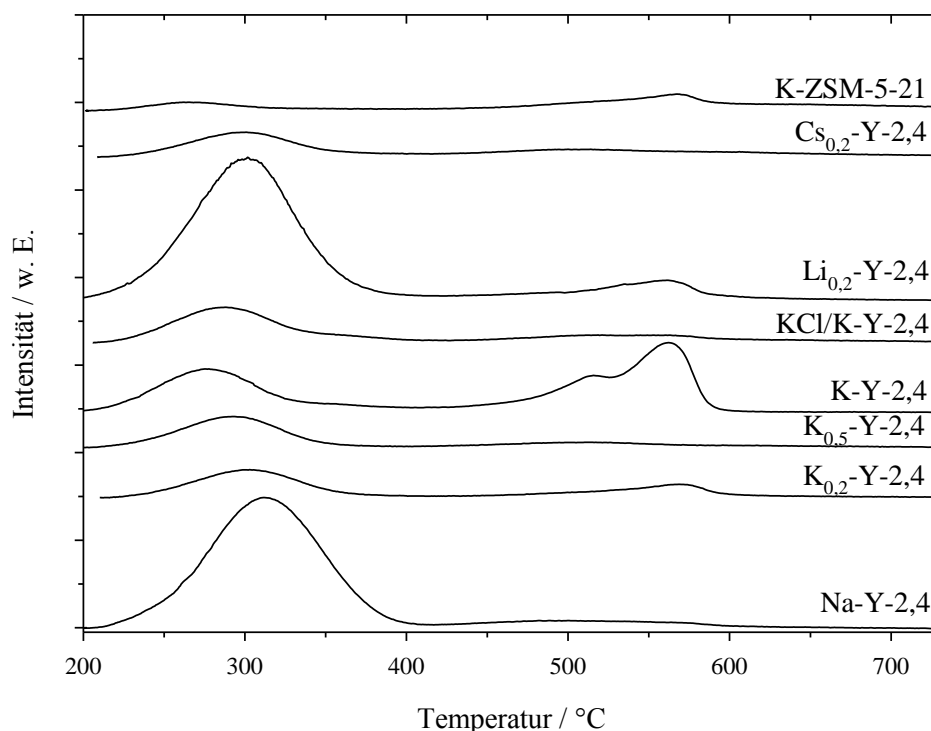


Bild 8.14: Ammoniak-TPD-Desorbogramm der per Ionenaustausch gewonnenen Zeolithe. Gezeigt sind nur die Ergebnisse der Zeolithe, die ausschließlich kationische Lewisäurezentren besitzen. (Adsorbensbett mit Volumen 0,5 ml, Aufheizrate  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , Heliumträgergasvolumenstrom  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Was die Interaktion von Ammoniak mit jenen Zeolithen angeht, die Brønstedsäurezentren enthalten, so weichen die Desorbgramme nicht sonderlich von denen der reinen lewisaciden

Zeolithe ab. Da die entsprechenden Katalysatoren mehrfach einem Alkalimetallaustausch unterzogen worden sind, muss die Konzentration der protischen Zentren ohnehin sehr klein sein, und von einem signifikanten Einfluss auf die Bindung zu Ammoniak ist nicht auszugehen. Die Anwesenheit der wenigen starken Säurezentren äußert sich daher nur insofern, als die Desorptionssignale unsymmetrisch sind und im Bereich bis 450 °C Signalschultern aufweisen. Folglich besitzen die Zeolithe nach der Einteilung von Yan et al. [108] mittelstark und stark saure Zentren.

### **8.3.3.3 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin im Rahmen von IR-Experimenten**

Wegen der Komplexität bei der Charakterisierung von Bindungsstärken (siehe Abschnitt 4.5.2) sind Informationen wünschenswert, die auf die Wechselwirkung der Zeolithe mit Sondenmolekülen signifikant unterschiedlicher Größe abzielen. Ammoniak ist mit einer Größe von 160 pm deutlich kleiner als Pyridin (490 pm), weshalb sich Pyridin als zusätzliches Sondenmolekül anbietet. Jedoch sind TPD-Experimente mit Pyridin nicht praktikabel, da dieses bei Raumdruck nur flüssig vorliegt. Folglich ist die statisch volumetrische Beladung bei Drücken bis zu 1,1 bar, wie sie mit Ammoniak durchgeführt wurde, nur mit sehr großem apparativem Aufwand realisierbar. Demgegenüber ist das Beladen mit Pyridin bei niedrigen Partialdrücken einfach zu bewerkstelligen. Die dabei vorliegenden geringen Adsorptivkonzentrationen erfordern allerdings eine andere apparative Ausstattung. Anstatt des Wärmeleitfähigkeitsdetektors muss ein vergleichsweise sensibleres IR-Spektrometer verwendet werden.

In Bild 8.15 sind IR-Spektren von Pyridin, welches an Zeolith Na-X-1,2 adsorbiert ist, dargestellt. Die Temperatur wurde nach dem Beladen des Katalysators schrittweise erhöht. Die Pyridin-Schwingungsbande  $\nu_{19b}$  (vgl. Bild 4.8) ändert sich im Bereich unterhalb 1490  $\text{cm}^{-1}$  mit der Temperatur deutlich und zwar hinsichtlich der Bandenform, der Bandenposition und der Bandenintensität bzw. der Fläche unter der Bande. Mit steigender Temperatur verschwinden Bandenschultern bei Wellenzahlen unterhalb von 1440  $\text{cm}^{-1}$ . Die Form der Schwingungsbande wird dadurch schärfer und das Maximum des Signals verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen. Die Fläche unter der Kurve im Bereich 1470 bis 1435  $\text{cm}^{-1}$ , in der Literatur [121] zur lewisaciden L-Bande zusammengefasst, wird stetig kleiner.

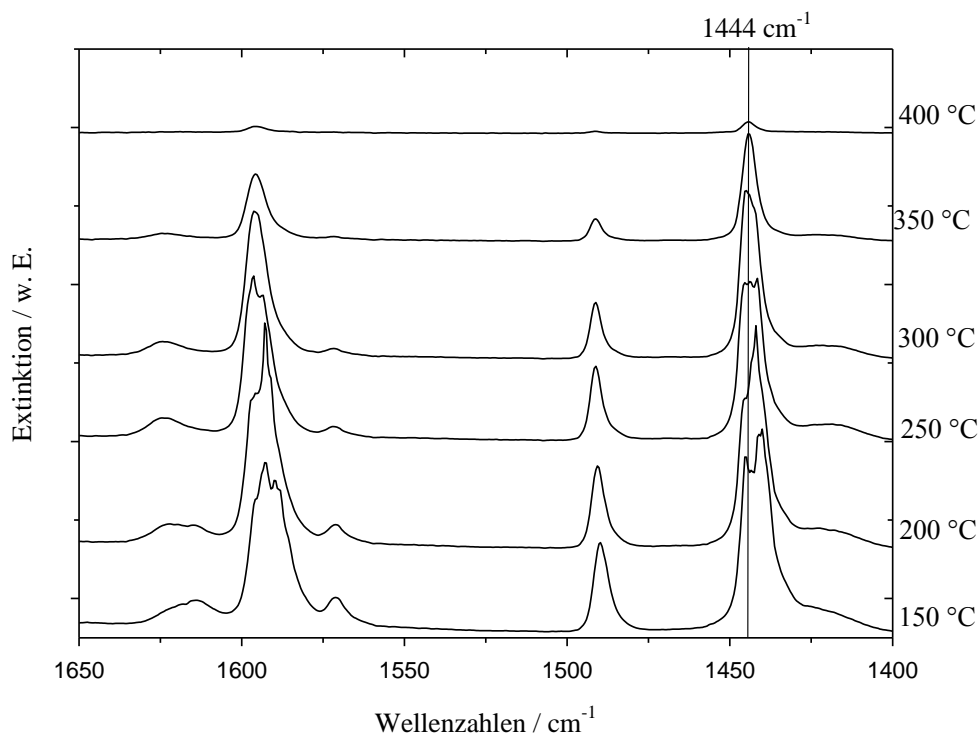


Bild 8.15: IR-Spektrum von Pyridin, das an Na-X-1,2 bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert ist.

Die Fläche der L-Bande entspricht dem Pyridin, das an Lewisäurezentren, über Wasserstoffbrückenbindungen oder in Form von freiem physisorbierten Pyridin gebunden ist (s. Bild 4.8). Die Abnahme der Bandenintensität mit der Temperatur liefert also prinzipiell die gleichen Informationen wie ein Desorbogramm. Mit ansteigender Temperatur werden zuerst die physisorbierten und per Wasserstoffbrücke koordinierten Teilchen desorbiert. Folglich bleiben nur die Pyridinmoleküle übrig, die an den Lewisäurezentren gebunden sind. Das ist der Grund, warum sich die Banden verschieben und ihre Form ändern.

Obwohl ein Extinktionskoeffizient für den genannten Wellenlängenbereich bekannt ist [121], wird die Menge des adsorbierten Pyridins hier nicht absolut angegeben. Grund dafür ist, dass sich die Dicke des Presslings, der sich im IR-Strahlengang befindet, nicht exakt bestimmen lässt (siehe Gleichung (7.3)). Stattdessen ist das Augenmerk von Bild 8.16 auf die relative Pyridinkonzentration gerichtet, also den Wert der L-Banden-Absorption für die entsprechende Temperatur im Verhältnis zur Absorption der L-Bande, die bei der niedrigsten Temperatur 150 °C auftritt.

Was die Wechselwirkung der Na-Zeolithe mit Pyridin angeht, so liegen offensichtlich sehr unterschiedliche Bindungsstärken vor. Es lassen sich zwei Gruppen identifizieren, nämlich zum einen die Katalysatoren, die oberhalb von 350 °C gerade noch Pyridin binden, und zum

anderen die Zeolithe, bei denen schon unterhalb von 350 °C das Pyridin vollständig entfernt ist. An den Zeolithen Y kann beispielsweise bei 350 °C kein Pyridin koordiniert werden, demgegenüber binden Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18 das Sondenmolekül bis zu einer Temperatur von 400 °C. An Na-X-1,2 ist sogar erst ab 450 °C Pyridin nicht mehr zu detektieren. Den maximal erreichten Desorptionstemperaturen entsprechend sinkt die Bindungsstärke zwischen Zeolith und Pyridin in der Reihe Na-X-1,2 > Na-MOR-5,2 = Na-ZSM-5-18 > Na-Y-2,4 = Na-Y-2,3 = Na-Y-2,6.

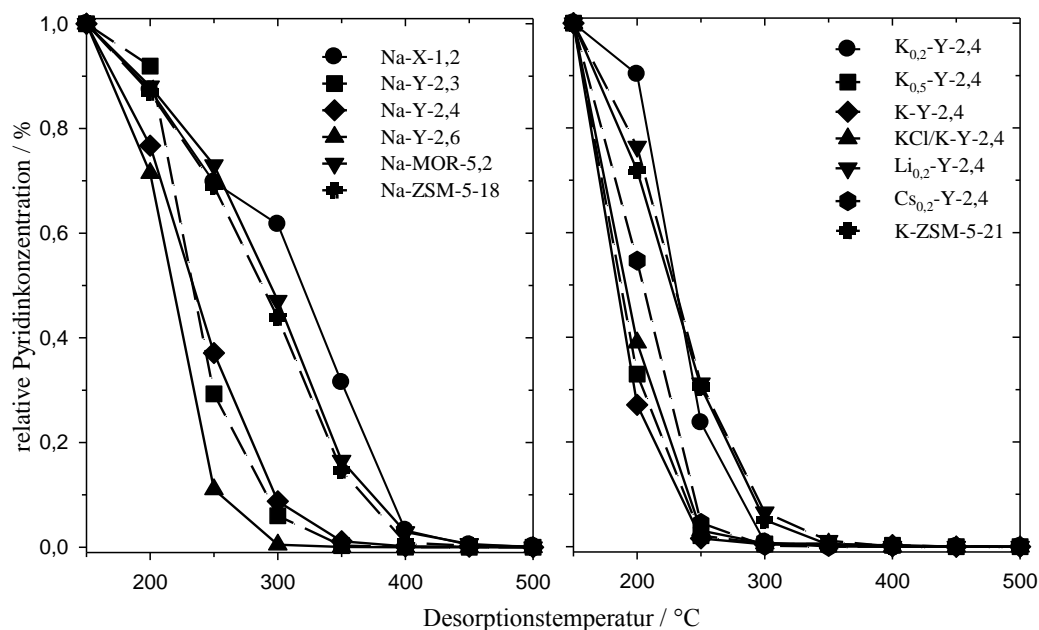


Bild 8.16: Temperaturabhängigkeit der relativen Konzentration des Pyridins, welches an Na-Zeolithen (links) und anderen Alkalimetall-Zeolithen (rechts) adsorbiert ist. Gezeigt sind die Extinktion-Werte der  $\nu_{19b}$ -Schwingung im Bereich 1470 bis 1420  $\text{cm}^{-1}$  im Verhältnis zum dem Wert der bei 150 °C gemessen wurde.

Die Temperatur, bei der alles Pyridin desorbiert worden ist, gibt Aufschluss über die Anwesenheit von solchen Bindungen, die die höchste Adsorptionsenthalpie haben. Demgegenüber kann man anhand der Änderung der Adsorptivmenge mit der Temperatur, die sich in Bild 8.16 als Steigung der Kurven offenbart, erkennen, wie stark die Wechselwirkung zwischen Zeolith und Pyridin bei niedrigen Temperaturen ist. Im Niedrigtemperaturbereich tragen Wasserstoffbrücken besonders stark zur effektiven Adsorptionsenthalpie bei [70]. Daher ist es nicht überraschend, dass im Vergleich aller Kurven die Geschwindigkeit der Desorption im Fall von Na-X-1,2 unterhalb von 300 °C signifikant niedrig ist, zumal im Porensystem dieses Zeolithen ausgesprochen viele Wasserstoffbrücken vorliegen [78], wie bereits erörtert wurde. Ab dieser Temperatur nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit zu und hat dann in etwa die gleiche Größenordnung wie im Fall von Na-ZSM-5 und Na-MOR. Die Kurvensteigungen der



Zeolithe Y im Bereich unterhalb 300 °C deuten darauf hin, dass die Bindungsstärke für Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 vergleichbar ist und dass beide Katalysatoren schwächere Wechselwirkungen ausbilden als Na-Y-2,4.

Hinsichtlich der ionengetauschten Materialien scheinen die K-Zeolithe und Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 die selbe Bindungsstärke für Pyridin zu besitzen. Im Unterschied dazu kann Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 Pyridin offensichtlich stärker koordinieren. Diese Einteilung gilt, wenn das vollständige Entfernen des Pyridins betrachtet wird. Was die Desorptionsgeschwindigkeit angeht, bietet sich ein differenzierteres Bild. Die Steigung von Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 unterhalb von 250 °C ist signifikant kleiner als die der anderen Zeolithe, und es ist ein Kurvenknick ähnlich dem von Na-X-1,2 zu erkennen. Dies liegt an den Adsorptivclustern, die die Adsorptionsenergie erhöhen (vgl. Abschnitt 8.3.3.1). Was den Kurvenverlauf der restlichen Katalysatoren anbelangt, nimmt die Bindungsstärke für niedrige Temperaturen in der Reihe Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 > KCl/K-Y-2,4 > K<sub>0,5</sub>-Y-2,4 > K-Y-2,4 ab, wobei die Unterschiede unterhalb der drei K-Zeolithe sehr klein sind.

#### **8.3.3.4 Vergleich der Desorptionsexperimente von Ammoniak und von Pyridin**

Trüge man die Kurvensteigung in Bild 8.16 als Funktion der Temperatur auf, würde man das Desorbogramm von Pyridin erhalten. Die Temperatur des Signalmaximums im Desorbogramm, welche im Fall der TPD von Ammoniak als Desorptionstemperatur definiert wurde, wäre dann die Temperatur, bei der die Kurvensteigung am höchsten ist. Hinsichtlich der in Bild 8.16 gezeigten Konzentrationsverläufe ist das in guter Näherung für alle Katalysatoren der Fall, wenn die Hälfte des Pyridins desorbiert worden ist. In Tabelle 8.8 sind daher zur besseren Übersicht der Pyridin-TPD-Experimente die Temperaturen angegeben, bei denen die relative Pyridinkonzentration den Wert 0,5 erreicht.

Tabelle 8.8: Ergebnis der Pyridin-TPD: Temperatur bei der die Hälfte des adsorbierten Pyridins vom Zeolith entfernt worden ist.

Katalysator	Desorptionstemperatur / °C	Katalysator	Desorptionstemperatur / °C
Na-X-1,2	320	K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	229
Na-Y-2,3	234	K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	187
Na-Y-2,4	234	K-Y-2,4	184
Na-Y-2,6	217	KCl/K-Y-2,4	191
Na-MOR-5,2	294	Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	229
Na-ZSM-5-18	288	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	204
		K-ZSM-5-21	230

Was die Stärke der Bindung zwischen Zeolith und Adsorptiv angeht, stimmen die Ergebnisse der Desorptionsexperimente mit Pyridin und Ammoniak weitgehend überein. Dies ist gut in der Darstellung in Bild 8.17 zu sehen. Durch beide Charakterisierungsmethoden bestätigt ist, dass die Bindung zum Adsorptiv hoch ist, wenn die Elektrophilie (rechts im Bild) oder die Nucleophilie (links im Bild) überwiegt. Für die Zeolithe, die einen amphoteren Charakter besitzen, ist die Interpretation der Ergebnisse teils unklar. Im Speziellen hohe Abweichung der Daten ist festzustellen für die Bindungsstärke der Katalysatoren Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 im Vergleich zu Na-Y-2,4 und für die Katalysatoren Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4, K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 im Vergleich zu Na-Y-2,4.

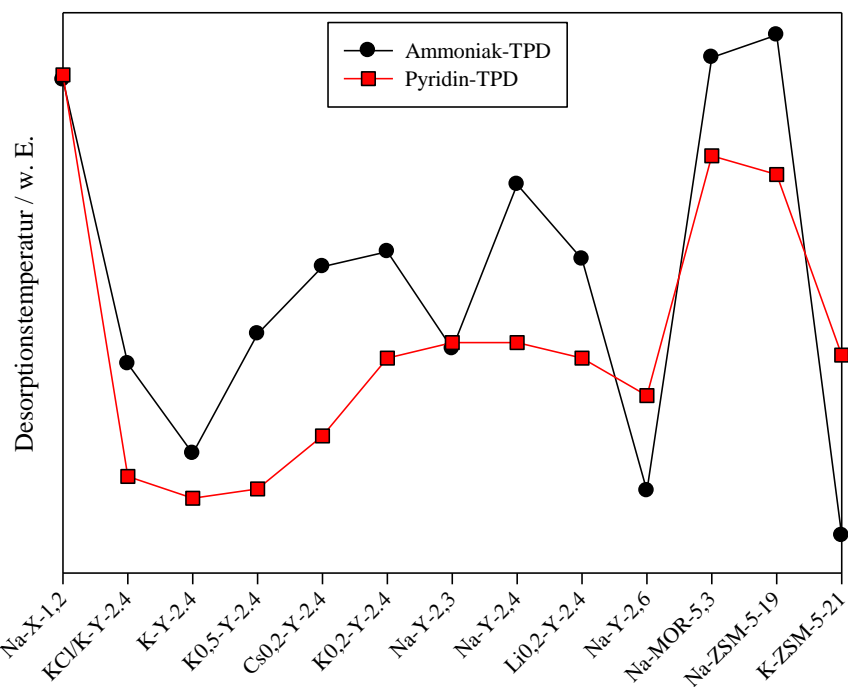


Bild 8.17: Stärke der Wechselwirkung der Zeolithe mit polaren Adsorptiven am Beispiel Ammoniak und Pyridin. Die Katalysatoren sind entsprechend der berechneten Gitterelektronegativität angeordnet. Die Bindungsstärke wird anhand der Temperatur bestimmt, bei der die Desorptionsgeschwindigkeit am größten ist.

### 8.3.3.5 Schwingungsenergie von adsorbiertem Pyridin als Maß für die Adsorptionsstärke

Wie in Abschnitt 8.3.2 erörtert, zeichnet sich das IR-Spektrum von adsorbiertem Pyridin im Fall der nukleophilen und amphoteren Zeolithe durch überlappende Banden im Bereich  $1439 < \tilde{\nu} < 1446 \text{ cm}^{-1}$  aus. Die Bandenenergie und damit die Pyridin-Bindungsstärke [81,145] kann erst ermittelt werden, wenn das Spektrum entfaltet wird, wie das in Bild 8.18 gezeigt ist.

In Bild 8.18 ist gut zu erkennen, dass die Bindungssituation von Pyridin an den Zeolithen  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ ,  $\text{Na-Y-2,4}$  und  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  durch drei unterschiedlich starke Wechselwirkungen beschrieben werden kann, während im Fall von  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  nur eine einzige IR-Bande beobachtet wird. Dem Zusammenhang zwischen Pyridin-Bindungsstärke und IR-Bandenenergie folgend (vgl. Abschnitt 4.5.2), ist Pyridin im Fall des Zeolithen  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  teilweise schwach ( $\tilde{\nu} = 1439,1 \text{ cm}^{-1}$ ), mittelstark ( $\tilde{\nu} = 1442,1 \text{ cm}^{-1}$ ) oder stark ( $\tilde{\nu} = 1444,3 \text{ cm}^{-1}$ ) an den Lewisäurezentren adsorbiert. Im Vergleich dazu ist die Bindungsstärke des adsorbierten Pyridins an  $\text{Na-Y-2,4}$  größtenteils mittelstark ( $\tilde{\nu} = 1442,1 \text{ cm}^{-1}$ ) und nur wenige Zentren sind stärker ( $\tilde{\nu} = 1444,5 \text{ cm}^{-1}$ ) als in  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  ( $\tilde{\nu} = 1444,3 \text{ cm}^{-1}$ ). An  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  geht die Bindungsstärke der starken und schwachen Zentren im Vergleich mit den jeweiligen Zentren an

Na-Y-2,4 zurück ( $\tilde{\nu} = 1440,6 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 1443,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Zeolith  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  bindet Pyridin nur mittelstark ( $\tilde{\nu} = 1441,6 \text{ cm}^{-1}$ ).

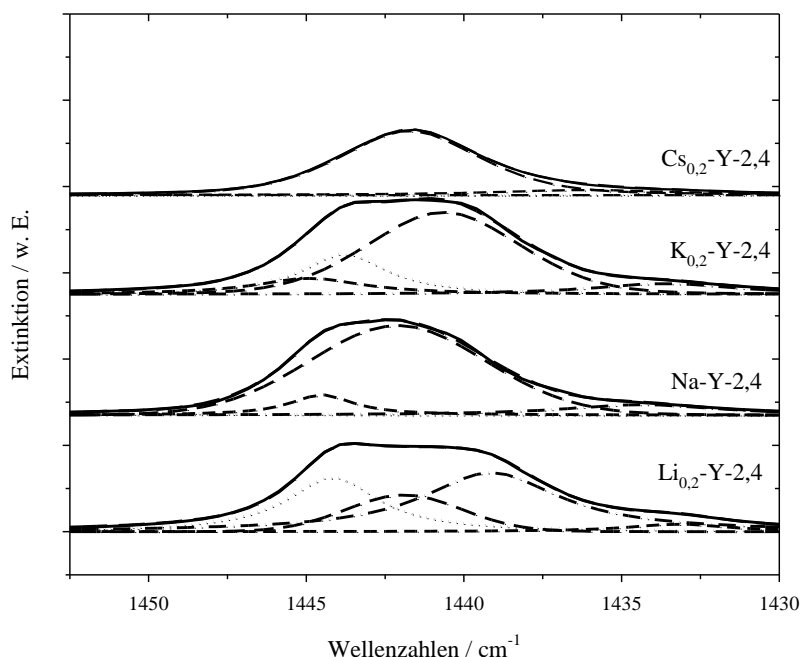


Bild 8.18: IR-Spektren von Pyridin, das an verschiedenen Zeolithen Y-2,4 adsorbiert ist. Gezeigt sind die Spektren, die bei 200 °C aufgenommen und per Modell entfaltet wurden.

Mit steigendem K-Austauschgrad wird die Bindung von adsorbiertem Pyridin relativ zu  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  geschwächt, wie aus Bild 8.19 (rechts) folgt. Deshalb hat der Zeolith  $\text{K-Y-2,4}$  nur noch mittelstarke Bindungen ( $\tilde{\nu} = 1440,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Die IR-Bande, die ebenso der mittelstarken Adsorption von Pyridin an dem salzhaltigen Zeolith  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  entspricht ( $\tilde{\nu} = 1440,6 \text{ cm}^{-1}$ ), setzt sich auf Grund ihrer Form und Intensität womöglich aus dem überlappenden Signal von vergleichsweise stärker ( $\tilde{\nu} = 1441,1 \text{ cm}^{-1}$ ) und schwächer ( $\tilde{\nu} = 1439,1 \text{ cm}^{-1}$ ) gebundenem Pyridin zusammen.

Durch die Spektren in Bild 8.19 (links) wird das Vorliegen einer starken Bindung von polaren Adsorptiven mit  $\text{Na-X-1,2}$  ( $\tilde{\nu} = 1446,3 \text{ cm}^{-1}$ ) genauso bestätigt wie das Vorliegen der starken Wechselwirkung von Pyridin an  $\text{Na-ZSM-5-18}$  ( $\tilde{\nu} = 1443,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Pyridin-Bindung an  $\text{Na-Y-2,6}$  und an  $\text{Na-Y-2,3}$  ( $\tilde{\nu} = 1442,9 \text{ cm}^{-1}$ ) ist stärker als an  $\text{Na-Y-2,4}$ , obwohl die weiter oben erörterten TPD-Experimente das nicht vermuten lassen. In Kontrast zu den Desorptionsexperimenten steht auch die mittelstarke Wechselwirkung ( $\tilde{\nu} = 1442,0 \text{ cm}^{-1}$ ) von Pyridin mit  $\text{Na-MOR-5,2}$ .

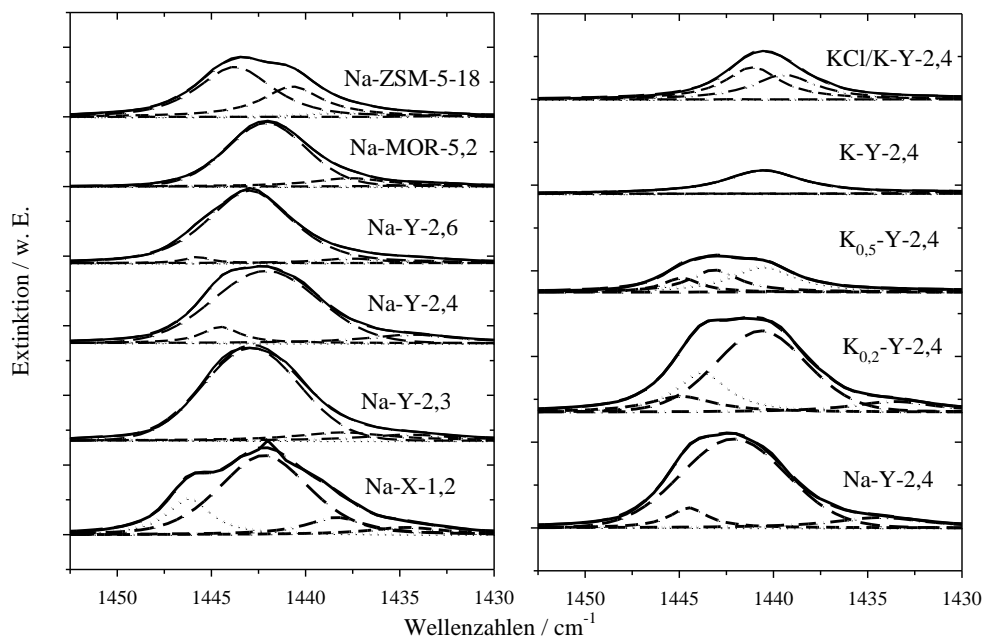


Bild 8.19: IR-Spektren von Pyridin, das an verschiedenen Zeolithen adsorbiert ist. Gezeigt sind die Spektren, die bei 200 °C aufgenommen und einem Modell entsprechend entfaltet wurden.

