

***In-situ*-infrarotspektroskopische Untersuchung der Aldolkondensation von n-Butanal an basischen Festkörperkatalysatoren**

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

vorgelegt von

Ute Ryma

aus Dortmund

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp

Mitberichter: Professor Dr. rer. nat. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2001

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart
2001

***In-situ*-infrarotspektroskopische Untersuchung der Aldolkondensation von n-Butanal an basischen Festkörperkatalysatoren**

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

vorgelegt von

Ute Ryma

aus Dortmund

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp

Mitberichter: Professor Dr. rer. nat. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2001

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart

2001

Der Weg zum Tun ist zu sein.

Lao-tse

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1997 bis September 2000 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp danke ich für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, selbständig und eigenverantwortlich zu arbeiten.

Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. M. Hunger möchte ich für sein Interesse an der Arbeit und die Bereitschaft zur Diskussion danken.

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung und Kreativität der technischen Mitarbeiter des Instituts nicht möglich gewesen. Vielen Dank insbesondere an Ingo Nägele, Jochen Schäfer und Andreas Stieber aus der mechanischen Werkstatt.

Den Kolleginnen und Kollegen am Institut, vor allem Marcus Breuninger, Andreas Buchholz, Solveig Gomm, Rolf Greiner, Andreas Raichle, Rainer Rakoczy und Friedrich Schell möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Besonderer Dank gilt Marcus Breuninger für seine Unterstützung in der schwierigen Anfangsphase.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten, und Mathias für seine Geduld und sein Verständnis.

I Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	1
2	Zusammenfassung	8
3	Einleitung und Problemstellung	11
4	Literaturübersicht	13
4.1	Bedeutung basischer Feststoffkatalysatoren.....	13
4.2	Arten und Herstellung fester Basen.....	15
4.2.1	Basische Oxide	15
4.2.2	Zeolithe und MCM-41	18
4.2.3	Nicht-oxidische Basen.....	21
4.2.4	Superbasen	22
4.3	Charakterisierung basischer Feststoffe.....	24
4.3.1	Titration	24
4.3.2	Thermische Verfahren: Mikrokalorimetrie und TPD.....	24
4.3.3	Spektroskopie	25
4.3.4	Testreaktionen	31
4.4	Aldolkondensation von n-Butanal.....	35
4.4.1	Kondensationsreaktion	35
4.4.2	Kondensation und Hydrierung	38
5	Experimenteller Teil	40
5.1	Herstellung der Katalysatoren	40
5.1.1	Synthese von MCM-41	40
5.1.2	Synthese von Hydrotalcit	40
5.1.3	Ionenaustausch	40
5.1.4	Imprägnierung	41
5.1.5	Herstellung von palladiumhaltigen Katalysatoren	42
5.2	Charakterisierung der Katalysatoren	43
5.3	Aufbau der Apparatur.....	43
5.4	IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption von Deuteriochloroform	46

5.5	Durchführung und Auswertung der Testreaktion	46
5.5.1	Reaktionsdurchführung	46
5.5.2	Analytik	47
5.5.3	Auswertung.....	48
5.6	Durchführung und Auswertung der Aldolkondensation von n-Butanal.....	50
5.6.1	Reaktion im Festbettreaktor.....	50
5.6.2	Reaktion in der IR-Zelle	50
5.6.3	Auswertung.....	51
6	Ergebnisse und Diskussion	54
6.1	Strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren.....	54
6.1.1	Charakterisierung der Zeolithe	54
6.1.2	Charakterisierung von MCM-41.....	57
6.1.3	Charakterisierung von Hydrotalcit.....	60
6.1.4	Charakterisierung der imprägnierten Oxide	61
6.2	Untersuchung der basischen Zentren mit CDCl_3	62
6.2.1	Adsorption von Deuteriochloroform an alkaliionen- ausgetauschten Zeolithen X und Y	62
6.2.2	Untersuchung der basischen Zentren von Hydrotalcit.....	64
6.2.3	Untersuchung von imprägnierten Materialien.....	65
6.3	Knoevenagel-Kondensation als Testreaktion	72
6.3.1	Knoevenagel-Kondensation an alkaliionenausgetauschten Zeolithen	72
6.3.2	Knoevenagel-Kondensation an imprägnierten Materialien.....	73
6.4	Aldolkondensation von n-Butanal	76
6.4.1	Aldolkondensation im Festbettreaktor.....	76
6.4.2	Charakterisierung der Katalysatoren nach Einsatz in der Katalyse	81
6.4.3	<i>In-situ</i> -infrarotspektroskopische Untersuchung der Aldolkondensation.....	84
6.4.4	Variation der Reaktionsbedingungen	102
7	Literaturverzeichnis	111

II Abkürzungsverzeichnis

II.1 Abkürzungen

CsAc	Cäsiumacetat
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph
GC-MS	gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MCM	Mobil Composite of Matter
w. E.	willkürliche Einheiten
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

II.2 Indices

0	Ausgangszustand
atm	Atmosphäre
aus	austretend
BA	n-Butanal
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BJH	Barret, Joyner und Halenda
BMN	Benzylidenmalonsäuredinitril
ein	eintretend
ges	gesamt
i, j, k	Komponente i, j, k
Kat.	Katalysator
max	maximal
p	Pore
R	Reaktion
s	Standard
tr	Trägergas

II.3 Formelzeichen

	Dimension	
A	1	dimensionslose Peakfläche im Gaschromatogramm
A	m^2/g	spezifische Oberfläche
C	1	Gerätekonstante
d	m	Durchmesser
f	1	FID-Korrekturfaktor
M	g/mol	Molmasse
m	g	Masse
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
p	bar	Druck
R	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	allgemeine Gaskonstante
S	1	Selektivität
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
\dot{V}	cm^3/min	Volumenstrom
W/F	$\text{g}\cdot\text{h}/\text{mol}$	modifizierte Verweilzeit
WHSV	1/h	Weight Hourly Space Velocity
X	1	Umsatz
Y	1	Ausbeute
ν	1	stöchiometrischer Koeffizient
Θ	$^\circ$	Winkel

1 Abstract

Hydroformylation (oxo synthesis) is one of the most important reactions for the synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. CO and H₂ are added to olefins forming aldehydes whereby the carbon chain of the olefin is extended by one C-atom. In 1996, 6.5·10⁶ t of hydroformylation products were synthesized worldwide [1]. Propene is the most important starting material, leading to n-butanal as the reaction product. In further processing, the hydroformylation products are hydrogenated or oxidized, or they are converted in aldol reactions. By aldol condensation of n-butanal, 2-ethylhexenal is prepared. 2-Ethylhexenal is further hydrogenated forming 2-ethylhexanol, one of the most important ester plasticizers. In 1994, more than 2.3·10⁶ t of 2-ethylhexanol have been produced [1].

The aldol condensation of n-butanal is carried out on an industrial scale in the liquid phase, using sodium hydroxide or an anion exchange resin as catalysts. n-Butanal is fully converted into 2-ethylhexenal at a reaction temperature of 80 - 100 °C [1]. However, when sodium hydroxide is employed as the catalyst, problems of corrosion are encountered. Furthermore, the spent caustic has to be neutralized. Large amounts of salt are formed which have to be disposed of. Therefore, a substitution of sodium hydroxide by solid bases, which moreover can be separated more easily from the reaction mixture, is desired. The use of a solid catalyst combining basic and hydrogenating properties offers further advantages, because the aldol condensation and the subsequent hydrogenation of 2-ethylhexenal could be carried out in one step.

Research concerning the gas-phase aldol condensation of n-butanal on solid basic catalysts revealed that high conversion and almost 100 % selectivity can be achieved with fresh catalysts. However, fast deactivation of the solid catalysts was observed. Catalyst lifetimes were much too short for an industrial use. Essentially three different reasons were proposed for the activity decay:

- Side reactions were postulated to occur on Lewis acid sites of zeolites, leading to a decomposition of the (reactant and product) aldehydes [2].
- Formation of butyl-n-butyrate by a Tishchenko side reaction was proposed due to detection of butyl-n-butyrate in the product gas stream [3]. Butyl-n-butyrate was assumed to decompose forming butyric acid which poisons the basic catalysts. The presence of both acidic and basic sites on the catalyst surface was claimed to be necessary for the Tishchenko reaction [4].
- Blocking of the catalysts' active sites by oligomerization of the reactant aldehyde (or ketone) was named as a reason for the deactivation [5].

However, hints at the deactivation mechanism were always obtained indirectly, and no systematic studies have been published so far. As deactivation is the most important factor impeding an industrial use of solid basic catalysts in aldol condensation reactions, this work is concerned with the direct infrared spectroscopic observation of the processes occurring on the catalyst surface. By *in situ* infrared spectroscopy, information about the deactivation mechanism should be obtained in a direct way.

Several different solid basic catalysts were selected: Alkali-exchanged zeolites X and Y were chosen as weakly basic, microporous materials. Some zeolite samples were further impregnated with alkali hydroxide to prepare more strongly basic catalysts. Besides, different meso- and macroporous carriers (MCM-41, silica gel, MgO, γ -Al₂O₃) were impregnated with various alkali metal salts. The pure oxide carriers were also applied as catalysts. With these materials, different base strengths and different pore geometries were realized. So-called superbasic materials were excluded, because they are easily poisoned by water formed in the aldol condensation reaction.

In order to correlate activity and selectivity of solid catalysts with their surface properties, it is necessary to thoroughly characterize the materials. Many approved methods exist for the characterization of solid acids due to their importance in oil refining and petrochemistry. However, the properties of solid bases concerning the nature, density, strength and distribution of their base sites have so far been studied to a much lesser extent, and there are no methods generally applied. In this work, two different techniques have been chosen: The infrared spectroscopic characterization using deuteriochloroform as a probe molecule was compared with a catalytic test reaction. For infrared spectroscopy, deuteriochloroform was adsorbed on previously evacuated catalyst samples, and the C-D stretching vibration was used as analytical signal. Upon interaction of the probe molecule with a catalyst's base sites, the C-D bond is weakened and the C-D stretching band is shifted towards lower wavenumbers. From the intensity of the shift, conclusions about the catalyst's base strength can be drawn. For the catalytic test, the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and malononitrile was chosen, because it proceeds unequivocally base catalyzed under mild reaction conditions. The basic catalysts were characterized by both methods in order to see (i) if structurally different materials (micro/macroporous, weakly/strongly basic) can be compared by these methods and (ii) if the two techniques lead to the same results and are suited for the characterization of solid bases.

Using deuteriochloroform as a probe molecule for the spectroscopic characterization of alkali-exchanged zeolites X and Y, results were obtained in accordance with those reported in the literature. Studying alkali-impregnated and calcined materials it was shown that the base strength of these catalysts is only determined by the cation of the salt

used in the impregnation. The anion has no influence on the base sites formed. At least two different kinds of base sites with a different base strength were detected. Their existence and their relative density is determined by the carrier material: For cesium-impregnated zeolites, ZnO, MgO or γ -Al₂O₃, a C-D stretching vibration band of adsorbed deuteriochloroform was detected at 2213 cm⁻¹. In the case of impregnated γ -Al₂O₃, this band showed a shoulder extending towards lower wavenumbers. The infrared spectrum of deuteriochloroform adsorbed on cesium-impregnated silica gel or MCM-41 was dominated by a vibration band around 2163 cm⁻¹. A band at 2213 cm⁻¹ was also present, its intensity being, however, much lower. These results indicate that impregnated silica gel and MCM-41 possess a higher density of strong base sites than the other materials. The nature of those sites cannot be identified on the basis of infrared spectroscopy alone. Possibly, different oxide species (e.g., Cs₂O₂, Cs₂O, CsO₂, ...) are present as guest components on the different carriers. Different cluster sizes of the guest oxide could be responsible for the different base strength as well: On less polar carriers like silica gel and MCM-41, larger particles of the guest oxide may be formed whereas spreading of the oxide occurs on the other carrier materials. The oxygen in Cs-O-Cs structures is enriched in electrons in comparison to that in, e.g., Cs-O-Al groups. Therefore, base sites of higher strength should be present in larger clusters of the guest oxide. From the spectroscopic characterization, the following order of catalysts concerning their base strength can be drawn:

- NaY < KNaY < CsNaY < NaX < KNaX < RbNaX \approx CsNaX,
- CsOH/CsNaY < CsOH/MgO < CsNaX \leq CsOH/CsNaX \approx CsOH/ γ -Al₂O₃ < CsOH/SiO₂ = CsOH/MCM-41.

When the ion-exchanged zeolites were applied as catalysts in the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and malononitrile, results were obtained which are consistent with the spectroscopic characterization: The zeolites' activity in the test reaction increased with increasing strength of their base sites as determined by adsorption of deuteriochloroform. Comparing structurally different catalysts, however, some discrepancies between the spectroscopic and catalytic data were observed. MgO, CsOH/MgO and CsOH/CsNaY proved to be more active in the test reaction than CsNaX, although they were shown to possess base sites of lower strength by the spectroscopic characterization. On the other hand, the spectroscopically detected very strong base sites of CsOH/SiO₂ and CsAc/MCM-41 displayed no special activity in the Knoevenagel condensation. For the inconsistent results, several explanations can be offered: As the reactants used in the test reaction are rather large, diffusional limitations may occur in the channels of zeolite catalysts, leading to a seemingly lower activity of CsNaX. Furthermore, the test reaction may not be sensitive enough for a distinction of the differently strong base sites. The weaker base sites may be sufficient for the condensation

reaction. Also, besides the base strength, the density and accessibility of active sites is an important factor in the test reaction. Therefore, different cluster sizes of the guest component in impregnated materials may influence the result of the catalytic test. The lower activity of CsOH/SiO₂ could, therefore, be due to less active sites exposed. On the other hand, it cannot be excluded that deuteriochloroform fails to detect very strong base sites because of a dissociation of the C-D bond on those sites, but this seems less likely. Summing up, the basic properties of materials with equal structure can be properly compared by the methods presented in this work. When structurally different materials are studied, textural properties have to be taken into account.

When alkali-exchanged zeolite Y was employed as catalyst in the gas-phase aldol condensation of n-butanal, a low conversion of less than 20 % was observed at a reaction temperature of 150 °C. The desired product, 2-ethylhexenal, was formed with a selectivity of almost 100 %. The catalysts slightly lost their activity with increasing time-on-stream. Using the stronger basic alkali ion-exchanged zeolite X, initial conversions up to 80 % were achieved with still 100 % selectivity. However, these catalysts suffered from a more pronounced deactivation, the conversion dropped to around 8 % during the first 15 hours. After this time, it remained constant in the case of KNaX and CsNaX. When zeolite CsNaY was impregnated with CsOH, the resulting material was initially far more active than the ion-exchanged zeolite, but it also deactivated much faster. MgO and γ -Al₂O₃ in their pure or impregnated forms lost their activity even faster than the zeolitic materials. Impregnation of these oxides increased the deactivation velocity. On the contrary, impregnated silica gel proved to be more stable than the zeolite catalysts. From all materials studied, KOH/SiO₂ turned out as the best catalyst. Initially, a conversion of 70 % was achieved which decreased to a value of 9 % during 50 hours on-stream. By comparing CsNaX, CsNaY, MCM-41 and silica gel which had been cesium-impregnated to the same degree, it could be seen that the deactivation proceeds faster with decreasing pore diameters of the catalysts. A characterization of the spent zeolite catalysts by ²⁷Al MAS NMR spectroscopy revealed no damage of the zeolite structure. By nitrogen adsorption measurements it was shown that the pores of micro- and mesoporous materials become blocked during the catalytic reaction. This explains the increasing deactivation velocity with decreasing pore diameter of the catalysts. The spent catalysts could be re-activated by heating in nitrogen at 500 °C.

From the physico-chemical characterization of the deactivated catalysts it can be concluded that the activity loss is caused by deposition of non-volatile compounds rather than by a damage of the catalyst structure. The nature of the deposited compounds, however, cannot be identified by these methods. This may partly be achieved by extracting the organic deposits from the catalyst surface, or by dissolution of the inorganic catalyst and analysis of the organic residue. During these proceedings, however,

a modification of the organic compounds is likely to occur. Therefore, one aim of this work was to investigate if it is possible to directly observe the deactivating species by *in situ* infrared spectroscopy.

By means of *in situ* infrared spectroscopy, information about the nature of the compounds adsorbed on the catalyst surface during the reaction is obtained. The catalyst material is pressed into self-supporting wafers with a density of ca. 5 mg/cm². The wafers are mounted into an IR-cell suited for flow conditions. The reactant gas mixture flows around the catalyst mixture and the effluent can be analyzed on-line by gas chromatography. Typical vibration bands of adsorbed reactants and (by-)products can be identified by measuring reference spectra of the pure compounds adsorbed on the catalyst surface at room temperature. The reactant and the reaction products are best identified by their C=O stretching vibration bands. Due to conjugation of the C=C and C=O double bonds in 2-ethylhexenal, the C=O stretching vibration band is shifted towards lower wavenumbers in comparison to that of n-butanal, which allows distinction of the two substances.

When the aldol condensation was studied by *in situ* infrared spectroscopy using zeolite CsNaY as a catalyst, mainly vibration bands due to adsorbed n-butanal were observed. 2-Ethylhexenal was also adsorbed on the surface of CsNaY during catalysis, but in a considerably lower amount than n-butanal. This is consistent with the low conversion determined by on-line gas chromatographic analysis of the product gas stream. The amount of 2-ethylhexenal adsorbed on the catalyst decreased with increasing time-on-stream as well as the conversion, but no reason for this development could be found in the infrared spectra. When zeolite CsNaX was used as catalyst, the situation was different. As could be expected because of the higher conversion, more 2-ethylhexenal was adsorbed on the surface of this catalyst. At the beginning of the reaction, the intensity of the C=O stretching vibration band resulting from the adsorption of 2-ethylhexenal was higher than that of the band belonging to adsorbed n-butanal. With increasing time-on-stream, a third band developed in the C=O stretching vibration region, which could be attributed to the formation of a carboxylate ion. The same band was observed after adsorption of butyric acid on CsNaX at room temperature. When CsOH/CsNaY was used as the catalyst, almost only bands due to adsorbed 2-ethylhexenal were observed at the beginning of the reaction. However, these bands were reduced very rapidly, and the asymmetric stretching vibration of the COO⁻ group developed. In the literature, it has been proposed that n-butanal can undergo a Tishchenko reaction on acid-base catalysts in which butyl-n-butyrate is formed [3,4]. The ester is assumed to decompose into butyric acid and butanol. Butyric acid dissociates on base sites of the catalyst and forms the carboxylate anion detected by infrared spectroscopy. In this work it was shown that the carboxylate ion is strongly bound to the catalyst surface and cannot be desorbed by purging with nitrogen at reaction temperature. For this reason, butyric acid could not be detected in the product gas

stream by gas chromatography. n-Butanol and butyl-n-butyrate were found in integral samples of the reactor effluent condensate. In the literature, it was claimed that a Tishchenko reaction only occurs when acid and base sites are both present on the catalyst surface. In this study, however, it appeared that an increasing base strength of the catalyst not only enhances the aldol condensation, but also facilitates the undesired Tishchenko side reaction. On less active catalysts like CsNaY or MCM-41, no evidence for carboxylate formation was found. On strongly basic impregnated catalysts, the carboxylate stretching vibration band developed very fast and with high intensity. The drop in n-butanal conversion could be correlated with the increasing integrated intensity of this band. On pure or impregnated MgO and γ -Al₂O₃, the only vibration bands observed were those due to oligomers of n-butanal and to the carboxylate ion. No bands of adsorbed n-butanal or 2-ethylhexenal were found. These catalysts seem to be very active in the condensation reaction (leading to oligomers) as well as in the Tishchenko reaction. In the case of these materials, Lewis acidity of magnesium and aluminum cations may facilitate the side reaction, as is proposed in the literature. From the *in situ* infrared spectroscopic measurements it can be concluded that the fast deactivation of strongly basic catalysts used in the aldol condensation of n-butanal is caused by the formation of a carboxylic acid which dissociates at the catalysts' base sites, thereby poisoning them. The carboxylate ion formed is strongly adsorbed on the catalyst surface and presumably blocks the pores of micro- and mesoporous catalysts. The formation of non-volatile oligomers on n-butanal may also be a reason for the catalyst deactivation. Vibration bands that may result from the presence of oligomers were detected on basic catalysts, but with low intensity. Therefore it seems likely, that the formation of a carboxylic acid, maybe by a Tishchenko reaction, constitutes the main reason for the deactivation of strongly basic (and therefore initially highly active) catalysts. By *in situ* infrared spectroscopy the species responsible for the catalyst deactivation could be directly identified.

On the basis of these results, attempts were made to prevent carboxylic acid formation or to desorb the carboxylate ion from the catalyst surface. By increasing the reaction temperature, catalyst deactivation could be slowed down. However, at a reaction temperature of 250 °C or higher, significant amounts of side products and higher condensation products were formed. By *in situ* infrared spectroscopy, some already deactivated catalysts were studied after increasing the reaction temperature from 150 °C to 200 °C. It could be seen that the increase of n-butanal conversion with increasing temperature was not due to a desorption of the carboxylate ion but to a reduction of surface coverage with n-butanal and 2-ethylhexenal.

A displacement of the carboxylic acid from the catalyst surface by water was attempted. However, the addition of water to the reactant gas stream did not result in an increase of the catalysts' activity. Instead, the reaction equilibrium was shifted towards formation of n-butanal when high amounts of water were present.

Carrying out the aldol condensation in a reducing atmosphere (hydrogen instead of nitrogen as carrier gas) on KNaX led to a lower deactivation velocity. The same effect was observed when palladium was added to the catalyst. Infrared spectroscopic measurements revealed that under these conditions, formation of the carboxylate anion was not suppressed. Instead, the surface coverage with n-butanal and 2-ethylhexenal was reduced. Under those reaction conditions, catalyst deactivation still proceeds too fast for an industrial use of the catalysts. This might be different using other conditions, for example higher pressure of hydrogen. If not, process development in the field of catalyst regeneration techniques should be useful, as it was shown by infrared spectroscopic observation of the spent catalysts that the carboxylate ion can be removed from the catalysts by heating in nitrogen at around 400 °C.

2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden basische Festkörperkatalysatoren hinsichtlich ihrer Wirkung in der Aldolkondensation von n-Butanal untersucht. Das Produkt dieser technisch interessanten Reaktion, 2-Ethylhexenal, wird nach Hydrierung zum gesättigten Alkohol in der Weichmacherproduktion eingesetzt. Beim Versuch, die üblicherweise als Katalysator verwendete Natronlauge durch feste Basen zu ersetzen und die Reaktion in der Gasphase durchzuführen, begegnet man dem Problem einer schnellen Katalysatordeaktivierung. Durch direkte infrarotspektroskopische Beobachtung der basischen Festkörperkatalysatoren während der Kondensationsreaktion sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, wodurch die Desaktivierung verursacht wird und ob sie verhindert werden kann. Als Katalysatoren wurden durch Ionenaustausch oder Imprägnierung modifizierte Zeolithe X und Y und MCM-41-Materialien, reine und imprägnierte Oxide (MgO , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sowie Hydrotalcit eingesetzt.

Um Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften der Festkörper und ihrer Aktivität und Desaktivierung in der Kondensationsreaktion zu erkennen, war es notwendig, die basischen Zentren der eingesetzten Materialien genau zu charakterisieren. Für die Charakterisierung von festen Säuren stehen aufgrund ihrer großen Bedeutung in der Erdölverarbeitung anerkannte Verfahren zur Verfügung. Dagegen sind die Eigenschaften fester Basen hinsichtlich der Art, Zahl, Stärke und Verteilung der basischen Zentren weniger umfassend untersucht, und es gibt bisher keine allgemein anerkannte Methode. In dieser Arbeit wurde als ein Verfahren die infrarotspektroskopische Beobachtung der Adsorption von deuteriertem Chloroform an den basischen Zentren ausgewählt. Außerdem wurden die Katalysatoren in einer Testreaktion, der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril, eingesetzt.

In der Charakterisierung der basischen Festkörperkatalysatoren mit Deuteriochloroform als Sondenmolekül zeigte sich, daß bei Katalysatoren, deren basische Zentren durch Imprägnierung eines Trägers mit Alkalimetallverbindungen und anschließende Calcination erzeugt werden, die Stärke der Basenzentren nur durch das verwendete Alkalimetall bestimmt wird. Das Anion der Imprägnierkomponente hat darauf keinen Einfluß. Durch die Adsorption von Deuteriochloroform wurden mindestens zwei Arten von basischen Zentren detektiert, deren relative Häufigkeit vom verwendeten Trägermaterial abhängt. Bei cäsiumimprägnierten Zeolithen und ZnO , MgO oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde nach Adsorption von Deuteriochloroform eine C-D-Streckschwingungsbande um 2213 cm^{-1} gefunden, die teilweise ($\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) eine Schulter im niederfrequenten Schwingungsbereich aufwies. Im Spektrum von Deuteriochloroform auf cäsiumimprägniertem MCM-41 oder Silicagel dominierte dagegen eine Schwingungsbande bei 2163 cm^{-1} , die Intensität der Bande bei 2213 cm^{-1} war deutlich geringer. Dies deutet

darauf hin, daß imprägniertes Silicagel und MCM-41 stärker basische Zentren in größerer Dichte besitzen als die übrigen Materialien. Über die Natur der unterschiedlichen basischen Zentren kann allein aufgrund der infrarotspektroskopischen Untersuchung keine endgültige Aussage getroffen werden. Möglicherweise liegen verschiedene oxidische Spezies als Gastkomponente auf der Trägeroberfläche vor, so z. B. Cs_2O_2 , Cs_2O , CsO_2 oder andere Suboxide. Außerdem könnten unterschiedlich große Cluster des Gastoxids zu einer unterschiedlichen Basenstärke führen. Anhand der Ergebnisse der spektroskopischen Charakterisierung können die untersuchten Festkörperkatalysatoren hinsichtlich der Stärke ihrer basischen Zentren folgendermaßen eingeordnet werden:

- $\text{NaY} < \text{KNaY} < \text{CsNaY} < \text{NaX} < \text{KNaX} < \text{RbNaX} \approx \text{CsNaX}$,
- $\text{CsOH/CsNaY} < \text{CsNaX} < \text{CsOH/MgO} \leq \text{CsOH/CsNaX} \approx \text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{CsOH/SiO}_2 = \text{CsOH/MCM-41}$.

Beim Einsatz der alkaliionenausgetauschten Zeolithe in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril wurden Ergebnisse erhalten, die sehr gut mit der infrarotspektroskopischen Charakterisierung übereinstimmen: Die Aktivität der Zeolithe in der Testreaktion nahm zu mit der Stärke ihrer basischen Zentren, wie sie durch die Adsorption von Deuteriochloroform bestimmt worden war. Beim Vergleich von mikro- und makroporösen Materialien traten dagegen Widersprüche zwischen den spektroskopischen und katalytischen Daten auf: MgO , CsOH/MgO , CsOH/CsNaY und $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erwiesen sich gegenüber CsNaX als aktiver in der Testreaktion, obwohl in der infrarotspektroskopische Untersuchung weniger stark basische Zentren gefunden worden waren. Dagegen zeigten die spektroskopisch detektierten stark basischen Zentren von CsOH/SiO_2 und CsOH/MCM-41 keine katalytische Wirkung. Für die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Charakterisierungsmethoden gibt es mehrere mögliche Gründe: In der Knoevenagel-Kondensation der relativ großen Reaktanden Benzaldehyd und Malonsäuredinitril könnte beim Einsatz von Zeolithen eine Diffusionshemmung auftreten. Die Testreaktion ist außerdem möglicherweise nicht empfindlich genug, um zwischen den unterschiedlich stark basischen Zentren der imprägnierten Materialien zu unterscheiden. Außerdem spielt in der Testreaktion nicht nur die Stärke, sondern auch die Zahl und Zugänglichkeit der basischen Zentren eine Rolle, so daß sich eine unterschiedliche Clustergröße der Gastkomponente auf das Ergebnis des katalytischen Tests auswirkt.

In der Aldolkondensation von n-Butanal wurde beim Einsatz von alkaliionenausgetauschtem Zeolith Y nur ein geringer Umsatz beobachtet, der im Verlauf des Experiments weiter zurückging. Die Selektivität zum Zielprodukt 2-Ethylhexenal betrug praktisch 100 %. Mit dem stärker basischen ionenausgetauschten Zeolith X wurde zu Beginn der Reaktion ein hoher Umsatz (bis zu 80 %) erreicht. Diese Katalysatoren desaktivierten jedoch stärker als Y-Materialien. Durch eine Imprägnierung mit Cäsiumhydroxid wurde

die anfängliche Aktivität von CsNaY deutlich gesteigert, die Desaktivierungsgeschwindigkeit nahm aber ebenfalls zu. Bei imprägniertem Aluminium- und Magnesiumoxid trat ein besonders schneller Aktivitätsverlust auf, während sich kaliumimprägniertes Silicagel als Katalysator mit der besten Standzeit erwies. Alle Katalysatoren konnten durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf 500 °C reaktiviert werden. Eine Schädigung der Katalysatorstruktur trat nicht auf. Durch Stickstoff-Adsorptionsmessungen zeigte sich eine Verstopfung der Poren von mikro- und mesoporösen Katalysatoren nach dem Einsatz in der Aldolkondensation.

Mit Hilfe der *In-situ*-Infrarotspektroskopie konnte während der Durchführung der Aldolkondensation unter Strömungsbedingungen beobachtet werden, welche Substanzen auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegen. Neben Schwingungsbanden von n-Butanal und 2-Ethylhexenal wurden weitere Banden gefunden, die sich einem Carboxylatanion zuordnen lassen. Vermutlich läuft auf der Katalysatoroberfläche nicht nur die Aldolkondensation ab, sondern in geringerem Maße auch eine Tiščenko-Reaktion, durch die n-Butanal (oder 2-Ethylhexenal) zur entsprechenden Carbonsäure umgesetzt wird. Die Säure wird an stark basischen Zentren des Katalysators deprotoniert und das gebildete Carboxylatanion unter den Reaktionsbedingungen so stark auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, daß die Carbonsäure weder im Produktgas nachgewiesen noch durch Spülen mit Inertgas von der Oberfläche desorbiert werden konnte. Mit zunehmender Basenstärke des eingesetzten Katalysators wird nicht nur die Aldolkondensation, sondern auch die Nebenreaktion begünstigt. Durch das adsorbierte Carboxylatanion werden die basischen Zentren der Katalysatoren vergiftet. Bei mikro- und mesoporösen Materialien tritt darüber hinaus eine Verstopfung der Poren auf. Die Bildung von höherkondensierten Aldolprodukten auf der Katalysatoroberfläche kann aufgrund der IR-Untersuchungen als eine Ursache für die Desaktivierung nicht ausgeschlossen werden. Der schnelle Aktivitätsverlust stark basischer Katalysatoren ist jedoch in erster Linie auf die Bildung des Carboxylatanions zurückzuführen.

Durch die Zugabe von Wasser zum Reaktionsgas konnte keine Desorption der Carboxylat-Spezies vom Katalysator erreicht werden. Bei Durchführung der Reaktion mit Wasserstoff als Trägergas wurde an kaliumausgetauschtem Zeolith X eine Verringerung der Desaktivierungsgeschwindigkeit gefunden, ebenso bei Verwendung des zusätzlich mit Palladium als Hydrierkomponente versehenen Zeoliths. Dabei wurde die Bildung des Carboxylatanions jedoch nicht unterdrückt, sondern die Belegung der Katalysatoroberfläche mit n-Butanal und 2-Ethylhexenal vermindert.

3 Einleitung und Problemstellung

Eine der wichtigsten Reaktionen zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff stellt die Hydroformylierung (Oxo-Synthese) dar, in der H_2 und CO an Olefine addiert werden [1]. Dabei entstehen Aldehyde, deren Kohlenstoffkette gegenüber dem Olefin um ein C-Atom verlängert ist. Die Weltkapazität für Hydroformylierungsprodukte betrug 1996 mehr als 6,5 Mio. Jahrestonnen. Propen ist der wichtigste Ausgangsstoff und n-Butanal das bedeutendste Reaktionsprodukt. Die Produkte der Hydroformylierung werden entweder durch direkte Hydrierung oder Oxidation oder in Aldolreaktionen weiterverarbeitet. In der Aldolkondensation von n-Butanal entsteht 2-Ethylhexenal, das in der nächsten Verarbeitungsstufe zu 2-Ethylhexanol hydriert wird. Zusammen mit n-Butanol macht 2-Ethylhexanol den größten Anteil der Oxoprodukte aus. Weltweit wurden 1994 über 2,3 Mio. Jahrestonnen 2-Ethylhexanol hergestellt. 2-Ethylhexanol wird in der Weichmacherproduktion verwendet, vorwiegend zur Herstellung von Estern mit Dicarbonsäuren (Phthalsäure, Adipinsäure) [1].

Die Aldolkondensation von n-Butanal wird industriell in der Flüssigphase in Gegenwart von Natronlauge oder einem basischen Ionenaustauscherharz durchgeführt. Bei 80-100°C erfolgt praktisch quantitativer Umsatz zu 2-Ethylhexenal. Ein Ersatz der flüssigen Lauge durch basische, bevorzugt anorganische Festkörperlatalysatoren ist wünschenswert, um die beim Einsatz der Lauge auftretenden Probleme hinsichtlich Korrosivität, Trennung vom Reaktionsprodukt und Entsorgung zu vermeiden. Bei Verwendung eines festen basischen Katalysators mit zusätzlicher Hydrierkomponente könnten außerdem die Aldolkondensation und die anschließende Hydrierung des 2-Ethylhexenals zu einem einzigen Verfahrensschritt vereinigt werden.

Die Aldolkondensation von n-Butanal kann in der Gasphase an verschiedenen festen Basen mit prinzipiell 100 %iger Selektivität zum 2-Ethylhexenal und anfänglich hohen Umsätzen durchgeführt werden. Es tritt jedoch eine rasche Desaktivierung der eingesetzten Feststoffkatalysatoren auf. Die Katalysatorstandzeiten sind bei weitem nicht ausreichend für einen industriellen Einsatz. Da die Desaktivierung das größte Hindernis für die Verwendung fester Basen in der industriellen Aldolkondensation darstellt, sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob mit Hilfe der Infrarotspektroskopie Aussagen über die Ursache der Desaktivierung getroffen werden können. Es sollten *in-situ*, also während der Reaktion unter Strömungsbedingungen, die auf der Katalysatoroberfläche ablaufenden Vorgänge spektroskopisch beobachtet werden. Dazu war der Aufbau einer Normaldruckströmungsapparatur mit integrierter Durchfluß-IR-Zelle notwendig.

Um Informationen über den Zusammenhang zwischen den Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren und ihrer Wirkung in der Aldolkondensation von n-Butanal zu erhalten, mußten die basischen Zentren der eingesetzten Materialien charakterisiert werden. Dies sollte auf spektroskopischem und auf katalytischem Weg erfolgen. Es sollten ein geeignetes Sondenmolekül für die infrarotspektroskopische Untersuchung der basischen Zentren und eine Testreaktion ausgewählt werden. Dabei bestand die Frage, inwieweit basische Feststoffe unterschiedlicher Art, also Zeolithe und Oxide, stark und schwach basische Materialien, mit Hilfe der beiden Methoden in eine gemeinsame "Basizitäts-Skala" eingeordnet werden können. Außerdem war zu untersuchen, wie gut die spektroskopischen und katalytischen Daten übereinstimmen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse beschrieben, die bei der infrarotspektroskopischen Charakterisierung der basischen Katalysatoren mit Deuteriochloroform als Sondenmolekül und beim Einsatz der Materialien in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril erhalten wurden. Der zweite Teil ist der Untersuchung der Aldolkondensation von n-Butanal gewidmet.

4 Literaturübersicht

4.1 Bedeutung basischer Feststoffkatalysatoren

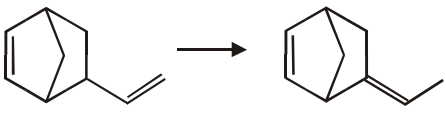
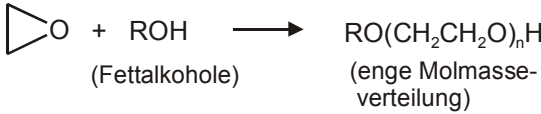
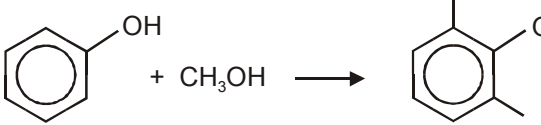
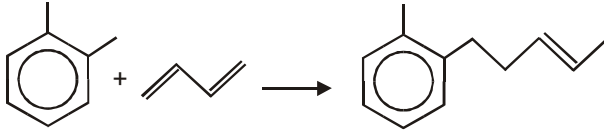
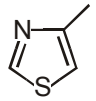
Beim Einsatz von flüssigen Laugen als Katalysatoren in industriellen Prozessen treten mehrere Probleme auf: Aufgrund der stark ätzenden Wirkung der Lauge ist bei der Handhabung große Vorsicht geboten. Flüssige Laugen sind korrosiv und müssen nach dem Einsatz in der Katalyse neutralisiert werden, wobei große Salzmengen als Abfallprodukt entstehen. Daher ist ein Ersatz der flüssigen Laugen durch basische Feststoffe erwünscht, denn feste Katalysatoren sind leicht vom Reaktionsgemisch abzutrennen, sind regenerierbar und ihre katalytischen Eigenschaften können oftmals an die durchzuführende Reaktion angepasst werden [6]. Saure Festkörperkatalysatoren stehen aufgrund ihrer Bedeutung in der Erdölverarbeitung seit den 50er Jahren im Zentrum der Katalysatorforschung, als gefunden wurde, daß das wesentliche Merkmal von Katalysatoren für Crack-Reaktionen ihre Acidität ist. Basische Festkörperkatalysatoren, die vor allem in der Synthese von Feinchemikalien eine Rolle spielen, sind dagegen bisher weniger gut untersucht [7]. Von 127 verschiedenen industriellen Prozessen auf dem Gebiet der heterogenen Säure-Base-Katalyse nutzen nur 10 die Wirkung basischer Feststoffe [8]. Die wesentlichen Beispiele sind in Tabelle 1 dargestellt.

Doppelbindungsisomerisierungen (Tabelle 1, Nr. 1 und 2) können an stark basischen Katalysatoren hochselektiv und bei niedrigen Reaktionstemperaturen durchgeführt werden. Die Isomerisierung von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hepta-2-en beispielsweise verläuft bei -30 °C mit 99,7 % Umsatz und 99,8 % Selektivität zum Zielprodukt, einer Komponente für die Vulkanisierung [8]. Der entscheidende Vorteil des basenkatalysierten Reaktionswegs liegt darin, daß im Gegensatz zum säurekatalysierten Verfahren keine Gerüstisomerisierungen der eingesetzten Olefine auftreten.

Die Alkylierung von Phenol mit Methanol (Tabelle 1, Nr. 4) ist nicht nur an sauren, sondern bei höherer Reaktionstemperatur auch an basischen Katalysatoren möglich. Mit Magnesiumoxid wird eine deutlich bessere Selektivität zum ortho-Produkt erzielt als beim Einsatz von $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, was durch eine unterschiedliche Adsorptionsweise des Edukts erklärt wird: Phenol dissoziiert an beiden Katalysatoren unter Bildung des Phenoxid-Ions. Am sauren Katalysator ist der Benzolring parallel zur Oberfläche ausgerichtet, da eine Wechselwirkung zwischen den sauren Zentren und dem π -Elektronensystem stattfindet. Dagegen steht der Benzolring senkrecht zur MgO -Oberfläche, so daß eine Alkylierung in ortho-Position begünstigt wird [8].

Die Seitenkettenalkylierung von o-Xylol mit Butadien (Tabelle 1, Nr. 5) ist der erste Schritt in einer Kette von Reaktionen zur Herstellung von Polyester-Intermediaten. Die Reaktion wird in einem Festbettreaktor bei 140 °C durchgeführt. Bei 30 %igem Umsatz von o-Xylol wird das Alkylierungsprodukt mit einer Selektivität von 93 % bezogen auf Xylol und 65 % bezogen auf Butadien gebildet [8]. Der Katalysator für diese Reaktion muß sehr stark basische Zentren aufweisen, um die Deprotonierung des Xylols zu bewirken.

Tabelle 1: Industrielle Prozesse unter Einsatz fester basischer Katalysatoren [8].

Prozeß	Katalysator	Unternehmen
1 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Shell
2  (u.a.)	$\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sumitomo Chemical 1986, 2000 t/a
3  (Fettalkohole) \longrightarrow $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (enge Molmasseverteilung)	Hydrotalcit	Henkel, Pilotanlage
4 	MgO	General Electric, BASF
5 	$\text{Na}/\text{K}_2\text{CO}_3$	AMOCO Chemical 1995, 45000 t/a
6 $\text{SO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3 \longrightarrow$ 	$\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{ZSM-5}$	Merck, Pilotanlage
7 n-Alkohole + $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow$ Mercaptane	Alkalioxide/ Al_2O_3	Elf-Atochem 1000-30000 t/a

Ein basischer Zeolithkatalysator, der durch Imprägnierung von ZSM-5 mit Cäsiumsulfat erhalten wird, ermöglicht die Herstellung von 4-Methylthiazol (siehe Tabelle 1, Nr. 6) in einer geringeren Zahl von Reaktionsschritten und mit weniger giftigen und korrosiven Einsatzstoffen als beim bisher üblichen Prozess [9]. In einer Pilotanlage wurde eine

Ausbeute an 4-Methylthiazol von 65 % über eine Katalysatorstandzeit von zwei Wochen erreicht, der eingesetzte Katalysator war nahezu vollständig regenerierbar.

Die Zahl der industriell realisierten Verfahren mit basischen Feststoffkatalysatoren ist relativ gering, allerdings wurde in den letzten Jahren der Einsatz von festen Basen auch in anderen Typen organischer Reaktionen verstärkt untersucht. Mögliche Einsatzbereiche für basische Festkörperkatalysatoren liegen in der Entfernung von Mercaptanen aus Benzin [10], in der Herstellung von pharmakologisch wirksamen Komponenten und Lebensmittelzusatzstoffen durch Michael-Additionen, Claisen-Schmidt-Kondensationen oder Umesterungen [11-13] und in der Synthese von Dimethylcarbonat bzw. dessen Einsatz in Alkylierungsreaktionen [14,15]. Probleme bei der Verwendung von basischen Festkörperkatalysatoren treten durch die leichte Vergiftung stark basischer Zentren durch Wasser oder Kohlendioxid auf. Beim Einsatz der festen Katalysatoren wird häufig eine schnelle Desaktivierung beobachtet.

4.2 Arten und Herstellung fester Basen

Als erster basischer Festkörperkatalysator wurde 1955 Natrium auf Aluminiumoxid für die Doppelbindungsisomerisierung von Alkenen eingesetzt [16]. Dieses Material ist jedoch pyrophor und muß in inerter Atmosphäre gehandhabt werden, was seine praktischen Anwendungen einschränkt.

4.2.1 Basische Oxide

In den 70er Jahren wurden Zinkoxid und die Erdalkalimetalloxide als eine weitere Klasse basischer Festkörperkatalysatoren entdeckt [17,18]. Die Erdalkalimetalloxide waren zuvor als katalytisch inerte Materialien angesehen worden, doch *Hattori et al.* fanden, daß durch eine Behandlung im Vakuum bei hoher Temperatur (>500 °C) adsorbiertes Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff von der Oxidoberfläche entfernt und stark basische Zentren erhalten werden können. Daraufhin wurden vor allem die Eigenschaften von Magnesiumoxid genauer untersucht, das heute als eine Art Referenzmaterial für basische Katalysatoren angesehen wird [19,20]. Magnesiumoxid wird meist durch thermische Zersetzung von Magnesiumhydroxid oder -carbonat hergestellt, zur Erzeugung einer größeren spezifischen Oberfläche auch durch Sol-Gel-Methoden [21]. Beim Einsatz von Magnesiumoxid in verschiedenen basenkatalysierten Reaktionen wurden Aktivitätsmaxima bei unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen gefunden und durch die Heterogenität der entstehenden aktiven Zentren gedeutet [7,20]. Auch mittels temperaturprogrammierter Desorption von H₂ und CO₂ wurden verschiedene basische Zentren auf

der MgO-Oberfläche nachgewiesen [7]. Die Untersuchung der Oberflächenstruktur von Magnesiumoxid mit UV-Adsorptions- und Lumineszenz-Spektroskopie unter Einsatz von sauren Sondenmolekülen ergab, daß niedrig koordinierte Sauerstoffionen der Oxidoberfläche, wie sie an Ecken und Kanten vorliegen, als basische Zentren wirken [22-25]. Durch HREELS-Untersuchungen (High resolution electron energy loss spectroscopy) wurde eine Zunahme der Basenstärke mit zunehmender Defektstruktur der Magnesiumoxid-Oberfläche beobachtet [25]. Quantenchemische Rechnungen zeigten, daß zwei wesentliche Faktoren die Basenstärke der Sauerstoffionen bestimmen: Je weniger Magnesiumionen das zentrale Sauerstoffion koordinieren und je mehr Sauerstoffionen diese Magnesiumionen umgeben, desto stärker basisch ist das zentrale Sauerstoffion [26]. Der Einfluß der Aktivierungstemperatur auf die basischen Zentren der Magnesiumoxid-Oberfläche läßt sich demnach durch zwei gegenläufige Effekte erklären [7]: Eine hohe Aktivierungstemperatur ermöglicht die Desorption adsorbierter Moleküle von stark basischen Defektzentren, erleichtert aber auch die Umstrukturierung der Oxidoberfläche durch Diffusionsprozesse und damit das Ausheilen solcher Defekte. Für bestimmte Reaktionen wurden außerdem basische Oberflächenhydroxylgruppen des Magnesiumoxids als aktive Zentren postuliert [27]. Calcium- und Bariumoxid besitzen stärker basische Zentren als Magnesiumoxid, sind jedoch weniger gut untersucht, da zu ihrer Aktivierung noch höhere Temperaturen benötigt werden als bei Magnesiumoxid [7,20].

Alkalimetalloxide wurden aufgrund ihrer Hygroskopie und geringen Oberfläche nur selten als basische Katalysatoren eingesetzt [20]. Die Imprägnierung von oxidischen Trägermaterialien mit Alkalimetallsalzen stellt dagegen einen einfachen Weg dar, um die basischen Eigenschaften des Trägermaterials zu modifizieren: Aufgrund der geringen Elektronegativität der Alkalimetallkationen ist nach Imprägnierung und Calcination eine erhöhte Basenstärke des Oberflächensauerstoffs zu erwarten. *Kijenski und Malinowski* fanden nach der Imprägnierung von Magnesiumoxid mit Natriumhydroxid und anschließender Calcination keine stärker basischen Zentren als auf dem reinen Trägermaterial, sondern nur eine Zunahme der Zentrenzahl [28,29]. Dagegen beobachteten *Matsuda et al.* eine höhere Basenstärke des imprägniertem Magnesiumoxids [30]. Durch die Imprägnierung von MgO mit Cäsiumacetat wurde ein deutlich stärker basisches Material erhalten, während sich Barium- und Yttriumsalze aufgrund der Bildung von stabilen Carbonaten als ungeeignet für die Erzeugung stark basischer Zentren erwiesen [31,32]. *Ruckenstein und Khan* berichteten über die Herstellung superbasischer Materialien durch die gleichzeitige Imprägnierung von Magnesiumoxid mit zwei verschiedenen Alkalikationen unterschiedlicher Größe (Na + Cs, Li + Cs) [33-35]. Durch XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) zeigten sie, daß nach bimetallischer Dotierung des Trägers dessen Oberfläche stärker mit den Alkalimetallkationen angereichert war als im monometallischen System, möglicherweise aufgrund des stark unterschiedlichen Platzbedarfs der beiden Ionen des verwendeten Paares.

γ -Aluminiumoxid wurde ebenfalls mit Alkalimetallsalzen imprägniert, um basische Oberflächenzentren zu erzeugen [z.B. 36,37]. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen insbesondere auf das System Kaliumfluorid/ γ -Aluminiumoxid (KF/ Al_2O_3). Seit seinem ersten Einsatz als basischer Katalysator durch *Ando et al.* und *Clark et al.* [38,39] wurde dieses Material vielfach in der organischen Synthesechemie verwendet [7,40] und ist inzwischen als kommerzieller Katalysator erhältlich (Fluka, Nr. 60244). Die Natur der basischen Zentren von KF/ Al_2O_3 ist umstritten: Mit XRD-, IR- und ^{19}F -MAS-NMR-Untersuchungen zeigten *Weinstock et al.* und *Duke et al.*, daß sich durch die Reaktion von KF mit Aluminiumoxid K_3AlF_6 und KOH bzw. K_2O bilden, und postulierten OH^- oder O^{2-} -Ionen als basische Zentren [41,42]. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivität von KOH/ Al_2O_3 und KF/ Al_2O_3 in basenkatalysierten Reaktionen betonten dagegen *Ando et al.* die Bedeutung von koordinativ ungesättigten, fein verteilten F^- -Ionen [43,44]. Eine analoge Abhängigkeit der katalytischen Aktivität und der F^- -Konzentration (gemessen durch ^{19}F -MAS-NMR) von der Aktivierungstemperatur wurde ebenfalls als Hinweis auf eine basische F^- -Spezies gedeutet, die elektronenreicher ist als in reinem KF [45]. Neue Untersuchungen zeigen die Anwesenheit verschiedener Arten basischer Zentren, deren Natur jedoch noch nicht vollständig geklärt ist [40,46].

Eine weitere Klasse basischer Oxide wird durch Calcination von Hydrotalcit-Vorläufern erhalten. Hydrotalcit ist ein synthetisch darstellbares Tonmineral mit der Summenformel $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das, wie in Abbildung 1 zu sehen, aus positiv geladenen Magnesium-Aluminium-Hydroxidschichten mit Brucit-Struktur und zwischengelagerten Anionen (OH^- , CO_3^{2-}) aufgebaut ist [47,48].

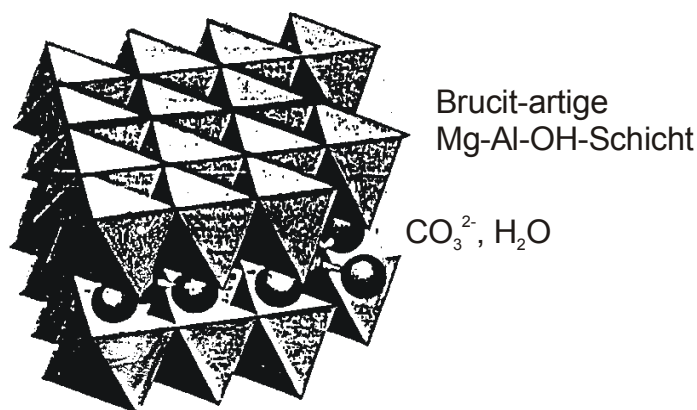


Abbildung 1: Ausschnitt aus der Struktur von Hydrotalcit [48].

Hydrotalcit mit variablem $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wird durch gemeinsame Fällung von Magnesium- und Aluminiumhydroxid aus einer Lösung der Nitrate mit Hilfe einer wäßrigen NaOH/ Na_2CO_3 -Lösung [47-49] oder auch durch Sol-Gel-Verfahren [50] erhalten. Die thermische Zersetzung dieses Katalysator-Vorläufers verläuft in drei Stufen

[47,49,51]: Um 180 °C werden Kristall- und adsorbiertes Wasser desorbiert. Im Temperaturbereich von 180 °C bis 400 °C werden durch Dehydroxylierung vicinaler OH-Gruppen in den Brucit-Schichten und Decarboxylierung des CO_3^{2-} -Anions gebildetes Wasser und Kohlendioxid abgegeben. Nach dem Freiwerden dieser gasförmigen Produkte bleibt ein poröses Mischoxid zurück, das eine höhere spezifische Oberfläche besitzt als der Ausgangs-Hydrotalcit. Röntgenpulverdiffraktogramme des Mischoxids zeigen wenig kristallines MgO (Periklas), allerdings keine kristalline AlO_y -Phase [52]. Dies wurde als Hinweis darauf gedeutet, daß die Al^{3+} -Ionen dicht mit der MgO-Struktur assoziiert bleiben. Bei einer Calcination des Hydrotalcits oberhalb von 400 °C tritt eine weitere Dehydroxylierung auf, oberhalb von 800 °C die Bildung einer spinellartigen MgAl_2O_4 -Phase. Die Umwandlung des Hydrotalcits unterhalb von 500 °C ist – zumindest teilweise – reversibel, bei Lagerung des Mischoxids an Luft oder Behandlung mit CO_2 und/oder Wasser bildet sich die Hydrotalcit-Struktur zurück. Als basische Zentren des Mischoxids wurden durch infrarotspektroskopische Untersuchungen und Adsorption von Sondenmolekülen die Oberflächenhydroxylgruppen identifiziert [53]. Außerdem wurden stärker basische O^{2-} -Ionen gefunden, allerdings in geringerer Dichte. Insgesamt ist die Stärke der basischen Zentren geringer als bei reinem Magnesiumoxid [52,53]. In der Knoevenagel-Kondensation erwies sich aus Hydrotalcit erhaltenes Mg-Al-Mischoxid als aktiver als ionenausgetauschte Zeolithe X und Y [54]. In der Aldolkondensation von Aceton und Benzaldehyd war die Aktivität des festen Katalysators mit der von Piperidin in homogener Phase vergleichbar [53]. Eine gezielte Rehydratisierung des Mischoxids erzeugt freie OH^- -Ionen als Brønsted-Basenzentren, die allerdings eine geringere Basenstärke aufwiesen als die O^{2-} -Ionen des Oxids [55].

4.2.2 Zeolithe und MCM-41

In aluminiumhaltigen Zeolithen gleichen Kationen, die sich in den Hohlräumen der kristallinen Struktur befinden, die negative Ladung des Zeolithgerüsts aus. Zu Anfang der 70er Jahre wurde gezeigt, daß die Zeolithe X und Y nach einem Austausch der zum Ladungsausgleich dienenden Natrium-Kationen durch Rubidium- oder Cäsiumionen basische Eigenschaften besitzen [56-58]. Als basische Zentren in Zeolithen werden die Gerüst-Sauerstoffatome angesehen, deren partielle negative Ladung ihre Basenstärke bestimmt. Diese Ladung ist abhängig vom Aluminiumgehalt des Zeoliths und von den T-O-T-Winkeln (T = Si, Al), die durch den Strukturtyp des Zeoliths festgelegt sind [59,60]. Nur Zeolithe mit einem hohen Aluminiumgehalt können basisch wirken. Durch den Eintausch von großen, einfach geladenen Kationen wird die Ladungsdichte am Sauerstoff erhöht, da sich die polarisierende Wirkung der Kationen auf den Gerüst-Sauerstoff mit abnehmender Ladung und zunehmender Größe des Kations verringert. Dies wurde experimentell durch Bestimmung der O_{1s} -Bindungsenergien mittels XPS und durch

spektroskopische Untersuchung der Adsorption von sauren Sondenmolekülen nachgewiesen [60]. Neuere Publikationen berichten über basische Eigenschaften von mikroporösen Titanosilicaten (TS-1 und ETS-10). Deren Basenstärke soll die von cäsiumausgetauschtem Zeolith X überschreiten [61-63].

Durch den Ionenaustausch von Zeolithen werden relativ schwach basische Katalysatoren erhalten. Ein Vorteil dieser Materialien liegt darin, daß die schwach basischen Zentren nicht durch Wasser oder Kohlendioxid vergiftet werden [40]. Um stärker basische Zentren in Zeolithen zu erzeugen, wurden Alkalimetallcluster als Gastkomponente in deren Hohlräume eingebracht [64-69]. Die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der metallischen Cluster erschwert jedoch die Anwendung dieser Materialien in der Katalyse.

1989 berichteten *Hathaway* und *Davis*, daß Zeolith-Katalysatoren, die nach dem Ionenaustausch nicht gewaschen werden, über stärker basische Zentren verfügen als gewaschene Materialien [70-72]. Solche Zentren wurden ebenfalls durch Imprägnierung von Zeolith X oder Y mit Alkalimetallsalzen und anschließende Calcination erhalten. Mit Hilfe spektroskopischer und katalytischer Charakterisierungsmethoden zeigten *Hathaway* und *Davis*, daß die größere Basenstärke der erhaltenen Materialien auf die Anwesenheit von Alkalimetalloxid-Clustern in den großen Hohlräumen der Zeolithe zurückzuführen ist [70-72]. In den folgenden Jahren wurden die imprägnierten Zeolithe von mehreren Gruppen genauer untersucht: Durch temperaturprogrammierte Desorption von CO₂ fanden *Tsuji et al.*, daß die Zeolithe X und Y bei Anwesenheit von Alkalimetalloxiden als Gastkomponente mehr CO₂ adsorbieren als ionenausgetauschte Materialien [73-75]. Für die imprägnierten Zeolithe wurde ein zusätzliches Desorptionsmaximum bei höherer Temperatur beobachtet, das auf das Vorhandensein stärker basischer Zentren schließen ließ. *Lasperas et al.* stellten anhand von CO₂-TPD-Messungen für cäsiumausgetauschten und -imprägnierten Zeolith X fest, daß bis zu einem Imprägnierungsgrad von 16 CsO_x Molekülen pro Elementarzelle die oxidische Gastkomponente homogen im zeolithischen Porensystem verteilt ist, während bei höherer Beladung eine Bildung von Cäsiumoxid auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle stattfindet [76,77]. Außerdem berichteten diese Autoren von einem Einfluß des Zeoliths (X oder Y) auf die Basenstärke der oxidischen Gastspezies [77]. *Kim et al.* beobachteten bei hohem Imprägnierungsgrad der Zeolithe zwei Hochtemperatur-CO₂-Desorptionsmaxima und deuteten ihre Ergebnisse durch die mögliche Existenz zweier verschiedener Arten von basischen Zentren. Sie schlugen die Anwesenheit von oxidischen Gastspezies mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt vor [78]. Auch *Hunger et al.* fanden durch ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie von Methoxygruppen, die sich bei der Adsorption von Methyljodid an den basischen Zentren bilden, Hinweise auf zwei verschieden stark basische Gastspezies [79,80]. Neben Alkalimetalloxiden wurden auch Erdalkali- und Zinkoxidcluster durch Imprägnierung aus wässriger und organischer Lösung in Zeolithe eingebracht, allerdings

sind diese Materialien bisher noch wenig charakterisiert [74,81-83]. Mit Magnesiumacetat imprägnierter Zeolith Y war in basenkatalysierten Reaktionen weniger aktiv als das Cäsiumsalz-imprägnierte Material [84].

Der Einsatz von Zeolithen in der Synthese von Feinchemikalien wird durch ihre engen Porenöffnungen begrenzt, die großen Reaktandmolekülen den Zugang zu den aktiven Zentren im Innern des Kanalsystems verwehren. Aus diesem Grund wurde die Verwendung von mesoporösem MCM-41 als Trägermaterial für basisches Cäsiumoxid vorgeschlagen [85,86]. MCM-41 ist ein amorphes (Alumo)silicat mit regelmäßiger Porenstruktur und sehr großer spezifischer Oberfläche ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Die hexagonal angeordneten Poren weisen eine enge Porenradienverteilung auf, die durch Anpassung der Synthesebedingungen in einem Bereich von 10 bis 100 nm variiert werden kann. Durch Imprägnierung dieses Trägermaterials mit Cäsiumacetat und anschließende Calcination wurden bis zu einem Cäsiumgehalt von etwa 10 Ma.-% fein verteilte Cäsiumoxidcluster in den Poren erhalten, bei höherem Imprägnierungsgrad bildeten sich größere Agglomerate des Gastoxids [86]. Die so hergestellten Materialien waren aktiv in typisch basenkatalysierten Reaktionen (Koevenagel-Kondensationen, Michael-Reaktionen), zeigten aber keine gute thermische und chemische Stabilität: Nach mehrfacher Calcination und nach Einsatz in der Katalyse wurden eine Agglomeration der Cäsiumoxid-Partikel und eine Abnahme der BET-Oberfläche des Trägermaterials beobachtet, die möglicherweise auf eine Reaktion der Oxidpartikel mit dem Träger unter Bildung einer Cäsiumsilicat-Spezies zurückzuführen war [86,87]. Stabilere Materialien wurden durch die gleichzeitige Imprägnierung von MCM-41 mit Cäsiumacetat und Lanthannitrat hergestellt [87,88]. Die CsLaO_x -Gastkomponente wies allerdings weniger stark basische Zentren auf als die Cäsiumoxidcluster. Aus ^{133}Cs -MAS-NMR-spektroskopischen Messungen wurden Hinweise darauf erhalten, daß die Gastkomponente über das Lanthan an das MCM-41-Trägermaterial gebunden wird und nur wenig oder keine Wechselwirkung des Cäsiums mit dem Träger besteht. Dies ist eine mögliche Erklärung für die höhere Stabilität von $\text{CsLaO}_x/\text{MCM-41}$ im Vergleich zu $\text{CsO}_x/\text{MCM-41}$ [87].

Neben dem Einbringen von anorganischen basischen Gastkomponenten in die Poren von mikro- und mesoporösen Materialien wurde in den letzten Jahren die Funktionalisierung dieser Träger durch kovalente Anbindung organischer Basen erprobt. Dabei war es das Ziel, gegen Leaching-Prozesse stabile Materialien zu erhalten [89]. Ausgehend von Arbeiten über die basische Wirkung von funktionalisiertem Silicagel [90] entwickelten *Chauvel et al.* die Anbindung von primären und tertiären Aminen an die Silanolgruppen von MCM-41 [89,91]. Mit Hilfe von Silylierungsagenzien wie 3-Amino- und 3-Chloropropyltriethoxysilan oder 3-Trimethoxysilylpropoxymethyloxiran konnten verschiedene

organische Basen mit der Oberfläche von MCM-41 verknüpft werden [89,91-96]. In Abbildung 2 sind einige Beispiele aufgeführt.

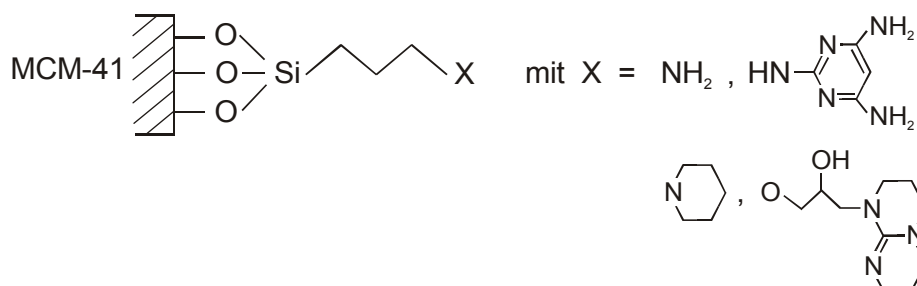


Abbildung 2: Aminofunktionalisierung von MCM-41.

Durch Reaktion der Silanolgruppen von MCM-41 mit Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid und anschließenden Austausch der Chlorid- gegen Hydroxidionen wurden sogar Katalysatoren mit freien OH⁻-Ionen hergestellt [97,98]. Auch über eine direkte Synthesemethode für aminopropyliertes MCM-41 wurde berichtet [99-101]. Die organisch-anorganischen Hybridmaterialien besitzen eine geringere Basenstärke als die freien organischen Moleküle [94,97]. Sie erwiesen sich jedoch als aktiver in basenkatalysierten Flüssigphasen-Additions- und Kondensationsreaktionen als CsO_x/MCM-41 [92,95].

Zwei wesentliche Nachteile schränken den Einsatz von organisch funktionalisiertem MCM-41 in der Basenkatalyse ein: (i) Die Synthese der Katalysatoren ist aufwendig und teuer. (ii) Verglichen mit rein anorganischen Feststoffen sind die funktionalisierten Materialien deutlich weniger temperaturstabil. Sie sind nur bis zu Temperaturen von etwa 170 °C verwendbar.

Zur Einbringung einer organischen Base als Gastkomponente in dealuminierten Zeolith Y wandten *Sercheli et al.* die sogenannte „Flaschenschiffmethode“ an [102]: Durch die Reaktion von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid mit Cyclohexylamin in den großen Hohlräumen des Zeoliths synthetisierten sie eingekapseltes N,N',N''-Tricyclohexylguanidin, das aufgrund seiner Größe nicht durch die Zeolithkanäle aus dem Wirtssystem diffundieren kann. Die so erhaltene Wirt-Gast-Verbindung wies allerdings nur schwach basische Eigenschaften auf [102].

4.2.3 Nicht-oxidische Basen

In den 90er Jahren wurden basische Feststoffe mit hoher Oberfläche entwickelt, die als basische Zentren nicht Sauerstoff-, sondern Stickstoffatome enthalten. Bei der Behandlung von amorphem Aluminiumphosphat [103-110], Zirkoniumphosphat [111],

Aluminiumvanadat [112,113] und Galliumaluminiumphosphat [114] im Ammoniak-Strom bei Temperaturen von 700-1000 °C wird der Oxid-Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt [105,111]. Dabei findet zunächst eine Adsorption von Ammoniak an den Brønsted- oder Lewis-sauren Zentren der Oxidoberfläche statt. In einem zweiten Schritt werden unter Wasserabspaltung die Oberflächen-Hydroxylgruppen durch Aminogruppen ersetzt. In phosphorhaltigen Oxiden werden dabei bevorzugt die P-O-Bindungen gebrochen, so daß P-NH₂-Gruppen entstehen [103,105,110]. Die Kondensation mit weiteren Hydroxylgruppen führt zu Imiden und schließlich zum Metallnitrid. Die Stickstoff-Aufnahme in das Innere des Feststoffs geschieht dabei durch Diffusion [105,111].

Kristalline Materialien sind weniger reaktiv als amorphe Feststoffe, so wird bei der Nitridierung von AlPO₄-5 nur die Bildung von terminalen NH₂-Gruppen beobachtet [115]. Zeolith Y zeigt nach Nitridierung bei 750 °C keine basischen Eigenschaften. Wird die Temperatur der Ammoniak-Behandlung jedoch auf 850 °C gesteigert, so entstehen Materialien mit katalytischer Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation. Die Natur der basischen Zentren ist jedoch noch nicht geklärt [116].

Die amorphen Oxynitride sind aktiv in typisch basenkatalysierten Reaktionen und adsorbieren saure Sondenmoleküle [104,106-109], während die Adsorption von basischen Molekülen mit zunehmendem Stickstoffgehalt erschwert wird [103,108]. Die Natur der basischen Zentren wird noch diskutiert: Sowohl terminale NH₂- und Brücken-NH-Gruppen [104,108,110,117] als auch der Nitrid-Stickstoff [111] wurden als basische Zentren vorgeschlagen, daneben aber auch deprotonierte Hydroxylgruppen mit adsorbierten Ammoniumionen [113,114] oder doppelt gebundene Sauerstoffatome, die beim Einbau von Stickstoff in den Feststoff entstehen könnten [111]. Die Basenstärke der Oxynitrid-Materialien wird höher als die von alkaliionenausgetauschten Zeolithen eingeschätzt, aber geringer als die von Magnesiumoxid [109].

4.2.4 Superbasen

Den Begriff „Superbase“ definierte *Tanabe* in Analogie zu den „Supersäuren“: Supersäuren weisen eine Säurestärke auf, die größer ist als die von 100 %iger Schwefelsäure [118]. Für die Säure- bzw. Basenstärke fester Materialien wird durch Titration unter Verwendung von organischen Indikatormolekülen eine Skala festgelegt. Stoffe, deren Basenstärke vom „Neutralwert“ dieser Skala ebenso weit abweicht wie die Säurestärke von 100%iger Schwefelsäure, bezeichnete *Tanabe* als Superbasen [118]. Feste Superbasen zeichnen sich besonders durch hohe Aktivität in Doppelbindungs-isomerisierungen mit Carbanionen als Zwischenstufen aus sowie durch die Fähigkeit, Protonen von Alkanen zu abstrahieren [40].

Bei der Bedampfung von Magnesiumoxid oder γ -Aluminiumoxid mit Natrium wurden solche Superbasen erhalten [28,29,119]. Andere Trägermaterialien wie Silicagel oder Natriumcarbonat erwiesen sich dagegen als ungeeignet, was auf die unterschiedliche Polarität der Oxidoberflächen zurückgeführt wurde [119].

Suzukamo et al. stellten Superbasen durch Festkörperreaktion von γ -Aluminiumoxid mit Natriumhydroxid und metallischem Natrium in inerter Atmosphäre her [120,121]. Durch XRD-Untersuchungen beobachteten sie nach der Reaktion des Aluminiumoxids mit Natriumhydroxid die Bildung einer ungeordneten Natriumaluminat-Phase. Die Wechselwirkung dieser Phase mit dem eingebrachten Natrium führte zu dessen Ionisierung, die mit XPS- und ^{23}Na -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde [121]. Die hohe Basenstärke des erhaltenen Materials wurde durch einen Elektronentransfer vom Alkalimetall zum Aluminat erklärt. Sie zeigte sich direkt in einer Verringerung der O_{1s} -Bindungsenergie und indirekt durch eine deutliche Aktivitätssteigerung in der Isomerisierung von Alkenen [120,122]. Eine Reaktivierung der Superbase nach Einsatz in der Doppelbindungsisomerisierung erwies sich allerdings als sehr schwierig [122].

Eine weitere Methode zur Herstellung von Superbasen schlugen *Baba et al.* vor: Sie imprägnierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 und kaliumausgetauschten Zeolith Y mit einer Lösung von Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak und erhitzen die Materialien anschließend langsam im Vakuum auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ [40,123]. Analog wurde Zeolith Y außerdem mit Lanthaniden (Yb, Eu) imprägniert [124,125]. Aus infrarotspektroskopischen und TPD-MS-Untersuchungen identifizierten die Autoren die Metallamide und -imide als basische Spezies. Mit Alkalimetallen wurden stärker basische Materialien erhalten als mit den Lanthaniden, γ -Aluminiumoxid erwies sich als das beste Trägermaterial [40].

Alle beschriebenen superbasischen Materialien sind an Luft instabil und werden leicht durch CO_2 und Wasser deaktiviert, so daß die Möglichkeiten zu ihrer Charakterisierung und Anwendung eingeschränkt sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob basische Materialien unterschiedlichen Typs und mit unterschiedlich stark basischen Zentren durch infrarotspektroskopische und katalytische Charakterisierung miteinander verglichen werden können. Außerdem sollten die Katalysatoren auf ihre Eignung für die industriell relevante Aldolkondensation von n-Butanal getestet werden. Daher wurden Materialien ausgewählt, deren Herstellung nicht zu aufwendig und daher kostenintensiv ist und die sich an Luft handhaben lassen. Durch die Untersuchung von ionenausgetauschten und imprägnierten Zeolithen und MCM-41, Oxiden und Hydrotalcit wurde ein weiter Bereich der Basenstärke und Porenstruktur abgedeckt.

4.3 Charakterisierung basischer Feststoffe

Um die Auswahl und Modifizierung von Festkörperkatalysatoren für eine bestimmte Reaktion auf wissenschaftlicher Grundlage durchführen zu können, müssen die Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und den Oberflächeneigenschaften der Festkörper untersucht werden. Insbesondere sind Informationen über die Natur, Anzahl, Stärke und räumliche Verteilung der aktiven Zentren notwendig. In diesem Kapitel werden die Methoden zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften basischer Katalysatoren vorgestellt. Auf die in dieser Arbeit angewandten Verfahren wird dabei genauer eingegangen.

4.3.1 Titration

Die Charakterisierung von basischen Zentren auf Festkörperoberflächen hinsichtlich ihrer Zahl und Stärke ist prinzipiell wie in flüssigen Systemen durch Titration einer Suspension des Feststoffs möglich. Dabei werden saure organische Indikatormoleküle verwendet, die auf der Festkörperoberfläche adsorbieren und deren Verdrängung durch Titration mit einer geeigneten Säure zu einem Farbumschlag führt [126]. Durch den Einsatz von mehreren Indikatorsäuren mit unterschiedlichem pK_a -Wert werden Informationen über die Stärke der basischen Zentren und deren relative Anzahl erhalten. Nachteile der Methode liegen in der umständlichen Durchführung, im Platzbedarf der großen Indikatormoleküle, der ihre Anwendung bei der Charakterisierung von Zeolithen einschränkt, und in den Charakterisierungsbedingungen, die sich deutlich von den Bedingungen der meisten katalytischen Reaktionen unterscheiden.

4.3.2 Thermische Verfahren: Mikrokolorimetrie und TPD

Durch mikrokolorimetrische Messung der Wärme, die bei der Adsorption von sauren Sondenmolekülen an basischen Festkörperoberflächen frei wird, können Rückschlüsse auf die Stärke der vorhandenen basischen Zentren gezogen werden. Allerdings wird die freiwerdende Adsorptionswärme meist nicht nur durch die Säure-Base-Reaktion, sondern zusätzlich durch andere Wechselwirkungsmechanismen verursacht, deren Einfluß nicht leicht quantifizierbar ist.

Häufiger als die Mikrokolorimetrie wird die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Sondenmolekülen, meist CO_2 , zur Charakterisierung der basischen Zentren von Feststoffen angewandt. Bei diesem Verfahren werden die Sondenmoleküle bei niedriger Temperatur auf dem Feststoff adsorbiert und durch definiert steigende Temperatur im Inertgasstrom oder ins Vakuum desorbiert. Die Temperaturen, an denen Desorptions-

maxima auftreten, geben Hinweise auf die Stärke der vorhandenen Adsorptionszentren, während die desorbierte Stoffmenge Informationen über die Zahl der Zentren liefert. Die erhaltenen Ergebnisse können jedoch, besonders bei der Untersuchung mikroporöser Materialien, durch Stofftransportprozesse beeinflusst werden. Mittels temperaturprogrammierter Desorption von CO₂ wurden beispielsweise die Erdalkalimetalloxide [127], reines und mit Alkalimetallsalzen imprägniertes Magnesiumoxid [33-35] und ionenausgetauschte bzw. imprägnierte Zeolithe untersucht [73-77]. Dabei zeigte sich die zunehmende Stärke der basischen Zentren in der Reihe MgO < CaO < SrO < BaO, sowie die Erhöhung der Basenstärke von oxidischen und zeolithischen Trägern durch eine Alkalimetalloxid-Gastkomponente. Bei cäsiumimprägniertem Zeolith X oder Y wurde eine Abhängigkeit der desorbierten CO₂-Menge vom Cäsiumgehalt gefunden, durch die Rückschlüsse auf die Stabilität des zeolithischen Trägers und auf die Verteilung der Gastkomponente gezogen werden konnten [77].

4.3.3 Spektroskopie

Zur Charakterisierung von basischen Feststoffkatalysatoren auf molekularer Ebene werden XPS- (X-ray photoelectron spectroscopy), NMR- (Nuclear magnetic resonance) und infrarotspektroskopische Techniken eingesetzt. Mit Hilfe der XPS können direkt, d. h. ohne den Einsatz von sauren Sondenmolekülen, Informationen über die basischen Zentren (O²⁻, OH⁻) eines Feststoffs erhalten werden. Die mittels XPS bestimmte O_{1s}-Bindungsenergie spiegelt die Basenstärke des Sauerstoffs wider. Eine Abnahme der O_{1s}-Bindungsenergie bedeutet eine Zunahme der Elektronendonoreigenschaft des Sauerstoffs [7]. Bei der Untersuchung von Zeolithen wurde eine Abnahme der O_{1s}-Bindungsenergie mit zunehmendem Aluminiumgehalt des Zeoliths und mit abnehmender Elektronegativität des eingetauschten Kations gefunden [128]. Mit Pyrrol als Sondenmolekül fanden *Huang et al.* durch Bestimmung der N_{1s}-Bindungsenergie eine inhomogene Verteilung der Basenstärke von zeolithischen Sauerstoffionen. Sie deuteten dies durch den lokalen Einfluß des eingetauschten Kations [129].

Bosáček entwickelte eine NMR-spektroskopische Methode zur Charakterisierung von basischen Zentren in alkaliionenausgetauschten Zeolithen [130]. Durch Beladung des Feststoffs mit Methyljodid wurden an basischen Sauerstoffionen Methoxygruppen erzeugt, deren chemische Verschiebung im ¹³C-MAS-NMR-Spektrum als Maß für die Stärke der Elektronendonoreigenschaft des Sauerstoffs herangezogen wurde. *Hunger et al.* weiteten die Anwendung dieser Methode auf Zeolithe mit Alkalioxid-Gastspezies aus und erhielten Informationen über die Verteilung und die basischen Zentren der Gastspezies, sowie über deren Einfluß auf die Basenstärke des Zeolith-Gerüsts [79,80].