Das komplexe Wechselspiel des unterschiedlich stark gebundenen Pyridins ist bedingt durch den großen Einfluss, den die Polarisierung und Beladung des Adsorptivs auf die Bindungsenthalpie haben (vgl. Abschnitt 4.5.2). Die Besonderheiten, die bei der Charakterisierung von acido-basischen Zeolithen vorliegen, erklären, warum sich manche der hier untersuchten Katalysatoren in den besprochenen Charakterisierungs-Experimenten unterschiedlich verhalten (vgl. Abschnitt 8.3.3.4).

### 8.3.3.6 Zusammenfassung der Adsorptions- und Desorptionsexperimente

Die Kapazität des Zeolithen zur Aufnahme von Adsorptiv ist stark abhängig vom Zeolith-Typ. Sie sinkt in der Reihe  $X > Y = \text{MOR} > \text{ZSM-5}$ . Die Adsorptivkonzentration kann durch den Austausch von  $\text{Na}^+$  mit anderen Alkalikationen insofern variiert werden, als große Kationen die Adsorptivmenge reduzieren. Die Affinität der Zeolithe, das Adsorptiv irreversibel zu binden, hängt grundsätzlich von der Stärke der elektrophilen Zentren und dem Platzangebot im Porenraum, im Speziellen vom Platz in der Umgebung der Kationen, ab. Sehr hohe Beladungen irreversibel gebundener Adsorptive werden an den brønstedsauren Zeolithen und an Na-X-1,2 sowie Na-ZSM-5 erreicht. Der Austausch von  $\text{Na}^+$  durch große Kationen verringert das Bestreben zur Adsorption, und folglich ist die Beladung besonders klein im Fall der Cs-

und K-Zeolithe. Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 haben ebenfalls eine niedrige Affinität zur Adsorption. Die Ursache hierfür ist nicht abschließend geklärt. Womöglich ist der besonders hohe Austauschgrad der Zeolithe dafür verantwortlich.

Starke Adsorptiv-Wechselwirkungen liegen an den sauren und basischen Zeolithen vor. Die Bindungsstärken der amphoteren Zeolithe sind niedriger. Der Vergleich der Experimente mit Pyridin und Ammoniak zeigt, dass die Größe des Adsorptivs eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt, wahrscheinlich weil die Ausbildung von Clustern einen bedeutenden Beitrag zur Adsorption liefert. Obwohl die TPD-Experimente zum Teil abweichende Ergebnisse liefern, ist die Adsorptiv-Bindung an dem ionengetauschten Zeolith Y-2,4 umso höher, je niedriger die in Abschnitt 8.3.1 berechnete negative Sauerstoffpartialladung ist. Außerdem binden Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 Pyridin entgegen den Ergebnissen aus den Desorptionsexperimenten stärker als Na-Y-2,4.

## 9 Experimente in der Strömungsapparatur

### 9.1 Blindtest

Die Milchsäurekonzentration der Lösung, die während des Blindtests an einer Schüttung aus Quarzglasschrot [122] in der Kühlfalle gesammelt wurde, ist in Tabelle 9.1 angegeben. Der Umsatz, der der Änderung der gemessenen Werte im Vergleich zur Konzentration jener Milchsäurelösung entspricht, die in die Apparatur eingespeist wird, ist ebenfalls vermerkt. Die Werte in Tabelle 9.1 sind das Ergebnis der Integration über eine Zeitdauer von 30 oder 60 min. Für die Dauer des Blindtests können weder Acetaldehyd noch andere Produkte der Milchsäure in der Kühlfalle nachgewiesen werden. Folglich treten Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die metallkatalysierte Decarboxylierung, nicht auf. Interessant ist das Verhalten der Milchsäurekonzentration  $w_{LA}$  in der gesammelten Probe insofern, als der Wert teilweise niedriger und teilweise höher als die Einsatzkonzentration ist. Aus dem in Tabelle 9.1 angegebenen Konzentrationsverlauf geht somit hervor, dass Milchsäure fluktuierend verbraucht und freigesetzt wird. Aus diesem Grund ist bei den zwei Messpunkten  $TOS = 75$  min und  $TOS = 225$  min ein geringer negativer Umsatz zu verzeichnen.

Tabelle 9.1: Ergebnis eines Blindtests bei 325 °C an einer Schüttung aus Quarzglasschrot [122]. ( $w_{LA}$ , Milchsäurekonzentration des flüssigen Einsatzes und der kondensierbaren Phase, die in der Kühlfalle gesammelt wurde; Konzentrationsbestimmung mittels Gaschromatographie (GC) und per Titration,  $X_{LA}$  Umsatz; Werte sind Integrale für die Zeitdauer 30 min ( $TOS = 75$  min, 225 min) und 60 min ( $TOS = 135$  min, 190 min))

	$w_{LA}$ (GC)/ Ma.-%	$w_{LA}$ (titriert)/ Ma.-%	$X_{LA}$ (GC) ; (titriert) / %
Einsatz	20,4 ± 0,1	20,41±0,02	Entfällt
$TOS = 75$ min	21,5 ± 0,4	20,95±0,00	-5,6 ± 2,2 ; (-2,7 ± 0,0)
$TOS = 135$ min	19,9 ± 0,0	20,03±0,00	2,6 ± 0,1 ; (1,9 ± 0,0)
$TOS = 190$ min	20,2 ± 0,0	20,20±0,00	0,9 ± 0,1 ; (1,0± 0,0)
$TOS = 225$ min	21,7 ± 0,1	nicht analysiert	-6,3 ± 0,6 ; (nicht analysiert)

Einen negativen Blindumsatz konnten auch Gunter et al. feststellen [30]. Die Konfusion, die ein solches Ergebnis auslöst, wird noch verstärkt durch die Beobachtung der Autoren, dass selbst bei der Verwendung eines leeren Reaktors Acetaldehyd gefunden wird (vgl. Abschnitt 4.6.2.3). Die Diskrepanz zwischen der Milchsäure, die im Produktstrom nachgewiesen werden kann, und der Menge, die offensichtlich zu Acetaldehyd abreagiert, erklären die Autoren [30] mit der hohen Standardabweichung der quantitativen Milchsäureanalytik, die mittels GC durchgeführt wurde.

Die exakte quantitative Bestimmung der stark polaren Milchsäure mittels Gaschromatographie ist in der Tat nicht einfach zu bewerkstelligen. Der Grund dafür ist, dass Milchsäure im Einlasssystem des Gaschromatographen und auf der stationären Phase der Trennsäule verschleppt wird. Das hat zur Folge, dass der lineare Zusammenhang zwischen Detektorsignal und Milchsäuremenge nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich gilt. Die exakte Analyse kann nur dann sichergestellt werden, wenn die Fläche unter dem Detektorsignal für jede Messung konstant gehalten wird. Dafür muss die Probenmenge oder das Splitverhältnis variiert werden (vgl. Abschnitt 7.5). Wie anhand der in Tabelle 9.1 dargelegten Standardabweichungen (zur Abschätzung der Standardabweichung siehe Anhang) der Milchsäurekonzentration, die durch die dreifache Bestimmung der Probe ermittelt wurden, zu entnehmen ist, führt das genannte Verfahren zu einer hohen Reproduzierbarkeit der Konzentrationswerte. Um darüber hinaus den Einfluss von Messfehlern auf das Ergebnis zu minimieren, wurden die Proben zusätzlich titriert. Die Resultate dieser Analysemethoden sind ebenfalls angegeben und haben eine geringere Standardabweichung als die Werte, die mittels GC erhalten wurden. Als Ergebnis beider Messverfahren kann der Trend der Milchsäurekonzentration während des Blindtests als in hohem Maße zuverlässig eingeschätzt werden.

Der bekannte Siedepunkt von reiner Milchsäure liegt im Bereich von 174 °C [152] bis 217 °C [34]. Es besteht ein deutlicher Unterschied zum Siedepunkt von Wasser, weswegen es möglich ist, dass Wasser bevorzugt aus der Kühlfalle ausgetragen und Milchsäure dadurch angereichert wird. Das Anreichern der Milchsäure ist als Grund für die unerwartet hohe Milchsäurekonzentration für  $TOS = 75$  min und  $TOS = 225$  min jedoch wegen der tiefen Temperatur, bei der der Produktstrom in der Kühlfalle kondensiert und ausgefroren wird, auszuschließen. Aus kinetischen Gründen wäre ein solcher Prozess viel zu langsam. Folglich kann die zeitweise Konzentrationserhöhung nur durch die Freisetzung von Milchsäuremolekülen verursacht sein, die zuvor in der Apparatur akkumuliert worden sind. Der Milchsäureverbrauch erklärt sich vermutlich über eine Polymerisation und die nachfolgende Ablagerung der Oligomere im Verdampfer. In jedem Fall enthält der Glasschrot, der im Reaktor als Katalysatorersatz platziert wurde, keine Ablagerungen. Das kann durch thermogravimetrische Experimente gezeigt werden, bei denen ein Teil des Schrots im Luftstrom und ein anderer Teil im Stickstoffstrom auf 600 °C erhitzt wird. Anders als bei der Verwendung von Strömungsapparaturen, bei denen innerhalb des Reaktors verdampft wird (vgl. Abschnitt 4.6.2.3), ist die Bildung von Ablagerungen im Reaktor grundsätzlich ausgeschlossen.



## 9.2 Reaktion an Zeolith Na-Y-2,4 zur Bewertung der Apparatur

Zeolith Na-Y mit  $n_{Si}/n_{Al} = 2,5-5,0$  dient in der Literatur als Referenzkatalysator (siehe Abschnitt 4.6.2.2), weswegen die Reaktion an dem Katalysator Na-Y-2,4 gut dafür geeignet ist, die Verwendbarkeit der in dieser Arbeit entwickelten Apparatur für die Gasphasenreaktion von Milchsäure zu überprüfen. In Tabelle 9.2 ist für die Reaktion an Na-Y-2,4 das Ergebnis der Analyse jener Produkte angegeben, die in der Kühlfalle aufgefangen wurden [122]. Die Werte entstammen dem Resultat zweier Messungen, die unter gleichen Bedingungen und jeweils mit frischem Katalysator durchgeführt worden sind. Angegeben sind das arithmetische Mittel der Messwerte dieser zwei Experimente und die abgeschätzte Standardabweichung (siehe Anhang). Die Proben wurden jeweils nach 60 min entnommen, folglich entsprechen die Werte in Tabelle 9.2 jeweils dem Integral über diesen Zeitraum.

Tabelle 9.2: Ergebnis der Reaktion von wässriger Milchsäure mit der Konzentration 20 Ma.-% an Zeolith Na-Y-2,4 bei 325 °C und der Raumgeschwindigkeit ( $LHSV$ ) von  $3 \text{ h}^{-1}$  [122]. ( $X_{LA}$  Umsatz,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität,  $S_{PrCOOH}$  Propansäure-Selektivität,  $S_{PTD}$  2,3-Pentandion-Selektivität; Werte sind Integrale für die Zeitdauer 60 min; Die Standardabweichung resultiert aus zwei Experimenten bei gleichen Bedingungen)

$TOS$ / min	$X_{LA}$ / %	$S_{AA}$ / %	$S_{AcH}$ / %	$S_{PTD}$ / %	$S_{PrCOOH}$ / %	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	$98,9 \pm 1,1$	$41,0 \pm 0,4$	$20,9 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,0$	$2,1 \pm 0,1$	$64,8 \pm 0,0$	$93,3 \pm 0,9$
165	$93,6 \pm 1,0$	$60,3 \pm 0,8$	$17,6 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,0$	$2,0 \pm 0,0$	$81,3 \pm 0,1$	$95,9 \pm 1,2$
225	$61,2 \pm 0,2$	$56,5 \pm 0,8$	$19,7 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,0$	$79,3 \pm 1,7$	$96,6 \pm 1,4$
285	$40,4 \pm 0,6$	$50,1 \pm 2,1$	$24,3 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$77,3 \pm 3,2$	$97,6 \pm 1,0$

Die Abweichung der Resultate für Umsatz und Selektivität beträgt 0-1 %, wenn man von dem Wert für  $S_{AA}$  bei  $TOS = 285$  min mit  $\pm 2,1$  absieht. Diese geringe Abweichung belegt die hohe Reproduzierbarkeit, die unter Verwendung einer optimierten Apparatur erreicht werden kann. Für die hohe Genauigkeit ist das Verfahren zum Sammeln der Proben entscheidend. Das Produktgas muss direkt beim Eintritt in die Kühlfalle kondensiert und bestenfalls ausgefroren werden. Nur so kann der Partialdruck über der gesammelten Probe und damit die Produktmenge, die mit dem Trägergas aus der Kühlfalle getragen wird, minimiert werden. Das gefrorene Produkt darf aber in keinem Fall zu einem Druckverlust vor der Kühlfalle führen. Beide Bedingungen, also das sofortige Ausfrieren und das Aufrechterhalten des Druckausgleichs über die Kühlfalle, erfordern viel Aufmerksamkeit während des Experiments. Als Konsequenz aus der sorgfältig durchgeführten Produktakkumulation erweist sich die Massenbilanz

als angemessen geschlossen. Die Kohlenstoffbilanz, die ein weiteres Merkmal für die Zweckmäßigkeit des experimentellen Aufbaus ist, hat für Reaktionslaufzeiten über 105 min einen Wert von ca. 80 %, was im Vergleich mit Literaturdaten [30], die auf Grund ungenauer Analyse der Produkte zwischen 88 % und 110 % liegen, akzeptabel ist. Angereicherter Kohlenstoff, also Ablagerungen in der Apparatur oder auf dem Katalysator, werden in der Bilanz nicht berücksichtigt und können neben dem Austragen von Produkten aus der Kühlfalle die fehlende Menge des Kohlenstoffs erklären (siehe Abschnitt 9.8). Anhand der guten Reproduzierbarkeit der Werte für  $X$  und  $S_j$  wird deutlich, dass der mit dem Blindtest in Verbindung gebrachte fluktuierende Umsatz keinen signifikanten Einfluss auf die katalytischen Ergebnisse hat.

Was die Zeitabhängigkeit des Umsatzes angeht, so ist ein stetiger Rückgang zu verzeichnen. Dies weist auf eine sukzessiv fortschreitende Katalysatordeaktivierung hin. Nach einem Startverhalten im Zeitraum bis 105 min ist auch für die Acrylsäure-Selektivität eine Abnahme zu verzeichnen. Bei hoher Reaktionsdauer nimmt die Acetaldehyd-Selektivität zu. Augenscheinlich wird Acetaldehyd auf Kosten der Acrylsäurebildung gebildet.

Die in der Literatur beschriebenen Arbeiten zur katalytischen Aktivität von Na-Y unterscheiden sich untereinander hinsichtlich der Milchsäurekonzentration (29 bis 38 Ma.-%), der Reaktionstemperatur (325 bis 350 °C) und der Raumgeschwindigkeit (2 bis 3 h<sup>-1</sup>) (vgl. Tabelle 4.6). Trotzdem ist der Umsatz für  $TOS > 300$  min stets höher als 90 %. Gleichzeitig sinkt die Acrylsäure-Selektivität stark und beträgt weniger als 15 % (siehe Bild 4.10). Im Vergleich zu diesem Zeitverhalten ist der Umsatz für  $TOS \approx 300$  min im gegebenen Fall erheblich kleiner, die Selektivität dafür aber bedeutend größer. Was die Acrylsäure-Ausbeute angeht, stimmen die berichteten Katalyseergebnisse mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert überein. Folglich haben die verschiedenartigen Experimente keinen Einfluss auf die gebildete Gesamtmenge an Acrylsäure. Unter Berücksichtigung des Zeitverhaltens der Größen  $X_{LA}$  und  $S_{AA}$  sowie der Menge der entstehenden Acrylsäure, kann der Unterschied zwischen der in der Literatur beschriebenen Reaktion an Zeolith Na-Y und dem hier betrachteten Fall nur durch ein anderes effektives Selektivität-Umsatz-Verhalten erklärt werden.

Durch die Verwendung als Katalysator unterliegt der Zeolith Na-Y-2,4 einer Veränderung hinsichtlich Porosität und Farbe. Wie Tabelle 9.3 zu entnehmen ist, reduzieren sich Mikroporenvolumen und -oberfläche im Zuge der Reaktion um nahezu 90 %. Dieser starke Rückgang kann nur dadurch erklärt werden, dass beinahe jeder Hohlraum des Katalysators blockiert wird und unzugänglich ist. Die Farbe des Katalysators verändert sich von weiß zu dunkelbraun (siehe Bild 9.6). Wegen dieser Verfärbung ist es nicht verwunderlich, dass die Kataly-

satorschüttung laut Elementaranalyse nach der Reaktion zu einem beträchtlichen Anteil, nämlich 14,4 Ma.-%, aus Kohlenstoff besteht. Es hat demnach während der Reaktion in hohem Maß die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen stattgefunden. Diese Ablagerungen sind für das Blockieren der Hohlräume des Zeolithen verantwortlich.

Tabelle 9.3: Ergebnis der Stickstoff-Adsorption an Zeolith Na-Y-2,4 vor und nach der Verwendung bei der Reaktion von Milchsäure bei 325 °C. ( $S_{\text{BET}}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{\text{mikro}}$  Mikroporenvolumen,  $A_{\text{mikro}}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{\text{surf}}$  Äußere Oberfläche)

	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion	Änderung / %
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	860	140	-84
$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,44	0,14	-69
$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,30	0,04	-88
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	790	90	-89
$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	70	50	-29

Im Hinblick auf die Struktur des Zeolithen ist durch die Reaktion keine bedeutende Veränderung eingetreten. Wie Bild 9.1 zu entnehmen ist, verringert sich im Diffraktogramm lediglich das Signal-Rausch-Verhältnis etwas und die Reflexe  $2\theta \approx 10^\circ$  und  $2\theta \approx 20^\circ$  verlieren an relativer Intensität. Ebenfalls in Bild 9.1 dargestellt sind die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren des Zeolithen vor und nach der Reaktion. Es ist kein Signal bei  $\delta \approx 0$  ppm zu verzeichnen. Folglich liegt kein oktaedrisch koordiniertes Aluminium vor und die Zersetzung des Gitters ist ohne Zweifel ausgeschlossen. Stattdessen ist zu erkennen, dass das Signal  $\delta \approx 60$  ppm, das durch tetraedrisches Gitter-Al verursacht wird, im Fall des gebrauchten Katalysators unsymmetrisch ist und eine Hochfeld-Schulter besitzt. Diese Signalverschiebung lässt sich nur so interpretieren, dass Aluminium zumindest teilweise nicht in der optimalen tetraedrischen Koordination vorliegt und ein fünfter Koordinationspartner vorhanden ist. Bei der zusätzlichen Wechselwirkung handelt es sich um die Bindung von Aluminium mit Molekülen, die in den Hohlräumen des Zeolithen sitzen. Durch die Anwesenheit von Gastmolekülen im Porensystem können auch jene Reflexintensitäten im Diffraktogramm erklärt werden, die im Zuge der Reaktion entstehen (vgl. Intensitätsveränderung von Reflexen und Änderung des  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum durch Salzeinlagerungen in Faujasit, Abschnitt 8.2.2).

Wäre der Umsatzrückgang mit steigender Reaktionslaufzeit durch das fortschreitende Blockieren von aktiven Zentren verursacht, würde das Zeitverhalten des Umsatzes durch Variation der Menge der aktiven Zentren in der Schüttung beeinflusst werden können. Beispielsweise bliebe der Umsatz bei der Verwendung einer größeren Katalysatormenge, dem entspräche

beispielsweise die kleinere Raumgeschwindigkeit  $LHSV = 2,3 \text{ h}^{-1}$ , über einen längeren Zeitraum auf hohem Niveau. Genau dieses Verhalten wird durch den in Bild 9.2 gezeigten zeitlichen Verlauf von Umsatz und  $TOF$  bestätigt. Bezüglich des Experiments mit  $LHSV = 2,3 \text{ h}^{-1}$  wird zu Beginn der Reaktion und bei vollständigem Umsatz ein kleinerer Wert der  $TOF$  als bei der Reaktion mit  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  erreicht, da mehr aktive Zentren bei gleicher Stoffmengenänderung der Milchsäure vorhanden sind. Ab dem Moment, ab dem auch die größere Menge der aktiven Zentren blockiert ist und nicht mehr zum vollständigen Umsatz der Milchsäure ausreicht, geht die berechnete  $TOF$  deutlich zurück und nähert sich dem absoluten Wert und dem relativen Verlauf an, wie sie an Na-Y-2,4 mit  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  erreicht werden.

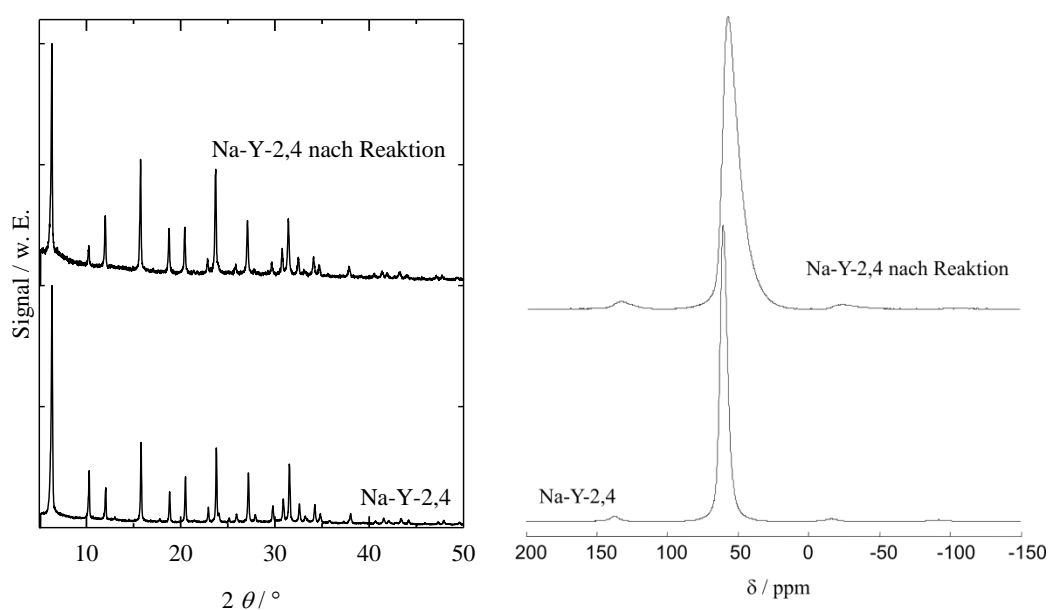


Bild 9.1: Röntgendiffraktogramm und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von Na-Y-2,4 vor und nach der Reaktion. (links XRD, rechts NMR)

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse, also dem Rückgang der Porosität durch die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen und dem deutlichen Einfluss der Verweilzeit auf das Umsatz-Zeitverhalten, muss die starke Umsatzabnahme durch das Blockieren aktiver Zentren unter Beteiligung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen verursacht sein. Im Gegensatz dazu wird in der Literatur [32,105] nicht die Umsatzabnahme, sondern der Abfall der Acrylsäure-Selektivität mit der Bildung solcher Ablagerungen in Zusammenhang gebracht. Der hohe Umsatz über lange Reaktionslaufzeiten hinweg, von dem in der Literatur ausgegangen wird, kann nach den oben erörterten Ergebnissen nur dann erreicht werden, wenn Milchsäure trotz der Blockade aktiver Zentren anderweitig als durch die Reaktion am Katalysator verbraucht wird. Beispielsweise kann mittels der Reaktion von Milchsäure zu Oligomeren, die im Zuge einer unvollständigen Verdampfung in beträchtlichem Ausmaß auftreten (vgl. Abschnitt

4.6.2.3), ein zusätzlicher Scheinumsatz entstehen. Auf diese Weise könnte der Menge an Milchsäure, die im Laufe der Reaktionslaufzeit nicht mehr am Katalysator abreagieren kann, entgegenwirkt werden, so dass für einige Zeit ein konstant hoher Umsatz vorgespiegelt wird. Darüber hinaus besitzen die Oligomere terminale Carboxylgruppen, die nach Gleichung (5.2) die Decarboxylierung und Veresterung katalysieren und so zusätzlich Umsatz generieren. Diese zwei Effekte könnten so den konstant hohen Umsatz erklären, der in Literaturarbeiten an Na-Y beobachtet wird. Unter Verwendung der hier beschriebenen Apparatur kann, wie in Abschnitt 9.1 gezeigt wurde, Milchsäure so verdampft werden, dass keine Oligomere im Reaktor entstehen. Nur so ist es möglich, die beschleunigende Wirkung der Oligomere auf die Milchsäurereaktion zu vermeiden und das wahre Umsatz- und Desaktivierungsverhalten des Katalysators zu untersuchen.

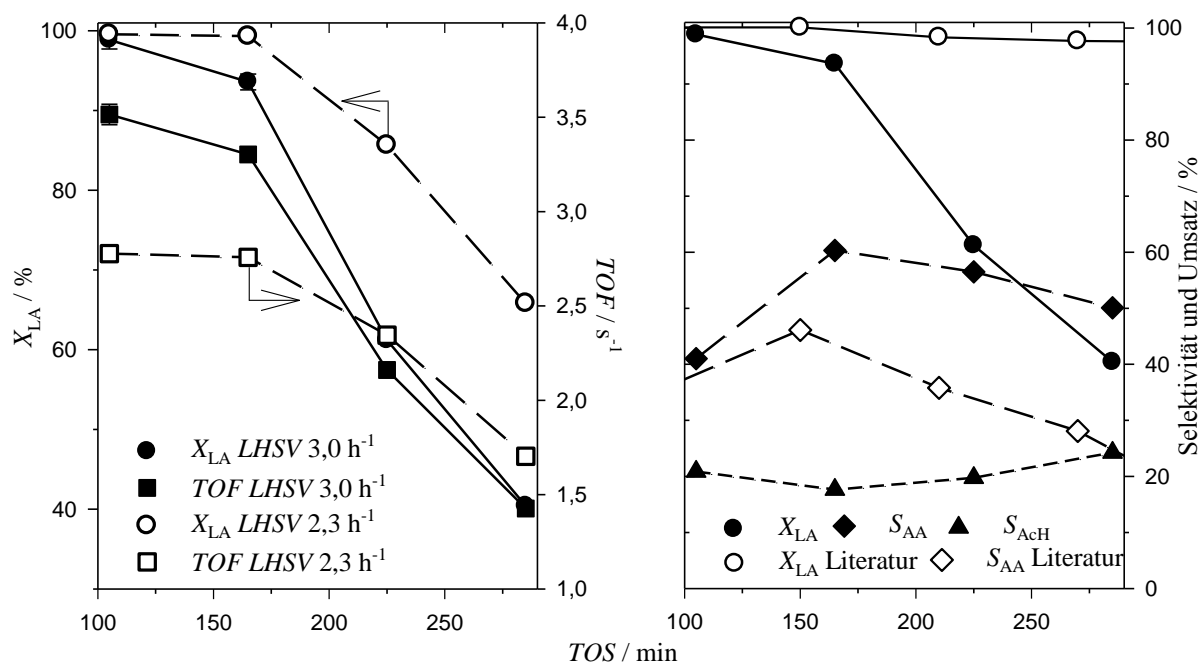


Bild 9.2: Desaktivierung von Zeolith Na-Y-2,4 bei der Reaktion von Milchsäure mit 20 Ma.-% bei 325 °C. Links: Zeitverhalten von Umsatz ( $X_{LA}$ ) und Wechselzahl (TOF) in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (LHSV). Rechts: Zeitverhalten von Umsatz und Selektivität im Vergleich mit Literaturdaten [32], die bei der Reaktion von Milchsäure mit 29 Ma.-% erhalten wurden. ( $LHSV = 3 h^{-1}$ ,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

### 9.3 Reaktion an Zeolithen Na-FAU-n

Bei der Adsorption polarer Moleküle zeigen die an den Katalysatoren Na-X-1,2 und Na-Y-n für  $n=2,3, 2,4, 2,6, 5,2, 7,6$  ermittelten Werte für die Kapazität, die Affinität und die Bindungsstärke ein recht unterschiedliches Verhalten (vgl. Abschnitt 8.3). Trotz der gleichen

Struktur unterscheiden sich die Katalysatoren somit stark in ihren elektrophilen und nukleophilen Eigenschaften. Die Reihe der Zeolithe ist daher gut dafür geeignet, den Zusammenhang zwischen Elektrophilie und Reaktionsverhalten der Zeolithe aufzuklären.