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Adsorption von sauren Sondenmolekülen an basischen Festkörperoberflächen stellt die am weitesten entwickelte und am häufigsten angewendete Charakterisierungsmethode auf dem Gebiet der Basenkatalyse dar. Da auch in der vorliegenden Arbeit die basischen Katalysatoren u. a. mittels IR-Spektroskopie charakterisiert wurden, soll hier ausführlicher auf diese Methode eingegangen werden.

In der Literatur wurde hauptsächlich über CO, CO₂, Pyrrol, Chloroform und Acetylen als saure Sondenmoleküle berichtet [131,132]. Ein Sondenmolekül muß, um geeignet zu sein, bestimmte Kriterien erfüllen, die von verschiedenen Autoren definiert wurden [131,133]:

- Das detektierte spektroskopische Signal, das aus der Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit dem aktiven Zentrum resultiert, muß eine eindeutige Analyse dieser Wechselwirkung zulassen.
- Das Sondenmolekül sollte selektiv mit den untersuchten (basischen) Zentren wechselwirken. Eine hohe Spezifität der Sonde ermöglicht die Unterscheidung von Zentren mit nur geringfügig unterschiedlicher Basenstärke.
- Die Änderung der detektierten Signale aufgrund der untersuchten (Säure-Base-) Wechselwirkung muß mit ausreichender Genauigkeit meßbar sein. In der IR-Spektroskopie bedeutet dies, daß die Frequenzverschiebung der interessierenden Schwingungsbanden größer sein muß als die Breite der Banden.
- Die molaren Absorptionskoeffizienten der betrachteten Schwingungsbanden sollten hoch sein, um eine gute Empfindlichkeit der Methode zu erreichen. Die experimentelle Bestimmung der Absorptionskoeffizienten würde Aussagen über die Dichte der aktiven Zentren ermöglichen, exakte Messungen dieser Koeffizienten sind allerdings äußerst schwierig und nur in wenigen Fällen durchgeführt worden [133].
- Sondenmoleküle mit geringer Größe ermöglichen die Detektion von aktiven Zentren auch in schmalen Poren. Für den späteren Einsatz der untersuchten Katalysatoren in einer bestimmten Reaktion kann es jedoch sinnvoller sein, Sondenmoleküle zu verwenden, die den Abmessungen der Reaktanden entsprechen.
- Während der Charakterisierung sollten neben (schwachen) assoziativen Säure-Base-Wechselwirkungen keine Umwandlungen des Sondenmoleküls stattfinden. Die Bildung von Oberflächen-Spezies durch chemische Reaktion verändert die intrinsischen Eigenschaften des untersuchten Materials und ist daher in der Regel unerwünscht.

Keines der zur Charakterisierung von basischen Festkörperoberflächen verwendeten Sondenmoleküle erfüllt sämtliche genannten Kriterien, jedes Molekül weist bestimmte

Vor- und Nachteile auf. Aus diesem Grund gibt es bisher keine allgemein anerkannte Verfahrensweise unter Verwendung eines einzigen Moleküls.

CO₂ wurde häufig zur Charakterisierung von basischen Oxidoberflächen eingesetzt [131]. Ein Vorteil dieses Sondenmoleküls ist, daß sowohl Sauerstoffionen als auch basische Hydroxylgruppen detektiert werden können. Mit Hydroxylgruppen reagiert CO₂ unter Bildung einer Hydrogencarbonat-Spezies. Die Intensität der OH-Deformationsschwingungsbande dieser Spezies kann als Maß für die Zahl der auf dem Katalysator vorhandenen basischen Hydroxylgruppen dienen [134]. Mit oxidischen Sauerstoffionen bildet CO₂ verschiedene Typen von Oberflächen-Carbonaten (unidentat, bidentat, verbrückt), es können aber auch sogenannte Bulk-Carbonate auftreten, die durch Aufnahme des CO₂ in das Volumen des Oxids entstehen. Die Vielfalt der möglichen Adsorptions- und Reaktionsprodukte des CO₂ führt zu komplizierten Schwingungsspektren, deren Interpretation nicht immer eindeutig möglich ist, so daß sich die Verwendung dieses Sondenmoleküls besonders bei der Untersuchung der relativen Basizität von ähnlichen Metalloxiden bewährt hat. Bei der Adsorption von CO₂ an alkaliionenausgetauschten Zeolithen tritt eine Wechselwirkung vor allem mit dem Alkalikation auf, kaum dagegen mit dem Gerüst-Sauerstoff des Zeoliths [131].

Der Einsatz von Kohlenmonoxid zur infrarotspektroskopischen Charakterisierung basischer Sauerstoff-Zentren erfordert niedrige Adsorptionstemperaturen. Bei 100 K bildet CO mit O²⁻-Zentren CO₂²⁻-Ionen. Mit weiterem CO entstehen polymere oder Keten-ähnliche Spezies [131]. Diese Wechselwirkungen treten allerdings nur nach Hochtemperatur-Aktivierung der untersuchten Oxide auf. Daher gelten als Adsorptionszentren stark basische O²⁻-Defektstellen, die erst bei hoher Temperatur durch Desorption von CO₂ freigesetzt werden.

N-H- oder C-H-acide Sondenmoleküle wie Pyrrol, Chloroform oder Acetylen bilden Wasserstoff-Brückenbindungen zu basischen Oberflächenzentren. Durch diese Wechselwirkung wird die N-H- bzw. C-H-Bindung geschwächt und kann leichter zur Schwingung angeregt werden. Dies führt zu einer Verschiebung der zugehörigen, als analytisches Signal dienenden Streckschwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen. Mit solchen Sondenmolekülen erhaltene Spektren sollten relativ einfach zu interpretieren sein. Schwierigkeiten können jedoch auftreten, wenn sehr stark basische Zentren eine Dissoziation der C-H- oder N-H-Bindung bewirken [131]. Pyrrol wird bereits seit Anfang der 80er Jahre für die Charakterisierung von Festkörperoberflächen eingesetzt [135]. Mit alkaliionenausgetauschten Zeolithen wurden sehr gute Ergebnisse erhalten [60], bei Oxiden wurde jedoch zum Teil die Bildung von Pyrrolat-Anionen beobachtet [131]. Durch die Dissoziation des Sondenmoleküls an stark basischen Zentren entziehen sich diese der Einordnung in eine Skala, die auf dem Vergleich der Lage der N-H-

Streckschwingungsbande beruht. C-H-acide Sondenmoleküle besitzen gegenüber Pyrrol den Vorteil, daß zwischen den Streckschwingungsbanden der C-H-Bindung und der Oberflächen-Hydroxylgruppen ein ausreichend großer Abstand besteht, um Überlagerungen zu vermeiden. Die Verwendung von deuterierten Verbindungen verstärkt diesen Abstand und verbessert die Empfindlichkeit der Messung, da die untersuchten Festkörper im Bereich der C-D-Streckschwingung eine höhere IR-Durchlässigkeit besitzen. Über die Eignung von Acetylen und dessen Derivaten als Sondenmolekülen für die Charakterisierung von basischen Feststoffen wurde erst in neueren Veröffentlichungen berichtet [132,133,136]. Bisher sind nur Ergebnisse der Untersuchung von alkaliionen- ausgetauschten Zeolithen und von Magnesiumoxid publiziert. Hier erwies sich Acetylen als gut geeignet.

In dieser Arbeit wurde deuteriertes Chloroform für die Charakterisierung basischer Katalysatoren verwendet. Chloroform und Deuteriochloroform wurden erstmals von *Paukshtis et al.* zu diesem Zweck eingesetzt [137-140]. Die Autoren untersuchten verschiedene oxidische Katalysatoren und fanden eine Verschiebung der C-H- bzw. C-D-Streckschwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmender Basenstärke der Oxide. Die Breite und Form der Schwingungsbanden ließ auf die Anwesenheit mehrerer basischer Zentren mit unterschiedlicher Basenstärke schließen. Darüber hinaus beobachteten *Paukshtis et al.* auch eine Beeinflussung der Hydroxyl-Schwingungsbande des Oxids durch die Adsorption von Chloroform. Sie schlugen daher die Ausbildung verschiedener Adsorbatstrukturen vor, die in Abbildung 3 zusammengefaßt sind.

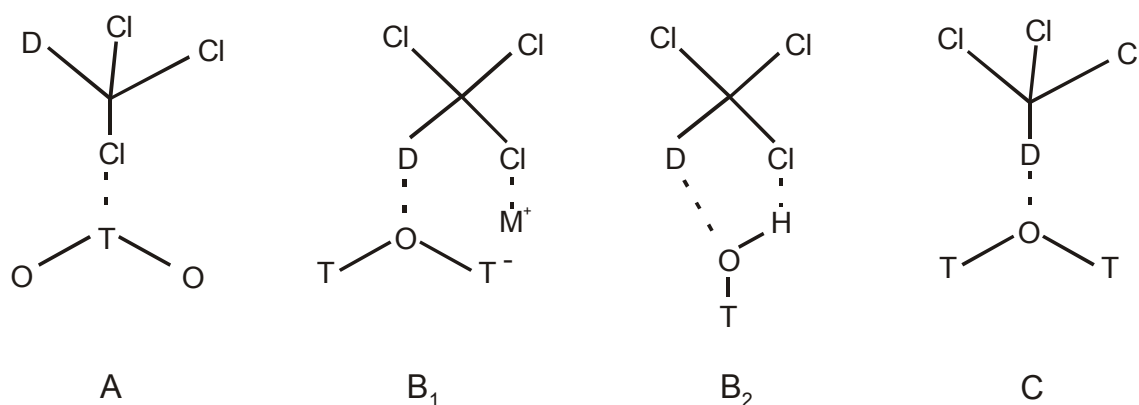


Abbildung 3: Adsorption von Chloroform – mögliche Strukturen.

Eine Wechselwirkung vom Typ A führt eher zu einer Verschiebung der C-H-Streckschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen und wird an basischen Festkörperoberflächen nicht beobachtet. Dagegen sind an basischen Zentren sowohl Strukturen vom Typ B wie auch vom Typ C zu erwarten, wobei beim Typ C eine stärkere Schwächung der C-H-Bindung und daher eine stärkere Verschiebung der Streckschwin-

gungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen auftritt. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Chloroform als Sondenmolekül liegt also darin zu unterscheiden, ob die verschiedenen Schwingungsbanden durch unterschiedliche Wechselwirkungsarten des Chloroforms oder durch die Wechselwirkung mit unterschiedlich stark basischen Zentren verursacht werden. Dies zeigt sich in den unterschiedlichen Interpretationen, die in der Literatur für das Auftreten mehrerer Banden gegeben werden:

Paukshtis et al. [140] und *Berteau et al.* [141] modifizierten Aluminiumoxid durch Imprägnierung mit verschiedenen Kationen (Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+}) oder Anionen (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}). Nach Adsorption von deuteriertem Chloroform an Aluminiumoxid beobachteten sie zwei C-D-Streckschwingungsbanden bei 2253 und 2225 cm^{-1} . Sie führten die beobachtete Schwingungsbande bei höherer Wellenzahl auf die Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit schwach basischen Zentren, möglicherweise Hydroxylgruppen, zurück. Die Bande bei niedrigerer Wellenzahl wurde durch die Adsorption von Chloroform an stärker basischen Brücken-Sauerstoffionen gedeutet. Nach Imprägnierung des Aluminiumoxids mit den verschiedenen Anionen waren diese Zentren nicht mehr vorhanden, die Schwingungsbande bei 2225 cm^{-1} verschwand. Durch die Anwesenheit von insbesondere Na^+ -Kationen wurde sie dagegen verstärkt, verbreitert und weiter in den niedrigeren Wellenzahlenbereich verschoben. *Paukshtis et al.* erklärten dies durch eine modifizierende Wirkung der Natrium-Kationen auf die Basenstärke der Brücken-Sauerstoffionen und durch die Bildung von Al-O-Na Bindungen [140]. Auch bei Magnesiumoxid wurden (mindestens) zwei C-D-Streckschwingungsbanden von adsorbiertem Deuteriochloroform gefunden. *Davydov et al.* [142] deuteten dies durch die Existenz zweier Arten von Adsorptionszentren mit unterschiedlicher Basenstärke (Hydroxylgruppen und O^{2-} -Ionen), *López-Salinas et al.* und *Huber et al.* dagegen durch das Auftreten der Adsorbatstrukturen B und C [143,144].

Die Adsorption von (Deutero-)Chloroform an alkaliionenausgetauschten Zeolithen wurde von mehreren Gruppen infrarotspektroskopisch untersucht. Durch die Verschiebung der C-H-Schwingungsbande fanden *Uvarova et al.* eine zunehmende Basenstärke des Gerüstsauerstoffs in der Reihe Na-Mordenit < NaY < NaX, wie es aufgrund des zunehmenden Aluminiumgehalts der Zeolithe zu erwarten war [136]. *Xie et al.* beobachteten bei ionenausgetauschtem Zeolith Y eine Verschiebung der Schwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen mit zunehmender Größe des eingetauschten Alkalikations [145]. Bei Zeolith X traten zwei C-H-Streckschwingungsbanden des adsorbierten Chloroforms auf, von denen nur eine in Abhängigkeit vom eingetauschten Kation verschoben wurde. Die Autoren schlugen daher die Anwesenheit von zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen für Chloroform vor, Gerüst-Sauerstoff zum einen in der Nähe der auch nach dem Austausch noch vorhandenen Natriumionen und andererseits in Nachbarschaft zum eingetauschten Kation. Für Zeolith Y wurde angenommen, daß die Aufspaltung der beiden resultierenden Banden aufgrund des zu geringen Wellenzahl-

unterschieds nicht zu beobachten war [145]. *Bosch et al.* fanden auch bei Adsorption von Chloroform an Zeolith Y zwei C-H(D)-Streckschwingungsbanden und führten dies auf zwei verschiedene Adsorptionsweisen des Sondenmoleküls (Abbildung 3, B und C) zurück [146]. Der Widerspruch zu den Ergebnissen von *Xie et al.* wurde durch unterschiedliche Dosierung des Sondenmoleküls und sich daraus ergebende Empfindlichkeitsunterschiede erklärt [147].

In den bisher zitierten Arbeiten wurde Chloroform als geeignetes Sondenmolekül zur Charakterisierung basischer Festkörperoberflächen angesehen. *Gordymova* und *Davydov* stellten diese Eignung in Frage, da sie bei der Untersuchung von Aluminiumoxid eine Oxidation des Chloroforms unter Bildung von Formiat-Spezies und eine Veränderung der Oxidoberfläche durch Chlor beobachteten [148]. Außerdem fanden sie O-D-Schwingungsbanden, die auf eine Dissoziation des Sondenmoleküls oder einen H-D-Austausch mit Hydroxylgruppen deuteten. Über das Auftreten von O-D-Banden wurde auch von anderen Autoren berichtet, eine Oxidation des Sondenmoleküls wurde an Magnesiumoxid und alkaliionenausgetauschten Zeolithen dagegen nicht beobachtet [136,143,146,149].

In dieser Arbeit sollte die Eignung von Deuteriochloroform als Sondenmolekül für die infrarotspektroskopische Charakterisierung basischer Festkörper genauer untersucht werden. In Tabelle 2 sind daher die bisher gemessenen Wellenzahlen der C-D-Streckschwingungsbande von adsorbiertem Chloroform zusammengefaßt.

Tabelle 2: Lage der C-D-Streckschwingungsbande von adsorbiertem CDCl_3 .

Material	$\nu_{\text{C-D}}$ von CDCl_3	Zitat
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2255	[148]
	2253, 2225	[140]
$\text{Na}^+/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2253, 2225	[141]
SiO_2	2265	[137]
MgO	2245, 2210	[137]
	2241, 2217	[144]
	2245, 2220	[143]
	2230, 2195	[144]
CsY	2243, 2209	[146]

4.3.4 Testreaktionen

Ein großer Nachteil spektroskopischer Charakterisierungsmethoden von Festkörperoberflächen besteht darin, daß die Messungen unter Bedingungen durchgeführt werden, die nicht denen realer katalytischer Umsetzungen entsprechen. So ist es nicht immer sicher, daß Informationen über aktive Zentren, die im Vakuum und bei niedriger Temperatur erhalten werden, auch unter Reaktionsbedingungen Gültigkeit besitzen. Aus diesem Grund wurden für die Charakterisierung der Säure/Base-Eigenschaften von Festkörpern verschiedene Testreaktionen entwickelt. Dabei wird angenommen, daß ein Katalysator, der eine hohe Aktivität in einer basenkatalysierten Reaktion besitzt, diese auch in anderen basenkatalysierten Reaktionen aufweist. Im folgenden werden die in der Literatur genannten Testreaktionen für basische Katalysatoren kurz beschrieben, wobei hauptsächlich auf die auch in der vorliegenden Arbeit untersuchte Knoevenagel-Kondensation eingegangen wird.

Doppelbindungsisomerisierung

Wird die Doppelbindungsisomerisierung von 1-Alkenen an basischen Katalysatoren durchgeführt, so entsteht im ersten Reaktionsschritt durch die Abstraktion eines Protons ein Allylanion als Zwischenprodukt. Das cis-Isomer dieses Anions ist gegenüber der trans-Form stabiler, so daß ein hohes cis/trans-Verhältnis des schließlich gebildeten 2-Alkens beobachtet werden sollte, wenn die Reaktion auf basenkatalysiertem Weg verläuft. Die Doppelbindungsisomerisierung von 1-Alkenen wurde vor allem für die Charakterisierung von stark basischen oder superbasischen Katalysatoren eingesetzt [75,78,150,151], da in dieser Reaktion kein Wasser entsteht, das die stark basischen Zentren vergiften würde. Aus der Aktivität der Katalysatoren in der Isomerisierungsreaktion wird auf ihre „Basizität“ geschlossen (keine Unterscheidung zwischen Zentrenzahl und -stärke). Das cis/trans-Verhältnis wird als Maß für die Stärke der basischen Zentren gewertet. Zur Charakterisierung von schwächer basischen Materialien, beispielsweise alkaliionenausgetauschten Zeolithen oder Hydrotalcit, ist die Doppelbindungsisomerisierung nicht geeignet, da kein Umsatz beobachtet wird [75,150]. Zeolithe zeigen erst nach Imprägnierung mit Alkalimetallhydroxiden katalytische Aktivität in der Isomerisierungsreaktion.

Seitenkettenalkylierung von Toluol

Bei der Alkylierung von Toluol mit Methanol wird durch die Wahl des Katalysators bestimmt, ob Methanol mit dem aromatischen Ring (Kernalkylierung) oder der Methylgruppe (Seitenkettenalkylierung) des Toluols reagiert. Die Kernalkylierung läuft bevorzugt an sauren Katalysatoren ab, während für die Reaktion an der Methylgruppe basische Katalysatoren notwendig sind. Die Alkylierung von Toluol lieferte als

Testreaktion für die Untersuchung der basischen Eigenschaften von alkaliionen- ausgetauschten und -imprägnierten Zeolithen X und Y gute Ergebnisse [72,152]. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß eine höhere Aktivität der Katalysatoren erzielt wird, wenn neben den Basenzentren auch eine gewisse Zahl saurer Zentren vorhanden ist [153-156]. Außerdem spielt neben den Säure/Base-Eigenschaften die Porenstruktur der Zeolithe eine wesentliche Rolle in der Alkylierungsreaktion: Sowohl Magnesiumoxid als auch mit Kalium dotiertes Silica-Alumina waren inaktiv, basische Zeolithe vom Typ L und Mordenit deutlich weniger aktiv als die Faujasite [72,154,157]. Die Seitenkettenalkylierung von Toluol ist also nicht geeignet, um unterschiedliche Arten basischer Katalysatoren miteinander zu vergleichen.

Umsetzung von Methylbutinol

Die Umsetzung von Methylbutinol, deren Verlauf ebenfalls durch die sauren oder basischen Eigenschaften des eingesetzten Katalysators bestimmt wird, wurde von *Lauron-Pernot et al.* als Testreaktion vorgeschlagen [158]. Die möglichen Reaktionswege sind in Abbildung 4 zusammengestellt. An basischen Katalysatoren wird zunächst die OH-Gruppe des Methylbutinols deprotoniert, danach zerfällt das Molekül in Aceton und Acetylen. An sauren Katalysatoren erfolgt eine H₂O-Eliminierung. Da allerdings auch auf einem "amphoterem" Weg Reaktionsprodukte entstehen und Folgereaktionen der Produkte auftreten können, kann die Auswertung der Umsetzung durch die große Zahl von Produkten erschwert werden.

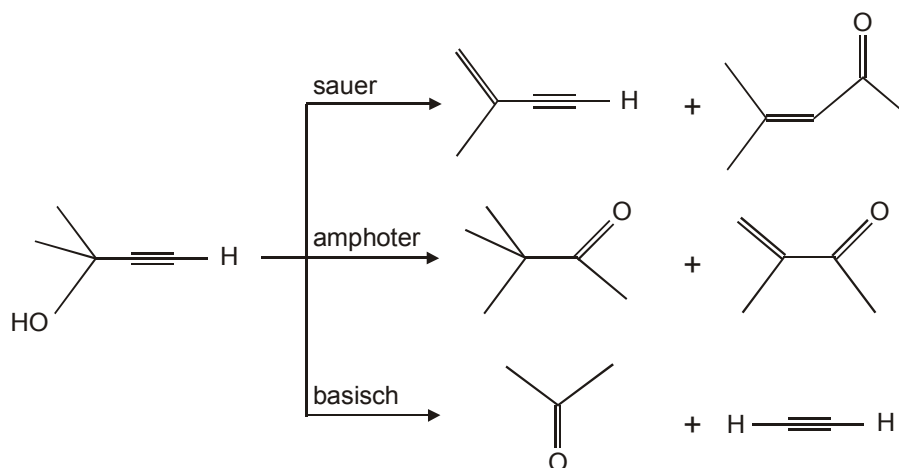


Abbildung 4: Reaktionsschema für die Umsetzung von Methylbutinol.

Beim Einsatz von Magnesiumoxid und Hydrotalcit in der Testreaktion wurden nur die Produkte des basenkatalysierten Reaktionsweges beobachtet [158,159]. Für Aluminiumoxid, das mit Natriumhydroxid imprägniert wurde, stiegen die katalytische Aktivität und die Selektivität zu Aceton und Acetylen mit zunehmendem Imprägnierungsgrad [158]. Die Imprägnierung von Magnesiumoxid mit Cäsiumhydroxid

führte zu einer deutlichen Steigerung des in der Testreaktion beobachteten Umsatzes bei gleichbleibend 100%iger Selektivität zu Aceton und Acetylen [149]. *Handa et al.* verglichen eine große Zahl basischer Katalysatoren in der Umsetzung von Methylbutinol und in der Doppelbindungsisomerisierung von 2,3-Dimethyl-1-buten [150]. Dabei fanden sie eine geringere Empfindlichkeit der Methylbutinol-Umsetzung für die unterschiedliche Basenstärke der Katalysatoren. Außerdem wurden in einigen Fällen mit den beiden Testreaktionen abweichende Rangfolgen der Basenstärke gefunden. Dies zeigt, daß die in einer Testreaktion erhaltenen Ergebnisse nicht immer auf andere Reaktionen übertragen werden können.

Reaktion sekundärer Alkohole

Sekundäre Alkohole reagieren an sauren Katalysatoren bei Reaktionstemperaturen um 200 °C durch Wasserabspaltung bevorzugt zu Alkenen. An basischen Katalysatoren und bei Reaktionstemperaturen um 400 °C findet dagegen eine Dehydrierung der Alkohole zu Ketonen statt. Unter Annahme dieses vereinfachten Reaktionsschemas wurden die Aktivität von Festkörperkatalysatoren in der Umsetzung sekundärer Alkohole und die Acetonselktivität als Maß für die Zahl und Stärke der basischen Zentren angesehen. Die Acetonselktivität stieg beispielsweise in der Reihe alkaliionenausgetauschter Zeolithe mit zunehmender Größe des Alkalikations, und sie war bei imprägnierten Zeolithen höher als bei ionenausgetauschten [56,70,84]. Auch an Magnesiumoxid wurde nach Imprägnierung mit Cäsiumsalz eine deutliche Steigerung der Dehydrierungsselektivität beobachtet [149]. Es bestehen jedoch Zweifel an der Gültigkeit des einfachen Reaktionsschemas: So wurde gefunden, daß oxidische Katalysatoren mit hoher Aktivität in der Dehydrierung oft nicht nur über basische Zentren verfügen, sondern auch redoxaktive Zentren aufweisen [160]. Außerdem wird vermutet, daß die Bildung von Alkenen aus sekundären Alkoholen auch an basischen Zentren erfolgen kann, wenn als Zwischenstufe Oberflächenalkoholate entstehen [161-163]. *Röser* fand für zeolithische Katalysatoren einen Einfluß der Porenstruktur auf das Ergebnis der Testreaktion [84]. Diese Beobachtungen stellen eine allgemeine Eignung der Umsetzung von sekundären Alkoholen als Testreaktion für basische Festkörperkatalysatoren in Frage.

Knoevenagel-Kondensation

In der Knoevenagel-Kondensation werden durch Reaktion von Molekülen, die Carbonyl- und Methylengruppen enthalten, C-C-Bindungen geknüpft. Die Kondensationsreaktion erfolgt basenkatalysiert: Im ersten Schritt wird an der Methylengruppe des einen Reaktanden, die durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sein muß, ein Proton abgespalten. Der zweite Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend [164]. Dabei addiert das Carbanion an die Carbonylgruppe des zweiten Reaktanden. Schließlich wird unter Bildung von α,β -ungesättigten Verbindungen Wasser abgespalten. Die Knoeve-

nagel-Kondensation hat synthetische Bedeutung, sie kann jedoch auch zum Test basischer Katalysatoren verwendet werden. Durch die Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäurederivaten unterschiedlicher Acidität werden Aussagen über die Stärke der basischen Zentren eines Katalysators erhalten [164]. Ein Nachteil dieser Testreaktion besteht in der Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt, das die aktiven Zentren von stark basischen Katalysatoren vergiften kann. In Abbildung 5 sind das Schema dieser Umsetzung und die pK_a -Werte der eingesetzten Malonsäurederivate dargestellt.

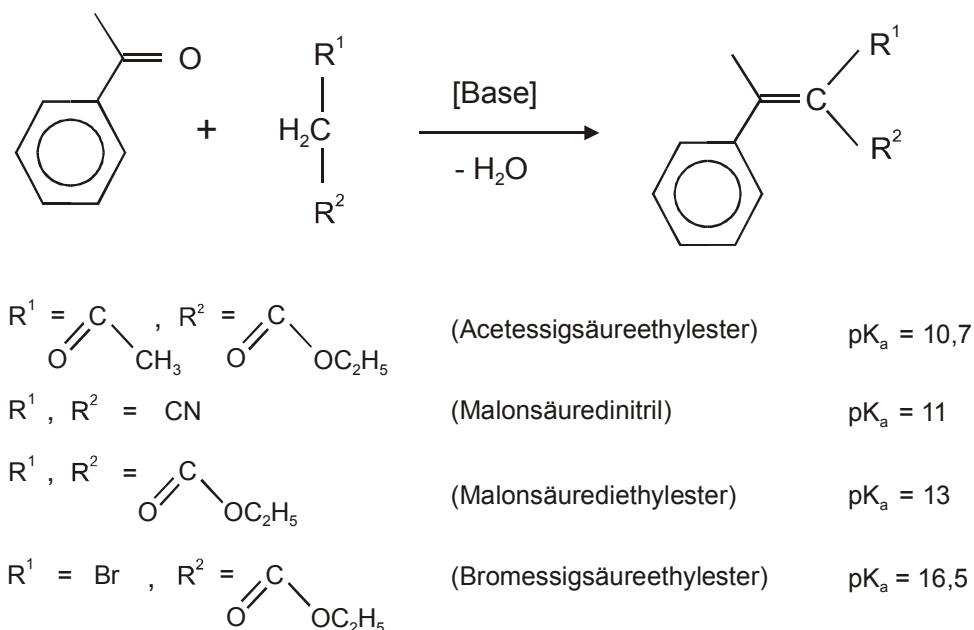


Abbildung 5: Reaktionsschema der Knoevenagel-Kondensation [54,164,165].

Corma et al. verglichen mit Hilfe der Knoevenagel-Kondensation die Basenstärke von alkaliionenausgetauschten Zeolithen X und Y [164,166], Sepiolith [167], Hydrotalcit [54] und Aluminiumphosphatoxynitriden [108,109]. Sie führten die Reaktion in flüssiger Phase ohne Lösungsmittel durch. Ein Einfluß von externer und interner Diffusion wurde durch Messungen bei unterschiedlicher Rührergeschwindigkeit und durch den Einsatz von Zeolithen mit unterschiedlicher Kristallitgröße ausgeschlossen [164]. Für die alkaliionenausgetauschten Zeolithe fanden *Corma et al.* eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit abnehmender Elektronegativität des Alkalikations und eine generell höhere Aktivität von X- gegenüber Y-Zeolithen. Der Vergleich mit üblicherweise verwendeten flüssigen Basen ergab die folgende Aktivitätsabstufung: Y-Zeolithe < Pyridin < X-Zeolithe < Piperidin [164]. Aus der beobachteten Aktivität der Zeolithe in der Umsetzung von Acetessigsäureethylester und Malonsäurediethylester schlossen die Autoren, daß alkaliionenausgetauschte Zeolithe überwiegend basische Zentren mit $pK_b \leq 10,7$ besitzen und nur bei CsNaX stärker basische Zentren ($pK_b = 13$) vorhanden sind. Die Substitution von Silicium durch Germanium im Gerüst von Zeolith X führte zu

einer Zunahme der Basenstärke, die durch Änderung der T-O-T-Bindungswinkel erklärt wurde [166].

Aus Hydrotalcit erhaltenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid zeigte in der Knoevenagel-Reaktion eine höhere Aktivität als die Zeolithe. Mit Hilfe der Testreaktion wurden basische Zentren mit pK_b -Werten bis 16,5 detektiert. Durch die dosierte Zugabe von Benzoesäure als Katalysatorgift konnte neben der Stärke auch die Zahl der vorhandenen basischen Zentren halbquantitativ bestimmt werden [54]. Allerdings trat beim Einsatz von Hydrotalcit die Michael-Addition als Nebenreaktion auf. Für Alumophosphatoxynitride wurden in der Knoevenagel-Kondensation schwächer basische Zentren gefunden als für das Mischoxid, jedoch stärkere als für die ionenausgetauschten Zeolithe [108]. *Laspéras et al.* setzten die Zeolithe X und Y nach Cäsium-Ionenaustausch und Cäsiumacetat-Imprägnierung in der Kondensationsreaktion ein [77,168]. Sie beobachteten eine lineare Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Cäsiumgehalt. Die generell höhere Aktivität der X-Zeolithe deuteten die Autoren durch den Einfluß des Aluminiumgehalts im Zeolith auf die Basenstärke der nach der Imprägnierung gebildeten Cäsiumoxid-Gastkomponente. MCM-41 mit $CsLaO_x$ als Gastkomponente erwies sich sogar bei Anwesenheit von Wasser als aktiv in der Testreaktion [87]. Für aminofunktionalisiertes MCM-41 wurde eine Steigerung der katalytischen Aktivität mit zunehmender Zahl der anwesenden Aminogruppen gefunden [89]. Auch die basischen Zentren von Alkali- und Erdalkalicarbonaten wurden mit Hilfe der Knoevenagel-Kondensation untersucht [169]. Die Ergebnisse verschiedener Gruppen sind jedoch untereinander oft nur schwer vergleichbar, da unterschiedliche Reaktionsbedingungen angewandt wurden, wobei vor allem unterschiedliche Lösungsmiteleinflüsse berücksichtigt werden müssen.

4.4 Aldolkondensation von n-Butanal

4.4.1 Kondensationsreaktion

Die Aldolkondensation von n-Butanal ist ein Beispiel für eine industriell durchgeführte Reaktion, in der ein Ersatz der verwendeten flüssigen Base durch einen festen basischen Katalysator angestrebt wird. Die Aldolreaktion ist eine wichtige Synthesemethode zur Knüpfung von C-C-Bindungen. Durch die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen werden α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen erhalten. Die Reaktion kann sowohl durch Säuren als auch durch Basen katalysiert werden [170,118], beim basenkatalysierten Verfahren treten jedoch weniger Nebenreaktionen auf. Auf basenkatalysiertem Weg wird im ersten Schritt in α -Stellung zur Carbonylgruppe des Eduktes ein Proton abgespalten (siehe Abbildung 6). Das gebildete Carbanion reagiert mit dem positivierten Carbonyl-

Kohlenstoff eines weiteren Eduktmoleküls unter Ausbildung einer C-C-Bindung. Der durch Aufnahme eines Protons entstehende α -Hydroxyaldehyd (bzw. das Keton) kann bei Durchführung der Reaktion in flüssiger Phase und bei niedriger Temperatur isoliert werden. Bei den in Gasphasenumsetzungen üblichen höheren Reaktionstemperaturen findet dagegen unter Wasserabspaltung eine Weiterreaktion zur α,β -ungesättigten Verbindung statt.

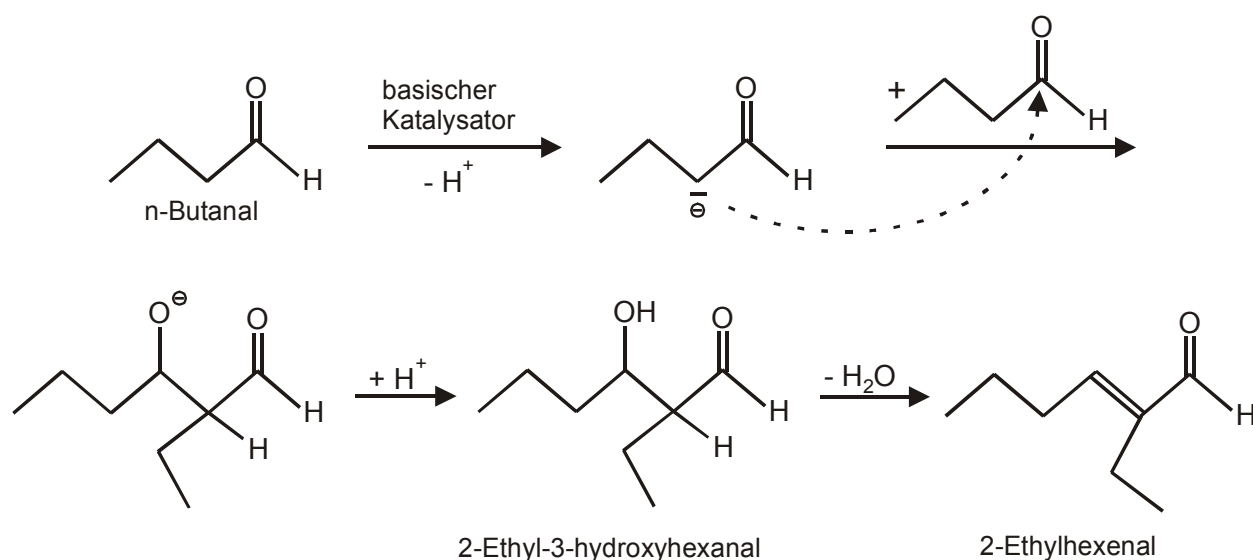


Abbildung 6: Aldolkondensation von n-Butanal

Zhang *et al.* untersuchten Erdalkalimetalloxide in der Aldolreaktion von n-Butanal in flüssiger Phase bei 0 °C und fanden hauptsächlich 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal und ein Trimer unbestimmter Struktur als Reaktionsprodukte [171]. 2-Ethylhexenal wurde mit einer Selektivität von 3 % gebildet. Die Aktivität der Katalysatoren stieg mit zunehmender Stärke ihrer basischen Zentren, ebenso das Stoffmengenverhältnis von Trimer zu Dimer. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Abstraktion des Protons angenommen. Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C beobachteten Tsuji *et al.* für alkaliionenimprägniertes Aluminiumoxid eine höhere katalytische Aktivität als für Magnesiumoxid. Alkaliionenausgetauschter bzw. -imprägnierter Zeolith X erwies sich dagegen als weniger aktiv [4]. Die katalytische Aktivität ließ sich gut mit der Stärke und Zahl basischer Zentren der untersuchten Materialien korrelieren, die durch CO_2 -Desorptionmessungen bestimmt wurden. Das neben 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal und 2-Ethylhexenal gefundene Trimer identifizierten Tsuji *et al.* als einen durch Tiščenko-Kondensation zwischen 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal und n-Butanal gebildeten Glycolester. Die Autoren nahmen an, daß die Tiščenko-Reaktion durch die gleichzeitige Anwesenheit von sauren und basischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche begünstigt wurde [4].

In der basenkatalysierten Gasphasen-Kondensation von n-Butanal wurden vor allem Zeolithe eingesetzt. Mit alkaliionenausgetauschten Zeolithen X und Y erreichten *Isakov et al.* bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C (WHSV = 1 h⁻¹) anfängliche Ausbeuten an 2-Ethylhexenal bis zu 62 %, wobei die X-Zeolithe eine höhere Aktivität aufwiesen als die analogen Y-Formen [3,172]. Es trat jedoch eine schnelle Desaktivierung der Katalysatoren auf. Neben 2-Ethylhexenal beobachteten *Isakov et al.* kleine Mengen an Buttersäurebutylester, der aus n-Butanal durch eine Tiščenko-Reaktion gebildet wurde. Außerdem wurden die Zerfallsprodukte des Esters, Butanol und Buttersäure, gefunden. Die Bildung der Säure wurde als ein möglicher Grund für die auftretende Katalysator-desaktivierung genannt [3,172]. Durch Behandeln der Katalysatoren im wasserdampfgesättigten Stickstoffstrom vor Beginn der Reaktion konnte die Desaktivierung etwas verlangsamt werden. Die Zugabe von CO₂ zum Reaktionsgas inhibierte die Reaktion, woraus auf einen basenkatalysierten Mechanismus, möglicherweise mit cyclischem Übergangszustand, geschlossen wurde [172]. *Rode et al.* beobachteten eine Verringerung der katalytischen Aktivität von alkaliionenausgetauschtem Zeolith Y sowohl bei Zugabe von CO₂ als auch bei Zugabe von Ammoniak zum Eduktgas. Sie postulierten daher, daß die Aldolkondensation an diesen Katalysatoren "bifunktionell" abläuft, d. h. die Anwesenheit von sauren und basischen Zentren erfordert [2]. Die Autoren erreichten eine Verminderung der Katalysator-desaktivierung durch gezielte Vorverkokung mit Propen. Durch Adsorption von Pyridin und Aufnahme der IR-Spektren stellten sie fest, daß die Behandlung der Katalysatoren mit Propen zu einer Blockierung der Lewis-Säurezentren führte. Daher wurde als Grund für die Desaktivierung der Zeolithe in der Aldolkondensation die Adsorption und anschließende Zersetzung der Aldehyde (Edukt und Produkt) an diesen Lewis-Zentren angenommen.

Auch bei Gasphasen-Aldolkondensationen mit anderen Edukten trat, nach anfänglich sehr guten Umsätzen, immer eine Desaktivierung der festen basischen Katalysatoren auf. Solche Desaktivierungsvorgänge sind sehr häufig der Grund dafür, daß die homogene Basenkatalyse heterogen katalysierten Verfahren überlegen ist und nicht einfach ein Ersatz der flüssigen Basen durch Feststoffe stattfinden kann [5]. *Di Cosimo* und *Apesteguía* untersuchten die Ursachen für die bei der Aldolkondensation von Aceton an reinem und alkaliionenimprägniertem Magnesiumoxid auftretende Desaktivierung genauer [5]. Sie beobachteten eine Verkokung der Katalysatoren und einen Einfluß der Kontaktzeit auf die Produktverteilung und die Desaktivierungsgeschwindigkeit. Die Autoren schlugen vor, daß nicht-cyclische Trimere, gebildet durch Aldolkondensation zwischen dem Primärprodukt Mesityloxid und Aceton, stark auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und zu nichtflüchtigen höherkondensierten Produkten weiterreagieren [5]. Die Promotierung des Magnesiumoxids mit Alkalimetallionen führte zu einer schnelleren Desaktivierung. Dies wurde durch die erhöhte Basenstärke des promotierten Magnesiumoxids gedeutet, die eine verstärkte Wechselwirkung des Oxids mit dem

Trimer bewirkte. Die höhere Fähigkeit zur Protonen-Abstraktion begünstigte außerdem die Weiterreaktion des Trimers zu polymeren Produkten.

4.4.2 Kondensation und Hydrierung

Das Reaktionsprodukt der Aldolkondensation von n-Butanal, 2-Ethylhexenal, wird in der Weichmacherproduktion eingesetzt. Als erster Schritt in der Weiterverarbeitung erfolgt eine heterogen katalysierte Hydrierung zum gesättigten Alkohol. Daher liegt es nahe, Katalysatoren für die heterogen katalysierte Kondensation mit einer Hydrierkomponente zu versehen, um so in einem einzigen Reaktionsschritt die Umsetzung von n-Butanal zu 2-Ethylhexenal bzw. 2-Ethylhexanol zu erreichen.

Isakov et al. imprägnierten alkaliionenausgetauschten Zeolith X mit verschiedenen Metallsalzen, um bifunktionelle Katalysatoren mit basischen und hydrieraktiven Zentren zu erhalten [172,173]. Nickel oder Cobalt enthaltende Proben zeigten bei Reaktionstemperaturen zwischen 125 °C und 200 °C eine große Aktivität für die Hydrierung, so daß neben 2-Ethylhexanal und 2-Ethylhexanol auch Butanol als Reaktionsprodukt auftrat. Mit zunehmender Reduktionstemperatur stieg die Menge des gebildeten Butanols, was durch das Vorhandensein größerer Metallcluster an der äußeren Oberfläche des Zeoliths erklärt wurde [173]. An palladiumhaltigen Katalysatoren entstand nur wenig Butanol, es wurde 2-Ethylhexanal mit hoher Selektivität gebildet. *Ko et al.* fanden bei der Umsetzung von n-Butanal an palladiumimprägniertem Zeolith KNaX ebenfalls eine sehr hohe Selektivität für 2-Ethylhexanal. Als Nebenprodukte traten Butanol, 2-Ethylhexenal und ein Trimer unbekannter Struktur auf. Die Aktivität des Katalysators konnte noch weiter gesteigert werden, indem statt kaliumausgetauschtem Zeolith X das mit Kaliumsalz imprägnierte Material als Träger für die Hydrierkomponente verwendet wurde [174,175]. Mit diesem Katalysator wurden bei 150 °C und W/F = 22 g·h/mol zu Anfang der Laufzeit ein Umsatz von fast 80 % und eine Selektivität zu 2-Ethylhexanal von 93 % erreicht. Allerdings wurde auch unter diesen Reaktionsbedingungen eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet. Der Butanal-Umsatz sank in sechs Stunden auf 35 % ab [174].

Die Katalysator-desaktivierung stellt das größte Hindernis für den Einsatz fester basischer Katalysatoren in der Aldolkondensation von n-Butanal dar. In der Literatur werden, wie in diesem Kapitel dargestellt, verschiedene Ursachen für den Aktivitätsverlust genannt. Hinweise auf den Grund der Desaktivierung wurden allerdings immer nur indirekt erhalten. In der vorliegenden Arbeit sollte daher geprüft werden, ob mit *In-situ*-Infrarotspektroskopie während der Reaktion direkt beobachtet werden kann, welcher Mechanismus für die Desaktivierung fester basischer Katalysatoren in der Aldolkondensation verantwortlich ist. Die Adsorption von Aldehyden und Ketonen an

oxidischen und zeolithischen Katalysatoren unter Vakuum-Bedingungen ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Allerdings sind die dargestellten Ergebnisse, insbesondere bezüglich der Zuordnung der beobachteten Banden, sehr widersprüchlich (siehe Kapitel 6.4.3). Unter realen katalytischen Bedingungen, d. h. während der Reaktion bei Normaldruck und unter Strömungsbedingungen, wurden bisher noch keine infrarotspektroskopischen Messungen durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Herstellung der Katalysatoren

5.1.1 Synthese von MCM-41 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=\infty$) [176]

32 g des Templats Tetradecyltrimethylammoniumbromid (Aldrich) wurden in 115 g demineralisiertem H₂O gelöst. Unter Rühren wurden zu dieser Lösung zunächst 37,4 g Natronwasserglas (Merck: 28,5 % SiO₂, 8,8 % Na₂O, 62,7 % H₂O) und dann soviel einer Lösung von 2,4 g H₂SO₄ (96%) in 10 g H₂O hinzugefügt, daß der pH-Wert des gebildeten Gels einen Wert von 11 erreichte. Das Gel wurde in einen Stahlautoklav (250 ml Füllvolumen) mit Tefloneinsatz gefüllt und 24 Stunden lang statisch bei 110 °C gehalten. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen, mehrmals in 50 - 60 °C warmem Ethanol (abs.) aufgeschlämmt und erneut filtriert. Nach Trocknung bei 80 °C wurde zur Calcination zunächst in Stickstoff innerhalb von acht Stunden auf 500 °C erhitzt und diese Temperatur einen Tag lang gehalten. Danach wurde dem Stickstoffstrom 10 Vol.-% Sauerstoff zugemischt und noch einen Tag bei 500 °C calciniert.

5.1.2 Synthese von Hydrotalcit [49]

64 g Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O (Fluka, p.a.) und 46,9 g Al(NO₃)₃ · 9 H₂O (Merck, reinst) wurden in 150 ml demineralisiertem H₂O gelöst. Zu dem Gemisch wurde aus einem Tropftrichter in vier Stunden unter Rühren eine Lösung aus 35 g NaOH (Merck, p.a.) und 25 g wasserfreiem Na₂CO₃ (Janssen, p.a.) in 200 ml H₂O zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung auf 80 - 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur langsam 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und bei 80 °C getrocknet. Zur Herstellung des Magnesium-Aluminium-Mischoxids wurde der Hydrotalcit 18 Stunden lang bei 450 °C im Stickstoffstrom calciniert.

5.1.3 Ionenaustausch

Für den Eintausch von Alkalikationen in die Zeolithe NaX und NaY sind in der Literatur Ionenaustauschisothermen beschrieben [177], mit deren Hilfe bei bekannter Zusammensetzung und Einwaage des Zeoliths die Menge Alkalisalz errechnet werden kann, die zum Erreichen eines bestimmten Austauschgrads in die wäßrige Austauschlösung gegeben werden muß [84]. Aus den Austauschisothermen ist zu ersehen, daß nur 60 % (NaX) bzw. 70 % (NaY) der Natriumionen durch Rubidium oder Cäsium ersetzt werden können, da die größeren Alkalikationen im hydratisierten Zustand nicht in die

Sodalithkafige des Faujasits gelangen. Höhere Austauschgrade sind durch Zwischen-calcination und wiederholten wäßrigen Ionenaustausch [178] oder durch Festkorperionenaustausch [179] erreichbar. Bei diesen Verfahren ist es allerdings schwierig, die Bildung von Alkalioxidclustern in den Zeolithkafigen zu vermeiden. Um die im wäßrigen Austausch maximal möglichen Austauschgrade zu erzielen, wurde in dieser Arbeit die Menge an Alkalisalz berechnet, die für einen 30 - 50 %igen Ionenaustausch der Zeolithe nötig ist, und der Austausch mehrfach wiederholt.

Für den Ionenaustausch wurden kommerzielle Zeolithe NaX (Linde 13X, Lot. Nr. 14247 S) oder NaY (Union Carbide Corp., Tarrytown, N.Y., USA, Lot.-Nr. 14-8960) in einer Lösung des Alkalimetallchlorids (Aldrich) in ca. 250 ml demineralisiertem H₂O aufgeschlämmt. Die Mischung wurde 4 Stunden lang bei 80 °C gerührt und der Zeolith anschließend abfiltriert und gründlich gewaschen. Nach Trocknung bei 80 °C wurden die ausgetauschten Zeolithe über gesättigter Calciumnitratlösung gelagert, um einen zeitlich konstanten Wassergehalt zu gewährleisten. Die genauen Einwaagen der Substanzen und die Zahl der Austauschvorgänge sowie der Wassergehalt der Produkte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Der erreichte Austauschgrad ist Bestandteil der Produktbezeichnung (KNaX-90: 90 % Austauschgrad).

Tabelle 3: Bedingungen des Ionenaustauschs.

Produkt	Trockeneinwaage des Zeoliths	Einwaage des Austauschsalzes	Zahl der Austauschvorgänge	Wassergehalt des Produkts
NaX ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,3$)	-	-	-	23 %
KNaX-46	5 g NaX	2,8 g KCl (Fluka)	1	21,5 %
KNaX-80	5 g NaX	2,8 g KCl	4	21 %
KNaX-90	25 g NaX	14 g KCl	9	19 %
RbNaX-73	10 g NaX	8 g RbCl (Aldrich)	6	16,5 %
CsNaX-59	15 g NaX	10 g CsCl (Aldrich)	5	15 %
NaY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$)	-	-	-	25 %
KNaY-99	5 g NaY	2,5 g KCl	9	20,5 %
CsNaY-71	25 g NaY	6 g CsCl	6	17 %

5.1.4 Imprägnierung

Verschiedene oxidische und zeolithische Trägermaterialien wurden mit Alkalimetallhydroxiden bzw. -acetaten imprägniert. Mit kommerziellem Magnesiumoxid (Baker), γ -Aluminiumoxid (Merck), Silicagel 60 (Fluka) sowie CsNaX und CsNaY erfolgte die

Imprägnierung in wässriger Lösung. Dazu wurden pro g Trockenmasse des eingesetzten Trägers 0,6 mmol Alkalihydroxid (Merck oder Aldrich) in ca. 50 ml demineralisiertem Wasser gelöst und der Träger in dieser Lösung aufgeschlämmt. Nach fünfständigem Rühren bei 80 °C wurde zur Trockne eingedampft und das erhaltene Material anschließend calciniert. Dazu wurde die Probe in zehn Stunden im Stickstoffstrom auf 500 °C erhitzt und diese Temperatur sechs Stunden lang gehalten. Für Vergleichsproben wurden die Trägermaterialien analog nur mit demineralisiertem Wasser behandelt. γ -Aluminiumoxid wurde darüber hinaus mit Kaliumfluorid (Johnson Matthey GmbH) und Kaliumcarbonat (Fluka), sowie mit unterschiedlichen Mengen Cäsiumhydroxid (0,3 mmol und 5 mmol auf 1 g Träger) imprägniert.

Die Imprägnierung von MCM-41 konnte nicht in wässriger Lösung durchgeführt werden, da sich die Qualität des Materials hinsichtlich des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche deutlich verschlechterte. Die Verwendung von Alkaliacetaten in methanolischer Lösung erwies sich als besser geeignet, um die Porenstruktur des MCM-41 zu erhalten [84,87]. Für die Imprägnierung wurde MCM-41 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \infty$) in einer Lösung des Alkaliacetats in ca. 50 ml Methanol aufgeschlämmt und am Rotationsverdampfer bei 60 °C drei Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Material getrocknet und fünf Stunden lang in Luft bei 500 °C (Aufheizrate < 1 K/min) calciniert.

Die Probenbezeichnung der imprägnierten Katalysatoren leitet sich aus der verwendeten Imprägnierkomponente ab, auch wenn diese nach der Calcination nicht mehr in derselben Form vorliegt. Zur Herstellung von CsOH/CsNaY beispielsweise wurde der cäsiumausgetauschte Zeolith Y (CsNaY-71) mit Cäsiumhydroxid imprägniert und anschließend bei 500 °C calciniert.

5.1.5 Herstellung von palladiumhaltigen Katalysatoren

Zur Herstellung von Pd/KNaX mit einem Palladiumgehalt von 0,1, 0,5 bzw. 3 % wurden 3 g KNaX-90 (2,43 g Trockenmasse) in etwa 50 ml demineralisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die notwendige Menge von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Pd-Gehalt des Salzes: 39 %, d.h. $6,2 \cdot 10^{-3}$ g, 0,031 g bzw. 0,186 g) wurde in 25 ml Wasser gelöst und aus einer Bürette bei Raumtemperatur langsam (in ca. 4 Stunden) zur gerührten Zeolith-Aufschlämmung zugetropft. Nach weiterem Rühren über Nacht wurde zur Trockne eingedampft. Die Probe mit dem niedrigsten Palladiumgehalt wurde nicht eingedampft, sondern abfiltriert und ungewaschen getrocknet.

5.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Von den Zeolithproben und MCM-41 wurden Röntgenpulverdiffraktogramme an einem Siemens D5000-Diffraktometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Zur Überprüfung der Nahstruktur der Si- und Al-Atome wurden außerdem von den hydratisierten Zeolithen mit einem Bruker MSL 400 Spektrometer ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren gemessen. Die Qualität der MCM-41-Proben wurde nach Aktivierung im Vakuum bei 300 °C mit Stickstoff-Adsorptionsmessungen an einem ASAP-2000-Gerät der Firma Micromeritics überprüft. Die Adsorptionsmessungen dienten ebenfalls zur Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach dem Einsatz in der Aldolkondensation.

Der Wassergehalt der Trägermaterialien und Katalysatoren wurde durch Thermogravimetrie mit einem Perkin Elmer TGA-7-Analysator bestimmt. Dazu wurde die Proben in einem Stickstoffstrom von 10 ml/min von 30 °C mit 20 K/min auf 600 °C erhitzt.

Der Austauschgrad der Zeolithe wurde mit Hilfe eines VARIAN SpectrAA-300-Atomabsorptionsspektrometers ermittelt. Dazu wurden 40 mg des Zeoliths in 3 ml HF-Lösung (10 Ma.-%) gelöst. Für die Bestimmung des Silicium- und Aluminiumgehalts wurde diese Lösung mit bidestilliertem Wasser auf 250 ml, für die Bestimmung der Alkalimetalle dann nochmals auf das Zehnfache verdünnt.

5.3 Aufbau der Apparatur

Für die Durchführung der Aldolkondensation unter Strömungsbedingungen sowie für die IR-Messungen wurde eine kombinierte Apparatur aufgebaut, die in Abbildung 7 schematisch dargestellt ist. Der Strömungsteil der Anlage umfasst die Gasdosierung, einen Sättiger, zwei 4-Wege-Ventile, einen Glasreaktor, ein 6-Wege-Ventil und einen Gaschromatograph. Das Trägergas für die Reaktion unter Strömungsbedingungen (wahlweise Stickstoff oder Wasserstoff) wird mit Hilfe eines Massenflußmessers (Abbildung 7, Nr. 1, Brooks) dosiert. Zur Aktivierung des Katalysators kann ebenfalls Wasserstoff oder Stickstoff verwendet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Aktivierungsgases wird mit einem Nadelventil eingestellt. Im Glassättiger (2) befindet sich mit n-Butanal getränktes Inertmaterial (Chromosorb P-NAW, Macherey-Nagel). Durch den Kühlmantel des Sättigers wird von einem Kryostat (Lauda) Kühlflüssigkeit mit einer Temperatur von 5 °C gepumpt. Das Reaktionsträgergas durchströmt den Sättiger und wird dabei mit n-Butanal beladen. Die aufgenommene Stoffmenge ist vom Dampfdruck des n-Butanals abhängig, der über die Sättigertemperatur eingestellt wird.

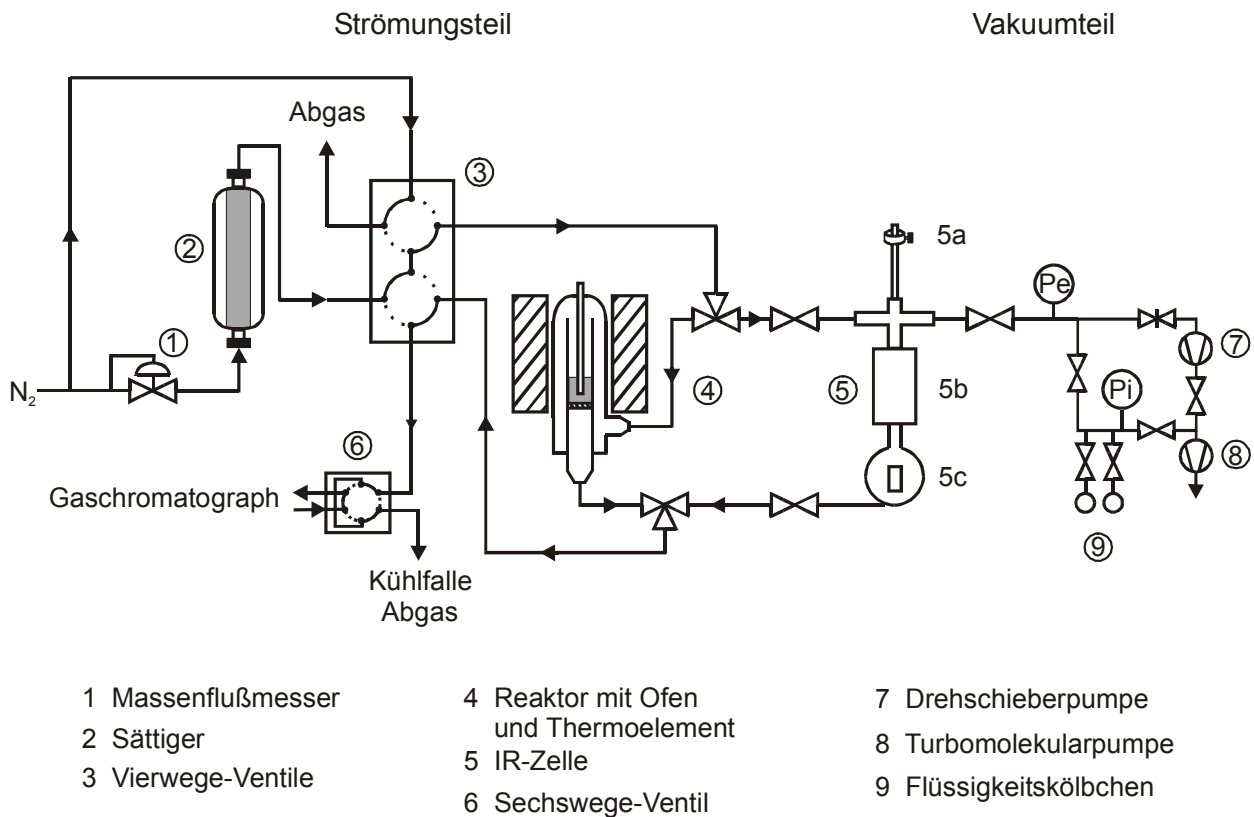


Abbildung 7: Schema der kombinierten Strömungs- und Vakuumpumpe.

Um eine Kondensation des Edukts oder der Reaktionsprodukte zu vermeiden, werden alle Leitungen nach dem Sättiger auf 80 °C geheizt. Über die beiden 4-Wege-Ventile (3, Valco) kann das Reaktionsgas entweder direkt zur Bestimmung der Zusammensetzung zum Gaschromatograph (HP 5860, Hewlett Packard) oder zum Reaktor geleitet werden. Als Reaktoren sind ein konventioneller Festbettreaktor aus Glas mit einer Katalysatorschüttung (4) und eine Infrarot-Strömungszelle (5) wählbar, die von *Karge et al.* entwickelt wurde [180] und in der das Katalysatormaterial als selbsttragender Preßling vorliegt. Während der Aktivierung des Katalysators kann gleichzeitig die Analyse der Reaktionsgaszusammensetzung im Gaschromatograph erfolgen. Durch Umschalten der 4-Wege-Ventile wird anschließend das Reaktionsgas zum Reaktor umgeleitet und die Reaktion gestartet. Der Festbettreaktor (4) besteht aus zwei ineinanderliegenden, miteinander verschraubten Glasrohren, zwischen denen sich ein Ringspalt befindet. Das Reaktionsgas strömt zunächst in das äußere, am oberen Ende geschlossene Rohr und wird dort vorgewärmt, bevor es durch Umkehr der Strömungsrichtung in das innere Rohr gelangt, das die Katalysatorschüttung auf einer eingeklebten Glasfritte enthält. Der Reaktor wird mit einem geregelten Ofen beheizt. Wird die Reaktion in der IR-Zelle durchgeführt, so strömt das Reaktionsgas zunächst durch den Zellenofen (5b), der auf Reaktionstemperatur erwärmt ist, und anschließend durch den eigentlichen Zellkörper (5c), am Katalysatorpreßling vorbei. Der Zellkörper wird geregelt mit Heizpatronen beheizt ($T_{\max} = 250 \text{ °C}$). Nach dem Reaktor gelangt das gebildete Produktgas in eine

Probenschleife, aus der durch Schaltung des 6-Wege-Ventils *on-line* Proben für die gaschromatische Analyse entnommen werden. In einer Kühlfalle werden anschließend die kondensierbaren Stoffe abgetrennt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases wird in einem Seifenblasenströmungsmesser bestimmt.

Wird die Aldolkondensation im Festbettreaktor durchgeführt, so sind parallel im Vakuumteil der Anlage Adsorptionsmessungen möglich. Dazu wird die Infrarotzelle über einen Vakumpumpstand mit Drehschieber- und Turbomolekularpumpe (Balzers-Pfeiffer) bis zu einem Druck von weniger als 10^{-6} mbar evakuiert. Die Druckmessung erfolgt mit einem Penning-Manometer (Balzers-Pfeiffer). Die Vakuumanlage ist aus cf-Flanschteilen (Vacuum Generators) aufgebaut. Die Turbomolekularpumpe kann durch einen Balgzugschieber (Balzers-Pfeiffer) und ein zwischen den beiden Pumpen befindliches Schmetterlingsventil (Vacuubrand) von der Anlage abgetrennt werden, so daß eine Vorevakuierung über die Drehschieberpumpe möglich ist. Die Infrarotzelle, dargestellt in Abbildung 7, besteht aus einem Edelstahlrohr, das mit einem geregelten Ofen bis zu einer Temperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ beheizt werden kann, und dem eigentlichen Zellkörper aus Bronze (Innenteil) und Messing (Außenteil mit Heizpatronen). Die Abdichtung der CaF_2 -Zellfenster, die sich zwischen dem Innen- und Außenteil der Zelle befinden, geschieht mit Kalrez-O-Ringen (Busak und Shamban). Der Katalysatorpreßling wird von einem Probenträger gehalten, der aus einem Quarzglasstab mit eingeschmolzenem Eisenkern und einer Metallschiene (siehe Abbildung 8) besteht.

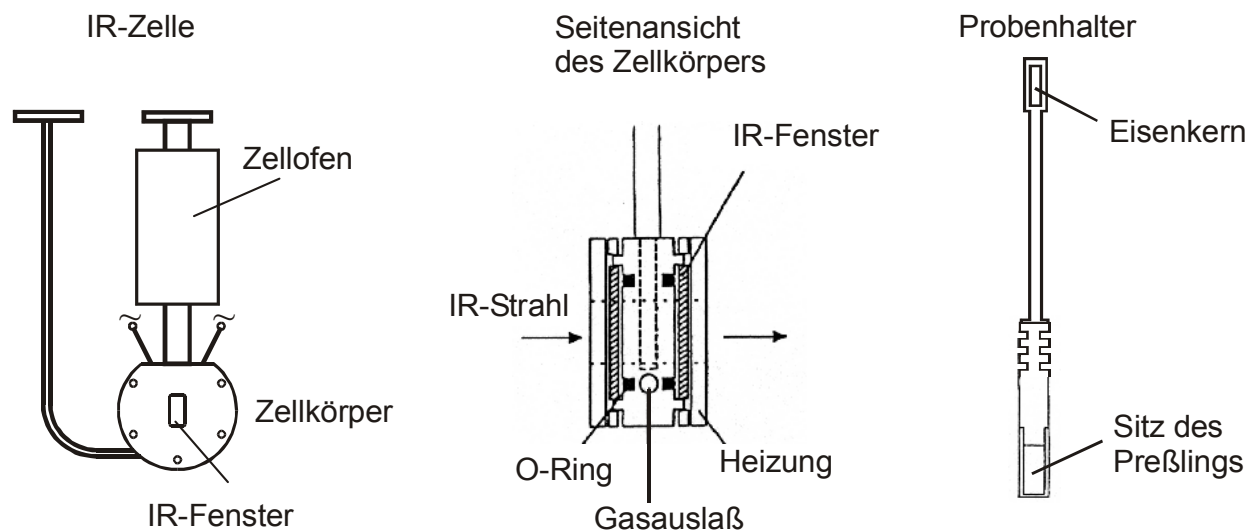


Abbildung 8: IR-Zelle mit Seitenansicht des Zellkörpers, Probenhalter.

Über einen außenliegenden Magnetring (Abbildung 7, Nr. 5a) kann der Probenhalter in der IR-Zelle bewegt und so der Katalysatorpreßling in den Zellofen (zur Aktivierung) oder in den Zellkörper (zur Messung) geschoben werden. Durch Schließen der

Verbindung zum Pumpstand und Öffnen der Ventile zu einem Glaskölbchen, das das gewünschte Adsorptiv enthält, wird die Adsorptionsmessung gestartet. Die Dosierung des Adsorptivs erfolgt über den Druck, der mit einem Pirani-Manometer (Balzers-Pfeiffer) bestimmt wird. Das Infrarotspektrometer (Spektrum 2000 der Firma Perkin Elmer) und der IR-Strahlengang zwischen Spektrometer und IR-Zelle werden kontinuierlich mit Stickstoff gespült.

5.4 IR-spektroskopische Untersuchung der Adsorption von Deuteriochloroform

Um die basischen Zentren der Feststoffkatalysatoren zu charakterisieren, wurde die Adsorption von deuteriertem Chloroform infrarotspektroskopisch untersucht. Dazu wurde aus dem Katalysatormaterial mit einem Druck von 9,3 MPa ein ca. 2 cm x 1 cm großer Preßling mit einer Masse zwischen 10 und 25 mg hergestellt. Zur Aktivierung wurde der Preßling im Vakuum ($p \approx 10^{-6}$ mbar) innerhalb von fünf Stunden auf 500 °C erhitzt und sechs Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte die Adsorption des Sondenmoleküls. Deuteriochloroform wurde zuvor durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Wiederauftauen entgast. Anschließend wurde die Verbindung zwischen der Infrarotzelle und den Vakuumpumpen geschlossen. Das Sondenmolekül wurde in einen von der Zelle getrennten Teil der Vakuumapparatur (Vorraum) dosiert, und die dosierte Menge über den mit dem Pirani-Manometer gemessenen Druck bestimmt. Durch Öffnen des Ventils zwischen Vorraum und IR-Zelle gelangte das Deuteriochloroform an den Katalysatorpreßling. Etwa eine Minute später wurde das Infrarotspektrum aufgenommen, hierzu wurden bei einer Scangeschwindigkeit von 1 cm/s 20 Scans akkumuliert. Nach dem Evakuieren der IR-Zelle konnte die Messung mit einer größeren Menge des Sondenmoleküls wiederholt werden.

5.5 Durchführung und Auswertung der Testreaktion

5.5.1 Reaktionsdurchführung

Zur Charakterisierung ihrer basischen Eigenschaften wurden die Katalysatoren auch in einer Testreaktion eingesetzt. Dazu wurde die Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril ausgewählt, da sie eindeutig basenkatalysiert verläuft und durch Anpassen der Reaktionsbedingungen Katalysatoren mit sehr

unterschiedlich stark basischen Zentren getestet werden können. Die Knoevenagel-Reaktion wurde in flüssiger Phase in einem 50 ml Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt. An dem Rundkolben waren zur Einführung eines Thermoelements und zur Probenahme Öffnungen mit Quickfit-Verschraubungen und Septen angebracht. Die Temperierung des Rundkolbens erfolgte mit einem Ölbad.

Zum Test von Katalysatoren mit weniger stark basischen Zentren wurden 1,6 g Benzaldehyd und 1,2 g Malonsäuredinitril (jeweils 15 mmol) in den Rundkolben eingewogen und mit 0,3 g Toluol verdünnt. Zum Start der Reaktion wurden 0,05 g (Trockenmasse) des über Nacht bei 300 °C im Vakuum aktivierten Katalysators in die auf 90 °C erwärmte Reaktionslösung gegeben. In regelmäßigen Abständen wurden dann der Lösung Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Zum Test von Katalysatoren mit stark basischen Zentren wurden der Reaktionsmischung weitere 2 g Toluol zugesetzt und die Reaktionstemperatur auf 60 °C gesenkt. Um zu prüfen, ob ein Leaching der Aktivkomponente in die Lösung stattfand, wurden einige Messungen unterbrochen, der Katalysator abfiltriert und Katalysator und Filtrat mit neuem Substrat versetzt. Eine katalytische Aktivität des Filtrats war jedoch in keinem Fall zu beobachten.

5.5.2 Analytik

Für die Analyse der entnommenen Proben stand ein Gaschromatograph HP 5890 (Hewlett-Packard) mit Flammenionisationsdetektor und angeschlossenen Integrator (Hewlett-Packard, Modell 3396A) zur Verfügung. Die Bedingungen der chromatographischen Trennung sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Chromatographiebedingungen bei der Knoevenagel-Kondensation.

Kapillarsäule	HP 5 (Hewlett Packard)
Stationäre Phase	Phenylmethylsilicon
Länge	15 m
Durchmesser	0,25 mm
Filmdicke	1 µm
Trärgas	Stickstoff
Säulenvordruck	60 kPa
Splitverhältnis	1 : 50
Injektortemperatur	250 °C
Detektortemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	80 °C, 3 min $\xrightarrow{50K/min}$ 180 °C, 5 min

Die Zuordnung der beobachteten Peaks erfolgte durch Koinjektion der reinen Edukt- und Produktsubstanzen. Die Retentionszeiten sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Retentionszeiten.

Malonsäuredinitril	2,49 min
Benzaldehyd	4,14 min
Benzylidenmalonsäuredinitril	7,85 min

5.5.3 Auswertung

Für den Satzreaktor sind der Umsatz X_i eines Edukts i und die Ausbeute Y_j eines Produkts j wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz: } X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \quad (1)$$

$$\text{Ausbeute: } Y_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \cdot \frac{n_{j,t} - n_{j,0}}{n_{i,0}} \quad (2)$$

mit n_i, n_j : Stoffmenge der Komponente i bzw. j ,
 v_i, v_j : stöchiometrische Koeffizienten,
 $0, t$: zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) und zum Zeitpunkt t .

Die Stoffmengen n_t der Edukte und des Reaktionsprodukts der Knoevenagelkondensation werden durch die gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung bestimmt. Für jede Komponente des Gemisches wird im Chromatogramm ein Peak gefunden, dessen Fläche proportional zur Stoffmenge der Komponente ist:

$$n_i = \frac{A_i}{M_i} \cdot f_i \cdot C \quad (3)$$

mit A_i : Peakfläche der Komponente i ,
 M_i : Molmasse der Komponente i ,
 f_i : Detektor-Korrekturfaktor,
 C : gerätespezifische Konstante.

Durch den in Gleichung (3) enthaltenen Detektor-Korrekturfaktor (FID-Faktor) wird die unterschiedliche Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors für reine Kohlenwasserstoffe bzw. Verbindungen mit Heteroatomen berücksichtigt, die auf deren unterschiedliche Ionisierbarkeit zurückzuführen ist. Die FID-Faktoren müssen in Vorversuchen mit einer Kalibrierlösung aus bekannten Mengen der Komponenten i, j und eines Standards s (Benzol) bestimmt werden. Der Korrekturfaktor einer Komponente i

berechnet sich nach Gleichung (4), indem der Korrekturfaktor für den Standard willkürlich 1 gesetzt wird:

$$f_i = \frac{A_s \cdot m_i}{A_i \cdot m_s} \cdot f_s \quad (4).$$

Die auf diese Weise bestimmten FID-Faktoren für Benzaldehyd, Malonsäuredinitril und Benzylidenmalonsäuredinitril sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: FID-Faktoren.

Substanz	FID-Faktor
Benzol	1
Benzaldehyd	1,474
Malonsäuredinitril	2,698
Benzylidenmalonsäuredinitril	1,384

Mit diesen Faktoren und den im Chromatogramm gefundenen Peakflächen können zu $n_{i,t}$ und $n_{j,t}$ proportionale Werte berechnet werden. Der Proportionalitätsfaktor C ist für alle Stoffmengen gleich und entfällt daher bei der Berechnung von Umsatz und Ausbeute. Zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) ist kein Produkt im Reaktionsgemisch vorhanden, daher gilt $n_{j,0} = 0$. Da während der Testreaktion keine Nebenreaktionen auftreten und im Chromatogramm stets nur die beiden Edukte und das Reaktionsprodukt detektiert werden, ist $n_{i,0}$ durch Summation der Gemischkomponenten unter Berücksichtigung ihrer stöchiometrischen Faktoren bestimmbar (100 %-Methode):

$$n_{i,0} = \sum \frac{v_i}{v_k} \cdot n_{k,t}, \quad \text{mit } k = i, j \quad (5)$$

Auf diese Weise wird nicht die Ausgangszusammensetzung des Reaktionsgemisches als Bezugspunkt gewählt. So werden Auswertefehler vermieden, die durch unterschiedliche Probenvolumina bei der Analyse des Gemisches zum Zeitpunkt 0 und t entstehen. In den im Ergebnisteil gezeigten Abbildungen ist stets der Umsatz von Benzaldehyd (dem entspricht die Ausbeute an Benzylidenmalonsäuredinitril bezogen auf Benzaldehyd) dargestellt.

5.6 Durchführung und Auswertung der Aldolkondensation von n-Butanal

Die Aldolkondensation von n-Butanal wurde in der Gasphase unter Strömungsbedingungen entweder in einem Festbettreaktor oder in der Infrarotzelle durchgeführt.

5.6.1 Reaktion im Festbettreaktor

Das Katalysatormaterial wurde mit einem Druck von 80 MPa in eine Tablette gepresst und anschließend im Mörser zerstoßen, so daß eine Kornfraktion von 0,2 bis 0,3 mm Korndurchmesser ausgesiebt werden konnte. 200 mg (Trockenmasse) dieser Fraktion wurden in den Reaktor eingefüllt, im Stickstoffstrom (ca. 50 ml/min) in fünf Stunden auf 500 °C erhitzt und sechs Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Bei palladiumhaltigen Katalysatoren erfolgten nach dem Aufheizen auf 400 °C eine 12-stündige Calcinierung in Luft und anschließend vier Stunden lang eine Behandlung in Wasserstoff bei 300 °C. Die Aldolreaktion wurde gestartet, nachdem die Konstanz der Eduktgaszusammensetzung gaschromatographisch überprüft worden war. Bei einer Reaktortemperatur von 150 °C wurde das bei 5°C im Sättiger beladene Eduktgas über die Katalysatorschüttung geleitet. Die Stömungsgeschwindigkeit des Trägergases betrug 40 ml/min. Die Bedingungen für die chromatographische Analyse des Produktgases entsprechen bis auf das Temperaturprogramm der GC-Säule den bei der Knoevenagel-Kondensation angewandten. Das Temperaturprogramm und die beobachteten Retentionszeiten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7: Temperaturprogramm und Retentionszeiten bei der Aldolkondensation.

Temperaturprogramm	80 °C, 2 min $\xrightarrow{50K/min}$ 180 °C, 6-8 min	
Retentionszeiten	n-Butanal: 1,01 min	n-Butanol: 1,46 min
	Dibutylether: 2,92 min	2-Ethylhexanal: 3,52 min
	2 Ethylhexenal: 3,81 min	2-Ethylhexanol: 3,92 min
	Trimer: 6,46 min	

5.6.2 Reaktion in der IR-Zelle

Um die Messungen mit verschiedenen Katalysatoren untereinander vergleichen zu können, wurde jeweils ein Preßling mit ungefähr gleicher Größe hergestellt, dessen Trockenmasse genau 9,5 mg entsprach. Dieser Preßling wurde wie in Kapitel 5.6.1 beschrieben aktiviert. Das Reaktionsträgergas wurde bei 5 °C mit n-Butanal gesättigt, der Trägergasvolumenstrom betrug 10 ml/min. Die Reaktionstemperatur lag wie bei den

Messungen mit Katalysatorfestbett in der Regel bei 150 °C. Vor der Laufzeitmessung wurde ein Spektrum des aktivierten Katalysators aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren während der Reaktion erfolgte zu Anfang der Laufzeit in 30-sekündigem Abstand, dabei wurden zur Erhöhung der Meßgeschwindigkeit nur 5 Scans akkumuliert. Etwa 10 Minuten nach Beginn der Reaktion wurde der Probenhalter in den Zellofen gezogen und ein neues Hintergrundspektrum aufgenommen, um Störbanden von n-Butanal in der Gasphase zu vermeiden. Der Zeitabstand zwischen den einzelnen Messungen vergrößerte sich mit dem Fortschreiten der Reaktionsdauer, nach etwa vier Stunden wurde nur noch alle 30 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Parallel zu den IR-Messungen wurde die Zusammensetzung des Produktgases gaschromatographisch analysiert. Die Bedingungen der Trennung entsprechen denen der Messungen im Festbettreaktor.