### 9.3.1 Aktivität und Desaktivierung

Bild 9.3 zeigt das Zeitverhalten des Umsatzes für die Reaktion an den untersuchten Zeolithen des Typs Na-FAU bei gleicher Raumgeschwindigkeit. Was die Zeolithe angeht, die nur kationische Lewisäurezentren besitzen, so unterscheidet sich Na-X-1,2 von Na-Y insofern, als ein Umsatz von maximal 44 % erreicht wird, wohingegen bei den anderen Zeolithen zu Beginn der Messung vollständiger oder nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Der im Vergleich dazu niedrige Umsatz bei gleicher Raumgeschwindigkeit führt zu einem *TOF*-Wert, der zu Beginn der Messung im Fall von Na-X-1,2 nur 26 % des Wertes beträgt, der an den Y- Zeolithen erreicht wird. Da alle Katalysatoren aus Kristallen vergleichbarer Größe bestehen (vgl. Abschnitt 8.2), durch das Pressen und Sieben das gleiche Zwischenkornvolumen und auch das gleiche Porensystem haben, muss Na-X-1,2 wegen des kleineren Umsatzes inaktiver sein als die kationisch-sauren Y-Zeolithe.

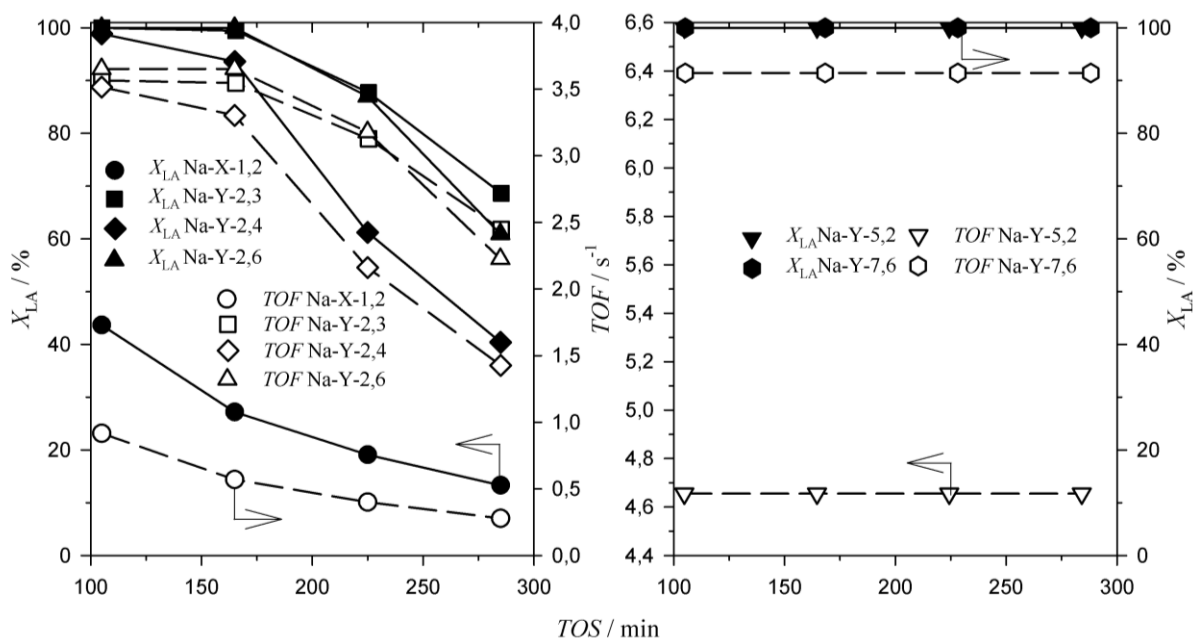


Bild 9.3: Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ . Links: rein kationisch lewissaure Zeolithe, rechts: stark lewis- und brønstedsaure Zeolithe. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure, *TOF* Wechselzahl)

Das Zeitverhalten des Umsatzes an den Y-Zeolithen ist sehr ähnlich. Jedoch hat Na-Y-2,4 bei gleicher berechneter *TOF* einen geringfügig kleineren Umsatz zu Beginn der Reaktion als die Katalysatoren Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6. Der Zeolith Na-Y-2,4 scheint somit weniger aktiv zu sein. Mittels der stark sauren Katalysatoren Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 ist über die gesamte Reaktionslaufzeit hinweg vollständiger Umsatz zu erreichen (siehe Bild 9.3 rechts). Weil für die Dauer des Experiments vollständiger Umsatz erzielt wird, ist die effektive Aktivität der letztgenannten Katalysatoren nicht abschließend zu bestimmen und die angegebenen *TOF*-Werte sind womöglich kleiner als die tatsächlich vorliegenden Werte. Dennoch ist klar, dass mehr Milchsäure pro Sekunde als an den kationisch-sauren Zeolithen umgesetzt wird und dass die stark sauren Katalysatoren daher vergleichsweise aktiver sind.

In einem inhomogenen Strömungsreaktor können die Katalysatoren nur dann direkt miteinander verglichen werden, wenn der Umsatzverlauf ebenfalls vergleichbar ist. Darum wurde die Raumgeschwindigkeit von Na-X-1,2 und von den stark sauren Zeolithen entsprechend angepasst. Das Ergebnis dieser Experimente zeigt Bild 9.4. Erst durch die doppelte Katalysatormenge, also für  $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$ , ist an Na-X-1,2 ein Umsatz von ca. 90 % realisierbar. Der Milchsäureverbrauch bricht zwischen 105 min und 165 min sehr stark ein und stabilisiert sich gegen Ende des beobachteten Zeitbereichs, während die Aktivität nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz dazu geht im Fall der rein kationisch-sauren Faujasite der Umsatz zu Beginn nur langsam und später stark zurück. Folglich muss an Na-X-1,2 ein anderer Desaktivierungsmechanismus für das Verhalten verantwortlich sein als an den Y-Zeolithen. Das Ausmaß der Desaktivierung ist an Na-X-1,2 etwas größer, obwohl die *TOF* im beobachteten Zeitbereich mit 41 % (Na-X-1,2) bzw. ca. 40 % (Na-Y-2,4) vergleichbar sinkt. Das liegt daran, dass der Umsatz am X-Zeolith von Anfang an etwas niedriger ist. Bei der Raumgeschwindigkeit von  $2,3 \text{ h}^{-1}$  ist der Umsatzverlauf an Na-Y-2,4 (vgl. Bild 9.2) identisch mit dem Zeitverlauf, der an Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 mit  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  gemessen wird. Auch hier ist der Rückgang der *TOF* in allen betrachteten Fällen vergleichbar. Dasselbe betrifft also das Ausmaß der Desaktivierung.

Nach dem Startverhalten bis 105 min wird an Na-Y-5,2 ein konstant hoher Umsatz von ca. 97-98 % erzielt, wenn die Raumgeschwindigkeit  $12 \text{ h}^{-1}$  ist. Im überschrittenen Zeitbereich tritt Desaktivierung nicht auf. Im Gegensatz dazu unterliegt der Katalysator Na-Y-7,6 einer rückläufigen Aktivität bei der Raumgeschwindigkeit  $6 \text{ h}^{-1}$ . Der qualitative Zeitverlauf gleicht dem, der beispielsweise an Na-Y-2,4 erzielt wird. Die *TOF* verringert sich innerhalb der Messzeit um ca. 28 %. Folglich ist die Desaktivierung quantitativ geringer als im Fall der kationisch-sauren Zeolithe.

Die Beziehung zwischen Katalysatoreigenschaften und Aktivität in der Reaktion von Milchsäure ist, da meistens bei vollständigem Umsatz gearbeitet wird, bisher nur unzureichend bekannt (vgl. Abschnitt 4.6). Basierend auf den wenigen existierenden Studien [23,25] wird davon ausgegangen, dass stark saure Katalysatoren hohe Reaktionsraten ermöglichen, wohingegen basische Katalysatoren die Reaktion verlangsamen. Da Milchsäure hauptsächlich elektrophile Zentren zur Reaktion benötigt, findet die geringe Aktivität basischer Katalysatoren eine Erklärung (vgl. Abschnitt 4.2.2).

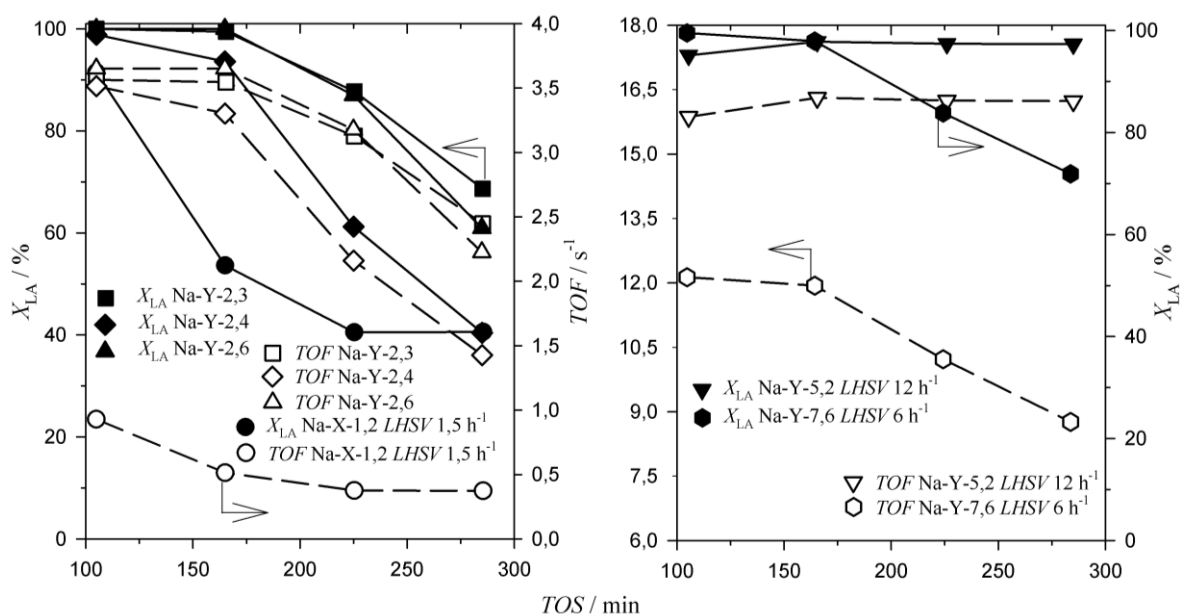


Bild 9.4: Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und variabler Raumgeschwindigkeit (wenn nicht weiter angegeben gilt  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ ). Links: rein kationisch lewissaure Zeolithe, rechts: stark lewis- und brønstedsaure Zeolithe. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $TOF$  Wechselzahl)

Der Zusammenhang zwischen Elektrophilie und Reaktionsaktivität des Katalysators kann anhand der hier besprochenen Katalysatoren im Großen und Ganzen bestätigt werden. Der basische Zeolith Na-X-1,2 besitzt die kleinste, und die beiden stark sauren Zeolithe Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 besitzen die höchste Aktivität. Bei den Materialien Na-Y-2,4, Na-Y-2,6 und Na-Y-2,3, die sich zwischen den Extremen einordnen, stimmen die berechneten Sauerstoffpartialladungen nicht mit den Aktivitäten überein. Jedoch kann auf der Basis von Ammoniak-TPD und der IR-Bandenposition von adsorbiertem Pyridin davon ausgegangen werden, dass Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6, zumindest teilweise, stärkere Wechselwirkungen mit dem Adsorptiv eingehen als Na-Y-2,4 (vgl. Abschnitt 8.3). Die höhere elektrophile Zentrenstärke, die teilweise besteht, erklärt die größere Aktivität dieser beiden Katalysatoren, zumal die Reaktion nur wenig schneller zu sein scheint als an Na-Y-2,4. Die Zeolithe Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 sind erheblich aktiver als die rein kationischen Zeolithe. Das liegt daran, dass die



Brønstedssäurezentren sowohl Decarbonylierung als auch Veresterung ermöglichen, wodurch Milchsäure besonders schnell abreagiert (vgl. 4.2.2). Die Extra-Gerüst-Zentren, die beide Zeolithe zusätzlich besitzen, werden durch das anwesende Wasser zu Brønstedssäurezentren umgewandelt [40] (vgl. Abschnitt 4.4.1).

Bei der Charakterisierung der Zeolithe mittels Sorption von Pyridin und Ammoniak kann der Einfluss des Wassers auf die Bildung der Brønstedssäurezentren aus apparativen Gründen leider nicht berücksichtigt werden (siehe Einfluss von Wasser auf TPD in Abschnitt 8.3.3.2). Das ist der Grund, warum die effektive elektrophile Zentrenstärke nicht zu bestimmen ist, weswegen die beiden genannten Zeolithe auch nicht tiefergehend untersucht wurden. Angesichts der erhaltenen Daten für den Austauschgrad und die relativen Verhältnisse von oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertem Aluminium sowie in Anbetracht der Informationen, die die IR-Banden von adsorbiertem Pyridin offenbaren, scheint Na-Y-5,2 mehr Defektstellen zu besitzen als Na-Y-7,6. Der erstgenannte Zeolith kann somit mehr starke Säurezentren zur Zersetzung der Milchsäure bereitstellen. Die Konzentration dieser Zentren stimmt mit der höheren Aktivität überein, die den Katalysator gegenüber Na-Y-7,6 auszeichnet.

Mit abnehmender Desaktivierungstendenz, also in der Reihe  $\text{Na-X-1,2} \geq \text{Na-Y-2,4} \approx \text{Na-Y-2,6} \approx \text{Na-Y-2,3} \gg \text{Na-Y-7,6} > \text{Na-Y-5,2}$ , wird die mit der Reaktion einhergehende Änderung der spezifischen Oberflächen und Volumina kleiner (vgl. Tabelle 9.4). Die Röntgendiffraktogramme der Zeolithe nach der Reaktion sind mit denen vergleichbar, die an Na-Y-2,4 festgestellt wurden. Ihr Signal-Rausch-Verhältnis nimmt durch die Reaktion etwas ab. Oktaedrisch koordiniertes Aluminium, das gegebenenfalls zusätzlich auftreten könnte, ist anhand der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Ergebnisse nicht nachweisbar. Auf der Basis beider Messmethoden, also XRD und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR, ist die Zersetzung der Zeolithe im Zuge der Reaktion ausgeschlossen,

Tabelle 9.4: Einfluss der Reaktion von Milchsäure auf das Porensystem der Katalysatoren Na-FAU-n. ( $S_{\text{BET}}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{\text{mikro}}$  Mikroporenvolumen,  $A_{\text{mikro}}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{\text{surf}}$  Äußere Oberfläche)

	Änderung / %								
	Na-X-1,2	Na-Y-2,3	Na-Y-2,4	Na-Y-2,6	Na-Y-5,2	Na-Y-7,6			
$LHSV / \text{h}^{-1}$	1,5	3,0	3	3	3	3	12	3	6
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	-99	-99	-92	-84	-98	-48	-57	-76	-76
$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	-85	-83	-66	-69	-78	-35	-43	-32	-37
$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	-100	-100	-94	-88	-100	-49	-60	-83	-90
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	-100	-100	-96	-89	-100	-50	-62	-90	-98
$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	-79	-73	-47	-22	-83	-39	-39	-54	-44

so dass die Desaktivierung nur durch das Blockieren der Poren verursacht werden kann (vgl. Abschnitt 9.2).

Bild 9.5 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Katalysatoren nach der Reaktion. Die Signale  $\delta \approx 160$  ppm und  $\delta \approx 70$  ppm beweisen die Anwesenheit von Carbonsäuren und Alkoholen [153]. Die funktionelle Gruppe der Alkohole kann unter Berücksichtigung der Stoffe, die in der Reaktion nachgewiesen werden, nur durch Milchsäure verursacht sein. Beide Signale zusammen, die das Vorhandensein von akkumulierter Milchsäure anzeigen, treten nur bei Na-X-1,2 auf. Alle Spektren besitzen ein breites Signal bei der chemischen Verschiebung  $\delta \approx 125$ -133 ppm. Es stammt von aromatischen oder anderen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen [153] und ist oftmals die Folge einer thermischen Zersetzung solcher Verbindungen, die auf dem Katalysator adsorbiert sind [154]. Das Signal der Zersetzungsprodukte, in der Folge Koks genannt, ist umso größer, je elektrophiler der Katalysator ist. Basierend auf den  $^{13}\text{C}$ -Spektren steht fest, dass alle Katalysatoren Koks und andere saure Kohlenwasserstoffe wie Acrylsäure

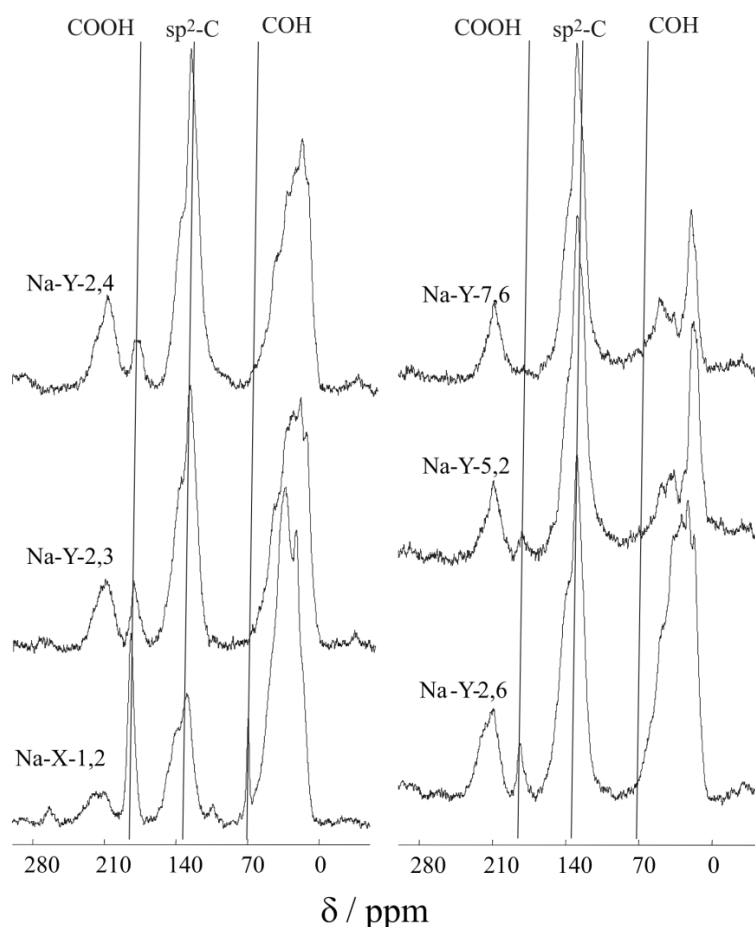


Bild 9.5:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an den Na-Faujasiten nach der Reaktion von Milchsäure bei  $325\text{ °C}$  und  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . (Zuordnung einiger Signale:  $\delta \approx 70$  ppm Alkohol-C,  $\delta \approx 125$  -  $145$  ppm ungesättigter C und  $\delta \approx 180$  ppm Carboxyl-C)

oder Milchsäureoligomere akkumulieren. Na-X-1,2 ist zusätzlich mit freier Milchsäure beladen.

Je höher die Säurezentrenstärke der Katalysatoren ist, desto dunkler ist der Zeolith, wie Bild 9.6 offenbart. Die akkumulierte Kohlenstoffmenge hat, das geht aus den Werten in Tabelle 9.5 hervor, den größten Wert für Na-Y-2,4, während die beiden Katalysatoren Na-X-1,2 und Na-Y-2,3, die basierend auf der berechneten Sauerstoffpartialladung nukleophiler sind als Na-Y-2,4, mit etwas weniger Kohlenstoff beladen sind. Überraschenderweise ist die Kohlenstoffbeladung auch für Na-Y-2,6 gering, was die besonderen elektrophilen Eigenschaften dieses Katalysators unterstreicht (vgl. Abschnitt 8.3.3.6). Bei hoher Elektrophilie, die kennzeichnend für Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 ist, nimmt die Anzahl akkumulierter Kohlenstoffatome wieder ab und verhält sich tendenziell wie die Kapazität der Zeolithe gegenüber der Adsorption von Ammoniak oder Wasser (vgl. Abschnitt 8.3.3.1 und 8.1). Das Stoffmengenverhältnis  $n_H/n_C$  der Ablagerungen sinkt mit steigender Elektrophilie der Zeolithe ab. Im Fall von Na-X-1,2 weist der höhere Wert für  $n_H/n_C$  darauf hin, dass die Ablagerungen aus Koks und zu einem großen Teil aus sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen bestehen müssen. Im Licht der NMR-Ergebnisse kann nur eine Mischung aus Milchsäure ( $n_H/n_C = 2,0$ ), Acrylsäure ( $n_H/n_C = 1,33$ ) und Milchsäureoligomeren ( $n_H/n_C = 1,33$  bis  $1,66$ ) dieses Stoffmengenverhältnis erklären. Je kleiner das Verhältnis  $n_H/n_C$  der anderen Katalysatoren ist, desto kleiner muss der Anteil der genannten funktionalisierten Kohlenwasserstoffe sein. Die Ablagerungen müssen also zu großen Teilen aus Kohlenwasserstoffen mit  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff und aus anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen [155]. Die Analyse der Ablagerungen mit Elementaranalyse und NMR beweist folglich die ausgeprägte Koksbildung an den elektrophilen Zeolithen Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6. Wegen dieses Zusammenhangs ist die Farbe der Katalysatoren nach der Reaktion dunkler, je größer die Verkokungstendenz ist, was sich in Bild 9.6 widerspiegelt.

Die Abnahme der Aktivität mit der Zeit, die Abnahme der Porosität und die Natur der adsorbierten Moleküle lassen auf einen speziellen Desaktivierungsmechanismus schließen. Nachdem die Milchsäure adsorbiert wurde, ist die Elektrophilie des Katalysators bei gleicher Struktur offensichtlich dafür verantwortlich, ob und wie schnell es zur Desaktivierung kommt. Am basischen Katalysator Na-X-1,2 akkumuliert größtenteils die freie Säure. Die Kapazität des Porensystems und die Affinität des Gitters zur Adsorption sind so hoch, dass sich Adsorptiv-Cluster mit vielen intermolekularen Wasserstoffbrücken schnell ausbilden können. Der Chelateffekt dieser zusätzlichen Bindungen geht mit einer hohen Adsorptionenthalpie einher, wodurch sich die Bildungsgeschwindigkeit der Adsorptiv-Cluster weiter erhöht (vgl. Ab-

schnitte 8.3 und 4.5). Die hohe Affinität zur Adsorption führt zu einer schnellen Desaktivierung, die für Na-X-1,2 zu Beginn der Reaktion kennzeichnend ist.

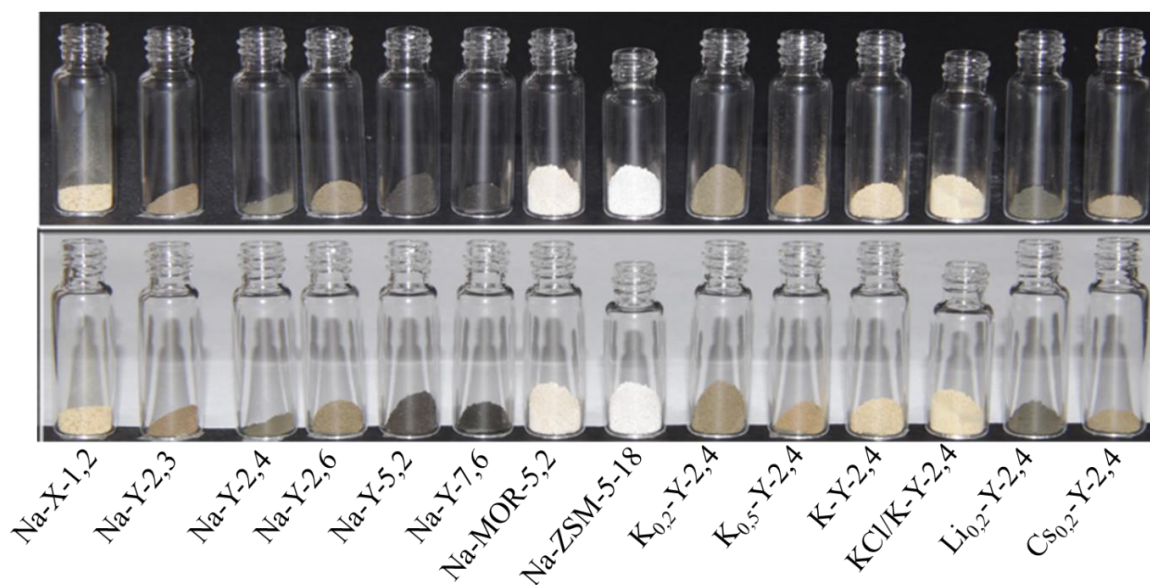


Bild 9.6: Farbe der Zeolith-Katalysatoren nach der Reaktion von Milchsäure bei  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  und  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ . (Abbildung der Zeolithe vor hellem und dunklem Hintergrund; der besseren Übersicht wegen fehlen die Katalysatoren Na-SAPO-5, Li-X-1,2 und Na-ZSM-5-9, die nach der Reaktion alle tiefschwarz sind)

Sind sowohl die negative Sauerstoffpartialladung als auch die Kapazität des Porensystems vergleichsweise kleiner, was bei den amphoteren Zeolithen Na-Y-2,3, Na-Y-2,4 und Na-Y-2,6 der Fall ist, können sich Cluster weniger schnell bilden. Folglich sinkt die Geschwindigkeit der Akkumulation und der Desaktivierung an diesen Katalysatoren, und die Prozesse werden langsamer. Hohe Elektrophilie, wie sie bei Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 anzutreffen ist, führt zwar zu einer stärkeren Bindung (vgl. ebenso Bild 8.17), aber auch zu einer deutlich höheren Aktivität. Folglich wird Milchsäure nicht akkumuliert, sondern sie zersetzt sich oder polymerisiert. Die Oligomere, die zu groß sind, um das Porensystem zu verlassen, werden an den starken Säurezentren verkockt, wobei die Tendenz dazu bekanntermaßen um so höher ist, je stärker die elektrophilen Zentren des Katalysators sind [156]. Wie oben erörtert, repräsentiert der Zeolith Na-Y-5,2 vermutlich den Katalysator mit der höchsten Zentrenstärke, weshalb er im Vergleich mit Na-Y-7,6 nicht, oder zumindest langsamer desaktiviert. Das liegt daran, dass die aktiven Zentren durch das beschleunigte Verkoken der Oligomere oder der freien Säure, also durch das Zerbrechen großer Moleküle, sehr lange zugänglich bleiben. Die Zersetzung großer raumgreifender Moleküle an sauren Zentren ist auch der Grund dafür, dass beispielsweise Na-Y-2,4 nach der Reaktion trotz der kleineren Kapazität mehr Kohlenstoff in

Form von Ablagerungen enthält als Na-X-1,2, obwohl Na-Y-2,4 nach der Reaktion das höhere Porenvolumen besitzt.

Tabelle 9.5: Ablagerungen auf den Zeolithen vom Typ FAU nach der Reaktion bei 325 °C und  $LHSV$  3  $h^{-1}$ . ( $w_C$  Kohlenstoffgehalt bezogen auf das Trockengewicht,  $n_H/n_C$  Stoffmengenverhältnis der Ablagerungen)

	Na-X-1,2	Na-Y-2,3	Na-Y-2,4	Na-Y-2,6	Na-Y-5,2	Na-Y-7,6
$w_C$ / Ma.-%	12,4	12,6	14,4	13,4	9,5	9,7
$n_H/n_C$	1,34	1,20	1,14	1,26	0,78	0,79

### 9.3.2 Produktselektivität

Bild 9.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Selektivität für Acrylsäure und Acetaldehyd. Ähnliche Daten wurden auch für die Produkte Propansäure und 2,3-Pentandion ermittelt, die allerdings in Bild 9.7 der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt sind, weil die erhaltenen Werte nie 5 % überstiegen und in der Regel unter 2 % lagen (siehe Anhang). Die beiden genannten Produkte werden in der Folge als wenig aussagekräftig angesehen, so dass die erhaltenen Ergebnisse hier nicht diskutiert werden.

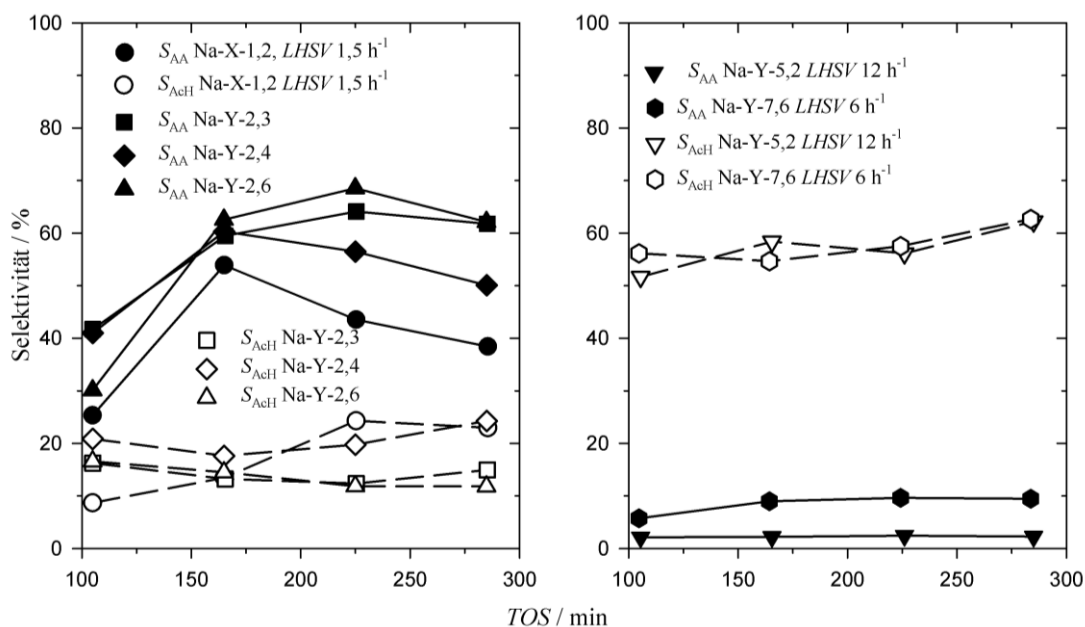


Bild 9.7: Produktbildung bei der Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und variabler Raumgeschwindigkeit (wenn nicht weiter angegeben, gilt  $LHSV = 3 h^{-1}$ ). Links: rein kationisch lewissaure Zeolithe, rechts: stark lewis- und brønstedsaure Zeolithe. ( $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

Hinsichtlich der Selektivität haben alle rein kationisch-sauren FAU-Katalysatoren ein Startverhalten, das sich so äußert, dass die Acrylsäure-Selektivität zu Beginn der Reaktion ansteigt und die Acetaldehyd-Selektivität, den Fall Na-X-1,2 ausgenommen, im selben Zeitbereich sinkt. An den Zeolithen Na-X-1,2 und Na-Y-2,4 wird bereits ab  $TOS = 165$  min mehr Acetaldehyd gebildet, an Na-Y-2,3 und Na-Y-2,6 tritt der Wandel erst ab  $TOS = 285$  min ein. Die höchste gemessene integrale Acrylsäure-Selektivität sinkt in der Reihe  $Na-Y-2,6 > Na-Y-2,3 > Na-Y-2,4 > Na-X-1,2$ , wie Tabelle 9.6 zu entnehmen ist. Für die Acetaldehyd-Selektivität gilt in etwa die komplementäre Abstufung. Die niedrige Zeitauflösung der integralen Messmethode ist nicht dazu geeignet, den dynamischen Verlauf der Produkt-Selektivität exakt wiederzugeben. Auf der Basis von Reproduktionsmessungen steht allerdings fest, dass die beobachteten Zeitverläufe für die Selektivität zuverlässig sind, weswegen mit großer Wahrscheinlichkeit von einer über einen längeren Zeitraum hinweg andauernden hohen Selektivität für Acrylsäure ausgegangen werden kann. Na-X-1,2 ist hinsichtlich des Rückgangs und des höchsten gemessenen Wertes der unselektivste Katalysator.

Tabelle 9.6: Produktbildung bei der Reaktion an den Zeolithen Na-FAU bei  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  und variabler  $LHSV$ . (Maximalwerte der integralen Selektivität für ( $S_{AA}$ ) Acrylsäure und ( $S_{AcH}$ ) Acetaldehyd ab  $TOS = 105$  min)

	Na-X-1,2	Na-Y-2,3	Na-Y-2,4	Na-Y-2,6	Na-Y-5,2	Na-Y-7,6
$S_{AA} / \%$	54	64	61	68	10	2
$S_{AcH} / \%$	24	16	24	17	63	62

Was die brønstedsauren Zeolithe angeht, ist Acetaldehyd das Hauptprodukt und die Acrylsäure-Selektivität ist vergleichsweise niedrig. Sie beträgt maximal 2 % für Na-Y-5,2 sowie 10 % für Na-Y-7,6 und ändert sich ab der Reaktionslaufzeit von 105 min nicht mehr. Acetaldehyd dagegen entsteht im Laufe der Reaktion an beiden Katalysatoren weiterhin, sogar in steigendem Maße.

Es ist bekannt, dass in der Regel immer mehr Acrylsäure gebildet wird, wenn die Acetaldehydbildung durch spezielle Maßnahmen eingeschränkt wird (vgl. Abschnitt 4.6). Aus mechanistischen und thermodynamischen Gründen gelingt das besonders dann, wenn die Konzentration freier Brønstedsäurezentren gering ist (vgl. Abschnitt 5.3). Die vergleichsweise niedrige Acrylsäure-Selektivität, die an den Katalysatoren Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 im Vergleich zu den kationischen Zeolithen erreicht wird, ist folglich durch überdurchschnittlich viele Brønstedsäurezentren verursacht. Was den Rückgang der Acrylsäure-Selektivität und die Zunahme der Acetaldehyd-Selektivität mit der Zeit angeht, muss sich der Charakter der Katalysatoren

im Lauf der Reaktion so ändern, dass protische Acidität entsteht. Genau das wird im Zug der Desaktivierung durch die Akkumulation von Carbonsäuremolekülen bewirkt. Dementsprechend ist der Rückgang der Acrylsäure-Selektivität für jene Katalysatoren am größten, bei denen die Aktivität mit der Reaktionslaufzeit am schnellsten zurückgeht, nämlich im Fall von Na-X-1,2 und Na-Y-2,4. Ursache für den Selektivitäts-Rückgang ist nicht das Verkoken des Zeolithen, wie allgemein [32,105] angenommen wird (vgl. Abschnitt 4.6.2.2), sondern die starke Adsorption von sauren Kohlenwasserstoffen.

#### 9.4 Reaktion an Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18

An brønstedsauren Katalysatoren wird die Decarboxylierung gegenüber der Dehydratisierung bevorzugt. Das kann durch die Verwendung acido-basischer Alkali-Zeolithe verhindert werden (vgl. Abschnitt 4.4.1.3). Wie das Beispiel Na-X zeigt, führt ein hoher basischer Charakter, genauer gesagt eine hohe Polarität, allerdings dazu, dass Milchsäure schnell akkumuliert. Langfristig leidet darunter die Acrylsäurebildung zu Gunsten der Decarboxylierung. Gesucht wird daher ein kationischer Zeolith, der eine niedrige Tendenz dazu hat, saure Adsorptive zu akkumulieren. Mögliche Kandidaten sind Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18, da sich in deren Porensystem bekanntermaßen [78] keine polaren Adsorptive wie Ammoniak oder Methanol akkumulieren.

Die Aktivität dieser beiden Katalysatoren ist sehr unterschiedlich, was die Umsatz- und *TOF*-Verläufe von Bild 9.8 zeigen. Für die Dauer des Experiments wird Milchsäure an Na-ZSM-5-18 mit 91 bis 96 % Umsatz verbraucht, wenn  $LHSV = 6 \text{ h}^{-1}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit und möglicher Blindeffekte ist die Reaktion folglich stationär. Die Aktivität auf der Basis der *TOF* ist sogar höher als im Fall der brønstedsauren Zeolithe. Die Reaktion an Na-MOR-5,2 hingegen unterliegt einer signifikanten Desaktivierung, wobei das Zeitverhalten dem Umsatzverlauf gleicht, der an Na-X-1,2 gemessen wird. Die *TOF* besagt, dass die Aktivität des MOR-Katalysators höher ist als die an Na-X-1,2 erreichte. Der Rückgang der Aktivität ist kleiner als im Fall der kationisch-sauren Zeolithe Na-FAU. Zu dem beobachteten Umsatzverhalten passt die Abnahme der Porosität, die sich aus den Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Adsorption ergibt (vgl. Tabelle 9.7). Der MOR-Katalysator ist hauptsächlich durch das Vorhandensein von Mikroporen gekennzeichnet, die nach der Reaktion zum großen Teil unzugänglich sind. Im Gegensatz dazu wird das Porensystem von Na-ZSM-5-18 durch die Reaktion fast nicht verändert.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Katalysatoren nach der Reaktion weist im Fall von Na-MOR-5,2 deutliche Signale von  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff auf, während bei Na-ZSM-5-18 keine Signale vorhanden sind (vgl. Bild 9.9). Daraus folgt, dass auf Na-MOR-5,2 Koks abgelagert wird. Ein sehr schwaches Signal von Carboxyl-Kohlenstoff deutet zusätzlich auf kleine Mengen akkumulierter saurer Kohlenwasserstoffe hin. Beide Katalysatoren sind nach der Reaktion kaum verfärbt (Bild 9.6, Seite 129). Die abgelagerte Kohlenstoffmenge ist klein.

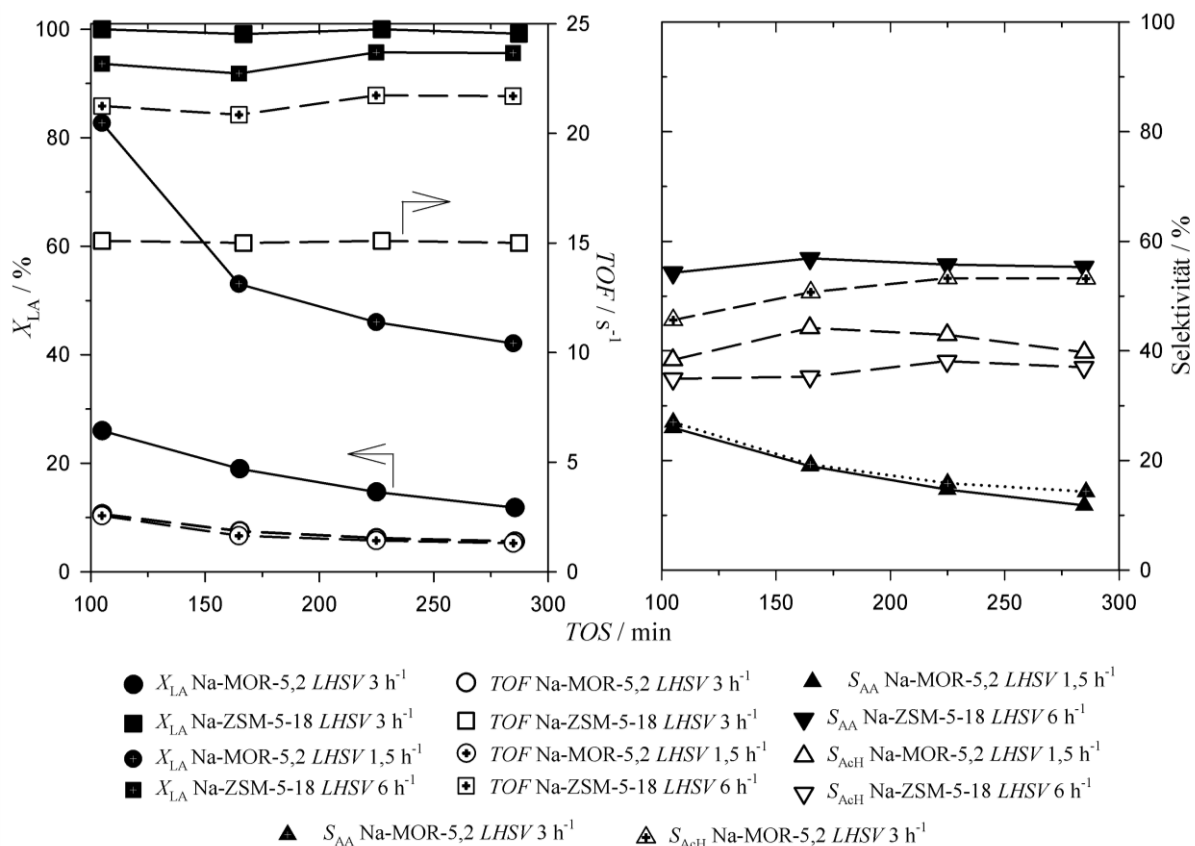


Bild 9.8: Reaktion von Milchsäure an Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18 bei 325 °C. ( $X_{\text{LA}}$  Umsatz Milchsäure,  $\text{TOF}$  Wechselzahl,  $S_{\text{AA}}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{\text{AcH}}$  Acetaldehyd-Selektivität)

Da das Porensystem nach der Reaktion nahezu unverändert ist und mit  $^{13}\text{C}$ -NMR keine Ablagerungen nachgewiesen werden können, findet an Na-ZSM-5-18, wie erwartet [78], keine Akkumulation statt. Bezüglich des Verhaltens von Na-MOR-5,2 ist die Situation nicht eindeutig. Der Rückgang der Porosität, die NMR-Ergebnisse und das Desaktivierungsverhalten deuten darauf hin, dass die Poren des Katalysators durch Ablagerungen, genauer durch Koks, blockiert zu sein scheinen, zumal die Ergebnisse von Röntgendiffraktometrie und  $^{27}\text{Al}$ -NMR die Dealuminierung des MOR-Gitters ausschließen. Jedoch ist die Menge des akkumulierten Kohlenstoffs sehr gering, auch die Farbe des Katalysators ist im Vergleich zu anderen Kataly-



satoren, die viel Koks enthalten, zu hell. Folglich müssen die Poren des Zeolithen entweder durch wenige Moleküle selektiv verschlossen sein, oder es müssen hauptsächlich solche Moleküle involviert sein, die anteilig wenig Kohlenstoff enthalten, so wie Wasser oder Acetaldehyd. Beide Varianten sind denkbar, zumal im Fall des Zeolithen MOR die Diffusion von Reaktanden im Porensystem bekanntermaßen stark sinkt, sobald die Beladung des Zeolithen mit Adsorptiv erhöht wird [157].

Tabelle 9.7: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  auf das Porensystem der Zeolithe MOR und ZSM-5. ( $S_{\text{BET}}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{\text{mikro}}$  Mikroporenvolumen,  $A_{\text{mikro}}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{\text{surf}}$  Äußere Oberfläche,  $w_{\text{C}}$  Kohlenstoffgehalt auf die Trockenmasse bezogen,  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$  Stoffmengenverhältnis der Ablagerungen)

	Änderung / %				
	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Na-MOR-5,2	-98	-75	-100	-100	-80
Na-ZSM-5-18	-17	-27	-18	-19	-8

	$w_{\text{C}} / \%$	$n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$
Na-MOR-5,2	4,2	1,29
Na-ZSM-5-18	2,6	0,78

Die Reaktion an Na-ZSM-5-18 zeichnet sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nur durch einen stationären Milchsäureumsatz, sondern auch durch eine konstante Selektivität aus. Die Acrylsäure-Selektivität liegt im Bereich von 54 bis 57 % und die Acetaldehyd-Selektivität beträgt 35 bis 38 %. Im Vergleich mit den Ergebnissen, die an Faujasit-Katalysatoren kurzzeitig erreicht werden, fällt der hohe Anteil des Acetaldehyds im Vergleich zur Acrylsäuremenge auf. Der Charakter des Zeolithen Na-ZSM-5 ist sauer, weshalb die Gittersauerstoffe nicht als nukleophile Zentren wirken können (vgl. Abschnitt 4.4.2). Ohne die Anwesenheit solcher nukleophiler Zentren kann die Dehydratisierung nicht nach einem konzertierten Mechanismus verlaufen, und die Decarbonylierung ist ungehemmt (vgl. Abschnitt 5). Wegen der niedrigen Sauerstoffladung des Zeolithen ist darüber hinaus die Bildung von Lactyl-Estern, wie in Bild 5.5 gezeigt, unmöglich. Die Milchsäure-Carboxylgruppe kann daher nicht in Form eines Esters maskiert werden. Immerhin führt an Phosphat- und Nitrat-Katalysatoren eine solche Maskierung zu einer hohen und stationären Acrylsäureproduktion (vgl. Abschnitt 4.6.2.1). Beide Voraussetzungen, also das Vorhandensein einer frei zugänglichen Carboxylgruppe und die hohe Elektrophilie des Katalysators, sind für die hohe Acetaldehyd-Selektivität verantwortlich. Da sich während der Reaktion keine kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem

Katalysator bilden, bleibt dessen Elektrophilie nahezu unverändert. Die Reaktionsführung ist stationär und ohne Selektivitätsänderung möglich.

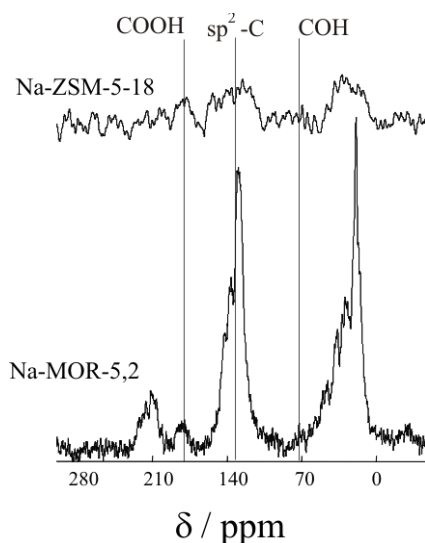


Bild 9.9:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an Na-MOR und Na-ZSM-5 nach der Reaktion von Milchsäure bei  $325\text{ }^\circ\text{C}$  und  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . (Zuordnung einiger Signale:  $\delta \approx 70\text{ ppm}$  Alkohol-C,  $\delta \approx 125 - 145\text{ ppm}$  ungesättigter-C und  $\delta \approx 180\text{ ppm}$  Carboxyl-C)

Acetaldehyd ist das Hauptprodukt, das an Na-MOR-5,2 gebildet wird. Bei der Raumgeschwindigkeit  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$  steigt die Selektivität zunächst leicht an und bleibt dann konstant bei ca. 53 %. Wird mehr Katalysator verwendet, ist die Acetaldehyd-Selektivität bedeutend kleiner, nämlich 44 % maximal. Ab 165 min Reaktionslaufzeit geht sie langsam zurück. Im Gegensatz dazu beträgt die Acrylsäure-Selektivität unabhängig von der Raumgeschwindigkeit 26 % und sie fällt dann stetig auf 11-14 % ab

Was die Desorption von Ammoniak und Pyridin angeht, ist die elektrophile Zentrenstärke von Na-MOR-5,2 ähnlich hoch einzuschätzen wie die von Na-ZSM-5-18. Tatsächlich sollte sie aber kleiner sein, wenn man die in Tabelle 8.5 angegebenen negativen Sauerstoffpartialladungen zugrunde legt. In dieselbe Richtung weisen auch die aus der Literatur bekannten Daten für die Ionizität des Mordenits [58]. Trotzdem, und das steht im Widerspruch dazu, ist die Acetaldehyd-Bildung an Na-MOR-5,2 stärker als an Na-ZSM-5-18, sie ist sogar mit der Bildung an den brønstedsauren Materialien Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 vergleichbar. Als Ursache dafür kann die Bildung von Brønstedsäurezentren, die mit der Akkumulation einhergeht, nicht in Frage kommen, da nach der Reaktion keine signifikanten Mengen an Carbonsäure auf dem Katalysator gefunden werden können. Dieser Widerspruch, der sich in der Diskrepanz zwischen dem elektrophilen Charakter des Zeolithen Na-MOR-5,2 und seiner katalytischen Leis-

tung äußert, muss im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse unaufgeklärt bleiben.

Der Zeolith Na-MOR-5,2 stellt nicht nur einen Sonderfall bezüglich der Produktbildung dar, sondern auch bezüglich des Einflusses der Raumgeschwindigkeit auf die Selektivität. Der Effekt wird nur an diesem Katalysator beobachtet. Die sich mit der Raumgeschwindigkeit ändernde Acetaldehyd-Selektivität bedeutet, dass bei höherem Umsatz vergleichsweise weniger Acetaldehyd gebildet wird. Eine solche Abhängigkeit gilt nicht für Acrylsäure. Erklärt werden könnte das damit, dass Acetaldehyd eine besondere Rolle im Desaktivierungsverhalten des Katalysators spielt, wie bereits oben erörtert wurde.

Eine weitere Sonderstellung wird aus dem Zeitverlauf der Selektivitäten für  $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$  ablesbar. Mit größerer Reaktionslaufzeit geht die Acrylsäurebildung zurück. Trotzdem entsteht weder mehr Acetaldehyd, noch mehr Propansäure oder 2,3-Pentandion. Die Propansäure liegt konstant bei weniger als 2 %, und 2,3-Pentandion ist gar nicht nachweisbar. Folglich sinkt die Kohlenstoffbilanz mit der Laufzeit stetig ab. Eine starke Akkumulation auf dem Katalysator wäre eine mögliche Erklärung hierfür, was aber den Ergebnissen widerspricht, die bei der Charakterisierung des verwendeten Katalysators erhalten werden.

## 9.5 Reaktion an anderen brønstedsauren Zeolithen

### 9.5.1 Na-SAPO-5

Die oben besprochenen stark-sauren Zeolithe Na-Y-5,2 und Na-Y-7,6 sind wegen der niedrigen Selektivität nicht zur Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure geeignet. Der Grund dafür ist das Vorhandensein von Brønstedsäurezentren. Der Katalysator Na-SAPO-5 ist ebenfalls brønstedsaure, durch den Aufbau des Gitters sind die elektrophilen Eigenschaften aber von anderer Natur als bei den Alumosilikatzeolithen (siehe Abschnitt 8.3). Trotz des Unterschieds ist das katalytische Verhalten des SAPO-Materials mit den stark-sauren Faujasiten vergleichbar. Immerhin wird bei  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  über 285 min hinweg ein Umsatz größer als 99 % erreicht. Das Hauptprodukt dabei ist Acetaldehyd. Andere Produkte, also auch Acrylsäure, sind nur in Spuren mit Selektivitäten kleiner als 1 % nachweisbar. Dem Umsatzverlauf und der Produktbildung zufolge wird die Milchsäure an Na-SAPO-5 fast ausschließlich decarboxyliert. Die schwarze Farbe des Katalysators nach der Reaktion deutet darauf hin, dass zusätzlich in hohem Maße Verkokung stattfindet. Im Ergebnis ist das SAPO-Material

trotz der anderen Beschaffenheit der sauren Hydroxylgruppen nicht für die Dehydratisierung geeignet. Diesbezüglich unterscheidet es sich nicht von den zuvor erörterten Materialien.

### 9.5.2 Li-X-1,2 und Na-ZSM-5-9

Die bisher betrachteten Beispiele der dealuminierten Zeolithe Na-Y und des Na-SAPO-5 zeigen, dass große Mengen Brønstedsäurezentren zwar die Katalysatoraktivität erhöhen, aber die Selektivität für Acrylsäure verringern. Sowohl Li-X-1,2 als auch Na-ZSM-5-9 sind brønstedsaure, obwohl diese Zeolithe in der Alkaliform vorliegen (vgl. Abschnitt 8.3.2). In beiden Katalysatoren sind keine Gitterdefektstellen vorhanden. Auf Grund des intakten Zeolithgerüsts und der ladungsausgleichenden Alkalimetallkationen muss die Konzentration der protischen Säurezentren klein sein. Anhand dieser beiden Zeolithe kann folglich geklärt werden, wie die Reaktion in Anwesenheit von wenigen protischsauren Säurezentren verläuft.

In Bild 9.10 sind die Zeitverläufe des Umsatzes und der Selektivitäten für Acetaldehyd und Acrylsäure wiedergegeben, die an den zu betrachtenden Zeolithen bei 325 °C erzielt werden. Die Aktivität des Katalysators Li-X-1,2 ist im Vergleich zur Na-Form des X-Zeolithen nur unwesentlich höher und auch der Rückgang des Umsatzes mit der Zeit ist vergleichbar. Der Zeolith Na-ZSM-5-9 verhält sich, was den Umsatzverlauf angeht, wie Na-ZSM-5-18 und unterliegt im beobachteten Zeitbereich keiner Desaktivierung. An Li-X-1,2 und an Na-ZSM-5-9

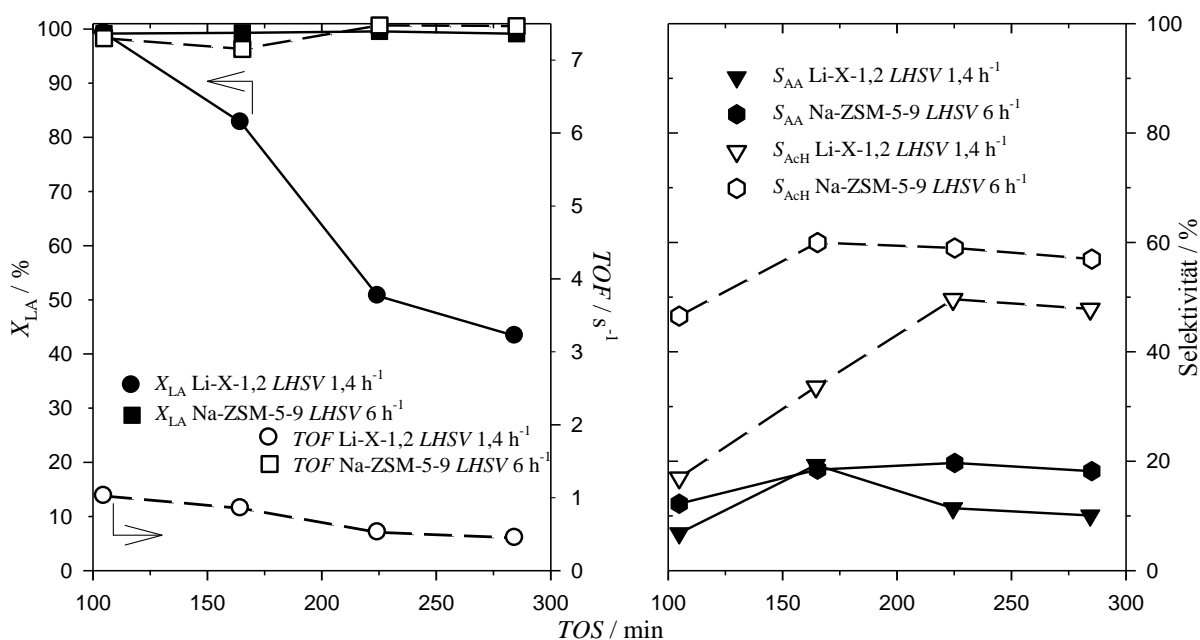


Bild 9.10: Reaktion von Milchsäure an Li-X-1,2 und Na-ZSM-5-9 bei 325 °C. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure, TOF Wechselzahl,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

wird als Hauptprodukt Acetaldehyd gebildet. Die Reaktion an Na-ZSM-5-9 ist stationär, was bedeutet, dass keine Veränderung des Zeolithen durch die Reaktion eintritt. Am Katalysator Li-X-1,2 nimmt die Acetaldehyd-Selektivität hingegen mit der Zeit stark zu und die Acrylsäure-Selektivität wird reduziert. Dieser Zeitverlauf deutet auf die Veränderung des Zeolith-Charakters während der Reaktion und auf die Bildung protischer Säurezentren hin. Dafür ist die Ablagerung freier Milchsäure und anderer saurer Kohlenwasserstoffe verantwortlich, was  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Untersuchungen belegen. Darauf wurde schon im Zusammenhang mit der Diskussion des Verhaltens von Na-X-1,2 eingegangen. Die Schlussfolgerung aus den geschilderten Ergebnissen ist, dass Brønstedsäurezentren bereits in kleinen Konzentrationen bedeutsam für die Produktselektivität sind und dass die Akkumulation von sauren Kohlenwasserstoffen unbedingt vermieden werden sollte.