5.6.3 Auswertung

Zusammensetzung des Eduktgases

Die im Eduktgas enthaltene Stoffmenge von n-Butanal wird über die Temperatur des Sättigers eingestellt. Bei 5 °C beträgt der Dampfdruck von n-Butanal 5213 Pa [181]. Der Stoffmengenstrom von n-Butanal, der in den Reaktor gelangt, wird mit Hilfe der idealen Gasgleichung bestimmt:

$$\dot{n}_{i,\text{ein}} = \frac{p_i \cdot \dot{V}_{\text{ges}}}{R \cdot T} \quad (6)$$

mit $\dot{n}_{i,\text{ein}}$: Stoffmengenstrom der Komponente i am Reaktoreingang,
 p_i : Partialdruck der Komponente i,
 \dot{V}_{ges} : Gesamtvolumenstrom,
 R : allgemeine Gaskonstante,
 T : Temperatur.

Der in Gleichung (6) enthaltene Gesamtvolumenstrom berechnet sich nach:

$$\dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_{\text{tr}} \cdot \frac{p_{\text{atm}}}{p_{\text{atm}} - p_i} \quad (7)$$

mit \dot{V}_{tr} : Trägergasvolumenstrom,
 p_{atm} : Umgebungsdruck.

Um zu prüfen, ob sich im Sättiger der Gleichgewichtsdampfdruck überhaupt einstellt, wurde eine Überführungsmessung durchgeführt. Das im Sättiger in die Gasphase gebrachte n-Butanal wurde dazu in einer am Ende der Apparatur befindlichen Kühlfalle kondensiert und gewogen. Innerhalb von 3 Stunden und 15 Minuten wurden bei einer

Sättigertemperatur von 5 °C, einem Umgebungsdruck von 93,5 kPa und einem Trägergasstrom von 40 ml/min 1,339 g n-Butanal in die Kühlfalle überführt. Mit dem oben angegebenen Partialdruck von n-Butanal und den Gleichungen (6) und (7) berechnet sich ein Wert von 1,343 g, der sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Zur Beschreibung der Strömungsbedingungen während einer Gasphasenreaktion werden häufig zwei reaktionstechnische Größen angegeben: die modifizierte Verweilzeit und die WHSV (weight hourly space velocity). Die modifizierte Verweilzeit W/F_i wird aus der Katalysatormasse und dem Stoffmengenstrom nach Gleichung (8) erhalten, während die WHSV das Verhältnis vom Edukt-Massenstrom zur Katalysatormasse angibt:

$$\frac{W}{F_i} = \frac{m_{\text{Kat.}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (8)$$

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{i,\text{ein}}}{m_{\text{Kat.}}} \quad (9)$$

mit $m_{\text{Kat.}}$: Katalysatortrockenmasse,
 $\dot{m}_{i,\text{ein}}$: Massenstrom der Komponente i am Reaktoreingang.

Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Für den Strömungsreaktor sind der Umsatz X_i des Eduktes i, die Ausbeute Y_j an Produkt j und die Selektivität S_j zum Produkt j wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz:} \quad X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (10)$$

$$\text{Ausbeute:} \quad Y_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \cdot \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (11)$$

$$\text{Selektivität:} \quad S_j = \left| \frac{v_i}{v_j} \right| \cdot \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}} \quad (12)$$

mit v_i, v_j : stöchiometrische Koeffizienten,
 ein, aus: Reaktoreingang bzw. -ausgang.

Bei der *on-line* durchgeführten gaschromatographischen Analyse wird dem Produktgasstrom in regelmäßigen Zeitabständen über eine Probenschleife jeweils die gleiche Menge Gas entnommen und untersucht. Daher können die Stoffmengenströme durch die entsprechenden Stoffmengen n_i und n_j ersetzt werden. Die Auswertung erfolgt dann wie in Kapitel 5.5.3 beschrieben. Die FID-Faktoren für die Reaktanden der Aldolkondensation (mit Toluol als Standard bestimmt) sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: FID-Faktoren.

Substanz	FID-Faktor
Toluol	1
n-Butanal	1,817
n-Butanol	1,579
Dibutylether	1,327
2-Ethylhexenal	1,925
2-Ethylhexanal	1,749
2-Ethylhexanol	1,581

Mit Hilfe dieser Faktoren sind aus den Chromatogrammen $n_{i,\text{aus}}$ und $n_{j,\text{aus}}$ zugänglich. Die in den Reaktor eintretende Eduktstoffmenge $n_{i,\text{ein}}$ kann auf drei verschiedene Weisen bestimmt werden:

- (i) durch Analyse des am Reaktor vorbei strömenden Eduktgases (Bypass),
- (ii) durch Summation der Stoffmengen der Produktgaskomponenten unter Berücksichtigung ihrer stöchiometrischen Koeffizienten:

$$n_{i,\text{ein}} = \sum \frac{V_i}{V_k} \cdot n_{k,\text{aus}}, \quad \text{mit } k = i, j \quad (13)$$

- (iii) durch Zugabe einer inerten Komponente als internem Standard.

Die in Punkt (ii) genannte Methode vermeidet Fehler durch Schwankungen bei der Entnahme des Probenvolumens für die chromatographische Analyse. Sie kann dann angewandt werden, wenn alle Komponenten des Produktgases detektierbar und quantitativ analysierbar sind. Die Richtigkeit dieser Art der Auswertung wurde durch Bilanzierung der nach Gleichung (13) berechneten Stoffmengensumme von Reaktions- und Bypass-Messung überprüft.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Strukturelle Charakterisierung der Katalysatoren

6.1.1 Charakterisierung der Zeolithe

Zeolith X und Y sind beide vom Strukturtyp Faujasit, sie unterscheiden sich nur in ihrem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis: Für Zeolith X gilt $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} < 1,5$, Zeolith Y ist aluminiumärmer. Die Gerüststruktur des Faujasits ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Si- bzw. Al-Atome befinden sich an den Ecken der Polyeder, der Sauerstoff auf der dazwischenliegenden Verbindungslinie. Faujasit besitzt ein dreidimensionales Kanalsystem aus 12-Ring-Poren mit einem Durchmesser von 0,74 nm, das Superkäfige mit einem Durchmesser von 1,3 nm verbindet. Die Ringöffnung zu den Sodalithkäfigen ist zu gering, um für Reaktandmoleküle durchlässig zu sein.

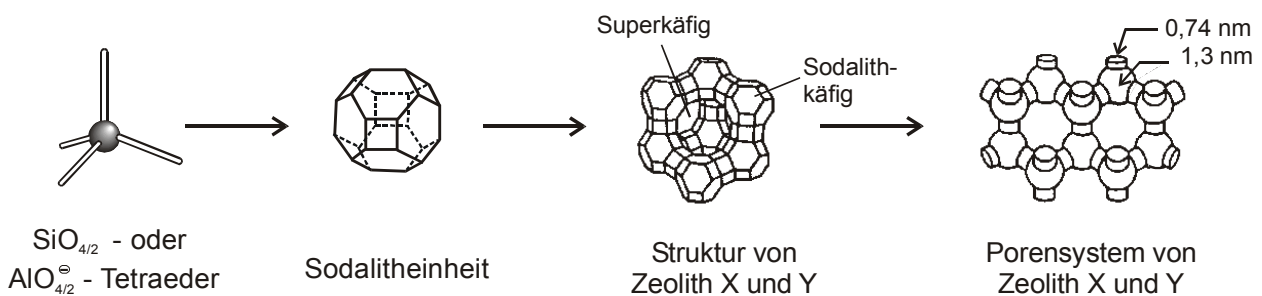


Abbildung 9: Struktureller Aufbau von Zeolith X und Y.

Um zu überprüfen, ob die Kristallstruktur der eingesetzten Zeolithe nach Modifizierung durch Ionenaustausch oder Imprägnierung erhalten blieb, wurden die Proben mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie, ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie und Stickstoff-Adsorptionsmessungen untersucht. Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen beispielhaft für Zeolith X und Y nach Ionenaustausch mit Cäsiumchlorid und Imprägnierung mit Cäsiumhydroxid dargestellt. Für die übrigen Zeolithmaterialien wurden äquivalente Ergebnisse erhalten.

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen, die in Abbildung 10 zusammengestellt sind, könnte auf eine Schädigung des kristallinen Zeolithgerüsts geschlossen werden: Die Reflexe der ausgetauschten und imprägnierten Proben sind deutlich weniger intensiv als beim Ausgangsmaterial, und auch die relativen Peakintensitäten weichen von den bei NaY und NaX beobachteten ab. Allein aufgrund der Diffraktogramme sind jedoch keine Aussagen über die Kristallinität der Zeolithproben möglich, da die eingetauschten großen

Alkalkationen in der Röntgenpulverdiffraktometrie Streueffekte bewirken, die die beobachteten Veränderungen der Beugungsbilder verursachen können [87,182].

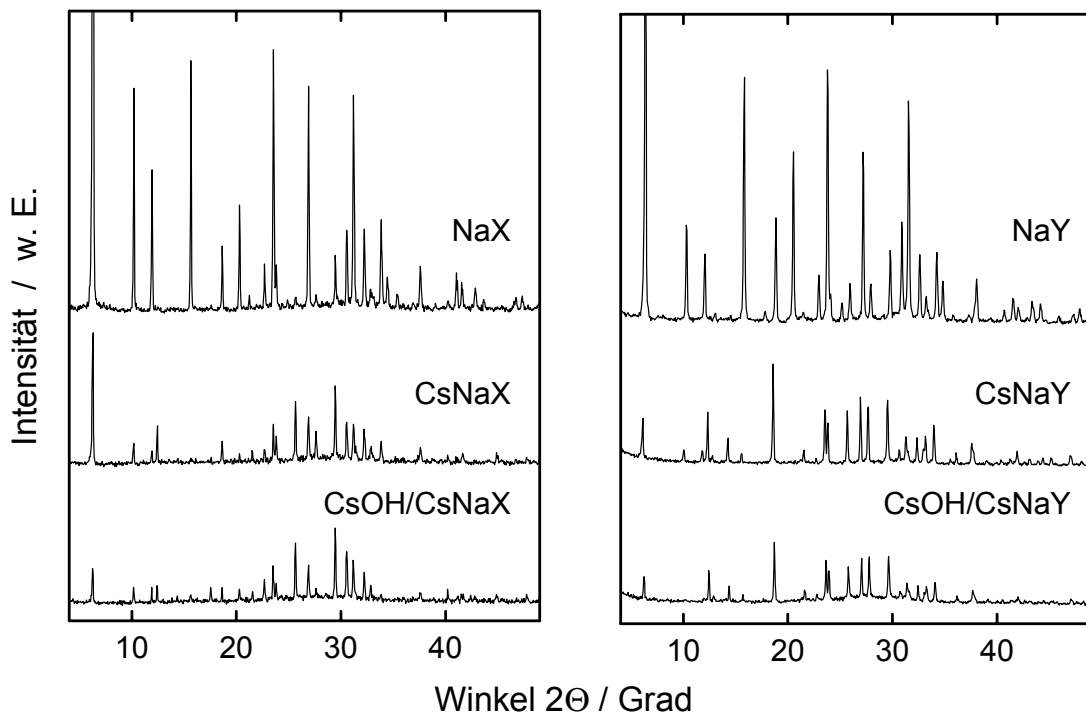


Abbildung 10: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith X und Y.

Durch ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie werden Informationen über die Nahordnung der Atome im Festkörper erhalten. Bei der Untersuchung von Zeolithen läßt sich insbesondere feststellen, ob neben den im Zeolithgerüst ausschließlich tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen auch solche auf Extra-Gerüstpositionen vorliegen. Das Vorhandensein solcher oktaedrisch koordinierter Aluminiumspezies deutet auf eine Schädigung der Kristallstruktur hin. Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum erscheint tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei einer chemischen Verschiebung von ca. 60 ppm, oktaedrisch koordiniertes bei ca. 0 ppm. Aus ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren werden Hinweise auf die relative Anzahl von Siliciumatomen erhalten, die in der übernächsten Koordinationssphäre eine unterschiedliche Zahl von Aluminiumatomen (0 bis 4) aufweisen. Verändert sich das Verhältnis der unterschiedlich koordinierten Siliciumatome, so deutet dies auf eine Schädigung des Zeolithgerüsts. In Abbildung 11 sind die ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der cäsiumausgetauschten und -imprägnierten Zeolithe X und Y dargestellt. In den ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren ist in keinem Fall ein Signal bei 0 ppm zu erkennen, die Zeolithproben sind also frei von Extra-Gerüst-Aluminium. Amorphes Siliciumoxid, das durch ein Signal bei -110 ppm im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum gekennzeichnet ist, wird ebenfalls nicht beobachtet. Die relativen Signalintensitäten in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren stimmen mit denen der Ausgangsmaterialien überein. Die MAS-NMR-Messungen zeigen, daß Ionenaustausch und Imprägnie-

zung keine Schädigung der Kristallstruktur bewirken. In den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren ist allerdings für die modifizierten Proben eine Verbreiterung der Signale zu beobachten, die auf Gerüstverzerrungen durch den Eintausch von Alkalikationen mit großem Durchmesser deuten [84].

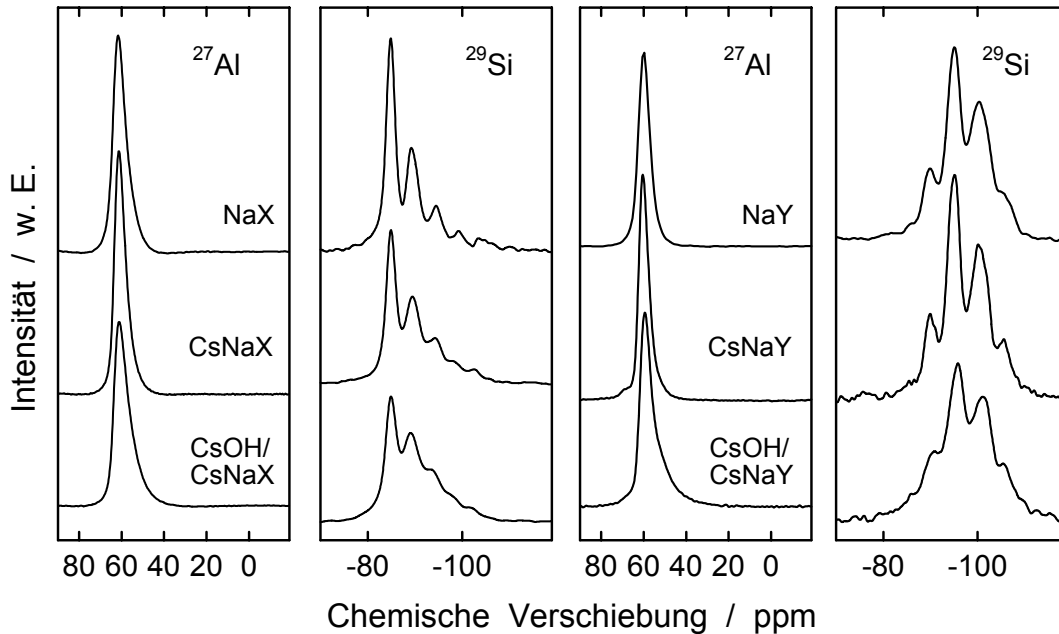


Abbildung 11: NMR-Untersuchungen an modifizierten Zeolithen.

Zur Untersuchung der Porosität der Zeolithmaterialien, die einen weiteren Hinweis auf die Kristallinität der Zeolithstruktur liefert, wurden Stickstoff-Adsorptionsmessungen durchgeführt. Die Zeolithe wurden dazu bei 300 °C im Vakuum aktiviert. Die erhaltenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen sind in den Abbildungen 12 und 13 gezeigt.

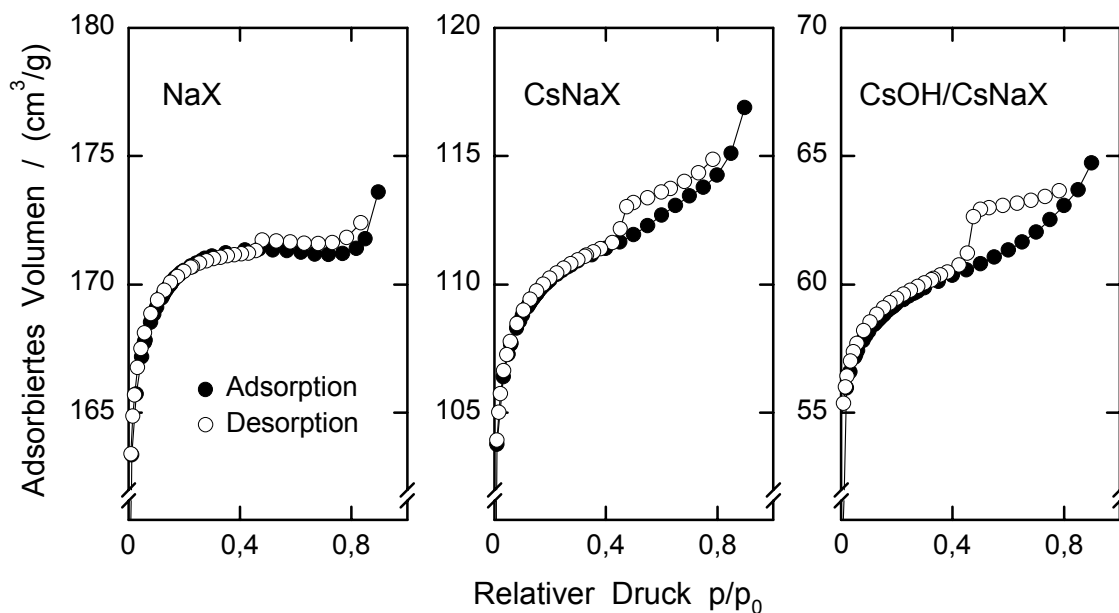


Abbildung 12: Stickstoff-Sorption an Zeolith X.

Aus den Abbildungen ist eine Abnahme der Stickstoff-Sorptionskapazität der Proben mit zunehmendem Cäsiumgehalt ersichtlich, die durch den größeren Raumbedarf der Cäsiumionen und, bei den imprägnierten Zeolithen, durch die Anwesenheit des Gastoxids verursacht wird. Die Abnahme der Sorptionskapazität für Stickstoff spiegelt sich auch im geringeren Wassergehalt der modifizierten Zeolithe (siehe Tabelle 3) wieder. Anhand der in den Isothermen bei $p/p_0 = 0,5$ auftretenden Hysterese ist zu erkennen, daß beim Zeolith X durch den Ionenaustausch und vor allem durch die Imprägnierung Mesoporen entstehen. Beim Zeolith Y dagegen bleibt das Mesoporenvolumen nach der Modifizierung unverändert. Obwohl also bei allen Proben die Kristallstruktur erhalten bleibt, weisen die Ergebnisse der Stickstoffadsorption an Zeolith X, vor allem bei Anwesenheit der oxidischen Gastkomponente, auf die Bildung lokaler Defekte hin. Möglicherweise liegen also in Zeolith X größere Cluster des Oxids vor als in Zeolith Y.

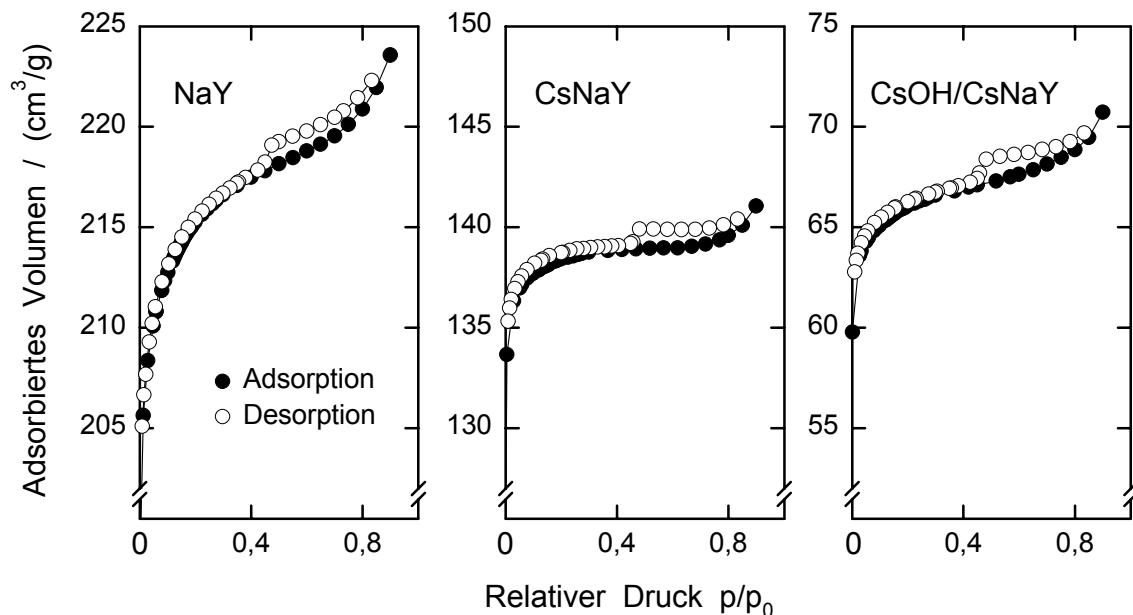


Abbildung 13 Stickstoff-Sorption an Zeolith Y.

6.1.2 Charakterisierung von MCM-41

Als *all-silica* MCM-41 wird amorphes Siliciumdioxid bezeichnet, das eine regelmäßige hexagonale Porenstruktur besitzt. Dabei sind Röhren über weite Bereiche einheitlich angeordnet. In Abbildung 14 sind idealisierte Strukturen des Porensystems dargestellt. In hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden sowohl runde als auch hexagonale Porenformen gefunden [183]. Je nach in der Synthese verwendetem Templat betragen die Porendurchmesser von MCM-41 zwischen 2 und 10 nm, liegen also im Bereich der Mesoporen. Die Porenweiten der MCM-41-Materialien schließen eine Lücke, die zwischen den mikroporösen Zeolithen mit einheitlicher, genau definierter Porengröße und den amorphen Feststoffkatalysatoren, wie z. B. γ -Aluminiumoxid oder

Silicagel, mit sehr breiter Porenradienverteilung im Makro- bis Mesoporenbereich bestand.

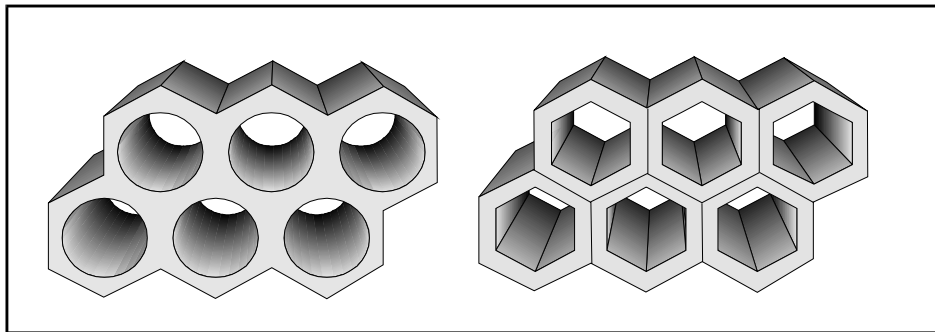


Abbildung 14: Mögliche Porenstrukturen von MCM-41 [184].

Die amorphen Porenwände von MCM-41 bewirken bei Röntgenbeugungsexperimenten nur eine Streuung der Röntgenstrahlung, aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Poren sind jedoch im Diffraktogramm breite Reflexe bei Winkeln von $2\Theta < 7^\circ$ zu finden. Aus der Intensität und Lage der Reflexe kann auf die Qualität des Materials und die Gitterkonstante der hexagonalen Elementarzelle geschlossen werden. In Abbildung 15 sind die Röntgenbeugungsbilder von *all-silica* MCM-41 und alkaliacetatimprägnierten Proben nach Calcination dargestellt.

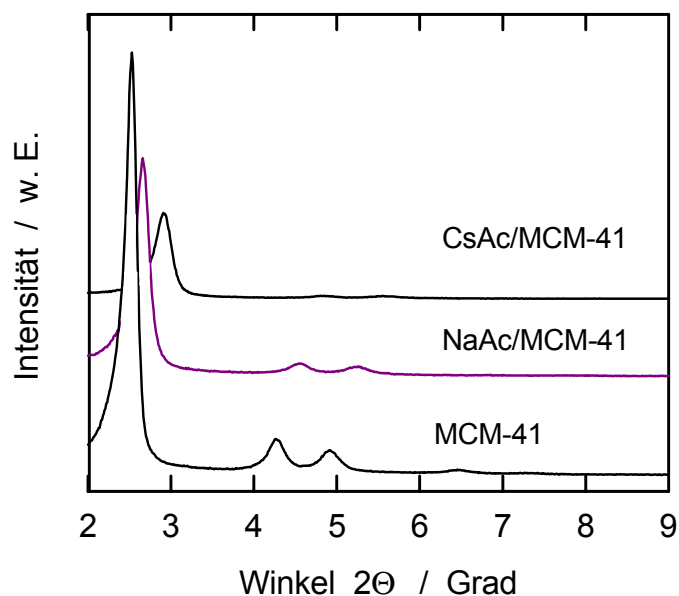


Abbildung 15: Röntgenpulverdiffraktogramme von MCM-41.

Wie bei den Zeolithmaterialien ist auch für MCM-41 nach der Imprägnierung eine Abnahme der Peakintensität zu beobachten. Gründe für die Intensitätsabnahme liegen in der Streuwirkung der Alkalikationen, möglicherweise aber auch in einer partiellen Zerstörung der regelmäßigen Porenstruktur. Die Lage der Reflexe ist bei den imprägnierten Proben zu höheren Streuwinkeln verschoben, was auch von anderen

Gruppen beobachtet wurde [87,185]. Die Verschiebung deutet auf eine Komprimierung der Elementarzelle durch die Wechselwirkung des MCM-41 mit der Gastkomponente.

Genauere Aussagen über den Erhalt der Porenstruktur des MCM-41 nach der Imprägnierung sind mit Hilfe von Stickstoff-Adsorptionsmessungen möglich, deren Ergebnisse in Abbildung 16 gezeigt sind.

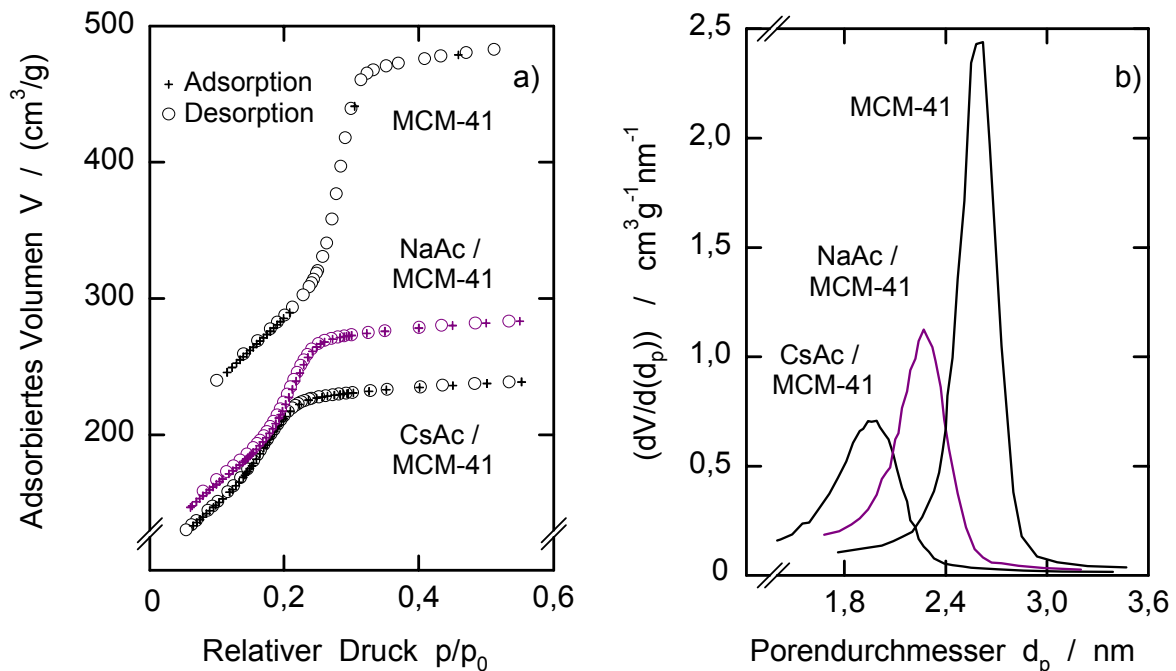


Abbildung 16: Stickstoff-Sorption an MCM-41.

Die Form der Isothermen verändert sich durch die Imprägnierung nicht, so daß angenommen werden kann, daß die regelmäßige Porenstruktur nicht vollständig zerstört wurde. Allerdings liegt die Adsorptionskapazität der imprägnierten Proben deutlich unter der des reinen Trägermaterials. Aus den Desorptionsisothermen können nach der Methode von *Barret, Joyner* und *Halenda* [186] die Porenvolumenverteilung (Abbildung 16 b), der mittlere Porendurchmesser d_p und das spezifische Porenvolumen V_{BJH} abgeleitet werden. Die berechneten Größen sind, zusammen mit der spezifischen Oberfläche A_{BET} der Materialien (bestimmt nach *Brunauer, Emmet* und *Teller* aus den Adsorptionsisothermen), in Tabelle 9 aufgeführt. Wie in Abbildung 16 b zu sehen ist, nehmen sowohl der mittlere Porendurchmesser als auch das Porenvolumen des MCM-41 durch die Imprägnierung ab. Dies ist zu erwarten, da die Anwesenheit der Gastkomponente in den Poren (gebunden an den Porenwänden) deren Verengung bewirken sollte. Außerdem ist mit der Verstopfung von einigen Poren zu rechnen. Es kann jedoch aufgrund der Adsorptionsmessungen nicht ausgeschlossen werden, daß die regelmäßige Porenstruktur partiell beschädigt wurde. Ein Nachweis der Unversehrtheit könnte nur durch Transmissionselektronenmikroskopie erbracht werden. Die Qualität der imprägnierten MCM-41-Proben, charakterisiert durch ihre spezifische Oberfläche und das

Porenvolumen, ist allerdings mindestens ebensogut wie die von in der Literatur beschriebenen, analog hergestellten Materialien [86,87].

Tabelle 9: Charakterisierung des Porensystems von MCM-41.

Probe	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	d_p / nm	$V_{\text{BJH}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MCM-41	1055	2,5	0,82
NaAc/MCM-41	732	2,2	0,50
CsAc/MCM-41	660	1,9	0,42

6.1.3 Charakterisierung von Hydrotalcit

Der uncalcinierte Hydrotalcit weist das typische, in der Literatur [48] angegebene Röntgenpulverdiffraktogramm auf, das in Abbildung 17 dargestellt ist. Nach der Calcination wird ein weitgehend amorphes Material erhalten; im Diffraktogramm sind nur noch breite, wenig intensive Reflexe von MgO zu sehen.

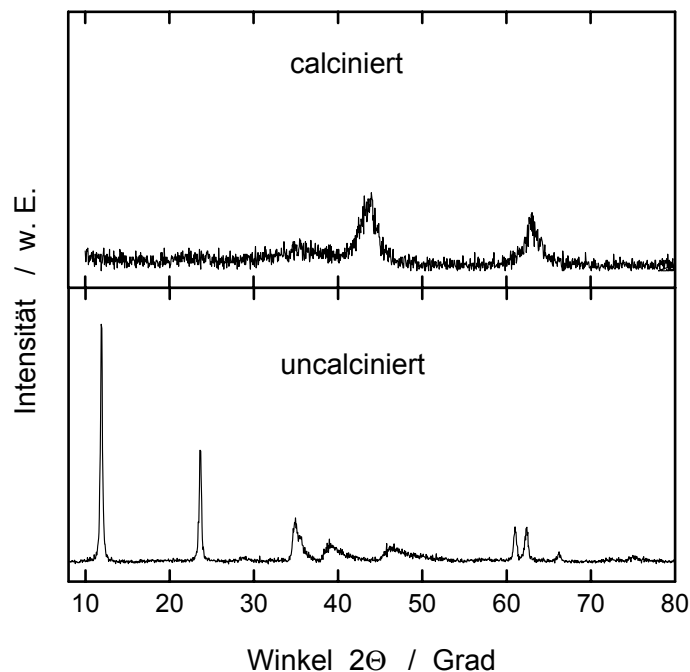


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramme von Hydrotalcit.

Aus Stickstoff-Adsorptionsmessungen lassen sich die spezifischen Oberflächen des Hydrotalcits ableiten: Durch die Calcination nimmt die Oberfläche von $63 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $162 \text{ m}^2/\text{g}$ zu. Abbildung 18 zeigt den Gewichtsverlust des Hydrotalcits während der Calcination (Aufheizrate: $20 \text{ K}/\text{min}$).

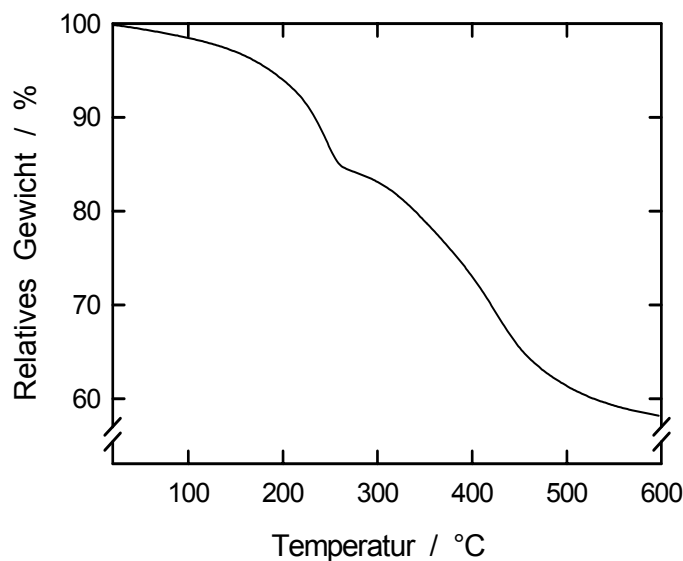


Abbildung 18: Thermogravimetrische Analyse von Hydrotalcit.

Bei 250 °C verliert das Material das Kristallwasser, bei 350 °C bis 450 °C werden durch Dehydroxylierung und Decarboxylierung gebildetes Wasser und Kohlendioxid frei. Die entweichenden Gase führen zur Porenbildung und bewirken so die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche [49]. Die Eigenschaften des Hydrotalcit entsprechen den in der Literatur veröffentlichten Daten.

6.1.4 Charakterisierung der imprägnierten Oxide

In Tabelle 10 sind die spezifischen Oberflächen der imprägnierten Oxide zusammengefasst, die in katalytischen Experimenten eingesetzt wurden. Die Werte wurden aus den Stickstoff-Adsorptionsisothermen nach der Methode von *Brunauer, Emmet* und *Teller* berechnet. Die spezifischen Oberflächen der imprägnierten Proben sind kleiner als die der reinen Trägermaterialien, was mit Beobachtungen in der Literatur übereinstimmt [30,34,36]. Die Zahlenangaben in der Probenbezeichnung der Materialien kennzeichnen den Imprägnierungsgrad in mmol/g.

Tabelle 10: Spezifische Oberflächen der oxidischen Katalysatoren.

SiO ₂ (Silicagel 60, Fluka)	γ-Al ₂ O ₃ (Merck)	MgO (Baker)
454 m ² /g	129 m ² /g	87 m ² /g
0,6CsOH/SiO ₂	0,6CsOH/γ-Al ₂ O ₃	0,6CsOH/MgO
178 m ² /g	103 m ² /g	33 m ² /g

6.2 Untersuchung der basischen Zentren mit CDCl_3

6.2.1 Adsorption von Deuteriochloroform an alkaliionenausgetauschten Zeolithen X und Y

Um zu überprüfen, ob bei der infrarotspektroskopischen Beobachtung der Adsorption von Deuteriochloroform Ergebnisse erhalten werden, die den in der Literatur beschriebenen entsprechen, wurde zunächst die Adsorption des Sondenmoleküls an alkaliionenausgetauschten Zeolithen X und Y untersucht. Die nach Adsorption von 0,5 mbar Deuteriochloroform (Druck im Vorraum) bei Raumtemperatur (d. h. Temperatur des IR-Strahls) an den Zeolithproben gemessenen Spektren sind in Abbildung 19 im Wellenzahlbereich der C-D-Streckschwingungsbande dargestellt.

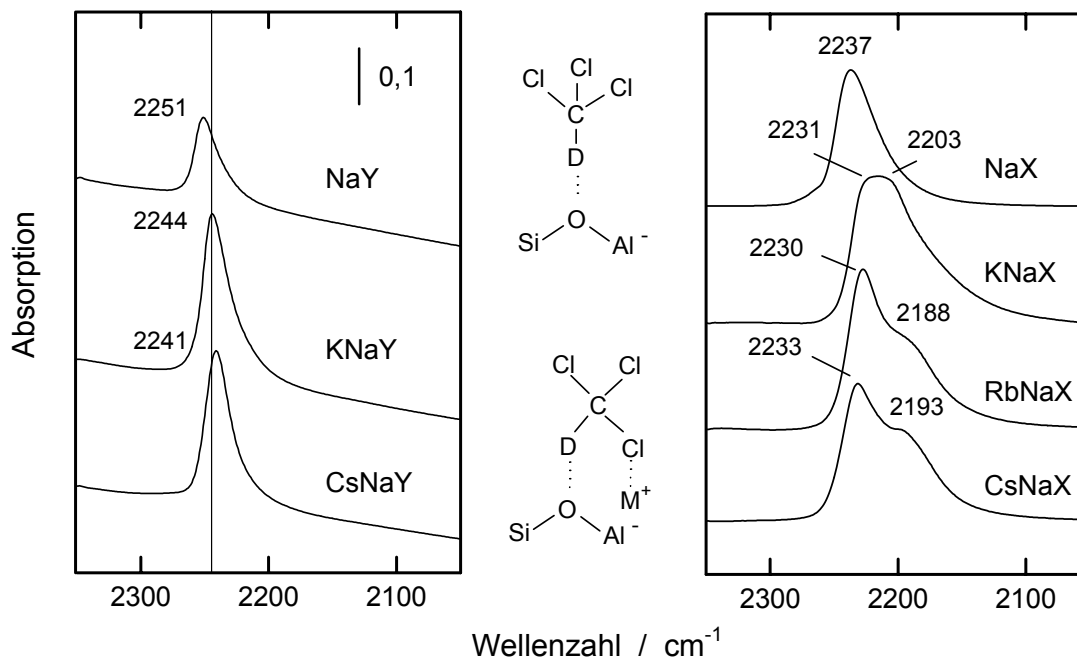


Abbildung 19: Adsorption von CDCl_3 an alkaliionenausgetauschten Zeolithen X und Y.

Abbildung 20 zeigt Spektren, die unter ähnlichen Bedingungen von *Xie et al.* bei Verwendung von Chloroform gefunden wurden [145]. Durch Vergleich der Abbildungen ist erkennbar, daß die Form der Spektren gut übereinstimmt: Für Zeolith Y findet man nur eine C-D-Streckschwingungsbande, die mit zunehmender Größe, d. h. abnehmender Elektrognegativität des eingetauschten Kations zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Diese Verschiebung deutet auf eine stärkere Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit den basischen Zentren des untersuchten Materials, also auf eine Zunahme von deren Basenstärke. Nach Adsorption von Deuteriochloroform an Zeolith X treten - außer an NaX - zwei Banden auf, von denen jedoch nur eine in Abhängigkeit vom eingetauschten

Kation verschoben wird. Die Lage der zweiten Bande ändert sich nicht und stimmt in etwa mit der für NaX gefundenen überein.

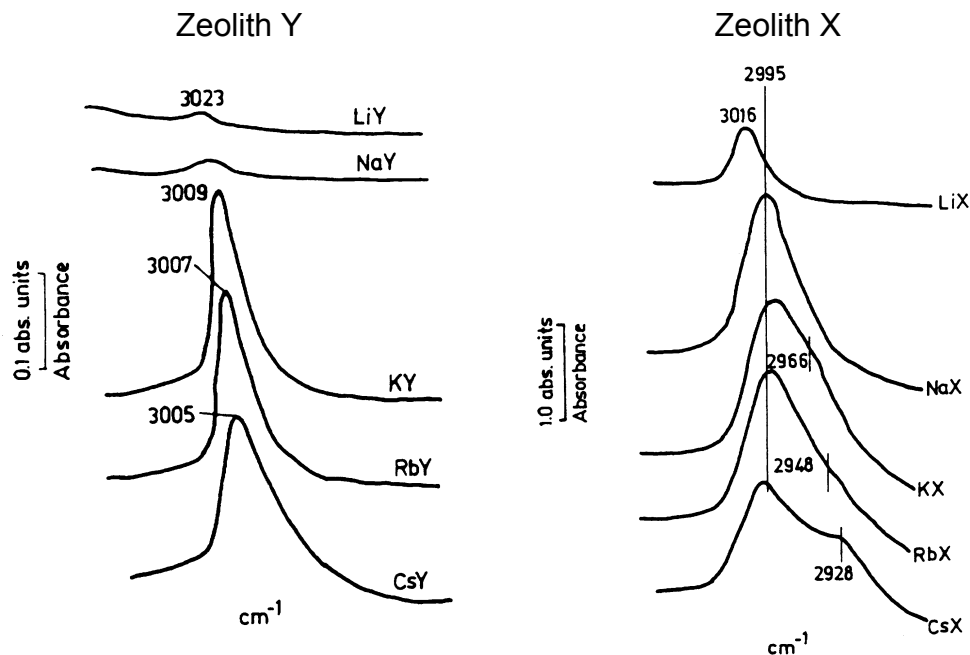


Abbildung 20: Adsorption von CHCl_3 an ausgetauschten Zeolithen X und Y [145].

In der Literatur werden zwei verschiedene Erklärungsansätze für die Beobachtung der beiden Banden genannt: das Auftreten von unterschiedlichen Strukturen des adsorbierten Sondenmoleküls (wie in Abbildung 19 gezeigt) oder das Vorhandensein von zwei unterschiedlich stark basischen Adsorptionszentren [145,146]. Da nur die Position von einer der beiden Banden vom Alkalikation beeinflusst wird, erscheint letztere Erklärung sinnvoller. Als unterschiedliche Adsorptionszentren wurden der Gerüstsauerstoff in der Nähe des eingetauschten Kations bzw. in Nachbarschaft zu den noch vorhandenen Na^+ -Ionen (in dieser Arbeit: 10 % für KNaX , 27 % für RbNaX und 41 % für CsNaX) vorgeschlagen [60,145]. Bei Zeolith Y ist die Basenstärke der unterschiedlichen Zentren wahrscheinlich zu ähnlich, um eine Unterscheidung mit Hilfe von Deuteriochloroform als Sondenmolekül zu ermöglichen. Die Deutung der beiden Banden durch unterschiedliche Adsorptionszentren wird durch die Untersuchung von verschieden stark kaliumausgetauschtem Zeolith X gestützt. Wie aus Abbildung 21 ersichtlich ist, nimmt mit zunehmendem Austauschgrad die Intensität der Bande zu, die wahrscheinlich durch eine Wechselwirkung des Deuteriochloroforms mit Sauerstoff in Nachbarschaft zu K^+ verursacht wird. Parallel dazu sinkt die Intensität der zweiten Bande, was bei abnehmender Zahl von Natriumionen zu erwarten ist. *Bosch et al.* beobachten auch bei der Adsorption von Deuteriochloroform an Zeolith Y zwei C-D-Streckschwingungsbanden, eine Bande bei 2243 cm^{-1} und eine weitere bei 2209 cm^{-1} [84,146,147]. Aufgrund

der Lage der zweiten Bande ist jedoch zu vermuten (vgl. Kapitel 6.2.3), daß sie durch die Anwesenheit von Cäsiumoxidclustern verursacht wurde.

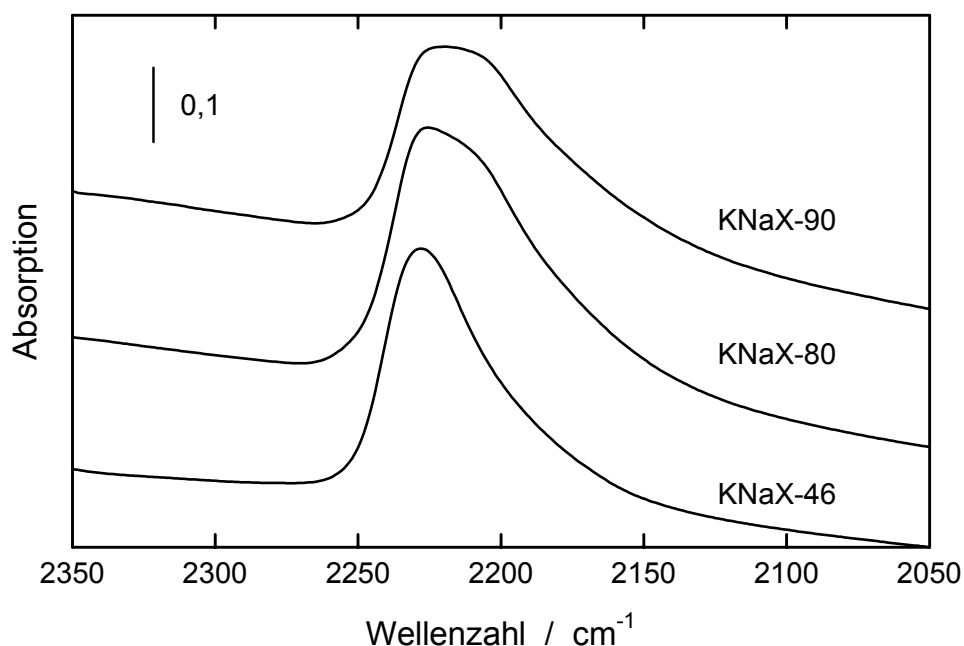


Abbildung 21: CDCl_3 -Adsorption an KNaX mit unterschiedlichem Austauschgrad.

6.2.2 Untersuchung der basischen Zentren von Hydrotalcit

In Abbildung 22 sind Infrarotspektren der C-D-Streckschwingungsregion vergleichend dargestellt, die nach Adsorption von 0,5 mbar Deuteriochloroform an aktiviertem ($500\text{ }^\circ\text{C}$) Magnesiumoxid und Hydrotalcit gemessen wurden. Für beide Materialien sind zwei Banden zu erkennen. Die Intensität der Banden ist beim calcinierten Hydrotalcit größer als beim Magnesiumoxid, und die Bande bei niedrigerer Wellenzahl ist deutlicher ausgeprägt. Die nach Adsorption von Deuteriochloroform an CsNaX und calciniertem Hydrotalcit aufgenommenen Spektren weisen ähnliche Bandenlagen auf. Aus den spektroskopischen Daten kann geschlossen werden, daß calcinierter Hydrotalcit zwei Arten unterschiedlich stark basischer Zentren besitzt. In der Literatur wurden diese Zentren als schwach basische Hydroxylgruppen und stärker basische O^{2-} -Ionen identifiziert [141]. Aufgrund der IR-Spektren erscheinen letztere als stärker basisch als beim reinen Magnesiumoxid. Calcinierter Hydrotalcit wird allgemein als vergleichbar oder schwächer basisch als reines Magnesiumoxid beschrieben [52,53]. Allerdings hängt die Stärke der Basenzentren beim Magnesiumoxid von der Calciniertemperatur ab, mit steigender Temperatur wurde eine zunehmende Basenstärke beobachtet [7].

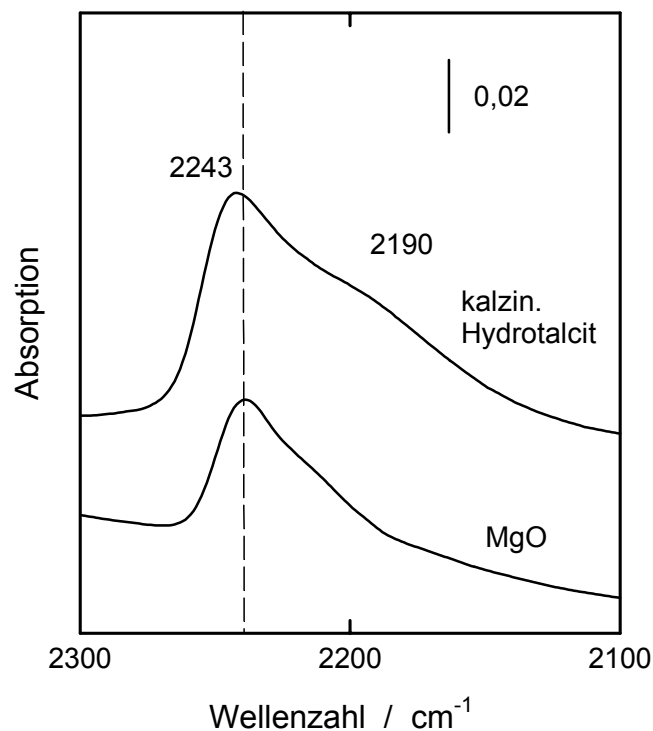


Abbildung 22: IR-Spektren von Deuteriochloroform an MgO und Hydrotalcit.

Unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen deutet die infrarotspektroskopische Charakterisierung mit Deuteriochloroform als Sondenmolekül auf vergleichbar stark basische Zentren für calcinierten Hydrotalcit und cäsiumausgetauschten Zeolith X. Die Dichte der basischen Zentren kann aus der Intensität der Schwingungsbanden abgeschätzt werden, wenn die untersuchten Proben die gleiche Dicke aufweisen. Wie aufgrund der spezifischen Oberflächen erwartet, nimmt die Zentrendichte in der Reihe $\text{MgO} < \text{Hydrotalcit} < \text{CsNaX}$ zu.

6.2.3 Untersuchung von imprägnierten Materialien

Imprägnierte Zeolithe

Durch Imprägnierung von CsNaY mit Cäsiumhydroxid und anschließende Calcination entstehen neue Basenzentren, die stärker basisch als der Gerüstsauerstoff sind. Im Infrarotspektrum von adsorbiertem Deuteriochloroform werden diese Zentren, wie in Abbildung 23 zu sehen ist, durch eine neue C-D-Streckschwingungsbande bei 2213 cm^{-1} detektiert. In der Literatur werden die neuen Zentren einer oxidischen Cäsiumspecies zugeschrieben, die sich als Gastkomponente in den Hohlräumen des Zeoliths befindet [60,70,77,79]. Die Imprägnierung von CsNaX führt zu einer erhöhten Intensität der niederfrequenten C-D-Streckschwingungsbande von adsorbiertem Deuteriochloroform. Außerdem wird diese etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Bandenform deutet auf eine Überlagerung mehrerer Schwingungsbanden hin. So erscheint es möglich,

daß die durch die Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit der Cäsiumoxid-Gastspezies hervorgerufene Bande in ihrer Lage mit der bei imprägniertem CsNaY gefundenen übereinstimmt. Die abnehmende Intensität der Schwingungsbande bei 2231 cm^{-1} ist möglicherweise ein Hinweis darauf, daß während der Calcinierung des imprägnierten Zeoliths weiterer Ionenaustausch und Wanderung der Ionen zwischen Sodalith- und Superkäfig stattfindet, so daß nicht nur Cäsium- sondern auch Natriumoxid als Gastkomponente vorliegt.

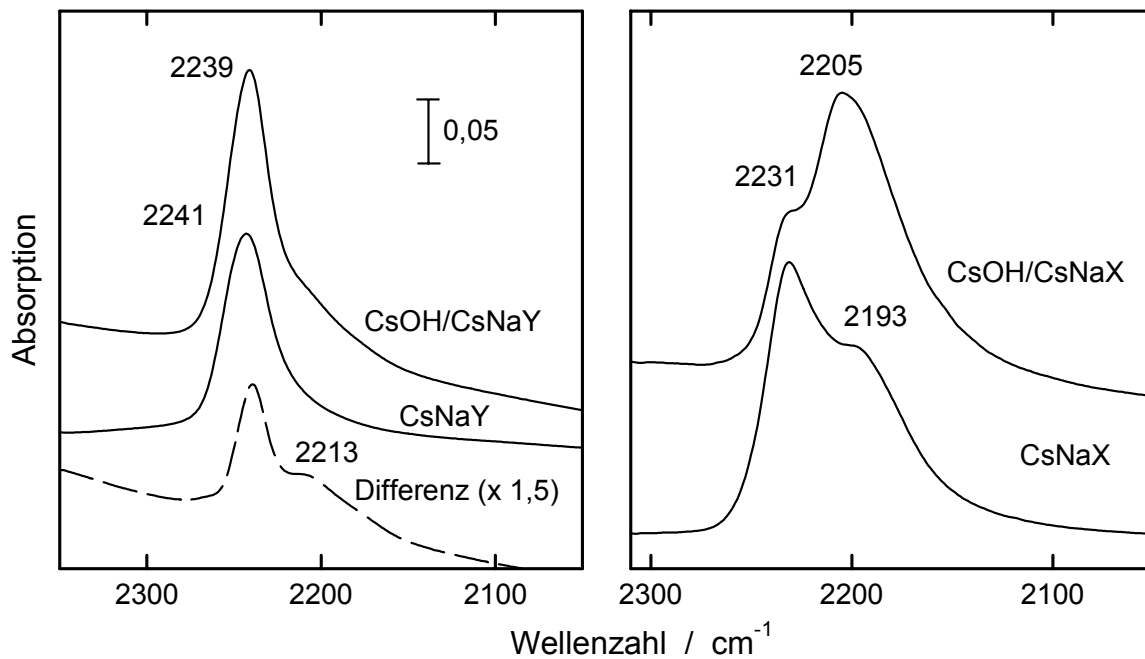


Abbildung 23: Adsorption von Deuteriochloroform an imprägnierten Zeolithen.

Imprägniertes Aluminiumoxid

γ -Aluminiumoxid wurde mit verschiedenen Alkalisalzen imprägniert, um Aussagen über den Einfluß von Kation und Anion der Imprägnierkomponente auf die Stärke der nach Calcinierung gebildeten basischen Zentren zu erhalten. Hintergrund dieser Untersuchung bildeten die in der Literatur häufig genannte hohe Basenstärke von $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und widersprüchliche Berichte über den Einfluß des in der Imprägnierung verwendeten Salzes [7,40,187]. Abbildung 24 zeigt die nach Adsorption von Deuteriochloroform an imprägniertem und bei 500 °C calciniertem Aluminiumoxid gemessenen Spektren. Für reines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird nur eine C-D-Streckschwingungsbande des Sondenmoleküls bei 2251 cm^{-1} beobachtet, die auf eine Wechselwirkung mit nicht-basischen Oberflächenhydroxylgruppen zurückzuführen ist [140]. Die O-H-Streckschwingungsbande der Hydroxylgruppen wird bei Adsorption von deuteriertem Chloroform ebenfalls verschoben. Die Bandenlage der C-D-Streckschwingung entspricht in etwa den in der Literatur veröffentlichten Daten (vgl. Kapitel 4.3.3). Die Bande bei 2251 cm^{-1} tritt auch nach

Imprägnierung des Aluminiumoxids noch auf, allerdings erst bei hoher Chloroform-Beladung.

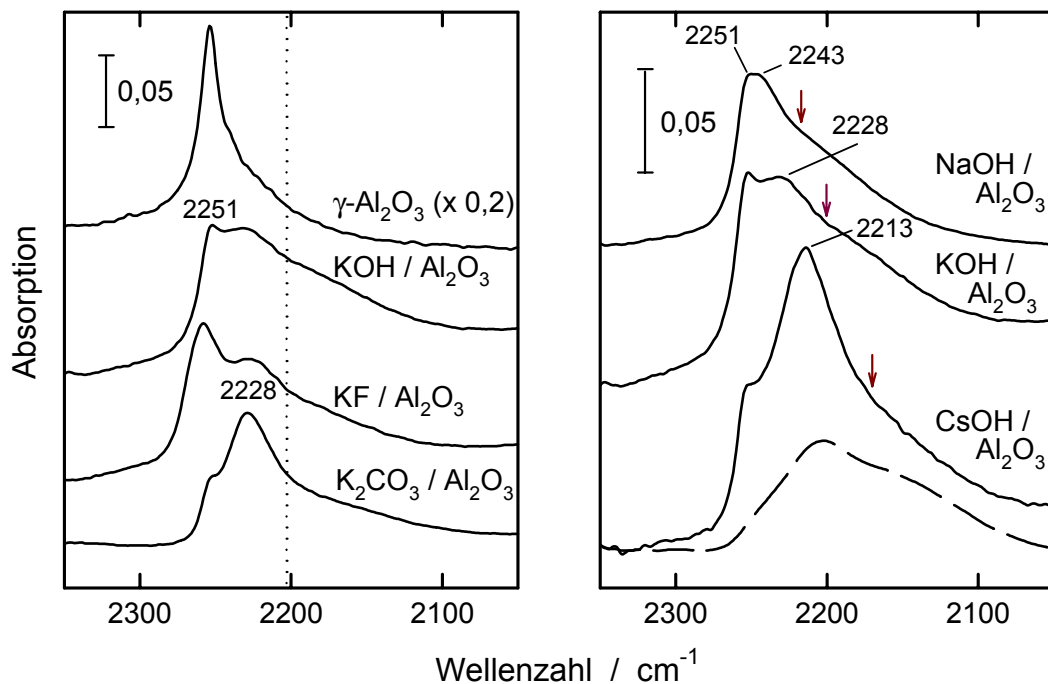


Abbildung 24: Adsorption von Deuteriochloroform an imprägniertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Die in Abbildung 24 gezeigten Spektren wurden bei gesättigtem Dampfraum (alle Ventile zwischen IR-Zelle und Chloroform-Probenkölbchen geöffnet) aufgenommen. Bei geringerer Dosierung des Sondenmoleküls wurden zunächst die Banden bei niedrigerer Wellenzahl gefunden, die im niederfrequenten Bereich noch eine Schulter aufwiesen (siehe gestrichelte Linie). Diese Banden resultieren aus einer Wechselwirkung des Chloroforms mit den basischen Zentren der Gastkomponente. Zur Verdeutlichung der Schulter ist für $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein Spektrum bei geringerer Chloroform-Beladung gezeigt (0,5 mbar, gestricheltes Spektrum in Abbildung 24 rechts). In diesem Spektrum fehlt die Bande bei 2251 cm^{-1} . Die Wechselwirkung mit nicht-basischen Oberflächenzentren tritt also erst ein, nachdem die Adsorptionsplätze an den basischen Zentren gesättigt sind. Aus Abbildung 24 ist außerdem ersichtlich, daß die Lage der Schwingungsbanden von adsorbiertem Deuteriochloroform sich nicht verändert, wenn zur Imprägnierung des Aluminiumoxids verschiedene Kaliumsalze (KOH , KF bzw. K_2CO_3) verwendet werden. Das Anion der Imprägnierkomponente scheint also keinen Einfluß auf die Stärke der entstehenden basischen Zentren zu besitzen, zumindest dann nicht, wenn das imprägnierte Material bei 500 °C calciniert wurde. Es ist anzunehmen, daß bei der Calcination die Kaliumsalze zersetzt werden und sich eine oxidische Spezies bildet. Die basischen Eigenschaften des imprägnierten Aluminiumoxids sind durch das aufgebrachte Alkalkation bestimmt: Die Schwingungsbanden von adsorbiertem Chloroform werden

mit abnehmender Elektronegativität des Kations zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Für die niederfrequente Schulter wird dies deutlich, wenn man ihren Ansatz betrachtet, der in Abbildung 24 jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Aus den spektroskopischen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß bei der Imprägnierung von γ -Aluminiumoxid mindestens zwei Arten von basischen Zentren mit unterschiedlicher Stärke entstehen.

Imprägniertes SiO_2 und MCM-41

Wenn Deuteriochloroform an reinem Silicagel oder *all-silica* MCM-41 adsorbiert wird, tritt eine Wechselwirkung mit den Silanolgruppen ein, die sich in einer Verbreiterung der O-H-Streckschwingungsbande und ihrer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen äußert. Im C-D-Streckschwingungsbereich wird eine einzelne Bande bei 2262 cm^{-1} beobachtet, die gegenüber der Schwingungsbande von gasförmigem Deuteriochloroform nur sehr wenig zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Diese Bande wurde auch in der Literatur beschrieben [137]. Nach Imprägnierung mit Alkalihydroxid (SiO_2) bzw. Alkaliacetat (MCM-41) und Calcination treten wie beim Aluminiumoxid zwei neue Banden bei niedrigeren Wellenzahlen auf, die mit abnehmender Elektronegativität des Alkalikations bathochrom verschoben werden. Die Form der Spektren ist, wie aus Abbildung 25 deutlich wird, jedoch anders als beim imprägnierten Aluminiumoxid.

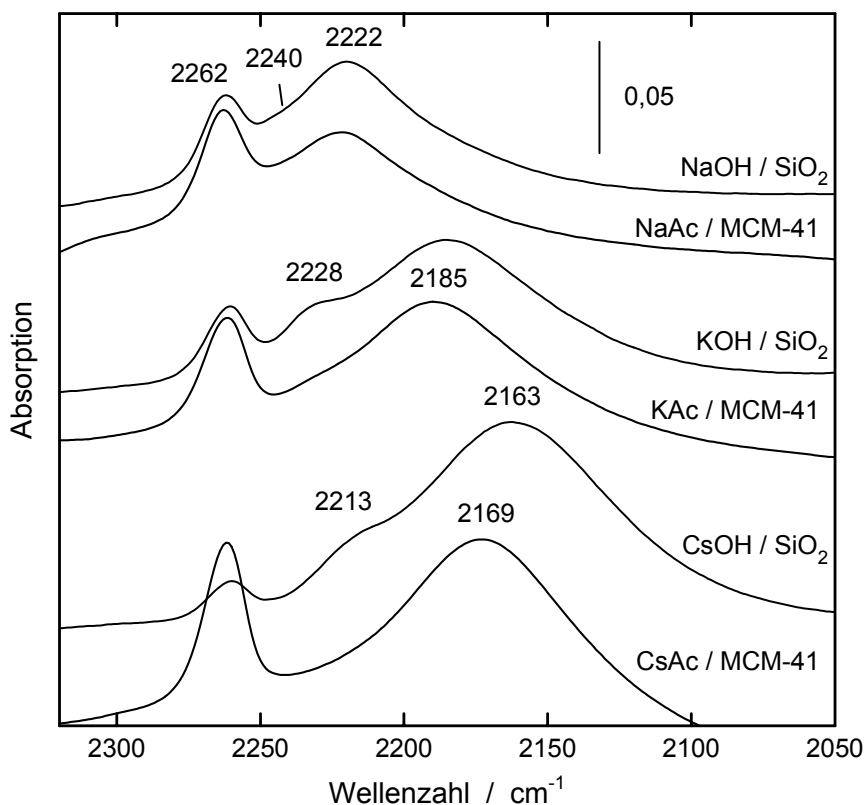


Abbildung 25: Adsorption von Deuteriochloroform an imprägniertem SiO_2 und MCM-41.

Die Bande bei niedrigster Wellenzahl, die sich beim Aluminiumoxid nur als Schulter andeutet, dominiert bei den imprägnierten Silicaten das Spektrum. Dieses überraschende Ergebnis wird durch eine weitere Untersuchungsmethode, die NMR-spektroskopische Beobachtung von adsorbiertem Methyljodid, bestätigt. Bei der von *Bosacek* [130] für alkaliionenausgetauschte Zeolithe eingeführten und von *Hunger et al.* [79,80,182,188] auf imprägnierte Materialien ausgeweiteten Methode werden im Vakuum aktivierte Proben mit ^{13}C -Methyljodid beladen. An den basischen Zentren bilden sich daraufhin Methoxygruppen (siehe Abbildung 26), deren chemische Verschiebung ^{13}C -CP-MAS-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Mit zunehmender Elektronendichte am basischen Zentrum, d. h. mit erhöhter Basenstärke, wird das Signal der Methoxygruppen hochfeldverschoben.

In Abbildung 26 sind die bei geringer Beladung mit den entsprechenden Sondenmolekülen erhaltenen IR- (Inset) und NMR-Spektren für cäsiumimprägniertes Silicagel und Aluminiumoxid dargestellt.

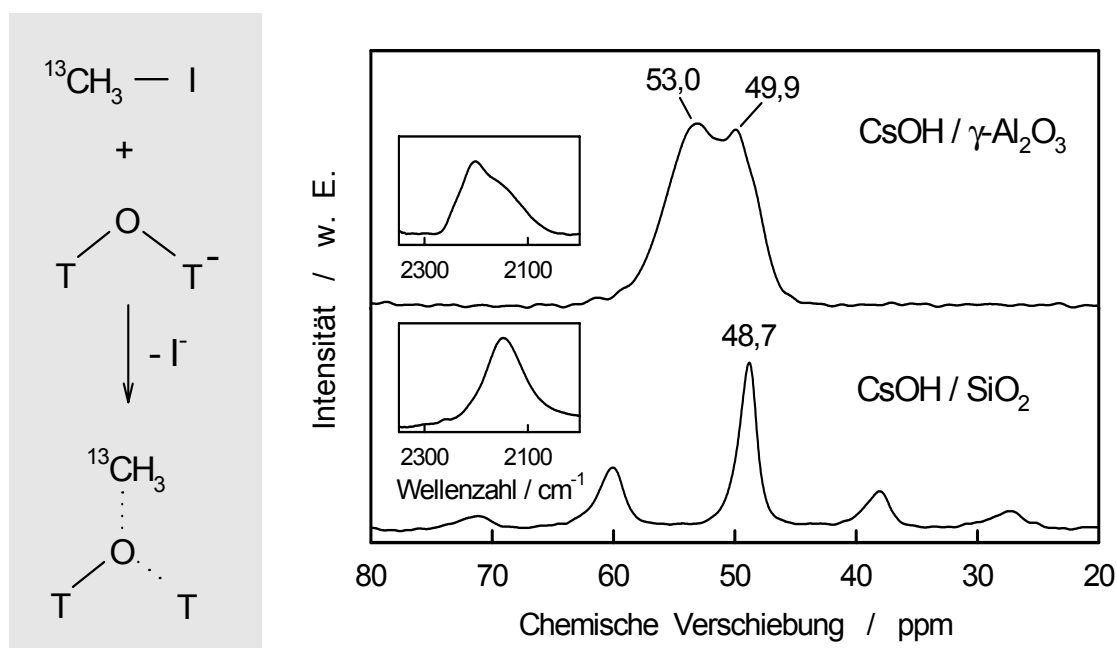


Abbildung 26: ^{13}C -NMR- und IR-Spektren von Sondenmolekülen an imprägnierten Oxiden.

Bei $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ finden sich sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum zwei Signale, von denen dasjenige intensiver ist, das auf die Anwesenheit der schwächer basischen Zentren deutet. Dagegen werden bei CsOH/SiO_2 durch die geringe Menge des jeweiligen Sondenmoleküls nur die stark basischen Zentren detektiert, an denen als erstes eine Adsorption stattfindet. Daher ist in beiden Spektren nur ein Signal zu sehen. Es zeigt sich also, daß bei der Präparation von basischen Feststoffen durch Imprägnierung verschiedener Trägermaterialien mit Alkalimetallsalzen der Träger einen Einfluß auf die entstehenden basischen Zentren ausübt.

Um hierzu weitere Informationen zu erhalten, wurden neben Aluminiumoxid und den amorphen Silicaten auch Magnesiumoxid und Zinkoxid mit Cäsiumhydroxid imprägniert. Die nach Adsorption von Deuteriochloroform gemessenen IR-Spektren sind in Abbildung 27 zusammengefaßt. Allen Spektren gemeinsam ist eine Bande bei ungefähr 2213 cm^{-1} , die auch bei den imprägnierten Zeolithen auftritt. Eine zweite Bande bei niedrigeren Wellenzahlen ist dagegen nur bei imprägniertem Silicagel und Aluminiumoxid erkennbar.

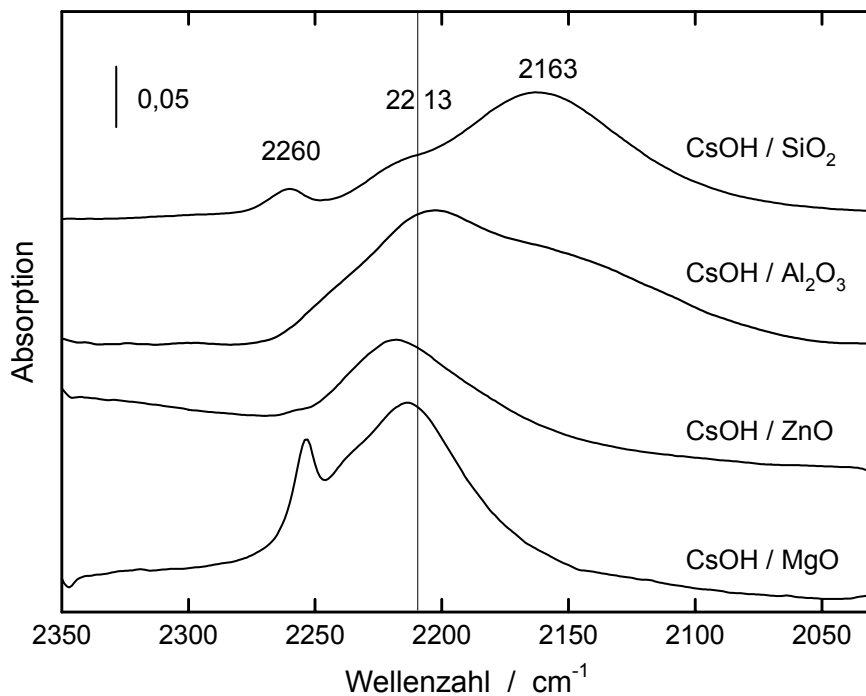


Abbildung 27: Einfluß des Trägermaterials auf die Spektren von adsorbiertem CDCl_3 .

Zusammenfassend läßt sich aus der spektroskopischen Charakterisierung der imprägnierten Materialien schließen, daß durch Aufbringen der Gastkomponente mehrere Arten von basischen Zentren unterschiedlicher Stärke entstehen können. Daß die beobachteten zwei Schwingungsbanden von adsorbiertem Deuteriochloroform auf unterschiedlichen Adsorptionsstrukturen beruhen, ist unwahrscheinlich, da nicht bei allen Materialien zwei Banden auftreten. Der Abstand der Banden voneinander (50 cm^{-1}) erscheint außerdem zu groß, um nur durch verschiedene Strukturen des adsorbierten Sondenmoleküls hervorgerufen zu werden. Die Stärke der gebildeten basischen Zentren wird durch die Natur des aufgebrachtten Kations bestimmt, während sich das Trägermaterial auf die relative Dichte der unterschiedlich stark basischen Zentren auswirkt.

Über die Natur der Zentren können allein aufgrund der IR-spektroskopischen Untersuchungen keine endgültigen Aussagen getroffen werden. Da das Anion der Imprägnierkomponente nach Calcination der imprägnierten Materialien keinen Einfluß auf die entstandenen basischen Zentren ausübt, liegt die Gastkomponente wahrscheinlich

als Oxid vor. Es ist möglich, daß auf dem Trägermaterial verschiedene oxidische Spezies gebildet werden: Durch die Untersuchung von kommerziellen Alkalimetalloxiden mit MAS-NMR-Spektroskopie wurde kürzlich gefunden, daß beispielsweise "Cäsiumoxid" aus Cs_2O_2 und CsO_2 besteht [189]. In diesen verschiedenen oxidischen Verbindungen weist der Sauerstoff eine unterschiedliche Elektronendichte, d. h. eine unterschiedliche Basenstärke, auf. Von mehreren Autoren wurde vorgeschlagen, daß auch bei der Calcination imprägnierter Zeolithe verschiedene (sub)oxidische Gastspezies entstehen [78,80]. Weiterhin ist denkbar, daß die Gastkomponente auf den Trägermaterialien unterschiedlich stark agglomeriert vorliegt. In Oxidclustern ist der Sauerstoff des Gastoxids von einer größeren Zahl an Alkalikationen umgeben als beim Vorliegen einer Monolage der Gastkomponente auf dem Träger (Cs-O-Cs-Strukturen gegenüber Cs-O-Al). Eine größere Zahl umgebender Kationen mit geringer Elektronegativität bewirkt eine höhere Elektronendichte am Sauerstoff. Die spektroskopischen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß auf polaren Trägermaterialien (Al_2O_3 , MgO , ZnO , Zeolithe mit kleinem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis) eine Spreitung der Gastkomponente, auf den unpolaren Silicaten eher eine Agglomeration eintritt. So könnten die größeren Cluster für die Bande von adsorbiertem Deuteriochloroform bei ca. 2165 cm^{-1} und Cs-O-Al oder Cs-O-Mg-Strukturen für die Bande bei 2213 cm^{-1} verantwortlich sein. Ein bevorzugtes Spreiten von ionischen Gastkomponenten (Salzen, Oxiden) auf polaren Trägermaterialien wurde auch in der Literatur beschrieben [190,191]. Zur Überprüfung dieser These wäre eine direkte Beobachtung der Clustergröße wünschenswert. Dies ist jedoch aufgrund des fehlenden Kontrasts mit Transmissionselektronenmikroskopie nicht möglich. EXAFS-Untersuchungen könnten vielleicht durch die Bestimmung der Kation-Kation-Koordinationszahlen Hinweise auf die Clustergröße geben. Durch ^{133}Cs -MAS-NMR-Untersuchungen wurde gefunden, daß in imprägniertem Zeolith Y wesentlich kleinere CsO_x -Cluster vorliegen als auf imprägniertem Silicagel [182]. Das für die Gastkomponente auf Silicagel gefundene ^{133}Cs -MAS-NMR-Signal ähnelte dem der Bulkphase von Cäsiumoxid. Diese Ergebnisse unterstützen den Vorschlag, daß sich die Partikelgröße der oxidischen Gastkomponente auf die Stärke der gebildeten basischen Zentren auswirken könnte.

Deuteriochloroform erscheint als Sondenmolekül für eine Charakterisierung der basischen Zentren unterschiedlicher Feststoffe geeignet. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde gefunden, daß alkaliionenimprägnierte Materialien (mehr) stärker basische Zentren aufweisen als ionenausgetauschte Zeolithe. Sowohl für die Zeolithe als auch für die imprägnierten Materialien zeigte sich eine Zunahme der Basenstärke mit abnehmender Elektronegativität des Alkalikations. Anders als von einigen Autoren dargestellt [131,148], erwies sich Deuteriochloroform als empfindlich genug für die Unterscheidung verschieden stark basischer Zentren. Allerdings war das Sondenmolekül nicht völlig unreaktiv. Wie von *Gordymova* und *Davydov* berichtet [148], trat an den imprägnierten Materialien - wenn auch in geringem Umfang - eine Dissoziation der C-D-Bindung von

Deuteriochloroform auf, die in den IR-Spektren durch eine O-D-Streckschwingungsbande erkennbar war. Die Dissoziation könnte eine Einschränkung für die Anwendung von Deuteriochloroform als Sondenmolekül bedeuten, da sich eventuell besonders stark basische Oberflächenzentren, an denen die Dissoziation vermutlich abläuft, auf diese Weise der infrarotspektroskopischen Detektion entziehen. Um die Spaltung der signalgebenden C-D-Bindung vollkommen zu vermeiden, müßte ein noch schwächer acids Sondenmolekül gefunden werden. Mit Abnahme der Säurestärke verringert jedoch auch die Wechselwirkung des Sondenmoleküls mit der Feststoffoberfläche, so daß z. B. eine Adsorption von Ethen an den untersuchten Materialien bei Raumtemperatur nicht stattfindet.

Um die mit Deuteriochloroform erhaltenen spektroskopischen Daten weitergehend beurteilen zu können, wurden einige der untersuchten Katalysatormaterialien in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril eingesetzt. Durch Vergleich der spektroskopischen und katalytischen Ergebnisse sollten Rückschlüsse auf die Eignung des Sondenmoleküls und der Testreaktion zur Charakterisierung der basischen Festkörper gezogen werden.

6.3 Knoevenagel-Kondensation als Testreaktion

6.3.1 Knoevenagel-Kondensation an alkaliionenausgetauschten Zeolithen

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse veranschaulicht, die beim Einsatz der alkaliionenausgetauschten Zeolithe X und Y in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril zu Benzylidenmalonsäuredinitril erhalten wurden. Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Nebenreaktionen auftraten, entspricht die Ausbeute an Benzylidenmalonsäuredinitril, die in Abbildung 28 als Funktion der Reaktionszeit dargestellt ist, direkt dem Umsatz der Edukte. Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, nimmt die Aktivität der ausgetauschten Zeolithe in der Testreaktion in dem Maße zu wie die Stärke ihrer basischen Zentren, die mit Hilfe von Deuteriochloroform bestimmt wurde. In einer Reihe strukturell gleicher Materialien, wie sie bei den ionenausgetauschten Zeolithen vorliegt, treten bei der Charakterisierung der basischen Eigenschaften also keine großen Schwierigkeiten auf. Sowohl durch die spektroskopische Untersuchung als auch beim Einsatz in der Testreaktion werden Ergebnisse erhalten, die im wesentlichen der Erwartung bezüglich des Einflusses verschiedener Alkalikationen auf die basischen Eigenschaften entsprechen. Für RbNaX werden mit Deuteriochloroform etwas stärker basische Zentren detektiert als für CsNaX, was aber wahrscheinlich auf den höheren Austauschgrad von RbNaX zurückzuführen ist.