## 9.6 Reaktion an Alkalimetall-Zeolithen mit Lithium, Kalium und Cäsium

Das Bereitstellen nukleophiler Zentren ist entscheidend für das Zurückdrängen der Acetaldehyd-Bildung. In amphoteren Na-Zeolithen wird die Stärke der nukleophilen Zentren erhöht, wenn solche Alkalimetallkationen eingetauscht werden, die eine im Vergleich zu Natrium niedrigere Elektronegativität besitzen (vgl. Abschnitt 4.5). Dadurch sind Informationen über K- und Cs-ausgetauschte Zeolithe, die durch Ionenaustausch von Na-Y-2,4 gewonnen werden, von besonderem Interesse. Deshalb soll in der Folge der Einfluss der Menge und der Art der Alkalimetalle auf die Reaktion der Milchsäure diskutiert werden. Neben den amphoteren Na-Y-Zeolithen wird außerdem auch die Rolle von Kalium auf die katalytische Leistung eines elektrophilen Zeolithen betrachtet.

### 9.6.1 Einfluss der Kaliummenge auf amphotere Zeolithe am Beispiel von $\text{Na}_{1-n}\text{K}_n\text{-Y-2,4}$

Wie die in Bild 9.11 dargestellten Zeitverläufe für den Umsatz und für *TOF* erkennen lassen, verhalten sich die Zeolithe  $\text{Na}_{n-1}\text{K}_n\text{-Y-2,4}$  hinsichtlich der Aktivität ähnlich wie Na-Y-2,4. Der Umsatz an den K-modifizierten Zeolithen liegt zu Beginn bei ungefähr 98 % und sinkt nach 285 min bis auf ca. 54 % ab. Die K-Zeolithe desaktivieren folglich wie Na-Y-2,4, wobei im Vergleich der Rückgang des Umsatzes kleiner ist und damit auch die Desaktivierungstendenz.

Hinsichtlich der Selektivitäten für die Produkte Acrylsäure und Acetaldehyd sind die Zeitverläufe für alle Zeolithe vergleichbar, wie aus Bild 9.11 ablesbar ist. Übereinstimmend mit dem Fall von Na-Y-2,4 wird an den K-Zeolithen auch bei  $TOS = 165$  min die höchste Acrylsäure-Selektivität und die niedrigste Acetaldehyd-Selektivität erzielt. Bei einer darüber hinausgehenden Reaktionsdauer wird die Acrylsäure-Bildung zu Gunsten der Acetaldehyd-Bildung zurückgedrängt. Sie lässt nur am ersten Messpunkt einen signifikanten Einfluss der Gegenkationen erkennen. Über die gesamte Reaktionsdauer betrachtet unterscheiden sich aber die

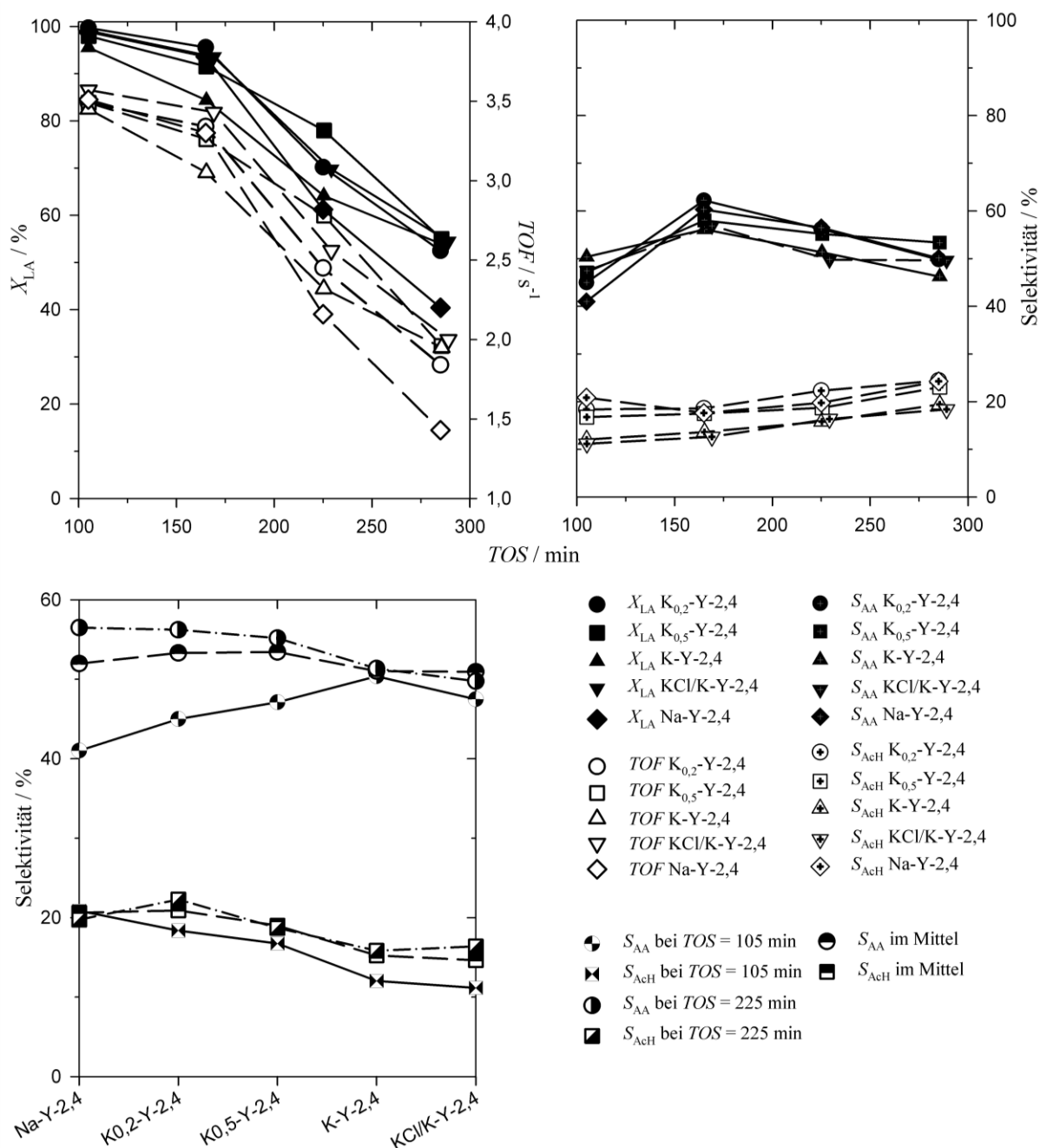


Bild 9.11: Reaktion von Milchsäure an Zeolithen  $Na_{1-n}, K_n$ -Y-2,4 bei  $325\text{ }^\circ\text{C}$  und  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $TOF$  Wechselzahl,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

Werte für die Selektivitäten nur unwesentlich und weichen im Mittel um maximal nur 3 % voneinander ab. Ein bedeutender Einfluss der Kaliummenge auf die Produktbildung, wie er in der Literatur berichtet wird [105], kann demnach ausgeschlossen werden.

Auf der Basis von röntgendiffraktometrischen und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Messungen kann ausgeschlossen werden, dass die K-Zeolithe während der Reaktion einer Schädigung des Gitters unterliegen. Die Katalysatoren verfärben sich während der Reaktion, wobei die Farbe heller ist, je mehr Kalium enthalten ist (siehe Bild 9.6). Die akkumulierte Kohlenstoffmenge nimmt mit steigendem K-Austauschgrad in der Tendenz zu (siehe Tabelle 9.8). Der größeren Menge Ablagerungen entsprechend geht die Porosität im Zuge der Reaktion mit steigendem K-Gehalt stärker zurück. Das lässt sich hauptsächlich am Porenvolumen und an der Oberfläche ablesen (vgl. Tabelle 9.9). Was die Porosität betrifft, spielt  $\text{K}_{0,5}\text{-Y-2,4}$  eine Sonderrolle, indem die Poren des Zeolithen nach der Reaktion weniger zugänglich sind als die der Katalysatoren  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{K-Y-2,4}$ . Trotz dieser Sonderstellung scheint die Kaliummenge einen Einfluss auf die Desaktivierung auszuüben, was vor allem aus der Analyse der an den Katalysatoren haftenden Kohlenwasserstoffe hervorgeht. Die mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmten und in Bild 9.12 dargestellten Spektren unterstreichen das, denn das Signal von Carboxyl-Kohlenstoff wird größer, je mehr Kalium enthalten ist. Im Fall der Zeolithe  $\text{K-Y-2,4}$  und  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  sind Alkohol-Gruppen vorhanden. Diese beiden Katalysatoren akkumulieren also Milchsäure. Die Zeolithe  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{K}_{0,5}\text{-Y-2,4}$  sind hinsichtlich der Ergebnisse von NMR-Spektroskopie und Porositätsbestimmung ähnlich wie  $\text{Na-Y-2,4}$  und verhalten sich, was den Desaktivierungsmechanismus angeht, ebenso wie dieser Katalysator. Wegen dieser Übereinstimmung kommt es zur Akkumulation von Oligomeren und zur teilweisen Verkokung der adsorbierten Polymere. Wird die Farbe der Katalysatoren als Maß für die Verkokung angesehen, ist die Koksmenge auf den K-Zeolithen kleiner als auf  $\text{Na-Y-2,4}$ . Hinzu kommt, dass das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$  der Ablagerungen, die an den K-Zeolithen gefunden werden, etwas größer ist als das Verhältnis der Ablagerungen, die sich auf  $\text{Na-Y-2,4}$  finden lassen. Beide Beobachtungen erklären, dass während der Reaktion an den K-Zeolithen die sauren Moleküle der betreffenden Ablagerungen weniger stark zersetzt werden.

Der berechneten negativen Sauerstoffpartialladung zufolge sind die Katalysatoren  $\text{K-Y-2,4}$  und  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  nukleophil, wohingegen  $\text{K}_{0,5}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  einen amphoteren Charakter haben (s. Tabelle 8.6). Die Stärke der Wechselwirkung und die Kapazität der Zeolithe gegenüber der Sorption von Ammoniak und Pyridin sind deutlich kleiner als im Fall von  $\text{Na-X-1,2}$  und kleiner als an  $\text{Na-Y-2,4}$ . Folglich muss weniger Platz für Adsorptive in den Poren vorhanden sein (vgl. Bild 8.10). Zwar ist die Polarität von  $\text{K-Y-2,4}$  und  $\text{KCl/K-Y-2,4}$  hoch

genug, um Milchsäure und andere saure Moleküle stark binden zu können, zur ausgeprägten Clusterbildung kommt es wegen des geringen Platzes in den Poren aber nicht. Durch das Fehlen der intermolekularen Wechselwirkungen in großen Clustern [70] ist die Adsorptionsenthalpie viel niedriger als bei Na-X-1,2. Die Zentren werden darum weniger stark blockiert und die Aktivität ist höher. Je kleiner die Milchsäureoligomere sind, die sich im Hohlraum des Zeolithen durch Polymerisation bilden, desto wahrscheinlicher ist es, dass die Ablagerungen die Poren wieder verlassen können. Daher ist die Desaktivierung nicht so schnell wie an den Na-Faujasiten und dies trotz der niedrigen Porosität, die nach der Reaktion gemessen wird.

Tabelle 9.8: Verkokung der K-Zeolithe vom Typ FAU durch die Reaktion bei 325 °C und  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ . ( $w_C$  Kohlenstoffgehalt bezogen auf das Trockengewicht,  $n_H/n_C$  Stoffmengenverhältnis)

	K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	K-Y-2,4	KCl/K-Y-2,4
$w_C$ / Ma.-%	11,6	11,9	12,7	13,3
$n_H/n_C$	1,21	1,24	1,16	1,21

Tabelle 9.9: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  auf das Porensystem von K-FAU. ( $S_{BET}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{\text{mikro}}$  Mikroporenvolumen,  $A_{\text{mikro}}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{\text{surf}}$  Äußere Oberfläche)

	Änderung / %				
	$S_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-94	-81	-96	-97	-62
K <sub>0,5</sub> -Y-2,4	-97	-82	-100	-97	-100
K-Y-2,4	-96	-83	-98	-99	-52
KCl/K-Y-2,4	-99	-87	-100	-98	-100

Der amphotere Charakter von K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und K<sub>0,5</sub>-Y-2,4 macht das starke Adsorbieren von Milchsäure grundsätzlich unmöglich. Die Zentrenstärke der Kationen ist durch das Eintauschen von K<sup>+</sup> niedriger als im Fall von Na-Y-2,4. Das zeigen die entfalteten IR-Spektren von adsorbiertem Pyridin (siehe Bild 8.19). Folglich sind das Verkokungspotential und damit die Fähigkeit zum Zerbrechen von großen, raumfüllenden Ablagerungen weniger gut ausgeprägt, was die im Vergleich zu Na-Y-2,4 hellere Farbe und den hohen Anteil funktionalisierter Ablagerungen erklärt. Da die Kapazität der K-Zeolithe niedrig ist, bilden sich in den Hohlräumen aus Platzgründen nur kleine Oligomere aus. Das ist der Grund, warum das Porensystem trotz der kleineren Tendenz zum Brechen großer Moleküle für die Reaktion der Milchsäure länger



zugänglich sein kann und warum das Desaktivierungsverhalten der K-Zeolithe besser ist als das von Na-Y-2,4.

Je größer die negative Sauerstoffladung und der nukleophile Charakter des Gitters sind, desto höher kann der Anteil der Milchsäure sein, der nach einem konzertierten Mechanismus abreagiert. Durch einen konzertierten Mechanismus wird die brønstedsaure katalysierte Zersetzung zu Acetaldehyd gehemmt (vgl. Abschnitt 5.3). Dieser Effekt erklärt den Einfluss des K-Gehalts auf die Acetaldehyd-Selektivität. Die Wirkung auf die Konkurrenz zwischen Acetaldehyd und Acrylsäure ist nur am Anfang der Reaktion groß und verliert mit höherer Laufzeit an Bedeutung. Wenn man also die Gesamtdauer des Experiments im Blick hat, dann sind die Selektivität sowohl für Acrylsäure als auch für das Konkurrenzprodukt Acetaldehyd nicht signifikant vom Kalium-Gehalt abhängig. Das liegt an dem von Na-X-1,2 her bekannten speziellen Desaktivierungsmechanismus, bei dem ein starker nukleophiler Charakter die Adsorption von polaren brønstedsauren Molekülen erhöht und die Acetaldehyd-Bildung auf lange Sicht beschleunigt (vgl. Abschnitt 9.3).

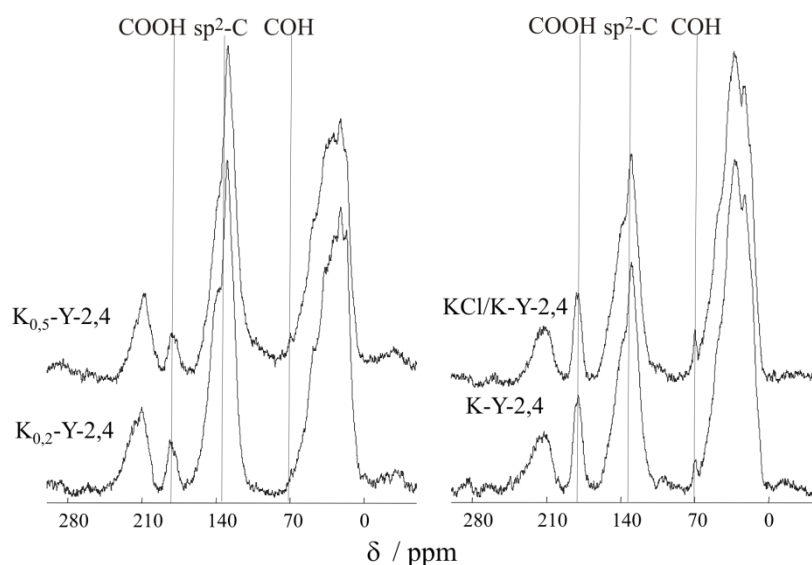


Bild 9.12:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an den K-Faujasiten nach der Reaktion von Milchsäure bei  $325\text{ }^\circ\text{C}$  und  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . (Zuordnung einiger Signale:  $\delta \approx 70\text{ ppm}$  Alkohol-C,  $\delta \approx 125 - 145\text{ ppm}$  ungesättigter-C und  $\delta \approx 180\text{ ppm}$  Carboxyl-C)

Würde man die Reaktion über einen Zeitraum hinweg ausdehnen, der beträchtlich über dem hier experimentell verfolgten liegt, so lässt die Extrapolation der Kurvenverläufe vermuten, dass die Acrylsäure-Selektivität an den K-Zeolithen weniger stark sinkt als an Na-Y-2,4. Das hieße, dass der brønstedsaure Charakter der K-Zeolithe langfristig kleiner wäre als der von Na-Y-2,4. Da an den K-Zeolithen kleinere Cluster brønstedsaurer Oligomere akkumulieren,

übten in letzter Konsequenz auch die Größe und Mobilität der Ansammlungen einen Einfluss auf die Anzahl zugänglicher brønstedsaurer Zentren aus, weswegen die Bedeutung der Brønstedsäurezentren für hohe Reaktionslaufzeiten verloren ginge.

Die Acrylsäure-Ausbeute beträgt im gegebenen Fall nach 285 min 26 % an K-Y-2,4 und 27 % an KCl/K-Y-2,4. An Zeolith Na-Y, der mit  $\text{KNO}_3$  imprägniert ist, wurden in Abhängigkeit von der Nitrat-Menge nach 300 min Ausbeuten von 20 bis 50 % erreicht [105]. Nitrate und Phosphate können die Carboxylgruppe stabilisieren (vgl. Abschnitt 5.2) [99]. Aus kinetischen Gründen entsteht dann weniger Acetaldehyd, wenn es zur Bildung brønstedsaurer Ablagerungen auf dem Katalysatorbett oder in den Poren des Katalysators kommt. Das heißt, dass der Einfluss der brønstedsauren Deposite, die entweder im Zuge der unvollständigen Verdampfung oder im Lauf der Desaktivierung entstehen, gemildert wird. Dieser mäßigende Effekt der Salzanionen erklärt sowohl den signifikanten Unterschied der Literaturwerte von Na-Y im Vergleich zu  $\text{KNO}_3/\text{Na-Y}$ , als auch die Varianz zwischen den hier besprochenen K-modifizierten Zeolithen und den publizierten nitrathaltigen K-Zeolithen.

Wie in Abschnitt 9.1 und 9.2 erörtert wurde, ist das aus der Literatur bekannte Desaktivierungsverhalten an Na-Y-2,4 stark durch den Einfluss der Milchsäure geprägt, die im Zuge einer unvollständigen Verdampfung in Form von Oligomeren auf dem Katalysatorbett abgeschieden wird. Sind die sauren Oligomere durch Nitrat maskiert, wird diesem Effekt entgegengewirkt und eine signifikante Verbesserung des Zeitverhaltens der Selektivität an nitrathaltigen Zeolithen im Gegensatz zu Na-Y ist die Folge. Die maskierende Wirkung betrifft auch die sauren Ablagerungen in den Poren. Dadurch wird der Rückgang der Acrylsäure-Selektivität mit der Zeit zusätzlich verringert. Wegen des großen Einflusses von Nitrat findet der Unterschied der Acrylsäure-Ausbeute der hier besprochenen Daten im Vergleich zu den Literaturdaten eine Erklärung. Warum der Umsatz an den Kaliumnitrat-Zeolithen trotz der maskierenden Wirkung des Nitrats über lange Zeit hinweg hoch ist, bleibt unklar. Die Kohlenstoffbilanz, die in der Literatur [105] mehr als 20 % schlechter ist als in der vorliegenden Arbeit, kann ein Hinweis auf weitere unbekanntete Effekte sein.

### 9.6.2 *Einfluss der Art des Alkalimetalls M auf amphotere Zeolithe am Beispiel von $\text{Na}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$*

Die an allen teilgetauschten Natrium-Zeolithen erhaltenen Ergebnisse, die in Bild 9.13 zusammengefasst sind, machen deutlich, dass zu Beginn der Messung der gleiche Umsatz von ca. 98 % erzielt wird. Weil die TOF-Werte identisch sind, haben die Zeolithe zudem dieselbe Ak-

tivität. Mit größer werdender Laufzeit nimmt der Umsatz ab, und zwar in folgender Reihenfolge  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4} > \text{Na-Y-2,4} > \text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4} \approx \text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ .

Die Bild 9.13 zu entnehmenden Selektivitäten für Acrylsäure und Acetaldehyd machen deutlich, dass der bekannte Verlauf, also ein Maximum der Acrylsäure-Selektivität bei  $TOS = 165$  min und der nachfolgende Abfall für hohe  $TOS$ , nicht uneingeschränkt bestätigt werden kann. Beispielsweise ist die Selektivität für Acrylsäure im Fall von  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  erst ab der Laufzeit von 225 min rückläufig, während die Acrylsäure-Selektivität an  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  den

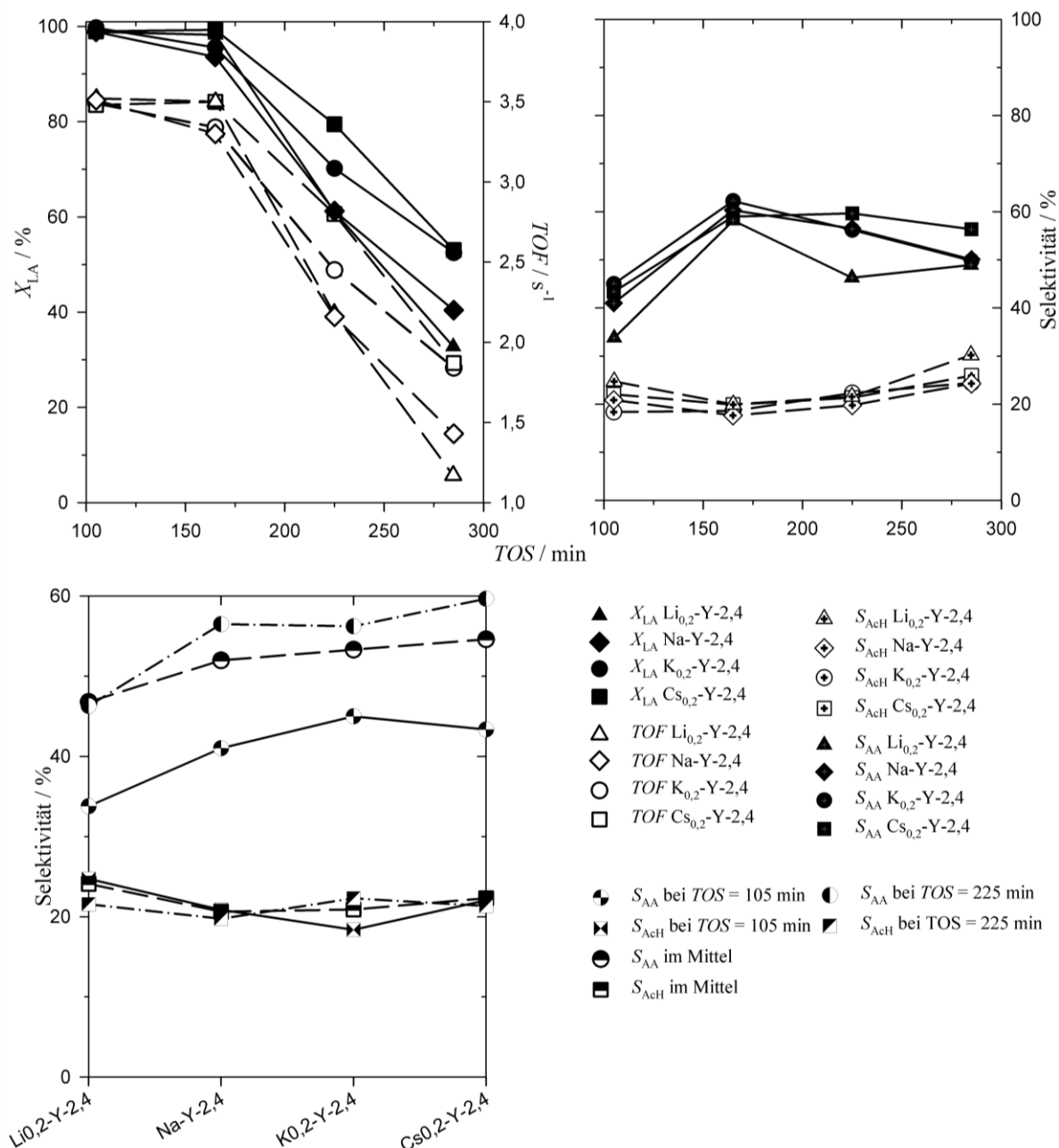


Bild 9.13: Reaktion von Milchsäure an Zeolithen  $\text{Na}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ , für  $M = \text{Li, K, Cs}$  bei  $325^\circ\text{C}$  und  $LHSV\ 3\ \text{h}^{-1}$ . ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $TOF$  Wechselzahl,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

kleinsten Wert bereits bei 225 min erreicht. Offensichtlich ist im letzteren Fall der erneute Anstieg bei  $TOS = 285$  min einem Messfehler geschuldet, denn ein solches Zeitverhalten erscheint ganz und gar unlogisch. Das ist bei  $Cs_{0,2}$ -Y-2,4 nicht so. Hier geht die Selektivität langsamer als an den anderen teilgetauschten Zeolithen zurück, was darauf hinweisen kann, dass die Bildung brønstedsaurer Ablagerungen reduziert ist.

Wie bereits am Beispiel der K-Zeolithe erörtert, ist auch bei den teilgetauschten Zeolithen eine Schädigung des Gitters anhand der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und  $^{27}Al$ -MAS-NMR-Spektroskopie auszuschließen. Die spezifische Oberfläche  $A_{surf}$  und das Mikroporenvolumen  $V_{mikro}$  der Katalysatoren werden durch die Reaktion der Milchsäure unabhängig von der Art des Alkalimetalls in etwa gleich verringert. Das spezifische Gesamtvolumen hingegen wird in der Reihe der betrachteten Katalysatoren bei kleinem Gegenkation stärker reduziert als bei großem, wie die Werte in Tabelle 9.10 verdeutlichen. Das Stoffmengenverhältnis  $n_H/n_C$  der Ablagerungen verkleinert sich von der Li-Form zur Cs-Form leicht (vgl. Tabelle 9.11), ist aber größer als das der Ablagerungen, die sich an Na-Y-2,4 bilden (vgl. Abschnitt 9.3.1). Basierend auf diesem Befund ist die Natur der Ablagerungen auf den teilgetauschten Faujasiten dieselbe, obwohl die Li-Form nach der Reaktion vergleichsweise sehr dunkel verfärbt ist.

Tabelle 9.10: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei  $LHSV = 3 h^{-1}$  auf das Porensystem von  $Na_{0,8}M_{0,2}$ -Y-2,4 für  $M = Li, K, Cs$ . ( $S_{BET}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{mikro}$  Mikroporenvolumen,  $A_{mikro}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{surf}$  Äußere Oberfläche)

	Änderung / %				
	$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	$V / ml \cdot g^{-1}$	$V_{mikro} / ml \cdot g^{-1}$	$A_{mikro} / m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{surf} / m^2 \cdot g^{-1}$
Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-96	-86	-98	-99	-55
K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-94	-81	-96	-97	-62
Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4	-96	-79	-100	-100	-14

Tabelle 9.11: Verkokung der Zeolithe  $Na_{0,8}M_{0,2}$ -Y-2,4 für  $M = Li, K, Cs$  nach der Reaktion bei 325 °C und  $LHSV 3 h^{-1}$ . ( $w_C$  Kohlenstoffgehalt bezogen auf das Trockengewicht,  $n_H/n_C$  Stoffmengenverhältnis)

	Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4
$w_C / Ma.-%$	14,1	11,6	12,0
$n_H/n_C$	1,24	1,21	1,16

Die  $^{13}C$ -MAS-NMR-Spektren zeigen für alle Zeolithe deutliche Signale von  $sp^2$ -hybridisiertem und von carboxylischem Kohlenstoff. Die Intensität des Signals der Säuregruppe wird in

der Reihe der Alkalimetalle größer (vgl. Bild 9.14). Am Zeolith  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  ist zusätzlich ein sehr schwaches Signal von Hydroxyl-Kohlenstoff zu erkennen. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren und der Rückgang der Porosität belegen, dass in der Reihe der homologen Metall-Zeolithe die Tendenz, saure Ablagerungen zu binden, größer wird. An  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  wird sogar in geringem Maße freie Milchsäure dauerhaft adsorbiert.