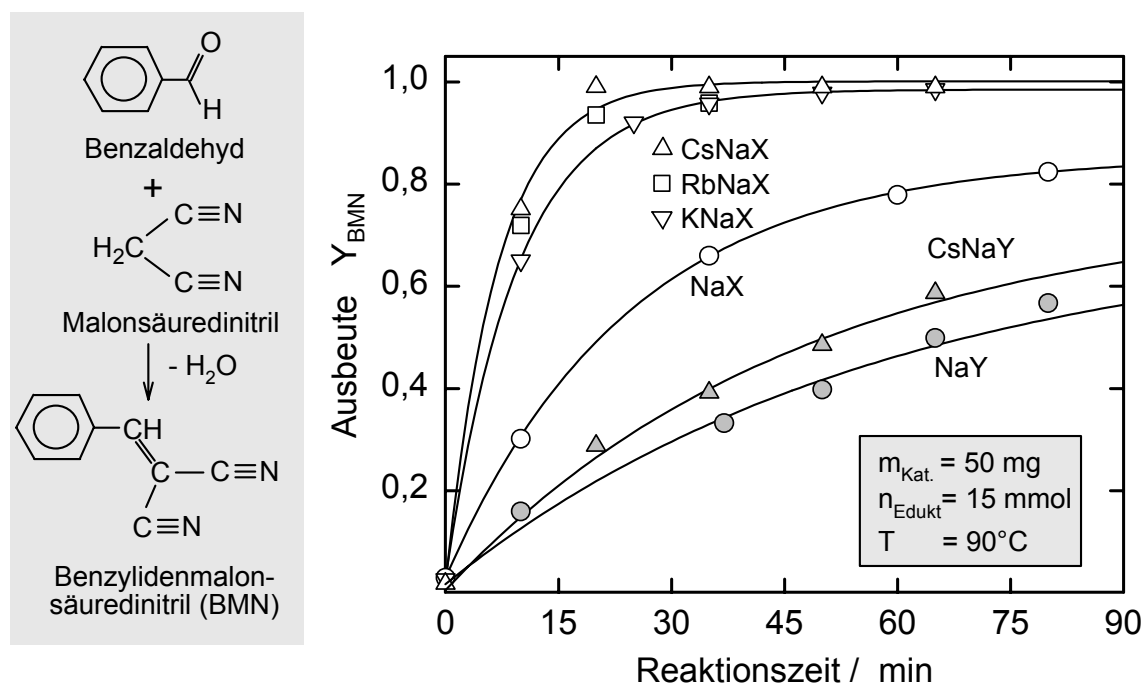


Abbildung 28: Knoevenagel-Kondensation an alkaliionenausgetauschten Zeolithen.

6.3.2 Knoevenagel-Kondensation an imprägnierten Materialien

Um die stärker basischen imprägnierten Feststoffe in der Testreaktion vergleichen zu können, mußten die Reaktionsbedingungen verändert werden. Die Reaktionstemperatur wurde gegenüber den Versuchen mit ionenausgetauschten Zeolithen von 90°C auf 60°C gesenkt, und die Reaktionslösung wurde mit Toluol verdünnt. Abbildung 29a zeigt die Ausbeute an Benzylidenmalonsäuredinitril als Funktion der Reaktionszeit für die Trägermaterialien γ -Aluminiumoxid und Magnesiumoxid sowie für calcinierten Hydrotalcit. Cäsiumausgetauschter Zeolith X wurde als Referenz-Katalysator ebenfalls unter den veränderten Reaktionsbedingungen eingesetzt. In Abbildung 29b ist der Verlauf der Testreaktion für verschiedene cäsiumimprägnierte Materialien veranschaulicht.

Werden Magnesiumoxid oder γ -Aluminiumoxid mit Cäsiumhydroxid imprägniert und anschließend calciniert, so weisen die erhaltenen Materialien eine deutlich höhere Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation auf als die reinen Träger (■ und ● in Abbildung 29a und 29b). Die imprägnierten Materialien zeigen alle eine größere Aktivität in der Kondensationsreaktion als CsNaX. Dies bestätigt die Aussagen in der Literatur, die eine höhere Basenstärke von imprägnierten Materialien postulieren [7,60,70,76,]. Bei gleichem Imprägnierungsgrad ($0,6\text{ mmol Cs/g}$ Trägermaterial) weisen CsOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CsAc/MCM-41 und CsOH/CsNaY die gleiche, CsOH/MgO eine höhere und CsOH/SiO₂ eine geringere Aktivität in der Testreaktion auf.

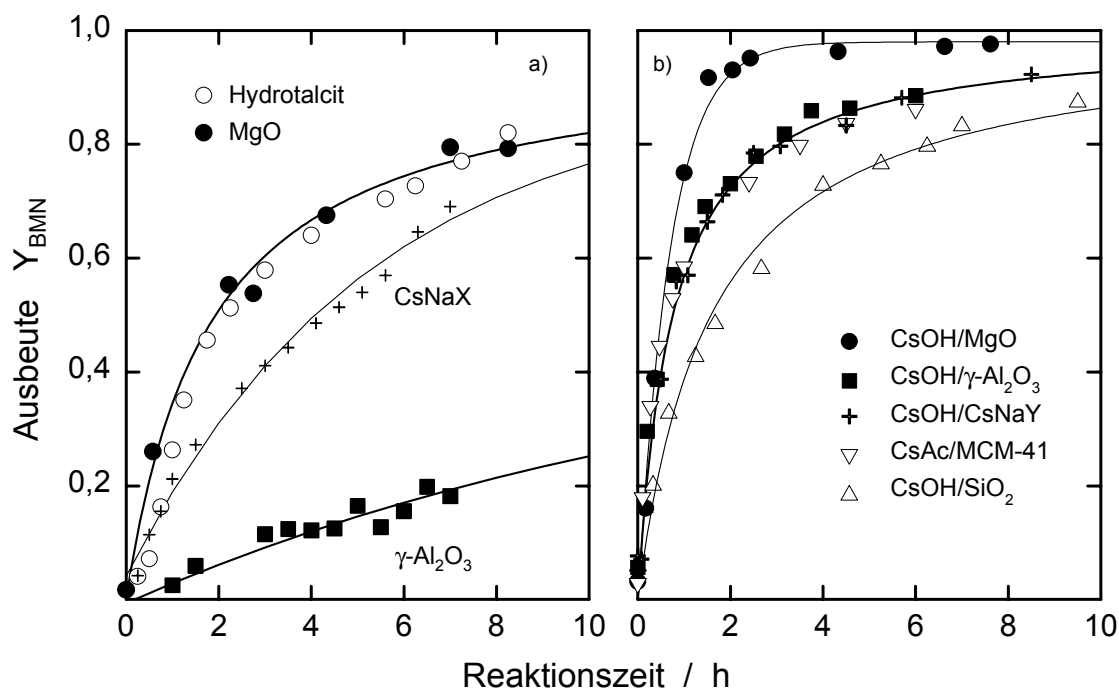


Abbildung 29: Ergebnisse der Knoevenagel-Kondensation. Reaktionsbedingungen: $T_{\text{R}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{Kat.}} = 50\text{ mg}$, $n_{\text{Edukt}} = 15\text{ mmol}$, Lösungsmittel Toluol (2,3 g).

Beim Vergleich der Ergebnisse von Testreaktion und spektroskopischer Charakterisierung fallen einige Widersprüche auf:

- MgO, CsOH/CsNaY und CsOH/MgO sind katalytisch aktiver als CsNaX, obwohl die Adsorption von Deuteriochloroform bei CsNaX auf das Vorhandensein stärker basischer Zentren hindeutet.
- Die bei der spektroskopischen Charakterisierung dominierenden stark basischen Zentren von CsOH/SiO₂ und CsAc/MCM-41 zeigen in der Testreaktion keine Wirkung.
- Calciniertes Hydrotalcit und Magnesiumoxid sind in der Testreaktion etwa gleich aktiv, was nach den spektroskopischen Ergebnissen nicht zu erwarten war.

Die verhältnismäßig geringe Aktivität von CsNaX in der Testreaktion ist möglicherweise auf eine Diffusionshemmung der großen Reaktanden in den Zeolithporen zurückzuführen. Außerdem ist es möglich, daß nicht alle aktiven Zentren von den Reaktanden erreicht werden können. Unter der Annahme, daß sich die Gastkomponente bei CsNaY eher in den äußeren Regionen der Zeolithkristalle befindet, daß bei imprägniertem CsNaY also keine Diffusionshemmung auftritt, läßt sich erklären, daß alle imprägnierten Materialien scheinbar aktiver sind als CsNaX.

Anscheinend ist die Testreaktion nicht empfindlich genug, um zwischen den verschiedenen stark basischen Zentren der imprägnierten Materialien zu unterscheiden: Die vergleichbare katalytische Aktivität von CsAc/MCM-41 und CsOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ weist darauf

hin, daß auch die schwächer basischen Zentren für die Katalyse der Knoevenagel-Kondensation ausreichen. Die gegenüber den übrigen imprägnierten Materialien höhere Aktivität von CsOH/MgO ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß auch die basischen Zentren des Trägermaterials MgO an der Reaktion teilnehmen. Für die geringere Aktivität von CsOH/SiO₂ gibt es bisher keine Erklärung. Falls tatsächlich, wie in Kapitel 6.2.3 vorgeschlagen, auf SiO₂ größere Cluster des Gastoxids vorliegen, sind möglicherweise weniger aktive Zentren zugänglich als beim Vorliegen von fein verteiltem CsO_x. Außerdem könnte eine Desaktivierung der stärksten basischen Zentren durch das in der Reaktion gebildete Wasser auftreten.

Nimmt man dagegen an, daß die Testreaktion die tatsächliche Basenstärke der untersuchten Materialien widerspiegelt, so müßten MgO, CsOH/MgO, CsOH/ γ -Al₂O₃ und CsOH/CsNaY stärker basische Zentren besitzen, als durch die Chloroform-Adsorption detektiert wird. Ursache hierfür könnte die Dissoziation des Sondenmoleküls sein. Eine zu geringe Empfindlichkeit der Testreaktion erscheint jedoch eher wahrscheinlich, vor allem, da beim katalytischen Test nicht nur die Stärke der Zentren, sondern auch ihre Zahl eine Rolle spielt. Dies ist in Abbildung 30 verdeutlicht: Mit steigendem Cäsium-Imprägnierungsgrad nimmt die katalytische Aktivität von imprägniertem γ -Aluminiumoxid zu.

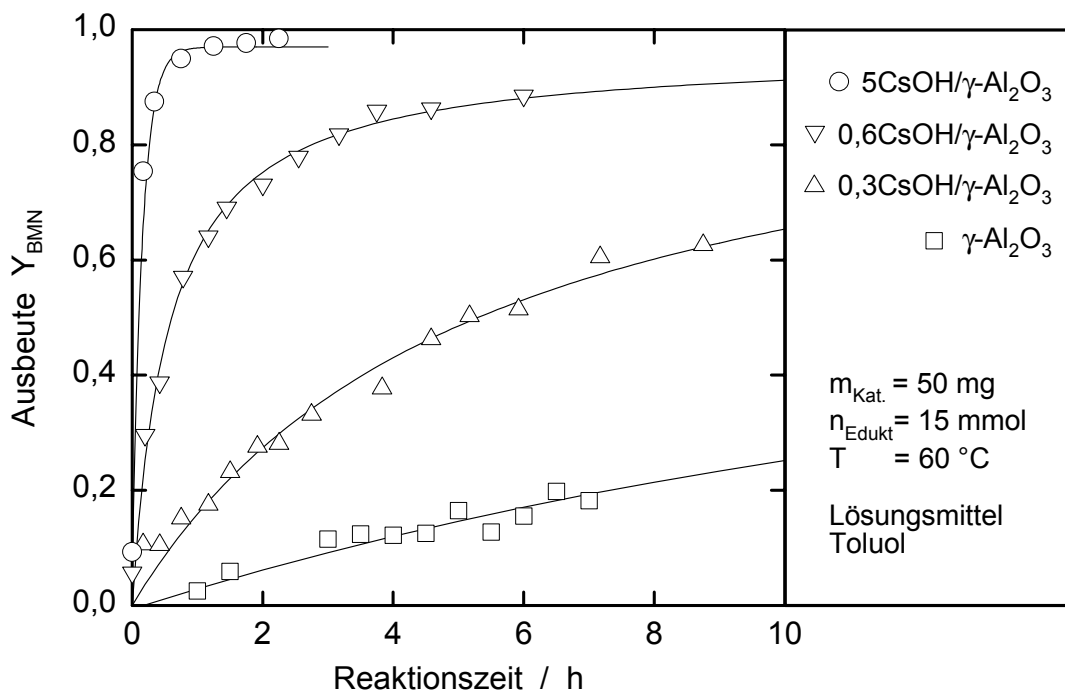


Abbildung 30: Einfluß des Imprägnierungsgrads auf die katalytische Aktivität von CsOH/ γ -Al₂O₃

6.4 Aldolkondensation von n-Butanal

6.4.1 Aldolkondensation im Festbettreaktor

Zum Screening verschiedener Katalysatortypen in der Aldolkondensation von n-Butanal wurde die Reaktion in der Gasphase in einer Normaldruckströmungsapparatur mit Festbettreaktor durchgeführt. Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Experimenten zur Gasphasen-Kondensationsreaktion lag die Reaktionstemperatur zwischen 100 °C und 200 °C. In der vorliegenden Arbeit wurde daher für das Katalysatorscreening eine Reaktionstemperatur von 150 °C gewählt. Das bei einer Sättigertemperatur von 5 °C mit n-Butanal (BA) beladene Trägergas wurde mit einem Volumenstrom von 42 ml/min über die Katalysatorschüttung geleitet. Daraus ergab sich eine WHSV von 2 h^{-1} ($W/F_{\text{BA}} = 35 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$).

Zeolithische Katalysatoren

Die unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen mit alkaliionenausgetauschten Zeolithen erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 33 veranschaulicht. Unter den gewählten Bedingungen traten keine Nebenreaktionen auf. Im Rahmen der Meßgenauigkeit betrug die Selektivität zum Zielprodukt 2-Ethylhexenal 100 %. Daher ist in Abbildung 33 nur die Ausbeute an 2-Ethylhexenal, die direkt dem Umsatz von n-Butanal entspricht, als Funktion der Reaktionslaufzeit aufgetragen. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, steigt die zu Beginn der Laufzeit gemessene Ausbeute an 2-Ethylhexenal mit zunehmender Basenstärke des eingesetzten Katalysators. Die Anfangsaktivität der alkali ausgetauschten X-Zeolithe liegt dabei deutlich höher als die der analogen Y-Formen. Die gefundene Rangfolge der Katalysatoraktivität stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Katalysatorcharakterisierung überein: Sowohl bei Adsorption von deuteriertem Chloroform als auch beim Einsatz in der Testreaktion wurde ein deutlicher Unterschied zwischen den X- und Y-Zeolithen beobachtet, der sich in der Aldolkondensation bestätigt. KNaX und CsNaX weisen sowohl in der Testreaktion als auch in der Kondensation von n-Butanal eine ähnliche (Anfangs-)Aktivität auf, die die Aktivität von NaX signifikant übersteigt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Aldolkondensation von n-Butanal bevorzugt an basischen Katalysatoren abläuft. Während an HNaY fast keine Umsetzung stattfindet, werden beim Einsatz von KNaX oder CsNaX anfänglich 2-Ethylhexenal-Ausbeuten bis zu 82 % erreicht. Es tritt jedoch immer eine Katalysatordeaktivierung auf, die bei den stärker basischen X-Zeolithen ausgeprägter verläuft als bei Zeolith Y. Für KNaX und CsNaX wird innerhalb von 15 Stunden eine Abnahme der Ausbeute auf 7 bis 9 % beobachtet, danach ist ein stationärer Zustand erreicht. Die Aktivität von NaX geht dagegen fast vollständig zurück.

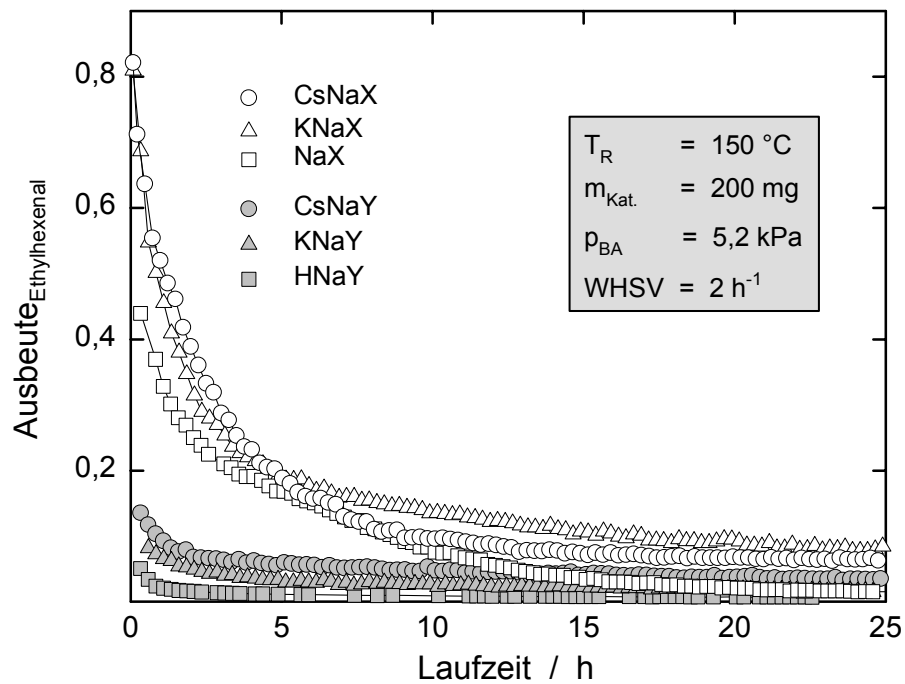


Abbildung 33: Aldolkondensation von n-Butanal an ionenausgetauschten Zeolithen.

Durch eine Imprägnierung mit Cäsiumhydroxid wird die Basenstärke von CsNaX und CsNaY erhöht. Setzt man die modifizierten Materialien als Katalysatoren in der Aldolkondensation von n-Butanal ein, so werden die in Abbildung 34 gezeigten Ergebnisse erhalten.

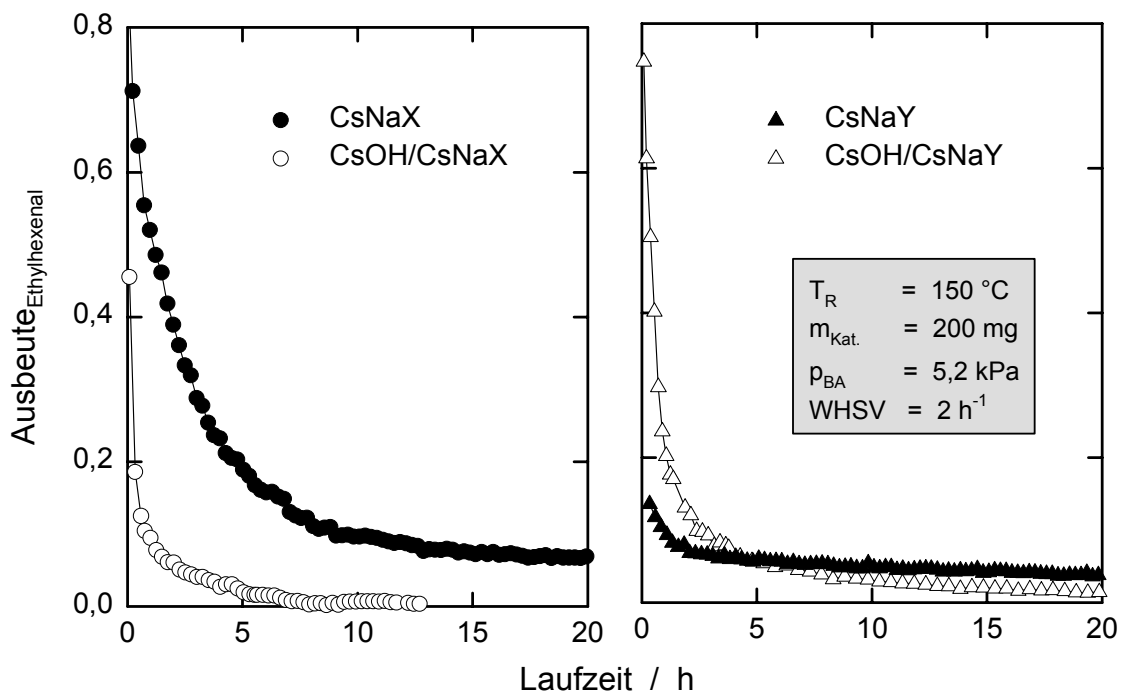


Abbildung 34: Aldolkondensation an ausgetauschten und imprägnierten Zeolithen.

Durch die Imprägnierung von CsNaX wird keine Verbesserung des Katalysators erreicht, der imprägnierte Zeolith desaktiviert noch schneller als CsNaX. Schon der Anfangsumsatz an CsOH/CsNaX ist niedriger als beim nur ionenausgetauschten Material. Mit imprägniertem CsNaY wird anfänglich eine deutlich höhere Ausbeute an 2-Ethylhexenal erzielt als mit dem ionenausgetauschten Zeolith. Dies zeigt wiederum, daß der Ablauf der Kondensationsreaktion durch die Anwesenheit von stark basischen Zentren auf dem Katalysator begünstigt wird. Allerdings desaktiviert CsOH/CsNaY noch schneller als die ionenausgetauschten X-Zeolithe. Bereits nach einer fünfstündigen Laufzeit ist die Ausbeute an 2-Ethylhexenal von anfänglich 75 % auf 6 % gefallen und sinkt danach noch unter den mit CsNaY erreichten Wert. Stark basische Zentren bewirken also nicht nur eine hohe Anfangsaktivität der eingesetzten Katalysatoren, sondern führen auch zu einer verstärkten Desaktivierung.

Oxidische Katalysatoren

Beim Einsatz von Magnesiumoxid in der Aldolkondensation von n-Butanal wird ebenfalls, wie aus Abbildung 35 ersichtlich, eine schnelle Katalysator-desaktivierung beobachtet.

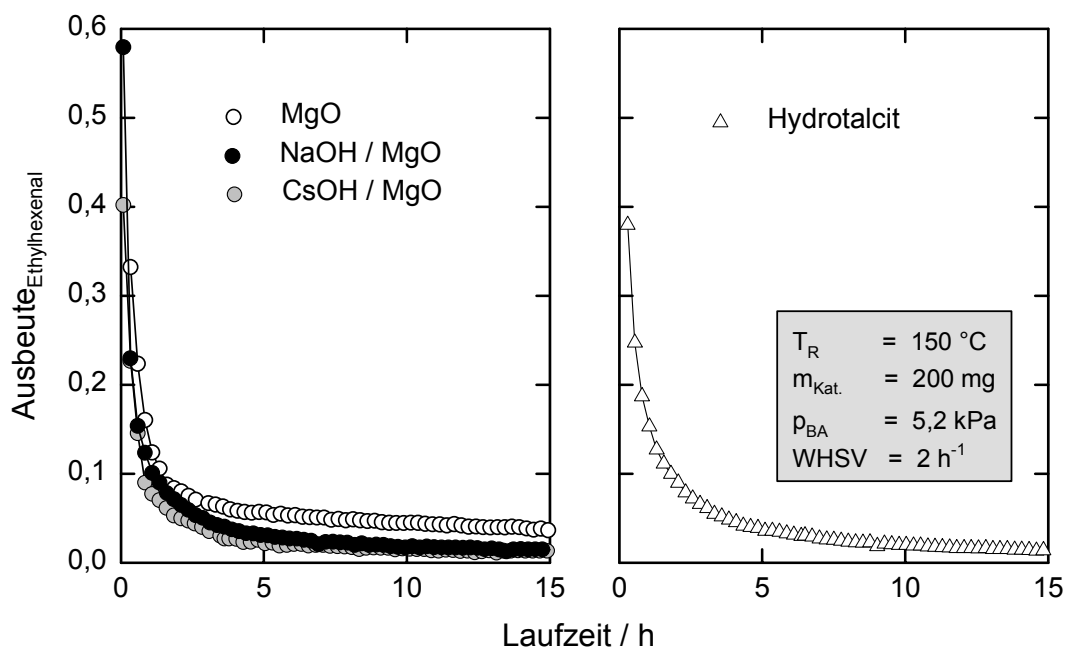


Abbildung 35: Aldolkondensation an MgO und Hydrotalcit.

Innerhalb einer Laufzeit des Experiments von fünf Stunden fällt die Ausbeute an 2-Ethylhexenal von 34 % auf 6 %. Nach Imprägnierung von MgO mit NaOH oder CsOH wird – trotz der geringeren spezifischen Oberfläche der imprägnierten Materialien – ein höherer Anfangsumsatz beobachtet, der möglicherweise auf die erzeugten stärker basischen Zentren zurückzuführen ist. Imprägniertes Magnesiumoxid verliert die

katalytische Aktivität noch schneller als das reine Trägermaterial. In der Literatur sind analoge Ergebnisse für die Aldolkondensation von Aceton beschrieben. Als Erklärung für die schnellere Desaktivierung der imprägnierten Katalysatoren wird dort die verstärkte Oligomerisierung des Eduktes an den stärker basischen Zentren unter Bildung nicht-desorbierender Produkte genannt [5]. Calciniertes Hydrotalcit zeigt in der Aldolkondensation von n-Butanal eine ähnliche Aktivität wie Magnesiumoxid. Dies entspricht dem Ergebnis der Testreaktion, in der für beide Materialien der gleiche Umsatzverlauf gefunden wurde. Die größere spezifische Oberfläche des Hydrotalcits wirkt sich in beiden untersuchten Reaktionen nicht aus.

Der Einsatz von reinem und imprägniertem γ -Aluminiumoxid in der Aldolkondensation führt zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Verwendung von modifiziertem Magnesiumoxid. Abbildung 36 zeigt die Ausbeute an 2-Ethylhexenal in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit.

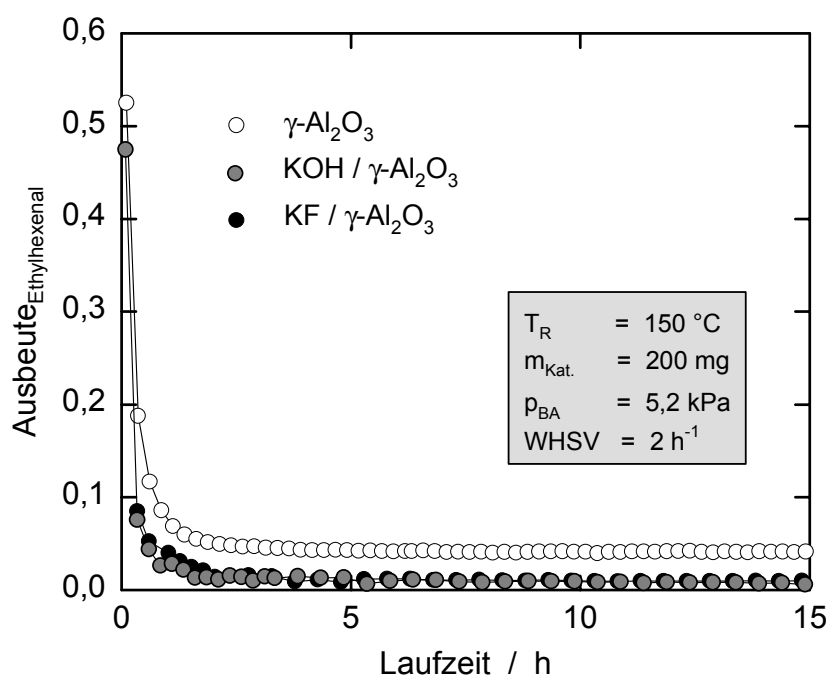


Abbildung 36: Aldolkondensation an Aluminiumoxid.

Es findet eine starke Katalysatordeaktivierung statt, die bei Anwesenheit einer basischen Gastkomponente verstärkt auftritt. Für die beiden kaliumimprägnierten Materialien wird der gleiche Aktivitätsverlauf gefunden, das Anion des in der Imprägnierung verwendeten Salzes zeigt nach Calcination des Materials keine Auswirkung auf die katalytischen Resultate.

Die Verwendung von Magnesiumoxid und γ -Aluminiumoxid als Trägermaterialien für eine Alkalioxid-Gastkomponente führt zu ähnlichen Ergebnissen in der Aldolkondensation. Wird jedoch Silicagel-60 mit Alkalimetallhydroxiden imprägniert, so

beobachtet man in der Katalyse, wie in Abbildung 37 veranschaulicht, einen deutlich anderen Aktivitätsverlauf: Die Aktivität des Silicagels wird durch die Imprägnierung gesteigert.

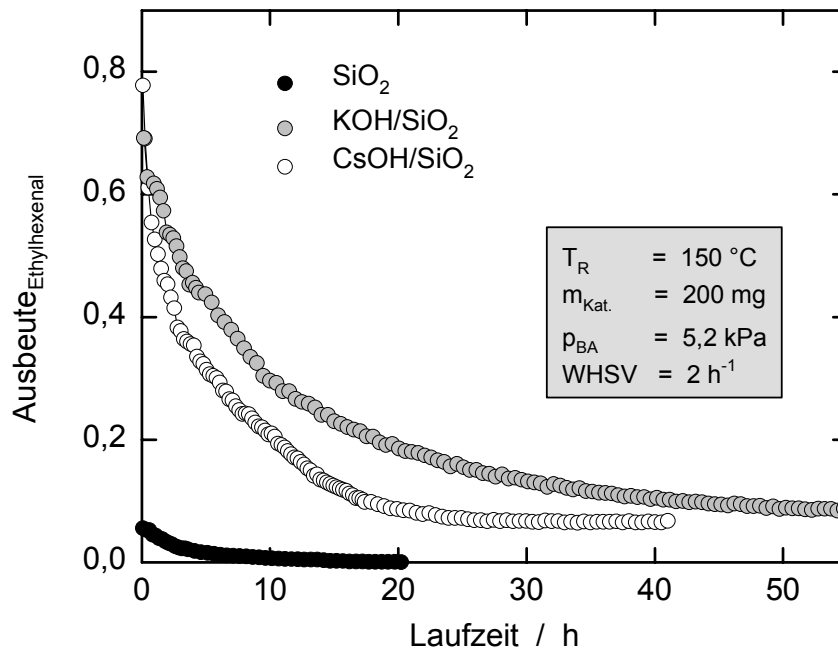


Abbildung 37: Aldolkondensation an Silicagel-60.

Alkaliimprägniertes Silicagel zeigt von allen bisher untersuchten Katalysatoren die geringste Desaktivierungsgeschwindigkeit, die allerdings mit steigender Basenstärke der Gastkomponente zunimmt. Während der Umsatz nach zehnstündiger Laufzeit an KNaX nur noch 13,5 % beträgt und an KOH/ γ -Al₂O₃ auf unter 1 % gefallen ist, wird an KOH/SiO₂ noch ein Umsatz von 30 % erreicht. Im stationären Zustand wird an CsOH/SiO₂ eine Ausbeute an 2-Ethylhexenal von 7 % und an KOH/SiO₂ von 9 % erzielt. Aus den dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß das Trägermaterial für die Alkalioxid-Gastkomponente einen starken Einfluß auf die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren in der Aldolkondensation ausübt.

Modifizierter MCM-41 als Katalysator

Mit Alkalimetallacetat imprägnierter MCM-41 verhält sich in der Aldolkondensation wie imprägniertes Silicagel-60. Allerdings wirkt sich die Porenstruktur des MCM-41 ungünstig auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit aus. In Abbildung 38 sind die katalytischen Resultate für die silicatischen micro-, meso- und makroporösen Trägermaterialien zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß mit abnehmendem Porendurchmesser des Trägermaterials die in der Aldolkondensation beobachtete Desaktivierungsgeschwindigkeit zunimmt. Aufgrund des höheren Kationengehalts ist im Zeolith X bei gleichem Imprägnierungsgrad weniger freier Raum im Porensystem vorhanden als bei Zeolith Y,

dies steigert ebenfalls die Geschwindigkeit des Aktivitätsverlusts. Aufgrund dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß die Desaktivierung der Katalysatoren zumindest teilweise durch Ablagerung von schwerflüchtigen Komponenten auf der Katalysatoroberfläche und eine Verstopfung der Poren hervorgerufen wird.

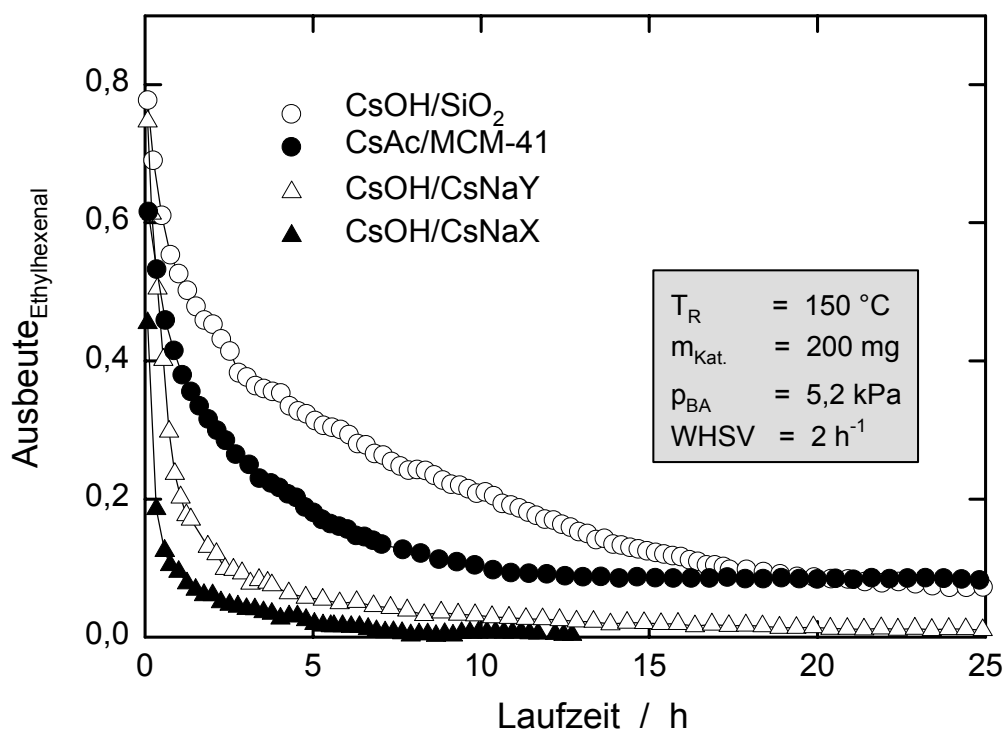


Abbildung 38: Vergleich silicatischer Trägermaterialien in der Aldolkondensation.

Zwischen den in der Literatur vorgeschlagenen Desaktivierungsmechanismen in der Aldolkondensation kann allein aufgrund der katalytischen Messungen nicht unterschieden werden. Die Aufklärung der Ursache für den Aktivitätsverlust ist jedoch wichtig, da die anfänglichen Ausbeuten, die mit ionenausgetauschtem Zeolith X, imprägniertem Silicagel und imprägniertem MCM-41 erhalten werden, sehr vielversprechend sind. Wenn die Katalysatordeaktivierung unterdrückt werden könnte, wäre ein industrieller Einsatz solcher Katalysatoren möglich. Um Hinweise auf die Desaktivierungsursachen zu erhalten, wurden die "verkokten" Katalysatoren hinsichtlich Kristallinität, Porenstruktur und Kohlenstoffgehalt charakterisiert.

6.4.2 Charakterisierung der Katalysatoren nach Einsatz in der Katalyse

Die Katalysatordeaktivierung in der Aldolkondensation von n-Butanal kann durch mehrere Faktoren verursacht werden: In der Literatur werden Nebenreaktionen an Lewis-Säurezentren von Zeolithen, die Bildung von Buttersäure und das Entstehen nichtflüchtiger höherkondensierter Produkte genannt. Weiterhin könnte eine Vergiftung

der basischen Zentren durch das in der Kondensationsreaktion gebildete Wasser auftreten. Auch strukturelle Veränderungen der Katalysatoren, d. h. eine Schädigung des kristallinen Zeolithgerüsts, eine Agglomeration der basischen Gastkomponente oder eine Blockierung der Poren, sind möglich. Die Charakterisierung der Katalysatorproben nach Einsatz in der Aldolkondensation gibt Hinweise auf solche strukturellen Veränderungen. Die Kristallstruktur der ionenausgetauschten und imprägnierten Zeolithe nach Einsatz in der Katalyse wurde mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie überprüft. An keiner Probe ließ sich dabei eine Schädigung des Zeolithgerüsts feststellen, es wurde stets nur das Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei ca. 60 ppm gefunden.

Um Informationen über die Zugänglichkeit der Poren zu erhalten, wurden an den gebrauchten Materialien Stickstoff-Adsorptionsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse beispielhaft für die imprägnierten silicatischen Trägermaterialien in Abbildung 39 dargestellt sind.