Weil sich die Kapazität für die Adsorption von Ammoniak (vgl. Abschnitt 8.3.3.1) und die Stärke der Wechselwirkung mit Pyridin, die auf der Basis der Schwingungsenergie bestimmt wird (s. Abschnitt 8.3.3.6), in der Reihe der teilgetauschten Faujasite  $\text{Na}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  mit variablem Metall M verringert, je kleiner das Gegenkation ist, stellt sich eine zu den Kalium-Zeolithen analoge Situation dar. Große Oligomer-Cluster mit vielen intermolekularen Wasserstoffbrücken können wegen der Größe der Alkalimetallkationen und dem daraus resultierenden geringen Platz in  $\text{K}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  und  $\text{Cs}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  nicht entstehen. Folglich ist die Clusterbildung aus energetischen Gründen langsamer. Im Ergebnis dessen bleibt die Zahl zugänglicher aktiver Zentren im Lauf der Reaktion länger erhalten als an  $\text{Na-Y-2,4}$  oder  $\text{Li}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ . In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit zu bedenken, dass besonders kleine Cluster die Reaktion zuvor akkumulierter Milchsäure befördern könnten, wodurch trotz niedriger Porosität des Katalysators seine Aktivität auf hohem Niveau aufrechterhalten bliebe.

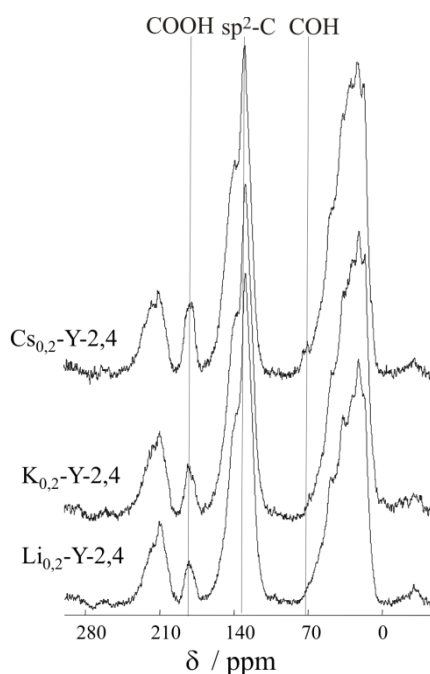


Bild 9.14:  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an den Katalysatoren  $\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$  nach der Reaktion von Milchsäure bei  $325\text{ }^\circ\text{C}$  und  $LHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . (Zuordnung einiger Signale:  $\delta \approx 70\text{ ppm}$  Alkohol-C,  $\delta \approx 125 - 145\text{ ppm}$  ungesättigter-C und  $\delta \approx 180\text{ ppm}$  Carboxyl-C)

Wie bereits anhand der sauren Na-Zeolithe in Abschnitt 9.3 erörtert wurde, ist das Potential der Zeolithe Na-Y-2,4 und Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 zur Zersetzung großer abgelagerter Moleküle höher, weil die Elektrophilie im Vergleich mit K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 größer ist. Andererseits steht in den Poren mehr Platz für die Bildung großer und stabiler Oligomere zur Verfügung. Wegen der Ähnlichkeit der relativen Signalintensitäten im <sup>13</sup>C-Spektrum und der Werte für  $n_H/n_C$  kann man folgern, dass die Ablagerungen auf allen vier betrachteten Katalysatoren zu einem großen Teil aus sauerstoffhaltigen Molekülen bestehen. Dementsprechend spielt das erwähnte höhere Potential zur Zersetzung großer Moleküle bei Li<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und Na-Y-2,4 kaum eine Rolle für deren katalytisches Verhalten, entscheidend ist vielmehr das Platzangebot im Porensystem dieser Katalysatoren. Das ist der Grund, warum die Zeolithe Na-Y und Li<sub>0,2</sub>-Y in stärkerem Maße zur Desaktivierung neigen als die K- und Cs-Form der teilgetauschten Faujasite.

Wegen der Sauerstoffpartialladung und des elektronischen Charakters des Gitters ist in der Gruppe der Katalysatoren Na<sub>0,8</sub>M<sub>0,2</sub>-Y-2,4 mit variablem M im Fall der Li-Form der Anteil des konzertiert ablaufenden Dehydratisierungsmechanismus am kleinsten und im Fall der Cs-Form am größten. Im Gegensatz zu dem vollständig getauschten K-Zeolith funktioniert das kinetische Zurückdrängen nicht nur zu Beginn der Reaktion, wie in Bild 9.13 zu sehen ist, sondern auch bei hohen Reaktionslaufzeiten. Die verminderte Acetaldehyd-Bildung ist für K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 nach 105 min am größten, obwohl der nukleophile Charakter dieses Katalysators kleiner ist als von Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4. Somit haben die sauren Ablagerungen, die laut NMR auf Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 in großer Menge vorliegen, zu dieser Zeit einen beträchtlichen Einfluss auf die dezimierte Acrylsäure-Bildung. Nach 225 min hingegen ist die Acrylsäure-Selektivität an Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 am größten. Interessanterweise gilt das, obwohl nicht merklich weniger Acetaldehyd entsteht. Der hohe Kohlenstoffgehalt des gebrauchten Cs-Zeolithen, das  $n_H/n_C$ -Verhältnis und die dunklere Farbe sind ein Hinweis darauf, dass am Katalysator die Zersetzung von Milchsäurepolymeren möglich ist. Folglich sind die sauren Oligomere, zumindest bei hohen Reaktionslaufzeiten, instabil. Durch das Zerbrecen der Ablagerungen wird die Anzahl der Säurezentren reduziert, was die Reaktion der Milchsäure nach konzertierten Mechanismen speziell für große *TOS* fördert. Die Größe und Stabilität der sauren Oligomere könnte so den Unterschied zwischen K<sub>0,2</sub>-Y-2,4 und Cs<sub>0,2</sub>-Y-2,4 erklären.

### 9.6.3 Einfluss von Kalium auf saure Zeolithe anhand des Vergleichs von K-ZSM-5-21 mit Na-ZSM-5-18

Unabhängig von der Raumgeschwindigkeit ist am Katalysator K-ZSM-5-21 die Reaktion von Milchsäure ohne schnelle Desaktivierung möglich, wie anhand des Umsatz-Zeitverhaltens in Bild 9.15 bei  $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$  und  $6 \text{ h}^{-1}$  deutlich wird. Dasselbe gilt auch für Na-ZSM-5-18, das im Folgenden als Referenzmaterial für K-ZSM-5-21 dient. Was den Umsatz anbelangt, so ist dieser an Na-ZSM-5-18 höher als an dem K-Zeolith. Die Werte für  $TOF$  liegen in beiden Fällen im Bereich von 20 bis  $22 \text{ s}^{-1}$ , weswegen im Rahmen der Messgenauigkeit davon ausgegangen werden kann, dass beide Zeolithe eine vergleichbare Aktivität besitzen. Acrylsäure und Acetaldehyd werden stationär gebildet. Am Na-Zeolith ist die Acrylsäure-Selektivität leicht höher als an der K-Variante, und zwar um ca. 6 %, und die Acetaldehyd-Selektivität ist geringfügig kleiner, und zwar um ca. 3 bis 4 %. In guter Näherung entspricht das Mehr an Acrylsäure jener Menge Acetaldehyd, die an Na-ZSM-5-18 weniger entsteht.

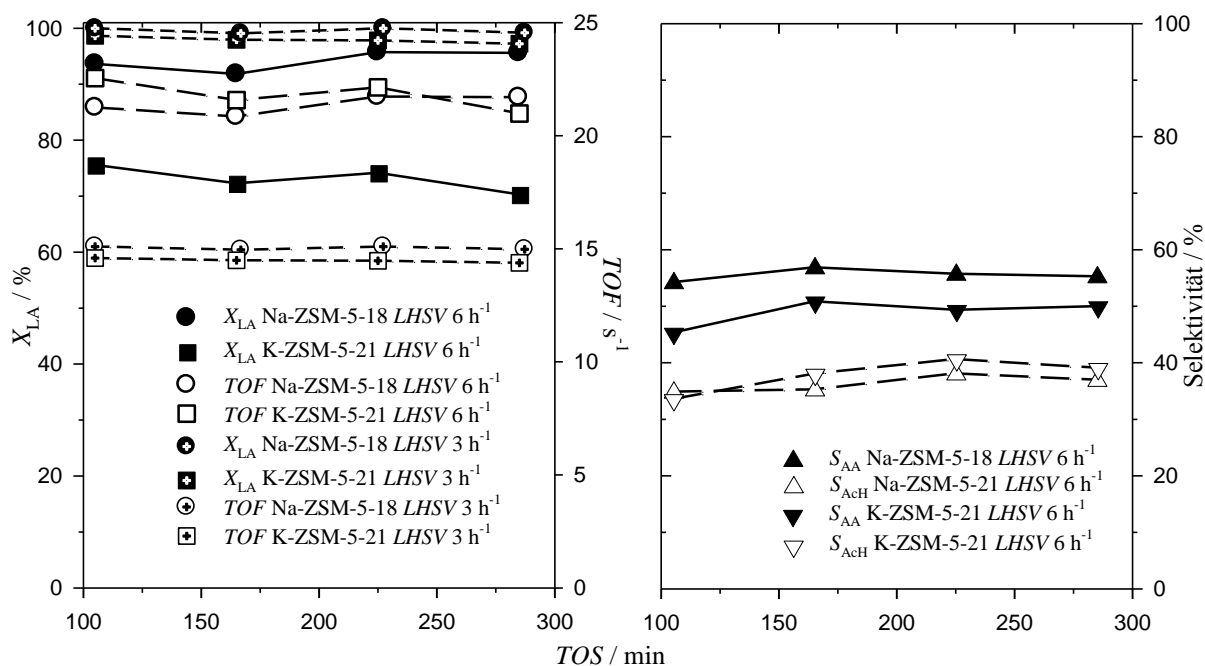


Bild 9.15: Reaktion von Milchsäure an den Zeolithen Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 bei  $325 \text{ °C}$  und  $LHSV 3 \text{ h}^{-1}$ . ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure,  $TOF$  Wechselzahl,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

Beide Zeolithe vom Typ MFI, also K-ZSM-5-21 und Na-ZSM-5-18, haben hinsichtlich der berechneten Sauerstoffpartialladung einen vergleichbaren elektrophilen Charakter, und beide Katalysatoren können nur elektrophile Zentren, nämlich die Kationen  $Na^+$  und  $K^+$ , zur Koordination von Milchsäure oder anderen polaren Adsorptiven bereitstellen [63,78]. Wegen der gleichen Gitterladung (s. Abschnitt 8.3.1) hat das höhere Verhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$ , das den K-Zeolith

auszeichnet, keinen signifikanten Einfluss auf die Bindung von Adsorptiven. Trotzdem ist die Wechselwirkung von Na-ZSM-5-18 mit Pyridin und mit Ammoniak deutlich stärker als im Fall von K-ZSM-5-21, wie den Werten für TPD zu entnehmen ist. Auch die Affinität und die Kapazität zur Adsorption polarer Adsorptive ist signifikant höher (vgl. Abschnitt 8.3.3.6). Weil die Kationen die einzigen aktiven Zentren sind, kommt als Ursache für die stärkere Wechselwirkung nur die Elektronegativität des Na-Kations in Frage.

Wird der Zeolith K-ZSM-5-12 nach der Reaktion mit  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht, sind keine Signale zu erkennen. Auch diesbezüglich sind die Verhältnisse die gleichen wie bei Na-ZSM-5-18. Die Akkumulation von Depositen ist folglich ausgeschlossen. Trotzdem besteht die Möglichkeit, dass während der Reaktion mehr Milchsäure im Porensystem des Na-Zeolithen als in dem von K-ZSM-5-21 adsorbiert ist, weil Na-ZSM-5-18 eine vergleichsweise höhere Affinität zur Adsorption von Ammoniak hat. Bei ausreichend hoher Beladung sind die Adsorptive in der Struktur MFI über schwache Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft und bilden Ketten [78]. Auf Grund der Wasserstoffbrücken wird ein großer Teil der endständigen Carboxylgruppen der adsorbierten Milchsäure koordinativ geschützt. Womöglich ist das der Grund für den kleineren Anteil der Decarboxylierung an der Gesamtreaktion der Milchsäure am Katalysator Na-ZSM-5-18.

## 9.7 Einfluss der Milchsäurekonzentration auf die Reaktion

Im Hinblick auf eine biotechnologisch realisierbare Konzentration der Milchsäure und in Anbetracht des Aufwandes, den eine Aufreinigung der freien Säure erfordern würde, ist ein Milchsäureanteil von maximal 20 Ma.-% im Einsatz großtechnisch sinnvoll [17]. Hinzu kommt, dass die Gleichgewichtskonzentration der Oligomere in wässriger Milchsäurelösung nur dann vernachlässigbar klein ist, wenn weniger als 40 Ma.-% Lactat in Wasser hydrolysiert wird [33]. Um beiden Gesichtspunkten gleichermaßen Rechnung zu tragen, ist der Fokus der vorliegenden Arbeit auf eine Milchsäurelösung gerichtet, die eine Konzentration von 20 Ma.-% hat.

Der Einfluss der Milchsäurekonzentration soll am Beispiel der an Na-ZSM-5-18 erfolgenden Reaktion erörtert werden, indem die Ergebnisse zweier Experimente mit einer Milchsäurelösung von einmal 20 und einmal 35 Ma.-% miteinander verglichen werden. Ein solcher Vergleich ist allerdings nur dann aussagekräftig, wenn die Raumzeit ( $\tau$ ) bei beiden Experimenten gleich ist. Identische Werte für die Raumzeit sind unter realistischen experimentellen Bedingungen schwer realisierbar. Deshalb beträgt bei den in Tabelle 9.12 zusammengestellten



katalytischen Ergebnissen die Raumzeit einmal 0,40 und einmal 0,46 min. Die Werte sind also nicht exakt gleich, aber immerhin annähernd gleich. Die Diskrepanz von  $\tau$  resultiert daraus, dass im vorliegenden Fall der Konstanz des Verhältnisses aus Milchsäuremassenstrom und Volumenstrom des Trägergases eine höhere Priorität beigemessen wurde als dem genauen Justieren der Raumzeit mittels Änderung der Katalysatormenge (siehe Abschnitt 7.4).

Wie aus den Daten für den mittleren Umsatz und für die Produkt-Selektivitäten in Tabelle 9.12 hervorgeht, hat die Konzentration der Milchsäure keinen signifikanten Einfluss auf die Produkt-Bildung. Das trifft auf die aus den berechneten Werten für *TOF* ableitbare Aktivität des Katalysators nur bedingt zu. Da bei der Konzentration von 35 Ma.-% im Mittel mehr Milchsäuremoleküle pro Sekunde umgesetzt werden als für die Reaktion mit 20 Ma.-%, ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators bei der höheren Konzentration größer.

Tabelle 9.12: Einfluss der Einsatzkonzentration auf die Reaktion von wässriger Milchsäure an Zeolith Na-ZSM-5-18 bei 325 °C. Die Katalysatormenge ist so gewählt, dass die Verweilzeit vergleichbar ist, nämlich  $\tau = 0,40$  min für das Experiment mit 20 Ma.-% und  $\tau = 0,46$  min für 35 Ma.-%. ( $X_{LA}$  Umsatz Milchsäure, *TOF* Wechselzahl,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{AcH}$  Acetaldehyd-Selektivität)

Milchsäurekonzentration / Ma.-%	Mittelwerte über 285 min				
	$X_{LA}$ / %	<i>TOF</i> / s <sup>-1</sup>	$S_{AA}$ / %	$S_{AcH}$ / %	C-Bilanz / %
20	100	15	53	33	86
35	99	22	52	34	86

Weil das Potential zum Anreichern der freien Säure vor dem Verdampfen wegen der niedrigeren Verdünnung größer wird, gewinnt beim Arbeiten mit höher konzentrierter Milchsäurelösung Scheinumsatz, also die temporäre und dauerhafte Akkumulation von Milchsäure im Verdampfer, an Bedeutung (s. Abschnitt 9.1). Bereits Zhang et al. [27] haben einen solchen Einfluss als Ursache dafür angesehen, dass die Produktbildung von Acrylsäure mit größerer Milchsäurekonzentration im Einsatz abnimmt. Die Selektivität der Produkte verringert sich jedoch im vorliegenden Fall durch das Erhöhen der Einsatzkonzentration nicht und der Einsatz mit 35 Ma.-% scheint folglich überraschenderweise ohne größere Blindeffekte abzureagieren. Es sei darauf hingewiesen, dass die Daten aus Tabelle 9.12 die mögliche Akkumulation von Milchsäure in den ersten 45 Minuten und das spätere Freisetzen der Milchsäure durch Hydrolyse nicht berücksichtigen können. Wegen der niedrigen Zeitauflösung kann die Ursache für die hohe effektive Aktivität bei dem Experiment mit 35 Ma.-% Milchsäurelösung nicht abschließend geklärt werden.

## 9.8 Einfluss der Akkumulation am Katalysator auf die Kohlenstoffbilanz

Bis auf wenige Ausnahmen, bei denen leichtflüchtiges Acetaldehyd in großer Menge gebildet wird, kann die Kohlenstoffbilanz der in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen zu 70 bis 85 % geschlossen werden. Im Fall der MFI-Katalysatoren, an denen nahezu keine Akkumulation von Kohlenwasserstoffen stattfindet, beträgt die Kohlenstoffbilanz sogar 90 bis 94 %. Wegen der bei Abwesenheit von Ablagerungen besseren Bilanz ist es wahrscheinlich, dass die Mehrzahl der Kohlenstoffatome, die in der Bilanz fehlen, in Form der genannten Ablagerungen vorliegen. Das soll am Beispiel der an Na-Y-2,4 erfolgenden Reaktion näher erläutert werden.

Die nach der Reaktion akkumulierte Kohlenstoffmenge ( $n_{C,akk}$ ) errechnet sich wie folgt:

$$n_{C,akk} = \frac{m_{Sch} \cdot w_{C,akk}}{M_C} = \frac{0,266 \text{ g} \cdot 0,13}{12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \quad (9.1)$$

In Gleichung (9.1) ist  $m_{Sch}$  die Masse der hydratisierten Schüttung nach der Reaktion,  $M_C$  die molare Masse von Kohlenstoff und  $w_{C,akk}$  ist der aus der Verbrennungselementaranalyse folgende Massenanteil des Kohlenstoffs in der wasserhaltigen Schüttung. Die Laufzeit der Reaktion beginnt in dem Moment, in dem die Pumpe gestartet wird und endet dann, wenn das Dosieren der Milchsäurelösung aufhört. Wegen des fehlenden Bypasses (vgl. Abschnitt 7.6.4) ist nur die umgesetzte Menge Milchsäure ( $n_{X,45-285}$ ) quantifizierbar, die in der Zeit nach den ersten 45 Minuten bis zum Zeitpunkt des Stoppens der Pumpe reagiert. Zur Bildung von Ablagerungen am Katalysator kann hingegen die Gesamtmenge der in die Apparatur eingespeisten Milchsäure beitragen, weil jedes Molekül die Apparatur nur über den Weg des Reaktors verlassen kann. Der Anteil der akkumulierten Kohlenstoffmenge am messbaren Umsatz der Milchsäure beträgt:

$$\frac{n_{C,akk}}{n_{X,45-285}} = \frac{2,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1,07 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 0,274 \quad (9.2)$$

Der Anteil des Kohlenstoffs, der in der Zeit von 45 bis 285 min in Form von Milchsäure und in Form von Reaktionsprodukten in der Kühlfalle gefunden wird, beträgt ca. 77 %. Das ist die nach Gl. (7.19) definierte Kohlenstoffbilanz. Im Hinblick auf den aus Gleichung (9.2) resultierenden Wert ist es sehr wahrscheinlich, dass die fehlenden 23 % des Kohlenstoffs tatsächlich am Katalysator akkumuliert sind. Klar ist aber auch, dass die Menge an Milchsäure, die in derselben Zeit abreagiert, in der eine Akkumulation am Katalysator stattfindet, unbekannt

ist. Daraus folgt auch, dass der nach Gleichung (9.2) berechnete Wert in jedem Fall höher sein muss, als der tatsächliche Anteil der Ablagerungen an der Kohlenstoffbilanz. Trotzdem verdeutlicht die Rechnung, wie zuverlässig mit der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur das Katalyseverhalten der untersuchten Katalysatoren charakterisiert werden kann.

## 9.9 Zusammenfassender Vergleich der erzielten Ergebnisse mit der Literatur

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Strömungsapparatur zeichnet sich gegenüber den in der Literatur üblichen Reaktoren mit integriertem Verdampfer dadurch aus, dass der Kontakt der Milchsäure mit Metallteilen strikt vermieden und die Milchsäure sehr schnell verdampft wird, wobei die Verdampfung räumlich getrennt vom Reaktionsort stattfindet. Dadurch ist die Akkumulation von Milchsäureoligomeren auf dem Katalysatorbett, die sich im Zuge einer unvollständigen Verdampfung bilden, praktisch ausgeschlossen und die Menge der sich in der Apparatur ablagernden Milchsäure ist minimiert. Das bietet die Garantie dafür, dass die Ergebnisse zum Reaktionsverhalten der Katalysatoren frei von jeglichem verfälschenden Einfluss durch die genannten Ablagerungen sind. Im Ergebnis dessen unterscheidet sich das Desaktivierungsverhalten des Zeolithen Na-Y-2,4 maßgeblich von dem Verhalten, das in der Literatur beschrieben ist. In der vorliegenden Arbeit wird an Na-Y nach 165 min Laufzeit eine Acrylsäure-Selektivität von ca. 60 % gemessen, wohingegen bisher nur von 24-36 % nach 120 min berichtet wurde. Dass trotz fehlender Gemeinsamkeiten eine Vergleichbarkeit mit Literaturangaben gegeben ist, zeigt sich in der Acetaldehyd-Selektivität. Werte von bis zu 20 % nach 160 min werden nämlich auch in der Literatur beschrieben. Obwohl also das wichtigste Nebenprodukt Acetaldehyd mit der gleichen Selektivität entsteht, wird unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit mehr Acrylsäure gebildet. Diese Diskrepanz ist nicht zufällig, sondern erscheint als logische Folge der Unterschiede in den Messbedingungen. Als Grund dafür ist der Mehrverbrauch an Milchsäure anzusehen, der durch die Ablagerungen der Milchsäureoligomere in den konventionell gebräuchlichen Strömungsapparaturen entsteht. Dieser Mehrverbrauch verfälscht die Literaturergebnisse in einer Weise, die nicht dem tatsächlichen katalytischen Verhalten von Zeolith Na-Y entspricht. Das Ausmaß des dadurch entstehenden Fehlers wird aus dem Vergleich der nach Gleichung (7.19) definierten Kohlenstoffbilanz erkennbar. In den Literaturarbeiten ist die Bilanz deutlich weniger geschlossen als den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zufolge, nämlich nur zu ca. 65 % gegenüber ca. 80 %.

Wird der Katalysator Na-Y-2,4 mittels Kalium-Ionenaustausch modifiziert, verbessert sich die in der vorliegenden Arbeit erreichbare Acrylsäure-Selektivität nach 120 min Laufzeit nicht. Das heißt, der positive Einfluss von K-Kationen auf die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure, wie er in der Literatur schon für kurze Reaktionslaufzeiten prognostiziert wird, besteht gar nicht. Diese Erkenntnis ist neu, weil bisher keine ionengetauschten Zeolithe in der Reaktion von Milchsäure verwendet wurden. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten K-Y-Zeolithe erbringen eine Acrylsäure-Selektivität nach 285 min, die von derselben Größenordnung (46-53 %) ist wie die Werte (bis zu 50 %), die in der Literatur nach 360 min an Kaliumnitrat-imprägniertem Na-Y erreicht werden. Gleichzeitig sind die Werte für die Acrylsäure-Ausbeute aber deutlich niedriger, nämlich 25-29 % anstatt bis zu 49 %. Auch die maximale Acrylsäure-Selektivität nach 160 min ist in der vorliegenden Arbeit mit ca. 60 % niedriger als der Wert, der in der Literatur an KI/Na-Y mit 68 % erzielt wurde. Diese scheinbare Diskrepanz findet im Lichte der erhaltenen Ergebnisse ebenso eine schlüssige Erklärung, zumal die an den kaliumnitrat-haltigen Zeolithen beobachtbare, vergleichsweise hohe Ausbeute auf die maskierende Wirkung zurückgeführt werden kann, die Salzanionen auf Brønstedtsäurezentren ausüben. Dass die eigenen Ergebnisse zur Acrylsäure-Selektivität schließlich doch mit Literaturdaten übereinstimmen, ist wiederum auf den zusätzlichen Verbrauch der Milchsäure in Form von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen in der Apparatur zurückzuführen, womit sich der Kreis zu den eingangs erörterten Differenzen in den zum Einsatz kommenden Apparaturen schließt. Beleg für die Richtigkeit der Argumentation ist abermals, dass im Fall der K-modifizierten Zeolithe die nach Gleichung (7.19) definierte Kohlenstoffbilanz in den Literaturarbeiten weniger gut geschlossen ist. Anstelle des K-Austausches kann der Zeolith Na-Y auch mit Cs-Kationen modifiziert werden, ohne dass sich die Selektivität ändert. Da bisher keine Cs-haltigen Zeolithe als Katalysatoren für die Milchsäuredehydratisierung benutzt wurden, ist dieser Aspekt neu.

In der vorliegenden Arbeit werden mit Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 Zeolith-Katalysatoren verwendet, die erstmalig die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure in der Gasphase stationär ermöglichen, und zwar über eine Laufzeit von ca. 6 h hinweg. Mit einer Acrylsäure-Ausbeute von 53 % und einem Umsatz von 95 bis 96 % nach 285 min ist die katalytische Leistung des Zeolithen Na-ZSM-5-18 im Vergleich mit anderen Zeolith-Katalysatoren und diesbezüglichen Literaturdaten einzigartig. Ähnlich gute Werte, nämlich eine Acrylsäure-Ausbeute von ca. 55 % und ein Umsatz von ca. 99 % nach 6 h, sind zwar von dem La-imprägnierten Zeolith Na-Y bekannt. Nicht bekannt ist aber, wie sich Umsatz und Ausbeute mit der Zeit entwickeln, obwohl derartige Angaben von großer praktischer Bedeutung wären.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Alkalimetall-Zeolithen auf das katalytische Verhalten in der Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure untersucht mit dem Ziel, die Struktur-Wirkungsbeziehung für die Aktivität, Selektivität und das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren aufzuklären. Voraussetzung dazu ist die Charakterisierung der für die Reaktion ausgewählten Katalysatoren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Morphologie und Struktur sowie hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber polaren Adsorptiven. Als Referenzmaterial, an dem die meisten der untersuchten Eigenschaften gemessen werden, dienen ausgewählte Vertreter der in der Literatur ausgiebig untersuchten und beschriebenen Zeolithe Na-Y.

Die experimentelle Basis für die katalytischen Untersuchungen stellt eine neuartige Strömungsapparatur dar, die sich dadurch auszeichnet, dass der Kontakt der Milchsäure mit Metallteilen strikt vermieden und die Milchsäure sehr schnell verdampft wird. Diese Verdampfung findet außerdem räumlich getrennt vom Reaktionsort statt. Wie anhand von Experimenten ohne Katalysator gezeigt werden kann, gewährleistet die entwickelte Apparatur, dass Nebenreaktionen, insbesondere die Zersetzung von Milchsäure zu Acetaldehyd, nicht auftreten. Ein vernachlässigbar kleiner Blindumsatz wird wegen der Polymersisation von Milchsäure zwar gemessen, aber die Polymere scheiden sich nicht im Reaktor ab. Ablagerungen, die wegen des unvollständigen Verdampfens der Milchsäure im Reaktor entstehen und die Aussagen über das katalytische Verhalten der Katalysatoren verfälschen könnten, sind auf diese Weise ausgeschlossen. Das unterscheidet die in dieser Arbeit verwendete Apparatur von den aus der Literatur bekannten Strömungsapparaturen, bei denen sich Milchsäureoligomere im Zuge einer unvollständigen Verdampfung auf dem Katalysator abscheiden können.

Der Stand des Wissens ist, dass die Desaktivierung im Falle des Referenzmaterials Na-Y durch Ablagerungen verursacht wird, die sich durch die Zersetzung von Reaktionsteilnehmern während der Reaktion am Katalysator bilden. Diese Ablagerungen verursachen mit fortschreitender Reaktionslaufzeit einen Rückgang der Acrylsäure-Selektivität. Demgegenüber lassen die eigenen Untersuchungen erkennen, dass sich die Desaktivierung des Katalysators Na-Y hauptsächlich im Rückgang des Milchsäureumsatzes äußert und nur wenig durch den Rückgang der Acrylsäure-Selektivität. Schlussfolgerungen über die wahren Ursachen der Desaktivierung sind erstmalig möglich, weil in der verwendeten Strömungsapparatur apparative Artefakte definitiv ausgeschlossen werden können. Damit ist die Grundlage gelegt für eine von Nebeneinflüssen weitgehend befreite Charakterisierung des Desaktivierungsverhaltens der übrigen in der vorliegenden Arbeit ausgewählten Katalysatoren.

Im Fall von Na-Zeolithen, die die gleiche Struktur wie das Referenzmaterial aufweisen, nämlich die Faujasit-Struktur, bestimmt der elektrophile und nukleophile Charakter des Katalysatorgitters das Reaktionsgeschehen. Je höher die Nukleophilie ist, desto inaktiver ist der Katalysator. Die Gitterpolarität von nukleophilen und von amphoteren Zeolithen, also Katalysatoren, die nur schwache kationische Lewissäurezentren haben, führt dazu, dass freie Säuren und saure Oligomere im Porensystem agglomerieren und sich Adsorptiv-Cluster mit intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden. Große Cluster können das Porensystem nicht mehr verlassen und verhindern deshalb den Zugang der Milchsäure zu den aktiven Zentren. Im Ergebnis dessen geht der Umsatz mit der Zeit zurück. Die Bildungsgeschwindigkeit der genannten Cluster ist für basische Zeolithe wie Na-X größer als für Na-Y, für den speziellen Fall, dass die letzteren amphoter sind. Deswegen ist die Desaktivierung an der erstgenannten Katalysatorart zum Beginn der Reaktion stärker ausgeprägt. Hat der Katalysator einen sauren Charakter, können die schnellen Reaktionen Decarboxylierung und Veresterung ablaufen, woraus eine hohe Aktivität resultiert. Adsorptiv-Cluster entstehen nicht. Trotzdem wird im Zuge der Reaktion an sauren Zeolithen mehr Kohlenstoff im Porensystem als an den basischen Katalysatoren abgelagert. Das liegt daran, dass es sich bei diesen Ablagerungen um Koks, also um ungesättigte Zersetzungsprodukte von adsorbierten Reaktionsteilnehmern, handelt. Im Gegensatz zu den Adsorptiv-Clustern ist der Koks weniger raumfüllend und der Zugang der aktiven Zentren ist trotz der Ablagerungen möglich. Folglich ist die Desaktivierung an den sauren Katalysatoren sehr langsam oder tritt gar nicht auf. Beide Effekte, also die hohe Aktivität und die langsamere Desaktivierung, werden durch Brønstedsäurezentren und Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies verstärkt.

Nennenswerte Mengen von Acrylsäure werden nur an den kationisch-sauren Na-Faujasiten gebildet, wobei die Menge an den untersuchten amphoteren Y-Zeolithen höher ist als an dem nukleophilen X-Zeolith. An stark-sauren Na-Faujasiten entsteht fast ausschließlich Acetaldehyd. Das liegt daran, dass eine hohe Acrylsäure-Selektivität nur dann erzielt wird, wenn die Zersetzung von Milchsäure zu Acetaldehyd kinetisch behindert ist. Das gelingt durch das Bereitstellen von nukleophilen Zentren in den amphoteren und nukleophilen Zeolithen. Der positive Effekt auf die Acrylsäure-Selektivität besteht aber nur zu Beginn der Reaktion. Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, ist das Formieren der oben erwähnten sauren Adsorptiv-Cluster die Ursache des Selektivitäts-Rückganges für große Reaktionslaufzeiten. Mit voranschreitender Akkumulation werden Brønstedsäurezentren in Form der Cluster bereitgestellt, die die Reaktion von Milchsäure zugunsten der Acetaldehyd-Bildung beeinflussen.

Weil in Cs- und K-haltigen Katalysatoren, die durch Ionenaustausch des Ausgangszeolithen Na-Y mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,4$  erhalten werden, weniger Platz vorhanden ist, können nur kleine Cluster entstehen. Darum ist der Rückgang des Umsatzes mit der Zeit an solchen Zeolithen langsamer als an der entsprechenden Na-Variante. Die Abnahme der Acrylsäure-Selektivität wird mit der Zeit ebenfalls vermindert. Interessanterweise spielt dabei der Grad des Ionenaustausches kaum eine Rolle. Da die Adsorption saurer Ablagerungen an allen modifizierten Faujasiten nicht vollständig verhindert werden kann, ist das Ausmaß der Desaktivierung immer noch beträchtlich.

Wird eine Zeolithstruktur verwendet, die im Gegensatz zu FAU nicht die Bildung von Clustern begünstigt, ist die Reaktion von Milchsäure zu Acrylsäure stationär, wie die Reaktion am kationisch-sauren Zeolith Na-ZSM-5 zeigt. Allerdings ist wegen der Gitterzusammensetzung die Acetaldehyd-Bildung kinetisch ungehemmt. Das Austauschen von  $\text{Na}^+$  durch  $\text{K}^+$  hat keinen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität von Na-ZSM-5. Katalysatoren vom Typ MOR wären wegen der chemischen Zusammensetzung zwar besser für das Unterdrücken der Acetaldehyd-Bildung geeignet, werden aber trotz der geringen Tendenz zur Akkumulation desaktiviert. Wahrscheinlich liegt das an dem schlechten Massentransport innerhalb der MOR-Struktur.

Weil die Reaktionsführung an Na-ZSM-5 stationär möglich ist, wird an diesem Zeolith am Ende der untersuchten Reaktionslaufzeit auch die höchste Acrylsäure-Ausbeute realisiert. Die im Unterschied dazu höchste Acrylsäure-Selektivität wird hingegen an dem Zeolith Na-Y und den teilgetauschten Zeolithen K-Y und Cs-Y erreicht, die dabei jedoch desaktiviert werden und zwar wegen der oben erörterten Zusammenhänge.

In Bild 10.1 ist schematisch der Einfluss der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Zeolithkatalysatoren auf die Reaktion von Milchsäure zusammengefasst. Im Hinblick auf eine weitere Katalysatoroptimierung besteht die Aufgabe darin, ein Zeolith-System zu finden, das nukleophile Zentren in ausreichendem Maß bereitstellt, ohne dass es zur Clusterbildung kommt. Das kann zum einen durch das weitere Verringern der Adsorptivkapazität und Affinität (Variante a in Bild 10.1) von FAU-Zeolithen erfolgen. Zum anderen sollte die Zeolithstruktur erlauben, bei hoher Nukleophilie aus geometrischen Gründen die Clusterbildung zu unterdrücken (Variante b in Bild 10.1). Eine dafür geeignete Struktur ist möglicherweise der EMT-Zeolith, der mit FAU-Zeolith vergleichbare elektronische Eigenschaften besitzt und dabei eine kleinere Kapazität gegenüber Adsorptiven hat.

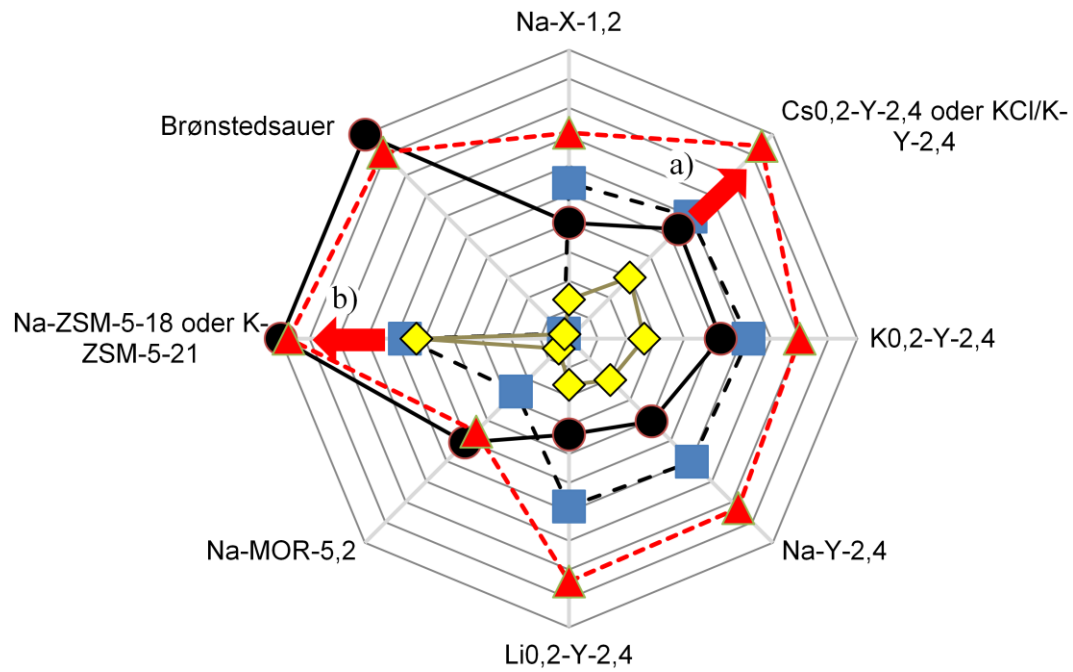


Bild 10.1: Schematische Zusammenfassung der Reaktionseigenschaften einiger Katalysatoren. (● Stetigkeit der Aktivität: Verhältnis des Umsatzes nach 285 min Reaktionslaufzeit zum Wert am Anfang der Laufzeit in w.E., ■ Höchste innerhalb von 285 min gemessene Acrylsäure-Selektivität ▲ Stetigkeit der Acrylsäure-Bildung: Acrylsäure-Selektivität nach 285 min Reaktionslaufzeit im Verhältnis zum höchsten gemessenen Wert in w.E., ◆ Acrylsäure-Ausbeute nach 285 min Reaktionslaufzeit)



## 11 Literaturverzeichnis

- [1] D. Peters, N. Holst, B. Herrmann, S. Lulies, H. Stolte, in "Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie", 3. Aufl., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Hrsg.), Gülzow, 2010, 80 Seiten.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [3] M. Sefkow, in: "Römpp Online", "Acrylsäure", B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning (Hrsg.), Georg Thieme Verlag.
- [4] <http://www.reportlinker.com/p01050261-summary/Global-and-China-Acrylic-Acid-and-Esters-Industry-Report.html>, aufgerufen am: 15.2. 2014.
- [5] <http://de.transparencymarketresearch.com/>, aufgerufen am: 15.2. 2014.
- [6] T. Werpy, G. R. Petersen (Hrsg.), Results of Screening for Potential Candidates from Sugar and Synthesis Gas, U.S. Department of Energy, U.S. Department of Commerce, Oak Ridge, TN, Springfield, VA, 2004, 6861 Seiten.
- [7] B. J. Nikolau, M. A. D. N. Perera, L. Brachova, B. Shanks, *Plant J.* 54 (2008) 536-545.
- [8] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* 257 (2008) 163-171.
- [9] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 14017-14025.
- [10] G. Schweiger, W. Buckel, *FEBS Lett.* 185 (1985) 253-256.
- [11] M. Akedo, C. L. Cooney, A. J. Sinskey, *Bio. Technol.* 1 (1983) 791-794.
- [12] S.-H. Lee, S. J. Park, O.-J. Park, J. Cho, J. W. Rhee, *J. Microbiol. Biotechnol.* 19 (2009) 474-481.
- [13] A. J. J. Straathof, S. Sie, T. T. Franco, L. A. M. Wielen, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67 (2005) 727-734.
- [14] A. J. J. Straathof, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1871-1908.
- [15] X. Xu, J. Lin, P. Cen, *Chin. J. Chem. Eng.* 14 (2006) 419-427.
- [16] Y. Fan, C. Zhou, Z. X., *Catal. Rev.* 51 (2009) 293-324.
- [17] R. Datta, M. Henry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1119-1129.
- [18] M. A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *Biotech. Adv.* 31 (2013) 877-902.
- [19] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [20] F. A. Castillo Martinez, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. Domínguez González, A. Converti, R. P. d. S. Oliveira, *Trends Food Sci. Tech.* 30 (2013) 70-83.
- [21] C. H. Holten, A. Müller, D. Rehbinder, "Lactic Acid: Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives", VCH, Weinheim, 1971, S. 566.
- [22] S. Varadarajan, D. J. Miller, *Biotechnol. Progr.* 15 (1999) 845-854.
- [23] W. S. L. Mok, M. J. Antal, M. Jones, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4596-4602.
- [24] C. T. Lira, P. J. McCrackin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2608-2613.
- [25] G. C. Gunter, R. H. Langford, J. E. Jackson, D. J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 974-980.

- [26] T. M. Aida, A. Ikarashi, Y. Saito, M. Watanabe, R. L. Smith Jr., K. Arai, J. *Supercrit. Fluids* 50 (2009) 257-264.
- [27] J. Zhang, J. Lin, P. Cen, *Can. J. Chem. Eng.* 86 (2008) 1047-1053.
- [28] J.-G. Na, B. E. Yi, J. N. Kim, K. B. Yi, S.-Y. Park, J.-H. Park, J.-N. Kim, C. H. Ko, *Catal. Today* 156 (2010) 44-48.
- [29] H.-Y. Oh, J.-H. Park, Y.-W. Rhee, J.-N. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 788-793.
- [30] G. C. Gunter, D. J. Miller, J. E. Jackson, *J. Catal.* 148 (1994) 252-260.
- [31] J. Zhang, Y. Zhao, M. Pan, X. Feng, W. Ji, C.-T. Au, *ACS Catal.* 1 (2011) 32-41.
- [32] P. Sun, D. H. Yu, Z. C. Tang, H. Li, H. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9082-9087.
- [33] A. Lucke, A. Göpferich, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 55 (2003) 27-33.
- [34] Aspen Database, Aspen Plus V7.3.
- [35] M. Kraus, H. Knözinger, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", 2. Aufl., G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 7, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 3592-3603.
- [36] I. Mochida, Y. Anju, A. Kato, T. Seiyama, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3785-3788.
- [37] H. Noller, K. Thomke, *J. Mol. Catal.* 6 (1979) 375-392.
- [38] H. Knözinger, *J. Catal.* 24 (1972) 57-68.
- [39] H. G. Karge, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", 2. Aufl., G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 1096-1122.
- [40] H. Hattori, T. Shiba, *J. Catal.* 12 (1968) 111-120.
- [41] H. Karge, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* 76 (1971) 133-153.
- [42] J. Weitkamp, M. Hunger, in: "Introduction to Zeolite Science and Practice", 3. Aufl., J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam, 2007, S. 787-835.
- [43] J. W. Ward, *J. Catal.* 9 (1967) 225-236.
- [44] H. K. Beyer, in: "Molecular Sieves", H. G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 3, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002, S. 203-255.
- [45] A. E. Hirschler, *J. Catal.* 2 (1963) 428-439.
- [46] J. Weitkamp, *Solid States Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [47] E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, *Zeolites* 7 (1987) 545-548.
- [48] J. Huang, Y. Jiang, V. R. R. Marthala, Y. S. Ooi, J. Weitkamp, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 129-136.
- [49] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 42-45.
- [50] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 38 (1996) 521-612.
- [51] C. Mirodatos, P. Pichat, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1335-1342.
- [52] A. Abou-Kais, C. Mirodatos, J. Massardier, D. Barthomeuf, J. C. Vedrine, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 397-402.
- [53] J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *Catal. Lett.* 29 (1994) 281-291.

- [54] W. J. Mortier, *J. Catal.* 55 (1978) 138-145.
- [55] W. J. Mortier, in: "Studies in Surface Science and Catalysis", W. J. Mortier E. F. Vansant P.J. Grobet, G. Schulz-Ekloff (Hrsg.), Bd. 37, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 253-268.
- [56] R. T. Sanderson, "Chemical bonds and bond energy", Academic Press, New York, 1976, S. 218.
- [57] D. Barthomeuf, in: "Studies in Surface Science and Catalysis", G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke (Hrsg.), Bd. 65, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 157-169.
- [58] K. A. Van Genechten, W. J. Mortier, *Zeolites* 8 (1988) 273-283.
- [59] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoven, *J. Catal.* 26 (1972) 175-190.
- [60] K. Van Genechten, W. Mortier, P. Geerlings, *Chem. Commun.* (1986) 1278-1279.
- [61] K. A. Van Genechten, W. J. Mortier, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5063-5071.
- [62] L. Uytterhoeven, D. Dompas, W. J. Mortier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 2753-2760.
- [63] D. Barthomeuf, A. De Mallmann, in: "Studies in Surface Science and Catalysis", P.J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Hrsg.), Bd. 37, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 365-374.
- [64] H. K. C. Timken, N. Janes, G. L. Turner, S. L. Lambert, L. B. Welsh, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7236-7241.
- [65] H. K. C. Timken, G. L. Turner, J. P. Gilson, L. B. Welsh, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7231-7235.
- [66] G. Engelhardt, in: "Studies in Surface Science and Catalysis", J. Klinowski, J. B. Barrie (Hrsg.), Bd. 52, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 151-162.
- [67] G. Engelhardt, R. Radeaglia, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 271-274.
- [68] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 112 (1988) 427-436.
- [69] B.-L. Su, F. Docquir, *Langmuir* 17 (2001) 3341-3347.
- [70] R. Schenkel, R. Olindo, J. Kornatowski, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A* 307 (2006) 108-117.
- [71] M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 751-758.
- [72] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6371-6379.
- [73] J. C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377-401.
- [74] D. Barthomeuf, B.-H. Ha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69 (1973) 2147-2157.
- [75] D. Barthomeuf, B.-H. Ha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69 (1973) 2158-2165.
- [76] S. Bordiga, E. Garrone, C. Lamberti, A. Zecchina, C. O. Arean, V. B. Kazansky, L. M. Kustov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994) 3367-3372.
- [77] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4837-4843.
- [78] M. Rep, A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, J. G. van Ommen, N. Roesch, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8624-8630.
- [79] R. J. Gorte, *Catal. Today* 28 (1996) 405-414.

- [80] P. O. Scokart, P. G. Rouxhet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 76 (1980) 1476-1489.
- [81] J. W. Ward, in: "Zeolite Chemistry and Catalysis", 1. Aufl., J. A. Rabo (Hrsg.), ACS Monograph, Bd. 171, American Chemical Society, Washington D. C., 1976, S. 118-284.
- [82] E. P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [83] A. N. Fitch, H. Jobic, A. Renouprez, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1311-1318.
- [84] B. G. Silbernagel, A. R. Garcia, J. M. Newsam, *Colloid Surface A* 72 (1993) 71-80.
- [85] H. G. Karge, E. Geidel, *Molecular Sieves* 4 (2004) 1-200.
- [86] US Patent 2 859 240, 04. November 1958, Minnesota Mining and Manufacturing Co. (Erf.: R. E. Holmen).
- [87] US Patent 4 729 978, 08 März 1988, Texaco Inc. (Erf.: R. A. Sawicki).
- [88] US Patent 4 786 756, 22. November 1986, Standard Oil Co. (Erf.: C. Papanizos, W. G. Shaw, S. R. Dolhyi).
- [89] US Patent 7538247, 6. Oktober 2005, Ciba Specialty Chemicals Corp. (Erf.: L. Craciun, G. P. Benn, J. Dewing, G. W. Schriver, W. J. Peer, B. Siebenhaar, U. Siegrist).
- [90] R. Gläser, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", 2. Aufl., G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 1987-2007.
- [91] P. E. Savage, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603-621.
- [92] T. Richter, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 340-343.
- [93] M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel, *Green Chem.* 5 (2003) 280-284.
- [94] M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* 36 (2005) 118-126.
- [95] L. Ott, M. Bicker, A. Kruse, H. Vogel, *Chem.-Ing.-Tech.* 77 (2005) 124-128.
- [96] L. Ott, S. Kohl, M. Bicker, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 1561-1568.
- [97] L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* 38 (2006) 80-93.
- [98] V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel, *Catal. Today* 121 (2007) 121-129.
- [99] G. C. Gunter, R. Craciun, M. S. Tam, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* 164 (1996) 207-219.
- [100] M. S. Tam, G. C. Gunter, R. Cracuina, D. J. Miller, J. E. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3505-3512.
- [101] M. S. Tam, R. Craciun, D. J. Miller, J. E. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2360-2366.
- [102] D. C. Wadley, M. S. Tam, P. B. Kokitkar, J. E. Jackson, D. J. Miller, *J. Catal.* 165 (1997) 162-171.
- [103] E. Blanco, P. Delichere, J. M. M. Millet, S. Loidant, *Catal. Today* 226 (2014) 185-191.
- [104] V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare, S. B. Umbarkar, *Green Chem.* 15 (2013) 1211-1217.
- [105] P. Sun, D. H. Yu, K. M. Fu, M. Y. Gu, Y. Wang, H. Huang, H. H. Ying, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1345-1349.

- [106] H. Wang, D. Yu, P. Sun, J. Yan, Y. Wang, H. Huang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1799-1803.
- [107] J. Yan, D. H. Yu, H. Li, P. Sun, H. Huang, *J. Rare Earth* 28 (2010) 803-806.
- [108] J. Yan, D. H. Yu, P. Sun, H. Huang, *Chinese J. Catal.* 32 (2011) 405-411.
- [109] D. Yu, P. Sun, Z. Tang, Z. Li, H. Huang, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 484-490.
- [110] G. Mirth, J. A. Lercher, M. W. Anderson, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3039-3044.
- [111] B. Burger, K. Haas-Santo, M. Hunger, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 71 (1999) 732-735.
- [112] M. Fritz, Dissertation, Universität Stuttgart, 1996.
- [113] M. Bandyopadhyay, R. Bandyopadhyay, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 51-62.
- [114] T. Holl, Dissertation, Universität Stuttgart, 2014.
- [115] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 381-394.
- [116] S. Rabl, Dissertation, Universität Stuttgart, 2011.
- [117] J. A. Rabo, P. H. Kasai, *Prog. Solid State Chem.* 9 (1975) 1-19.
- [118] <http://www.iza-structure.org/databases/>, aufgerufen am: 09.04. 2014.
- [119] [http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?-db=crystal\\_data&-lay=web&-recid=58&-find=](http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-recid=58&-find=), aufgerufen am: 26.4. 2014.
- [120] P. Conte, R. Spaccini, A. Piccolo, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 44 (2004) 215-223.
- [121] C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [122] G. Näfe, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, *Catal. Lett.* 144 (2014) 1144-1150.
- [123] K. Doerffel, "Statistik in der analytischen Chemie", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, S. 190.
- [124] I. E. Maxwell, A. Baks, in: "Molecular Sieves", *Advances in Chemistry*, Bd. 121, American Chemical Society, 1973, S. 87-95.
- [125] A. Philippou, M. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 5774-5783.
- [126] J. Nölte, "ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele", Wiley-VCH, Weinheim, 2002, S. 271.
- [127] J. A. Rabo, in: "Zeolite Chemistry and Catalysis", J. A. Rabo (Hrsg.), ACS Monograph, Bd. 171, American Chemical Society, Washington D.C., 1976, S. 332-349.
- [128] J. A. Rabo, M. L. Poutsma, G. W. Skeels, in "5th International Congress of Catalysis", North Holland Publishing, 1973, S. 1353-1363.
- [129] A. Seidel, U. Tracht, B. Boddenberg, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 15917-15922.
- [130] L. Sierra de Saldarriaga, C. Saldarriaga, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2686-2691.
- [131] P. P. Man, M. Briend, M. J. Peltre, A. Lamy, P. Beaunier, D. Barthomeuf, *Zeolites* 11 (1991) 563-572.

- [132] M. Briend, M. J. Peltre, A. Lamy, P. P. Man, D. Barthomeuf, *J. Catal.* 138 (1992) 90-100.
- [133] S. Dzwigaj, M. Briend, M. J. Peltre, D. Barthomeuf, *Zeolites* 10 (1990) 157-162.
- [134] A. Simon, J. Köhler, P. Keller, J. Weitkamp, A. Buchholz, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 68 (2004) 143-150.
- [135] W. J. Mortier, H. J. Bosmans, J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 650-656.
- [136] P. Norby, F. I. Poshni, A. F. Gualtieri, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 839-856.
- [137] [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xml?db=crystal\\_data&lay=web&recid=102&find=](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?db=crystal_data&lay=web&recid=102&find=), aufgerufen am: 29.4. 2014.
- [138] [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xml?db=crystal\\_data&lay=web&recid=99&find=](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?db=crystal_data&lay=web&recid=99&find=), aufgerufen am: 28.4. 2014.
- [139] <http://izasc.ethz.ch/cgi-bin/collection2.py>, aufgerufen am: 1.5. 2014.
- [140] M. Briend, A. Shikholeslami, M.-J. Peltre, D. Delafosse, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 1989.
- [141] A. Corma, V. Fornés, M. J. Franco, F. A. Mocholí, J. Pérez-Pariente, in: "Fluid Catalytic Cracking II - Concepts in Catalysis Design", M. L. Occelli (Hrsg.), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1991, S. 79-95.
- [142] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 157-168.
- [143] M. R. Basila, T. R. Kantner, K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3197-3207.
- [144] G. M. Woltermann, J. S. Magee, S. D. Griffith, in: "Studies in Surface Science and Catalysis", J. S. Magee, M. Mitchell (Hrsg.), Bd. 76, Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 105-144.
- [145] J. W. Ward, *J. Colloid Interf. Sci.* 28 (1968) 269-278.
- [146] C. L. Angell, P. C. Schaffer, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3463-3470.
- [147] C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 439-448.
- [148] W. J. Mortier, H. J. Bosmans, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3327-3334.
- [149] C. J. Van Oers, K. Góra-Marek, B. Prelot, J. Datka, V. Meynen, P. Cool, *Langmuir* 30 (2014) 1880-1887.
- [150] M. L. Costenoble, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 72 (1976) 1877-1883.
- [151] H. S. Kim, D. Bae, W. T. Lim, K. Seff, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 9009-9018.
- [152] T. E. Daubert, R. P. Danner, "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation", Hemisphere Publ. Co., New York, 1989.
- [153] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme, Stuttgart, 2012.
- [154] W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger, *ACS Catal.* 3 (2013) 588-596.
- [155] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 54 (1989) 1-27.
- [156] K. J. Balkus, A. K. Khanmamedova, *J. Catal.* 151 (1995) 10-16.
- [157] D. Schuring, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 941-948.

# Abbildungsverzeichnis

Bild 4.1:	Mögliche Syntheserouten zur Acrylsäure.....	13
Bild 4.2:	Folgechemie der Milchsäure.....	15
Bild 4.3:	Temperaturabhängigkeit der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_T^\circ$ für die Decarboxylierung, Decarbonylierung und Dehydratisierung von Milchsäure.....	18
Bild 4.4:	Vereinfachtes Schema der heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen.....	20
Bild 4.5:	Parameter, die Einfluss auf den bevorzugten Eliminierungsmechanismus ausüben (nach .....	21
Bild 4.6:	Einfluss der Art des Gegenkations und des Aluminiumgehalts $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$ auf die mittlere Partialladung des Gittersauerstoffs.....	28
Bild 4.7:	Clusterbildung von adsorbiertem Methanol .....	32
Bild 4.8:	Wechselwirkung von Pyridin mit unterschiedlich starken elektrophilen Zentren und die Auswirkungen auf die Energie der CH-Streckschwingung $\nu_{19b}$ .....	34
Bild 4.9:	Verschiebung der Frequenz der C-H-Steckschwingung von Pyridin.....	35
Bild 4.10:	Reaktion von Milchsäure an Zeolith Na-Y mit $n_{Si}/n_{Al} = 2,5$ .....	43
Bild 4.12:	Langzeitverhalten von ■ Umsatz und ● Acrylsäure-Selektivität am Zeolith $Na_2HPO_4/Na-Y$ .....	49
Bild 5.1:	Mögliche Übergangszustände der Dehydratisierung von Milchsäure.....	57
Bild 5.2:	Schematischer Verlauf der Dehydratisierung von Milchsäure nach E2-Mechanismus .....	57
Bild 5.3:	Adsorption von Milchsäure an der Oberfläche eines mit Kaliumsalz KX imprägnierten Zeolithen.....	58
Bild 5.4:	Schematische Darstellung von adsorbierter Milchsäure an einem Katalysator mit elektrophilen (El) und nukleophilen (Nu) Zentren.....	59
Bild 5.5:	Übergangszustand der Reaktion von Milchsäure an Alkalimetallphosphat.....	59
Bild 7.1:	Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Strömungsapparatur	75
Bild 8.1:	Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe Na-FAU .....	87
Bild 8.2:	REM-Aufnahmen der Zeolithe Na-FAU .....	88
Bild 8.3:	$^{27}Al$ -MAS-NMR-Spektrum von FAU-Zeolithen.....	89
Bild 8.4:	Röntgendiffraktogramme der Zeolithe K,Na-Y-2,4 und der Zeolithe $Na_{0,8},M_{0,2}-Y-2,4$ mit $M = Li, Na, K, Cs$ .....	90
Bild 8.5:	Röntgendiffraktogramm und REM-Aufnahme von Na-MOR-5,2 .....	91
Bild 8.6:	Röntgendiffraktogramm von Na-ZSM-5-18, K-ZSM-5-21 und Na-ZSM-5-9.....	92
Bild 8.7:	Röntgendiffraktogramm von Na-SAPO-5 .....	93
Bild 8.8:	IR-Spektren der Na-Zeolithe mit adsorbiertem Pyridin .....	96
Bild 8.9:	IR-Spektren der Alkali-Zeolithe mit adsorbiertem Pyridin .....	98
Bild 8.10:	Übersicht über die Ergebnisse der Ammoniakadsorption bei 200 °C.....	100
Bild 8.11:	Verhältnis von irreversibel gebundener zur Gesamtammoniakmenge.....	101
Bild 8.12:	Ammoniak-TPD-Desorbogramm der Na-Zeolithe.....	103

Bild 8.13: Desorbgramme zweier aufeinanderfolgender NH <sub>3</sub> -TPD-Experimente mit demselben Adsorbensbett. ....	106
Bild 8.14: Ammoniak-TPD-Desorbgramm der per Ionenaustausch gewonnenen Zeolithe ..	107
Bild 8.15: IR-Spektrum von Pyridin, das an Na-X-1,2 bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert ist.....	109
Bild 8.16: Temperaturabhängigkeit der relativen Konzentration des Pyridins .....	110
Bild 8.17: Stärke der Wechselwirkung der Zeolithe mit polaren Adsorptiven am Beispiel Ammoniak und Pyridin.....	113
Bild 8.18: IR-Spektren von Pyridin, das an verschiedenen Zeolithen Y-2,4 adsorbiert ist...	114
Bild 8.19: IR-Spektren von Pyridin, das an verschiedenen Zeolithen adsorbiert ist.....	115
Bild 9.1: Röntgendiffraktogramm und <sup>27</sup> Al-MAS-NMR-Spektrum von Na-Y-2,4 vor und nach der Reaktion .....	122
Bild 9.2: Desaktivierung von Zeolith Na-Y-2,4 bei der Reaktion von Milchsäure.....	123
Bild 9.3: Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und <i>LHSV</i> = 3 h <sup>-1</sup> .....	124
Bild 9.4: Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und variabler Raumgeschwindigkeit .....	126
Bild 9.6: Farbe der Zeolith-Katalysatoren nach der Reaktion von Milchsäure .....	130
Bild 9.7: Produktbildung bei der Reaktion von Milchsäure an Na-Zeolithen vom Typ FAU bei 325 °C und variabler Raumgeschwindigkeit. ....	131
Bild 9.8: Reaktion von Milchsäure an Na-MOR-5,2 und Na-ZSM-5-18.....	134
Bild 9.10: Reaktion von Milchsäure an Li-X-1,2 und Na-ZSM-5-9 .....	138
Bild 9.11: Reaktion von Milchsäure an Zeolithen Na <sub>1-n</sub> ,K <sub>n</sub> -Y-2,4.....	140
Bild 9.12: <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an den K-Faujasiten nach der Reaktion von Milchsäure .....	143
Bild 9.13: Reaktion von Milchsäure an Zeolithen Na <sub>0,8</sub> ,M <sub>0,2</sub> -Y-2,4, für M = Li, K, Cs .....	145
Bild 9.14: <sup>13</sup> C-MAS-NMR-Spektren der Ablagerungen an den Katalysatoren M <sub>0,2</sub> -Y-2,4... ..	147
Bild 9.15: Reaktion von Milchsäure an den Zeolithen Na-ZSM-5-18 und K-ZSM-5-21 .....	149
Bild 10.1: Schematische Zusammenfassung der Reaktionseigenschaften einiger Katalysatoren .....	158

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Sanderson-Elektro negativitäten für einige ausgewählte Elemente .....	27
Tabelle 4.2: Abhängigkeit des elektrophilen und nukleophilen Charakters von der chemischen Zusammensetzung .....	30
Tabelle 4.3: Übersicht über die Arbeiten zur Reaktion von Milchsäurelösung (34 Ma.-%) in der Gasphase bei 5 bar.....	39
Tabelle 4.4: Trends bei der Reaktion von Milchsäure an Alkalihydroxiden auf SiO <sub>2</sub> bei 300°C.....	39



Tabelle 4.5: Übersicht über die Arbeiten zur Reaktion von Milchsäurelösung an nicht-zeolithischen Katalysatoren in der Gasphase bei Umgebungsdruck. ....	40
Tabelle 4.6: Übersicht über die Ergebnisse der Reaktion von Milchsäure an Zeolith Na-Y mit variierender Gitterzusammensetzung .....	42
Tabelle 7.1: Liste der verwendeten Chemikalien .....	64
Tabelle 7.2: Gekürzte IUPAC-Nomenklatur und die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen der Zeolith-Katalysatoren .....	66
Tabelle 7.4: Auswerten von N <sub>2</sub> -Adsorptionsisothermen .....	71
Tabelle 7.5: Parameter der gaschromatographischen Methode .....	77
Tabelle 8.1: Chemische Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der Zeolithe in der Na-Form.....	82
Tabelle 8.2: Chemische Zusammensetzung und Kurzbezeichnung der Zeolithe, die .....	82
Tabelle 8.3: Wassergehalt der über gesättigter Calciumnitratlösung gelagerten Zeolithe .....	86
Tabelle 8.4: Durch Röntgendiffraktometrie ermittelte Zellparameter a der Natrium-Faujasit-Katalysatoren .....	88
Tabelle 8.5: Übersicht über die berechneten Sauerstoffpartialladungen $\delta_o$ der Na-Zeolithe .....	94
Tabelle 8.6: Übersicht über die berechneten Sauerstoffpartialladungen $\delta_o$ der Zeolithe, die ausgehend von der entsprechenden Na-Form per Ionenaustausch hergestellt wurde.....	95
Tabelle 8.7: Übersicht über die Katalysatoren, die ausschließlich kationische Säurezentren besitzen. ....	99
Tabelle 8.8: Ergebnis der Pyridin-TPD .....	112
Tabelle 9.1: Ergebnis eines Blindtests bei 325 °C an einer Schüttung aus Quarzglasschrot .....	117
Tabelle 9.2: Ergebnis der Reaktion von wässriger Milchsäure mit der Konzentration 20 Ma.-% an Zeolith Na-Y-2,4 bei 325 °C und der Raumgeschwindigkeit ( <i>LHSV</i> ) von 3 h <sup>-1</sup> .....	119
Tabelle 9.3: Ergebnis der Stickstoff-Adsorption an Zeolith Na-Y-2,4 vor und nach der Verwendung bei der Reaktion von Milchsäure .....	121
Tabelle 9.4: Einfluss der Reaktion von Milchsäure auf das Porensystem der Katalysatoren Na-FAU-n.....	127
Tabelle 9.5: Ablagerungen auf den Zeolithen vom Typ FAU nach der Reaktion.....	131
Tabelle 9.6: Produktbildung bei der Reaktion an den Zeolithen Na-FAU bei 325 °C und variabler <i>LHSV</i> .....	132
Tabelle 9.7: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei <i>LHSV</i> = 3 h <sup>-1</sup> auf das Porensystem der Zeolithe MOR und ZSM-5.....	135
Tabelle 9.8: Verkokung der K-Zeolithe vom Typ FAU .....	142
Tabelle 9.9: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei <i>LHSV</i> = 3 h <sup>-1</sup> auf das Porensystem von K-FAU.....	142
Tabelle 9.10: Einfluss der Reaktion von Milchsäure bei <i>LHSV</i> = 3 h <sup>-1</sup> auf das Porensystem von Na <sub>0,8</sub> M <sub>0,2</sub> -Y-2,4 für M = Li, K, Cs .....	146

Tabelle 9.11: Verkokung der Zeolithe $\text{Na}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{-Y-2,4}$ für $\text{M} = \text{Li, K, Cs}$ nach der Reaktion.....	146
Tabelle 9.12: Einfluss der Einsatzkonzentration auf die Reaktion von wässriger Milchsäure an Zeolith Na-ZSM-5-18 bei $325\text{ }^\circ\text{C}$ .....	151

## Anhang

- 1) Übersicht über die aus der Literatur bekannten Katalysatorsysteme, die in der Gasphasenreaktion von Milchsäure Verwendung finden.

$X_{LA}$  Umsatz,  $S_{AA}$  Acrylsäure-Selektivität,  $Y_{AA}$  Acrylsäure-Ausbeute,  $T$  Reaktionstemperatur,  $p$  Druck im Reaktor,  $w_{LA}$  Milchsäurekonzentration, TOS Reaktionslaufzeit.

Katal.-System	$S_{AA} /$ %	$Y_{AA} /$ %	$X_{LA} /$ %	$T /$ °C	$p^* /$ mPa	$w_{LA} /$ Ma.-%	$TOS /$ min	Ref.
$Na_3PO_4 / SiO_2-Al_2O_3$	31	10	33	350	0,5	34	k. A.	[30]
$NaOH / SiO_2$	45	43	95	350	0,5	34	k. A.	[100-101]
$NaNO_3 / SiO_2$	25	16	71	350	0,5	34	k. A.	[100]
$LiOH / SiO_2$	17	3	20	300	0,5	34	k. A.	[101]
$NaOH / SiO_2$	25	16	62	300	0,5	34	k. A.	[101]
$KOH / SiO_2$	17	14	84	300	0,5	34	k. A.	[101]
$CsOH / SiO_2$	8	7	88	300	0,5	34	k. A.	[101]
Ca- $PO_4$ -OH mit $n_{Ca}/n_P = 1,3$	60	60	100	375		50	k. A.	[104]
$Ba_3(PO_4)_2 + \alpha-$ $Ba_2P_2O_7$	46	49	93	380		20	k. A.	[103]
Na-Y-2,5	14,8	14,2	96,1	325		29	360	[105]
Na-Y-2,5	35,9	34,6	96,3	325		29	120	[32]
Na-Y-2,5	8,0	7,5	93,8	325		29	360	[32]
Na-Y-4,5	34,8	34,8	100	350		38	k. A.	[106]
Na-Y-4,5	21,6	21,6	100	325		38	k. A.	[107]
Na-Y-4,5	21,6	21,4	99,2	325		38	k. A.	[108]
Na-Y-4,5	14,8	14,2	96,1	350		38	360	[109]
Na-Y-5,0	24,4	23,5	96,2	350		34	112	[31]
KF/Na-Y-2,5	39,9	36,4	91,2	325		29	120	[32]
KCl/Na-Y-2,5	53,8	52,2	97,1	325		29	120	[32]
KBr/Na-Y-2,5	59,9	58,2	97,1	325		29	120	[32]
KI/Na-Y-2,5	67,9	66,3	97,6	325		29	120	[32]
$KNO_3/Na-Y-2,5$	58,2	57,0	98,0	325		29	120	[32]
$K_2SO_4/Na-Y-2,5$	51,6	48,9	94,8	325		29	120	[32]
$K_2HPO_4/Na-Y-2,5$	49,7	47,0	94,5	325		29	120	[32]

Katal.-System	$S_{AA} /$ %	$Y_{AA} /$ %	$X_{LA} /$ %	$T /$ °C	$p^* /$ mPa	$w_{LA} /$ Ma.-%	$TOS /$ min	Ref.
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Na-Y-2,5	48,5	45,8	94,4	325		29	120	[32]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na-Y-2,5	46,7	44,4	95,1	325		29	120	[32]
KOH/Na-Y-2,5	44,2	42,6	96,3	325		29	120	[32]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y-5	42,9	34,1	79,4	350		34	k. A.	[31]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /Na-Y-5	51,5	42,0	81,5	350		34	k. A.	[31]
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y-5	51,0	45,0	88,3	350		34	k. A.	[31]
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na-Y-5	51,1	44,5	87,0	350		34	k. A.	[31]
2% La/Na-Y-4,5	56,3	56,3	100	350		38	k. A.	[106]
2% Ce/Na-Y-4,5	45,8	45,8	100	350		38	k. A.	[106]
2% Sm/Na-Y-4,5	36,0	36,0	100	350		38	k. A.	[106]
2% Eu/Na-Y-4,5	40,2	40,2	100	350		38	k. A.	[106]
2% Mg/Na-Y-4,5	12,2	12,1	98,8	325		38	k. A.	[108]
2% Ca/Na-Y-4,5	31,1	31,0	99,6	325		38	k. A.	[108]
2% Sr/Na-Y-4,5	43,7	43,6	99,7	325		38	k. A.	[108]
2% Ba/Na-Y-4,5	44,6	44,6	99,9	325		38	k. A.	[108]
Na-2% [La]-Y	36,2	35,3	97,6	350		38	360	[109]
2% La/Na-Y	56,3	55,5	98,5	350		38	360	[109]

## 2) Methodenfaktoren und Retentionszeiten

Acetaldehyd	2,3-Pentandion	Tetradekan	Propansäure	Acrylsäure	Milchsäure
$f$					
3,02	2,22	n. a.	2,58	2,67	5,83
$t_{ret}^* / \text{min}$					
1,6	5,4	11,5	13,6	15,2	23,0

\* wegen manueller Durchführung können sich die Zeiten beträchtlich verschieben. Angegeben ist ein repräsentatives Beispiel.

### 3) Abschätzung von Standardabweichungen

Reproduzierungsmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit durchgeführt indem i) eine Probe mehrfach vermessen wurde, oder ii) zwei Proben einfach vermessen wurden. Für die Spannweite  $R$  der Messwerte  $x$  gilt [123]:

$$R = x_{\max} - x_{\min}, \quad (1)$$

bzw. bei zwei Proben:

$$\bar{R} = \frac{(x_{\max} - x_{\min})_{\text{erste Probe}} + (x_{\max} - x_{\min})_{\text{zweite Probe}}}{2}. \quad (2)$$

Basierend auf der Spannweite kann die Standardabweichung  $s$  abgeschätzt werden [123]. Für die Doppelbestimmung einer Probe gilt [123]:

$$s = \frac{R}{1,41}, \quad (3)$$

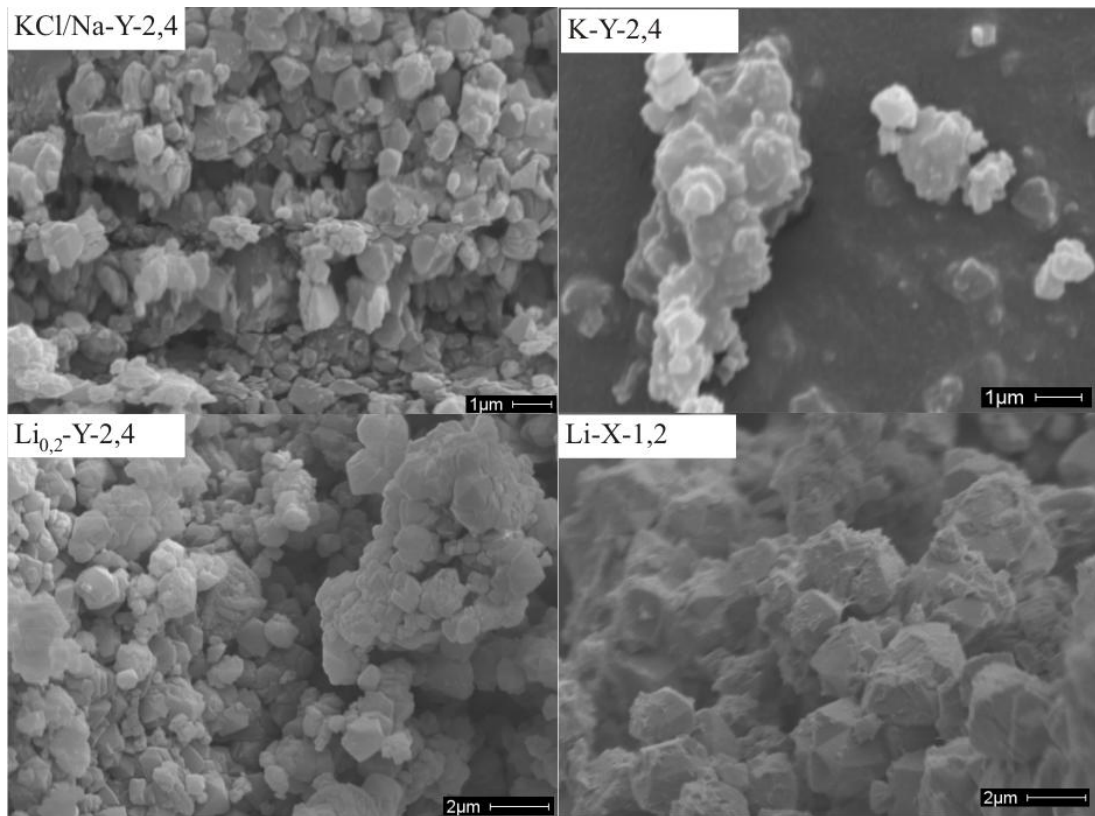
wohingegen bei der Dreifachbestimmung der Probe

$$s = \frac{R}{1,91} \quad (4)$$

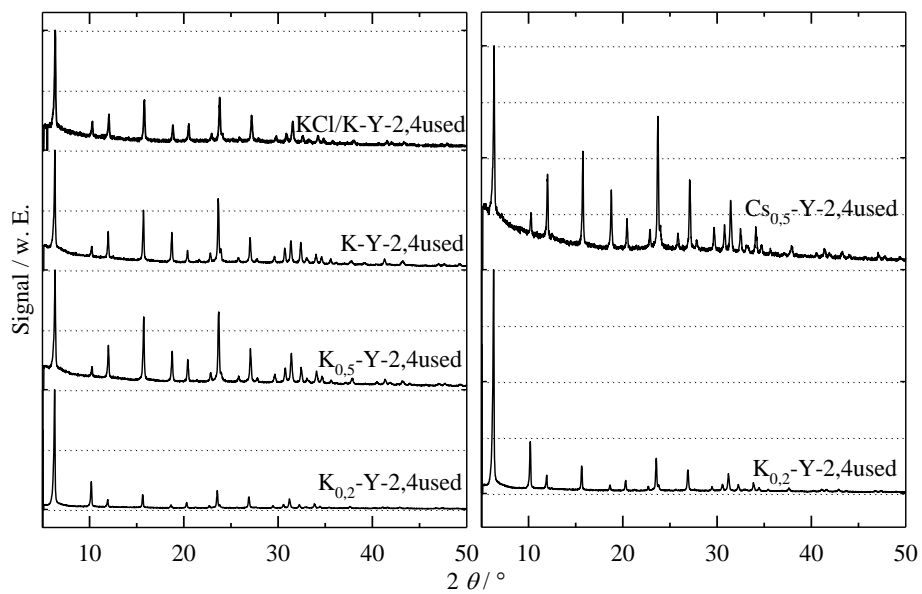
angenommen wird [123]. Die abgeschätzte Standardabweichung eines Messwertes, der durch die Einfachbestimmung zweier äquivalenter Proben bestimmt wurde, ist [123]:

$$s = \bar{R} \quad (5)$$

4) Zusätzlich REM-Aufnahmen der Katalysatoren



5) Zusätzliche Röntgendiffraktogramme der gebrauchten Katalysatoren



6) Ergänzende Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Physisorption

Ergebnis der Stickstoff-Adsorption vor und nach der Verwendung bei der Reaktion von Milchsäure bei 325 °C und  $LHSV = 3h^{-1}$ . ( $S_{BET}$  spezifische Oberfläche,  $V$  Porenvolumen,  $V_{mikro}$  Mikroporenvolumen,  $A_{mikro}$  Mikroporenoberfläche und  $A_{surf}$  Äußere Oberfläche)

	Na-X-1,2		Na-Y-2,3	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion,	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	740	10	610	50
$V / ml \cdot g^{-1}$	0,33	0,06	0,30	0,10
$V_{mikro} / ml \cdot g^{-1}$	0,26	0,00	0,19	0,01
$A_{mikro} / m^2 \cdot g^{-1}$	700	0	550	20
$A_{surf} / m^2 \cdot g^{-1}$	40	10	60	30
	Na-Y-2,6		Na-Y-5,2	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion,	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	850	20	670	350
$V / ml \cdot g^{-1}$	0,36	0,08	0,51	0,33
$V_{mikro} / ml \cdot g^{-1}$	0,27	0,00	0,21	0,11
$A_{mikro} / m^2 \cdot g^{-1}$	730	0	520	260
$A_{surf} / m^2 \cdot g^{-1}$	120	20	150	90
	Na-Y-7,6		Na-MOR-5,2	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	490	120	420	7
$V / ml \cdot g^{-1}$	0,48	0,32	0,51	0,05
$V_{mikro} / ml \cdot g^{-1}$	0,13	0,02	0,21	0,00
$A_{mikro} / m^2 \cdot g^{-1}$	300	30	520	0
$A_{surf} / m^2 \cdot g^{-1}$	200	900	150	0
	Na-ZSM-18		K <sub>0,2</sub> -Y-2,4	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	300	250	690	40
$V / ml \cdot g^{-1}$	0,22	0,16	0,36	0,07
$V_{mikro} / ml \cdot g^{-1}$	0,10	0,08	0,24	0,01
$A_{mikro} / m^2 \cdot g^{-1}$	260	210	640	20
$A_{surf} / m^2 \cdot g^{-1}$	40	40	50	20

	K <sub>0,5</sub> -Y-2,4		K-Y-2,4	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	770	15	780	30
$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,34	0,13	0,40	0,07
$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,27	0,00	0,27	0,01
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	730	15	720	8
$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	40	0	60	22
	KCl/K-Y-2,4		Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4	
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	800	8	880	35
$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,45	0,06	0,39	0,06
$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,28	0,00	0,31	0,01
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	750	0	820	10
$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	50	8	60	25
	Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4			
	Vor der Reaktion	Nach der Reaktion		
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	690	30		
$V / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,32	0,07		
$V_{\text{mikro}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	0,25	0,00		
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	660	0		
$A_{\text{surf}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	30	30		

7) Zusätzliche Informationen zu den katalytischen Experimenten

$X_{\text{LA}}$  Umsatz,  $S_{\text{AA}}$  Acrylsäure-Selektivität,  $S_{\text{AcH}}$  Acetaldehyd-Selektivität,  $S_{\text{PrCOOH}}$  Propansäure-Selektivität,  $S_{\text{PTD}}$  2,3-Pentandion-Selektivität; Werte sind Integrale für die Zeitdauer 60 min, Reaktion bei 325 °C.

Na-X-1,2; $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{\text{LA}} / \%$	$S_{\text{AA}} / \%$	$S_{\text{AcH}} / \%$	$S_{\text{PTD}} / \%$	$S_{\text{PrCOOH}} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	91,5	25,3	8,7	0,3	3,1	37,4	n.a.
165	53,6	53,9	13,5	0,0	2,5	69,9	n.a.
225	40,5	43,5	24,3	0,0	2,7	70,5	n.a.
285	40,6	38,4	23,0	0,0	2,8	64,2	n.a.



Na-X-2,3; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	100,0	41,7	16,3	1,8	1,7	61,6	90,4
165	99,5	59,5	13,2	2,7	1,9	77,3	91,6
225	87,7	64,1	12,3	2,1	1,8	80,4	93,9
285	72,0	58,9	14,3	1,8	1,6	76,6	94,9
Na-X-2,6; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	100,0	30,1	16,6	1,8	1,6	50,2	86,3
165	100,0	62,6	14,5	3,7	2,2	83,0	95,2
225	87,0	68,5	11,8	3,2	1,9	85,5	95,6
285	60,9	62,1	11,8	2,3	1,6	77,9	95,9
Na-X-5,2; $LHSV = 12 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	95,1	2,1	51,7	0,0	0,5	44,1	n.a
165	97,8	2,2	58,4	0,0	0,3	55,9	n.a
225	97,4	2,4	56,2	0,0	0,4	47,4	n.a
285	97,3	2,3	62,2	0,0	0,2	48,6	n.a
Na-X-7,6; $LHSV = 6 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	99,5	5,7	56,1	0,0	0,8	62,6	n.a
165	97,9	9,0	54,7	0,0	0,9	64,5	n.a
225	83,8	9,6	57,5	0,0	1,0	68,1	n.a
285	71,9	9,5	62,7	0,0	0,9	73,0	n.a

Na-MOR-5,2; $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	82,7	26,0	38,3	0,2	0,6	62,6	90,1
165	53,0	19,0	44,2	0,0	0,7	64,5	93,1
225	46,0	14,7	42,9	0,0	1,0	68,1	93,2
285	42,1	11,8	39,7	0,0	1,3	73,0	93,9
Na-ZSM-5-18; $LHSV = 6 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	93,6	54,3	34,9	0,0	0,3	89,5	95,7
165	91,8	56,9	35,3	0,0	0,3	92,5	96,4
225	95,7	55,8	38,1	0,0	0,4	94,3	95,8
285	95,6	55,3	37,0	0,0	0,3	92,6	96,5
K <sub>0,2</sub> -Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	99,7	45,0	18,4	1,3	2,3	66,9	92,5
165	95,6	62,2	18,5	1,9	2,1	84,7	95,7
225	70,2	56,2	22,3	1,5	1,8	81,7	96,4
285	52,5	49,8	24,4	1,2	1,6	77,0	94,4
K <sub>0,5</sub> -Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	97,9	47,1	16,7	2,3	1,6	67,8	94,1
165	91,5	58,0	17,5	2,9	1,6	80,0	96,4
225	77,9	55,2	18,7	2,4	1,5	77,7	97,0
285	55,0	53,4	23,0	2,0	1,7	80,1	98,4
K-Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	95,5	50,4	12,0	4,4	1,5	68,3	94,8
165	84,4	56,1	13,6	4,6	1,5	75,8	96,8
225	64,1	51,3	15,8	4,3	1,4	72,9	96,9
285	53,9	46,2	19,4	3,8	1,5	70,9	97,3

KCl/K-Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	99,1	47,5	11,1	4,1	1,8	64,5	94,1
165	93,6	56,9	12,6	4,8	1,3	75,5	97,0
225	69,8	49,8	16,4	4,6	1,8	72,5	96,9
285	54,5	49,6	18,3	4,3	1,5	73,8	97,9
Li <sub>0,2</sub> -Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	98,8	33,8	24,7	0,4	2,4	61,3	92,3
165	98,2	58,2	19,9	0,9	2,9	81,8	94,7
225	61,1	46,3	21,5	0,5	3,2	71,5	97,4
285	32,8	48,9	30,2	0,0	4,6	83,7	98,6
Cs <sub>0,2</sub> -Y-2,4; $LHSV = 3 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	98,9	43,3	22,0	1,0	2,7	69,1	93,9
165	99,3	59,0	19,9	1,4	2,1	82,3	97,0
225	79,4	59,7	21,3	0,9	1,6	83,5	96,7
285	53,1	56,3	25,9	0,7	1,5	84,5	98,7
K-ZSM-5-21; $LHSV = 6 \text{ h}^{-1}$							
$TOS / \text{min}$	$X_{LA} / \%$	$S_{AA} / \%$	$S_{AcH} / \%$	$S_{PTD} / \%$	$S_{PrCOOH} / \%$	Kohlenstoffbilanz / %	Massenbilanz / %
105	75,6	45,4	33,6	0,4	0,9	80,3	94,8
165	72,3	50,9	38,1	0,3	1,1	90,4	95,6
225	74,2	49,4	40,7	0,2	0,9	91,2	96,3
285	70,3	50,0	39,1	0,3	0,9	90,3	96,9