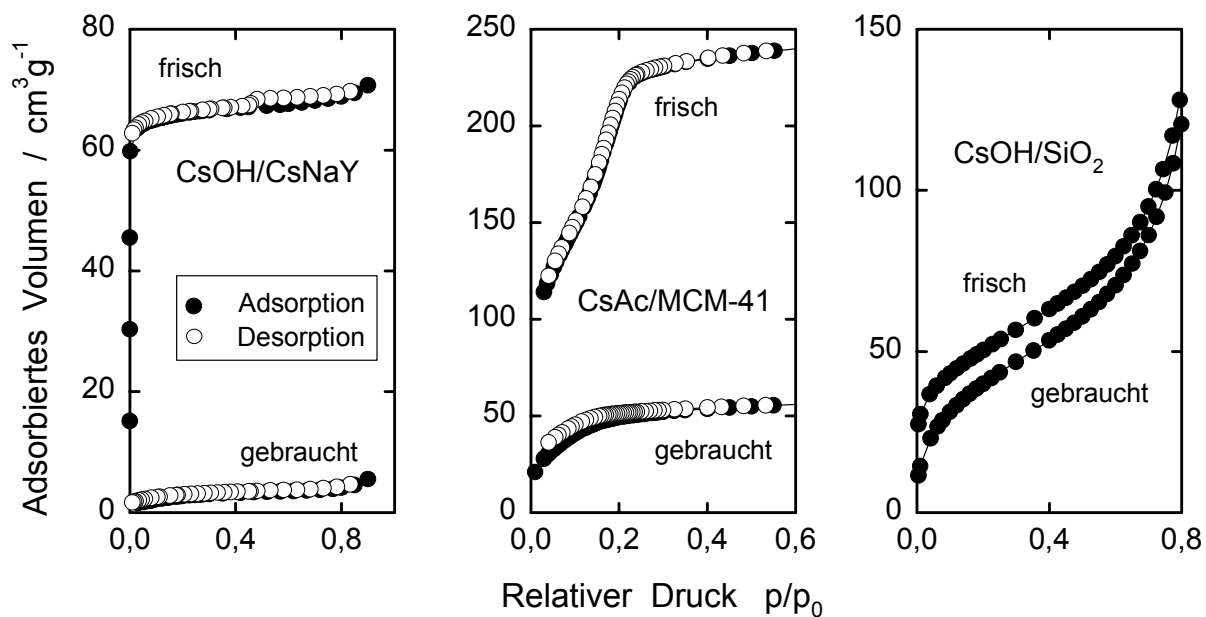


Abbildung 39: Stickstoff-Adsorptionsisothermen an frischen und gebrauchten Katalysatoren.

Nach dem Einsatz in der Kondensationsreaktion nehmen CsOH/CsNaY und CsAc/MCM-41 deutlich weniger Stickstoff auf als im frischen Zustand. Dagegen ändert sich der Verlauf der Stickstoff-Adsorptionsisotherme bei CsOH/SiO₂ durch die Verwendung dieses Materials als Katalysator in der Aldolkondensation nur wenig. Bei den ionenausgetauschten Zeolithen (nicht gezeigt) tritt ebenfalls eine drastische Abnahme der Stickstoff-Adsorptionskapazität auf. Diese Beobachtungen bestätigen die Vermutung, daß die schnellere Desaktivierung der mikro- und mesoporösen Katalysatoren auf eine Blockierung der Poren durch Deposite zurückzuführen ist.

Die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Ablagerungen wurde mittels Elementaranalyse untersucht. Nach ungefähr gleicher Laufzeit und fünfstündigem Spülen mit Stickstoff (bei Reaktionstemperatur) wurde der Kohlenstoffgehalt der Katalysatorproben bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Kohlenstoffgehalt gebrauchter Katalysatoren.

Probe	C-Gehalt / Ma.-%
CsNaY	7,4
CsOH/CsNaY	2,9
NaX	13,4
CsNaX	8,6
CsOH/CsNaX	5,2
CsAc/MCM-41	9,3

An der Reihe der ausgetauschten und imprägnierten Zeolithe zeigt sich, daß diese Katalysatoren mit zunehmender Porenfüllung durch die großen Alkaliionen eine geringere Beladung mit organischen Depositen aufweisen. Die schnellere Desaktivierung von CsOH/CsNaX gegenüber CsNaX, von CsOH/CsNaY gegenüber CsNaY, sowie von den imprägnierten Zeolithen gegenüber imprägniertem MCM-41 beruht also eher auf einer schnelleren Verstopfung des Porensystems als auf einer verstärkten Bildung höherkondensierter Produkte an den stärker basischen Zentren. Daß die Y-Zeolithe eine geringere Deposit-Beladung aufweisen als die analogen X-Proben, ist vermutlich auf die geringere Basenstärke des Gerüstsauerstoffs in Zeolith Y zurückzuführen. Zeolith X besitzt insgesamt eine größere Dichte an aktiven Zentren für die Aldolkondensation, daher möglicherweise auch eine größere Dichte an Zentren für die Bildung von Depositen.

Die desaktivierten Katalysatoren erlangen ihre Aktivität zurück, wenn sie im Stickstoffstrom bei 500 °C calciniert werden. In Abbildung 40 ist der zeitliche Verlauf der 2-Ethylhexenal-Ausbeute für CsAc/MCM-41 und MgO bei Verwendung des frisch hergestellten und des reaktivierten Materials gezeigt. Der Kurvenverlauf ist für die frischen und reaktivierten Katalysatoren beinahe identisch. Es ist also auch bei diesen Materialien eher unwahrscheinlich, daß durch den Einsatz in der Katalyse strukturelle Veränderungen bewirkt werden. Eine Agglomeration der Gastkomponente findet beim MCM-41 vermutlich nicht statt, oder sie kann durch die Reaktivierung rückgängig gemacht werden.

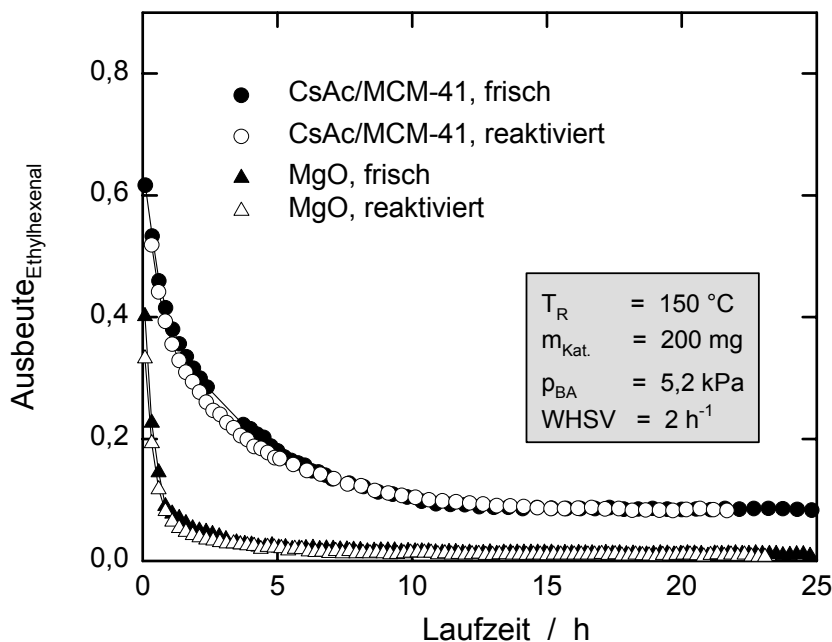


Abbildung 40: Aldolkondensation an frischen und reaktivierten Katalysatoren.

6.4.3 *In-situ*-infrarotspektroskopische Untersuchung der Aldolkondensation

Zeolithische Katalysatoren

Durch die Charakterisierung der Katalysatoren nach ihrem Einsatz in der Aldolkondensation von n-Butanal werden Hinweise darauf erhalten, daß die Bildung von nichtflüchtigen organischen Komponenten auf der Katalysatoroberfläche und nicht die strukturelle Veränderung des Katalysators die Ursache für die in der Kondensationsreaktion auftretende Desaktivierung ist. Es kann jedoch nicht festgestellt werden, welche Art von nichtflüchtigen organischen Produkten entsteht. Informationen über die Natur der Deposite können durch Extraktion in organischen Lösungsmitteln oder durch Auflösen des anorganischen Materials und anschließende Untersuchung des organischen Rückstands gewonnen werden. Bei diesen Verfahren kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß eine Veränderung der organischen Komponenten eintritt. Daher sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob mit Hilfe der direkten infrarotspektroskopischen Beobachtung des Reaktionsgeschehens die Natur der desaktivierenden Spezies aufgeklärt werden kann.

In Abbildung 40 sind für CsNaY Infrarotspektren in Abhängigkeit von der Laufzeit der Strömungsreaktion gezeigt. Dargestellt ist der Wellenzahlbereich von 1800 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} . Es handelt sich um Differenzspektren, die durch Subtraktion des für den unbeladenen Zeolith erhaltenen Spektrums von den während der Katalyse aufgenommenen Spektren erhalten werden. Auf diese Weise sind nur die Schwingungs-

banden zu sehen, die durch die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Moleküle hervorgerufen werden. Banden von Molekülen in der Gasphase sind ebenfalls nicht vorhanden, da nach etwa zehnminütiger Laufzeit ein neues Hintergrundspektrum der Gasphase aufgenommen wurde. CsNaY wurde als Beispiel für die ionenausgetauschten Y-Zeolithe gewählt, die für NaY und KNaY gefundenen Spektren sind - bis auf geringe Abweichungen in der Bandenlage - identisch.

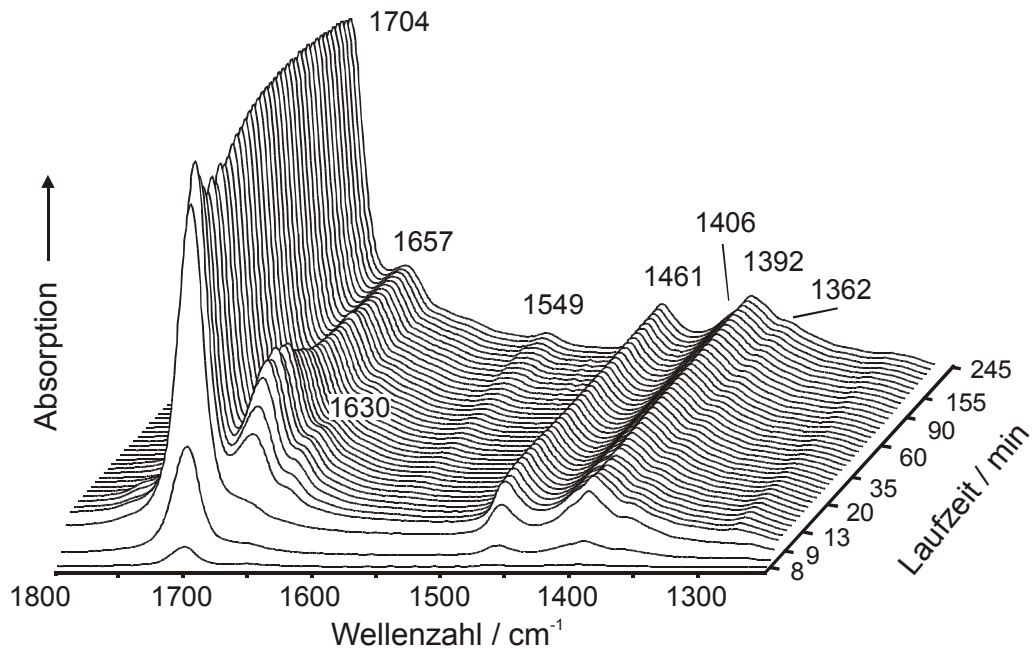


Abbildung 40: Spektren während der Aldolkondensation an CsNaY.

Die stärkste Bande der gezeigten Spektren tritt bei einer Wellenzahl von 1704 cm^{-1} auf. Sie wird durch die C=O-Streckschwingung des n-Butanals verursacht. Bei der Adsorption von n-Butanal an CsNaY bei einer Temperatur, die zu niedrig für eine katalytische Umsetzung ist (30 °C), wird dieselbe Bande beobachtet. Durch die Adsorption von 2-Ethylhexenal an CsNaY bei 30 °C zeigt sich, daß die Schwingungsbanden bei 1657 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} dem Produktmolekül der Aldolkondensation zuzuordnen sind. Es handelt sich um die Streckschwingungsbanden der in Konjugation zueinander stehenden C=O (1657 cm^{-1}) und C=C (1630 cm^{-1}) Gruppen. Aufgrund der Konjugation ist die Bindungsordnung der C=O-Bindung formal reduziert. Die Bindung läßt sich leichter zur Schwingung anregen, so daß die zugehörige Bande gegenüber der des n-Butanals zu niedrigerer Wellenzahl verschoben ist. Aus diesem Grund können die C=O-Streckschwingungsbanden von n-Butanal und 2-Ethylhexenal gut unterschieden werden und dienen als wichtigstes analytisches Signal bei der Beobachtung der katalytischen Umsetzung. Die Zuordnung der weiteren auftretenden Banden, soweit möglich, kann wie folgt getroffen werden [192,193]:

- 1461 cm^{-1} : CH_2/CH_3 -Deformationsschwingung ($\delta_{\text{C-H}}$),
1406 cm^{-1} : C-H-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{C-H}}$) der CH_2 -Gruppe in
Nachbarstellung zur CHO-Gruppe,
1392 cm^{-1} : Deformationsschwingung der CHO-Gruppe (δ_{CHO}).

Die mittels *In-situ*-Infrarotspektroskopie detektierte zeitliche Veränderung der Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche läßt sich sehr gut mit dem gefundenen Umsatzverlauf vereinbaren: Die C=O-Schwingungsbande des n-Butanals ist über den gesamten Zeitraum deutlich intensiver als die des 2-Ethylhexenals. Dies korreliert mit dem auch schon zu Beginn der Laufzeit geringen Umsatz, der durch gaschromatographische Analyse des Produktgases ermittelt wird. Zu Beginn der katalytischen Umsetzung steigt die Konzentration des n-Butanals auf der Katalysatoroberfläche schneller als die des Reaktionsproduktes. Mit Einsetzen der Reaktion erhöht sich die Konzentration des 2-Ethylhexenals und durchläuft ein Maximum, bevor sie aufgrund der Desaktivierung wieder abnimmt. Parallel dazu durchläuft die Konzentration des adsorbierten Edukts ein Minimum, was auf eine Konkurrenz von Edukt und Produkt um die Adsorptionsplätze deutet. In einer alternierenden Adsorption von n-Butanal und 2-Ethylhexenal bei Raumtemperatur bestätigt sich diese Vermutung: das Edukt und das Produkt der Kondensationsreaktion verdrängen sich gegenseitig von der Katalysatoroberfläche. Aus dem zeitlichen Verlauf der während der Katalyse aufgenommenen IR-Spektren ist die stattfindende Desaktivierung ersichtlich, es kann jedoch aus den Spektren keine Ursache für den Aktivitätsverlust ermittelt werden.

Wird dagegen die Aldolkondensation von n-Butanal an den aktiveren X-Zeolithen untersucht, so zeigt sich ein anderes Bild: Wie aus Abbildung 41 ersichtlich ist, tritt neben den Schwingungsbanden von n-Butanal und 2-Ethylhexenal eine weitere Bande bei ca. 1580 cm^{-1} auf, die im Verlauf der Messung immer dominanter wird. Zu Beginn der Laufzeit sind die aufgenommenen IR-Spektren denen ähnlich, die bei CsNaY beobachtet wurden. Die gegenüber den Y-Proben größere katalytische Aktivität der ionenausgetauschten X-Zeolithe, die sich auch im gemessenen Umsatz äußert, zeigt sich durch die anfänglich sehr hohe Intensität der Produktbande. Anders als beim CsNaY ist die C=O-Streckschwingungsbande von 2-Ethylhexenal bei NaX und CsNaX nach der Anlaufphase intensiver als diejenige von n-Butanal. Durch den Vergleich der Zeolithe ist ersichtlich, daß mit zunehmender Aktivität des eingesetzten Katalysators das Intensitätsverhältnis von Produktbande zu Eduktbande zunimmt. Die Intensität der Produktbande verringert sich auch bei den X-Zeolithen im Verlauf des Experiments, während die der Eduktbande zunimmt. Bei CsNaX durchläuft die C=O-Streckschwingungsbande des 2-Ethylhexenals nach etwa 60 Minuten ein Minimum und wird danach wieder größer. Parallel zur Abnahme der Produkt- und Zunahme der Eduktbande bildet sich eine bei CsNaY nicht beobachtete Schwingungsbande bei 1580 cm^{-1} .

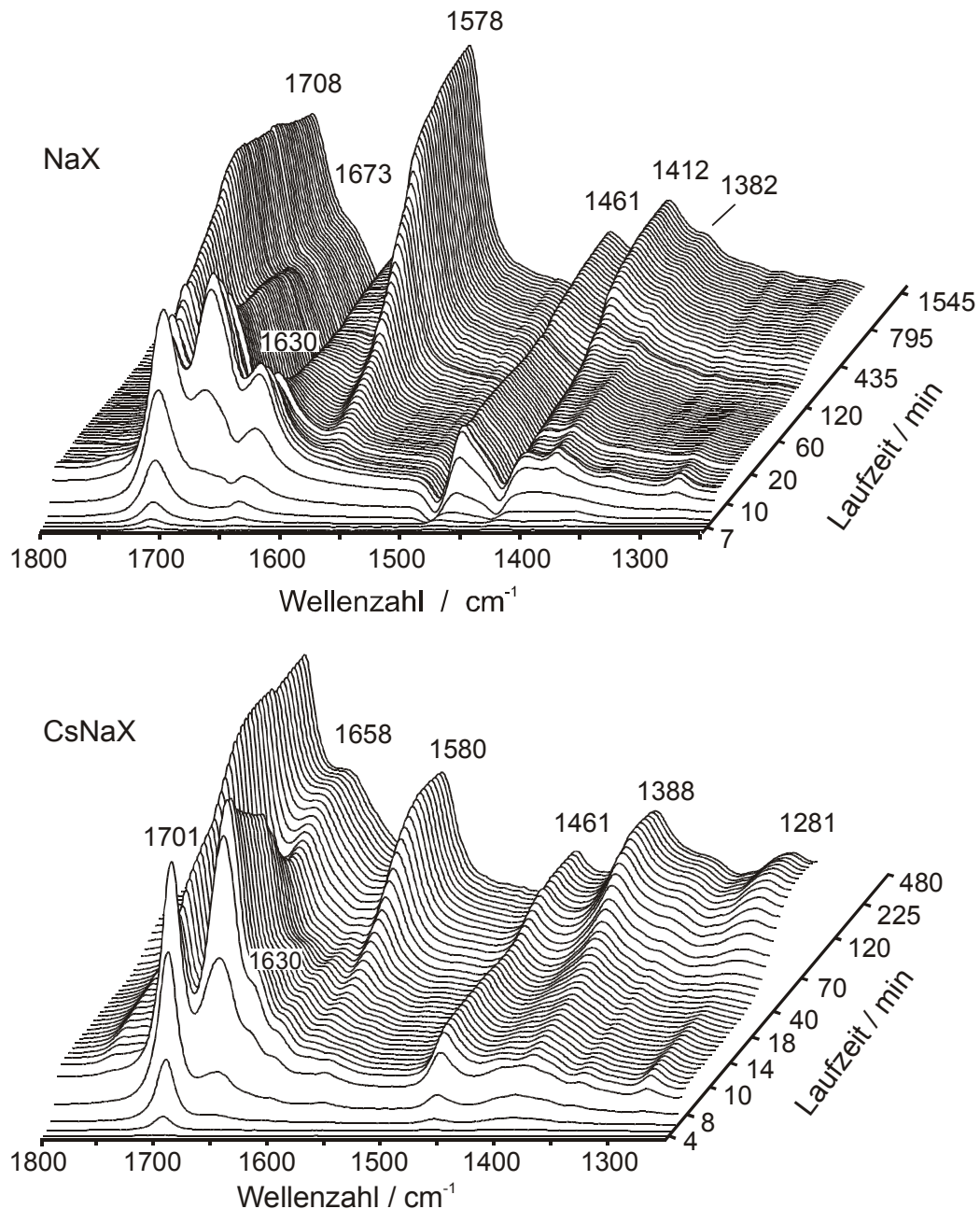


Abbildung 41: Spektren der Aldolkondensation an Zeolith X.

In diesem Wellenzahlbereich liegen neben Banden von stickstoffhaltigen Verbindungen nur C-O-Streckschwingungsbanden von Enolat-, Chelat- oder Carboxylatgruppen. Das Auftreten einer Bande bei $1550 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ nach Vakuum-Adsorption von Aldehyden oder Ketonen an verschiedenen oxidischen (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , MgO , NiO , Al_2O_3) und zeolithischen Katalysatoren ist in der Literatur mehrfach beschrieben, wurde jedoch auf unterschiedliche Arten gedeutet: Viele Autoren ordneten diese Schwingungsbande der asymmetrischen COO^- -Streckschwingung einer durch Oxidation gebildeten, deprotonierten Carbonsäure zu [194-198]. Es wurden aber auch Enolat-Spezies [199,200] und konjugierte $\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{C}$ -Gruppen [201-203] als Verursacher der Bande vorgeschlagen. *Panov* und *Fripiat* untersuchten die zeitliche Veränderung der Infrarotspektren von

Aceton nach Adsorption an sauren Zeolithen [204]. In Abbildung 42 ist der von ihnen für dealuminierten Zeolith Y gefundene Bandenverlauf dargestellt.

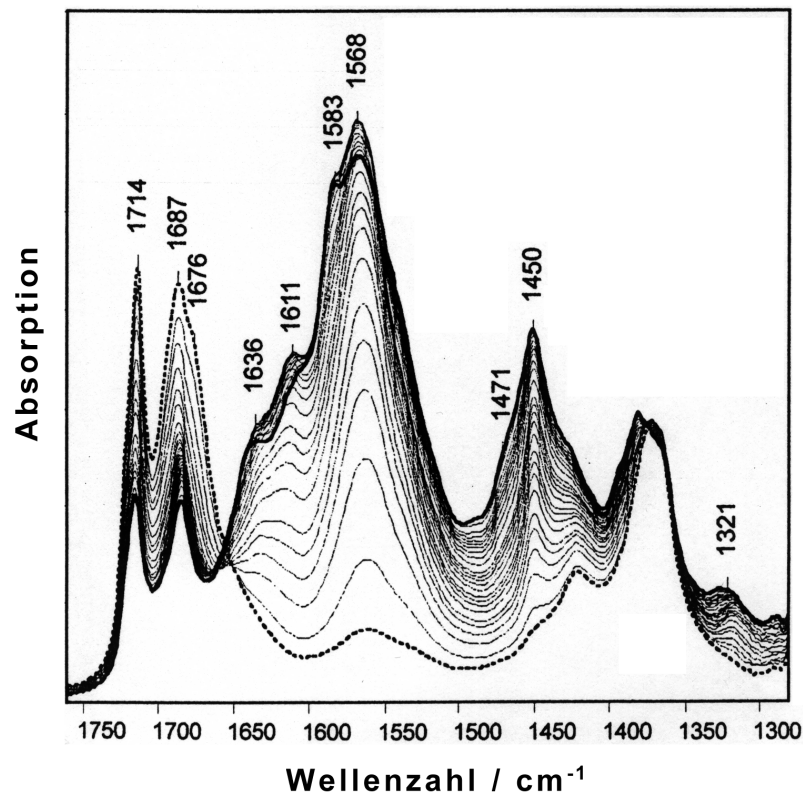


Abbildung 42: Aldolkondensation von Aceton an USY, Infrarot-Spektren, nach [204].

Es zeigt sich, daß sich die Banden nur in ihrer Lage geringfügig von den hier für n-Butanal an Zeolith X beobachteten unterscheiden. Der zeitliche Intensitätsverlauf ist dagegen sehr ähnlich. *Panov* und *Fripiat* interpretierten ihre Ergebnisse jedoch völlig anders: Sie ordneten die Banden folgendermaßen zu [203,204]:

- 1714 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ von physisorbiertem Aceton,
- 1687 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ von Aceton an Lewis-Säurezentren,
- 1667 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ von Mesityloxid (Produkt der Aldolkondensation) an Lewis-Säurezentren,
- 1636 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ von Mesityloxid an Brønsted-Säurezentren,
- 1611 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{C})$ von Mesityloxid an Lewis-Säurezentren,
- 1565 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{C})$ von Mesityloxid an Brønsted-Säurezentren.

Bei der Bandenzuordnung durch Aufnahme von Referenzspektren berücksichtigten die Autoren jedoch nicht, daß schon bei Raumtemperatur eine Umsetzung des Acetons bzw. des Mesityloxids stattfinden kann, obwohl sie solche Reaktionen bei der Adsorption von Aceton auf Aluminiumoxid beobachteten. Auch bei der Adsorption von n-Butanal oder 2-Ethylhexenal an den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren traten in einigen Fällen (CsOH/CsNaX, Al_2O_3 , MgO, CsOH/MgO) schon bei Raumtemperatur zeitliche

Veränderungen der Spektren auf, die durch Reaktionen der Moleküle auf der Katalysatoroberfläche verursacht wurden. Die in Abbildung 43 für CsNaX dargestellten Referenzspektren zeigen, daß Schwingungsbanden um 1700 cm^{-1} auf die Adsorption des gesättigten Aldehyds (Ketons) und Banden um $1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ auf das ungesättigte Reaktionsprodukt zurückzuführen sind. Die Schwingungsbande im Bereich $1550\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ resultiert aus einer Umsetzung von Edukt und/oder Produkt auf der Katalysatoroberfläche. Ein Enolat als Ursache für diese Bande ist unwahrscheinlich, da diese reaktive Zwischenstufe der Aldolreaktion eine für die infrarotspektroskopische Detektion zu kurze Lebensdauer besitzt. Außerdem wäre nicht verständlich, warum sich eine Enolat-Bande erst bei fortgeschrittener Laufzeit des Experiments bildet. Da eine Bande um 1560 cm^{-1} auch bei der Adsorption von nicht-enolisierbaren, aromatischen Aldehyden an Oxiden beobachtet wurde [205,206], erscheint für diese Bande nur die Interpretation durch die Anwesenheit einer Carboxylatgruppe sinnvoll, denn solche Aldehyde gehen keine Aldolkondensation, sondern eine Cannizzarro-Reaktion ein (keine Bildung von konjugierten $\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{C}$ -Gruppen).

Zur Überprüfung dieser Zuordnung wurde Buttersäure an CsNaX adsorbiert. Abbildung 43 zeigt zwei ausgewählte Spektren der katalytischen Umsetzung von n-Butanal an CsNaX zusammen mit Referenzspektren, die durch Adsorption von n-Butanal, 2-Ethylhexenal und Buttersäure an CsNaX bei 30 °C erhalten wurden.

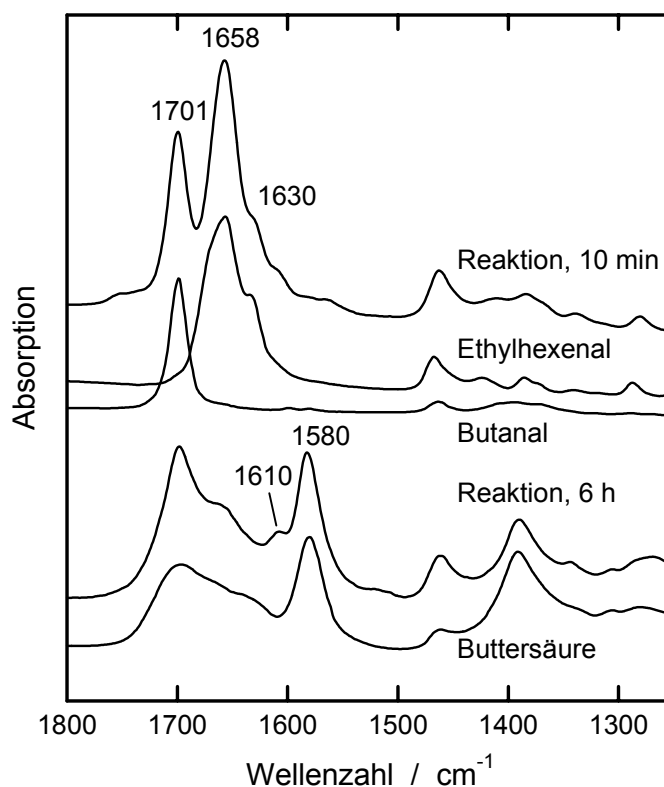
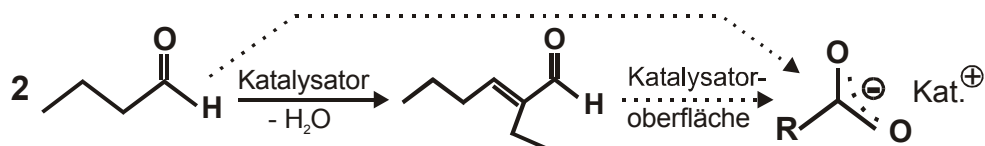


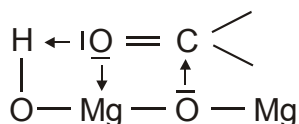
Abbildung 43: Bandenzuordnung für die Aldolkondensation an CsNaX.

Nach zehn Minuten Reaktionsdauer setzt sich das Spektrum der auf dem Katalysator adsorbierten Komponenten aus den Banden von n-Butanal und 2-Ethylhexenal zusammen. Nach sechs Stunden weist das Reaktionsspektrum daneben noch weitere Banden auf, die auch bei Adsorption von Buttersäure auf dem Katalysator auftreten: Es handelt sich um die symmetrische (1388 cm^{-1}) und asymmetrische (1580 cm^{-1}) C-O-Streckschwingung des Carboxylatanions. Die breite Bande um 1700 cm^{-1} , die im Spektrum von adsorbierter Buttersäure zu sehen ist, beruht auf der C=O-Streckschwingung der undissoziierten Säure. Mit zunehmender Reaktionsdauer findet also auf der Katalysatoroberfläche neben der Aldolkondensation noch eine weitere Reaktion statt, durch die eine Carbonsäure gebildet wird (siehe Schema 1). Eine weitere bei CsNaX auftretende Schwingungsbande bei 1610 cm^{-1} kann durch die Referenzspektren nicht identifiziert werden, möglicherweise wird sie durch Oligomere des n-Butanals (C=O in Konjugation mit mehreren C=C-Gruppen) hervorgerufen.



Schema 1: Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche.

In der Literatur findet man vielfach die Aussage, daß basische und redoxaktive Oxide (z. B. MgO, SnO₂, TiO₂, CeO₂, Al₂O₃) auch in Abwesenheit von Sauerstoff oxidierend auf Alkohole, Aldehyde und Ketone wirken (z. B. [149,194,195,198,207,208]). Allerdings wird selten ein Mechanismus für die Oxidationsreaktion benannt. Einige Autoren schlugen einen nucleophilen Angriff von Oberflächenhydroxylgruppen auf das Carbonyl-C-Atom vor [198,209]. *Lercher et al.* postulierten eine in Schema 2 gezeigte Struktur als Ursache für die Carboxylat-Schwingungsbande [196].



Schema 2: Adsorption von Aceton an MgO, nach [196].

Isakov et al. fanden im Produktgasgemisch der Aldolkondensation von n-Butanal Spuren von Buttersäure, n-Butanol und Buttersäurebutylester [3,172]. Sie schlugen daher vor, daß auf dem Katalysator nicht nur die Aldolkondensation abläuft, sondern in geringerem Umfang auch eine Tiščenko-Reaktion, durch die der Ester gebildet wird. Der Mechanismus der Tiščenko-Reaktion ist in Abbildung 44 dargestellt.

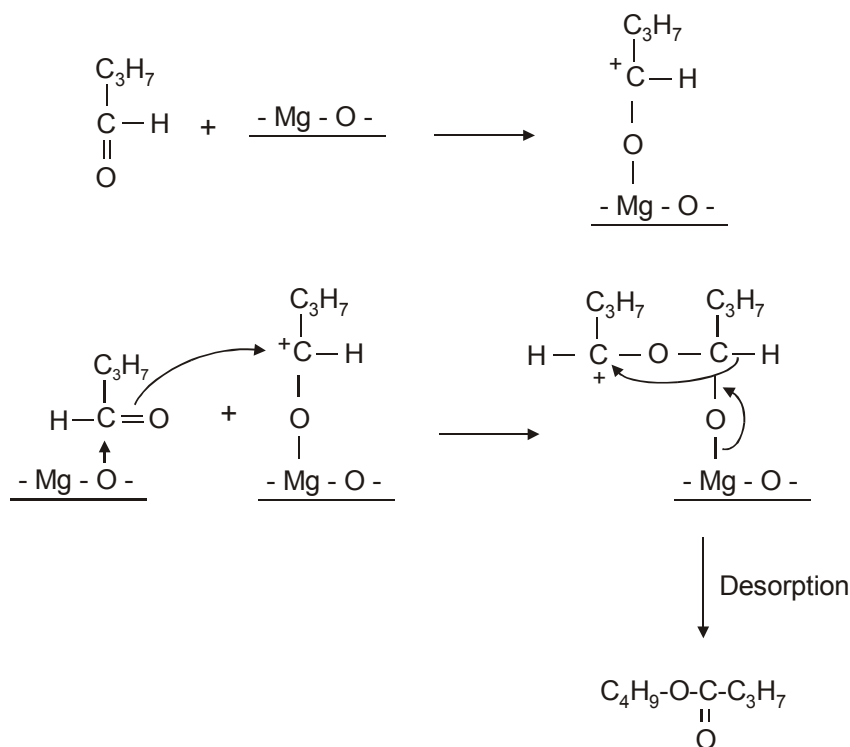


Abbildung 44: Mechanismus der Tiščenko-Reaktion, nach [4].

Beim Zerfall des Buttersäurebutylesters werden die Säure und der Alkohol freigesetzt. Die Bildung der Buttersäure und ihre Adsorption an den basischen Zentren des Katalysators wurden als mögliche Ursache für die Katalysatordeaktivierung angesehen [3,172].

Auch in der Flüssigphasen-Aldolreaktion von n-Butanal an Erdalkalioxiden wurden das Ablaufen einer Tiščenko-Reaktion und das Auftreten von Buttersäurebutylester sowie eines trimeren Glycolesters beobachtet [4,7]. *Hattori et al.* schlugen daher das in Abbildung 45 gezeigte Reaktionsschema vor. An alkaliionenmodifiziertem Aluminiumoxid fanden diese Autoren nur die Produkte der Aldolreaktion und nahmen daher an, daß an der Tiščenko-Reaktion nicht nur Basenzentren, sondern auch Lewis-Säurezentren beteiligt sind, die auf dem modifizierten Al_2O_3 nicht vorliegen [4]. In homogener flüssiger Phase erfolgt eine Tiščenko-Reaktion von enolisierbaren Aldehyden nur dann, wenn schwach basische Katalysatoren (Aluminiumalkoholate) eingesetzt werden. An stärker basischen Katalysatoren läuft dagegen die Aldolkondensation ab, deren Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich größer ist [210]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deuten jedoch im Gegensatz hierzu, und anders als von *Hattori et al.* beschrieben, darauf hin, daß die zur Carbonsäure führende Reaktion – möglicherweise eine Tiščenko-Reaktion mit anschließendem Zerfall des Esters – durch zunehmende Basenstärke des Katalysators begünstigt wird.

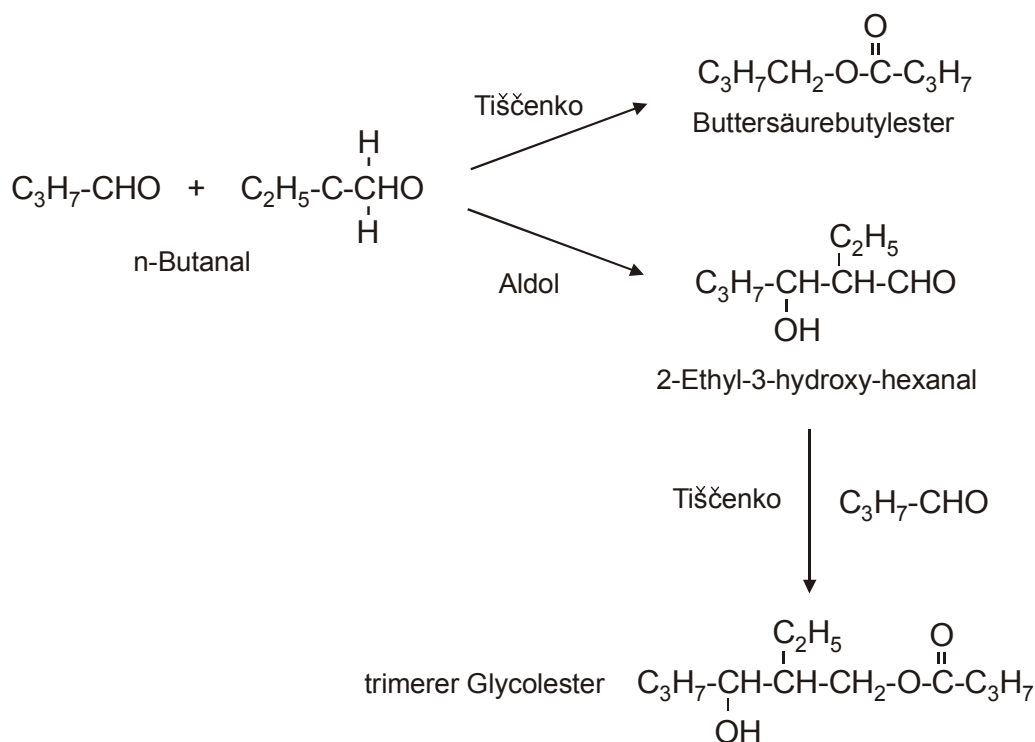


Abbildung 45: Möglicher Reaktionsverlauf der Aldolreaktion in flüssiger Phase [7].

Die gebildete Carbonsäure wird an den basischen Zentren des Katalysators direkt deprotoniert und bildet das Carboxylatanion, daß in den Infrarotspektren detektiert wird. Auf diese Weise werden die aktiven Zentren des Katalysators vergiftet, der Umsatz und auch die Intensität der C=O-Streckschwingungsbande des 2-Ethylhexenals nehmen ab. Die bei CsNaX beobachtete scheinbare Zunahme der Produktbande nach 60 min Laufzeit wird möglicherweise durch die Adsorption von undissoziierter Säure auf dem Katalysator verursacht, deren C=O-Streckschwingungsbande sich mit denen von n-Butanal und 2-Ethylhexenal überlagert.

Das adsorbierte Carboxylatanion kann, wie Abbildung 46 für NaX zeigt, nicht durch Spülen des Katalysators mit Stickstoff bei Reaktionstemperatur entfernt werden. Wird NaX nach ca. 24 Stunden Reaktionsdauer zwölf Stunden lang bei 150 °C mit Stickstoff (40 ml/min) gespült, so bleiben die Schwingungsbanden der Carboxylatgruppe bei 1580 cm^{-1} fast genauso intensiv wie während der Reaktion. Das Carboxylatanion ist fest auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, daher wird während der Reaktion gaschromatographisch keine Carbonsäure im Produktgasstrom detektiert. Auch der Alkohol wird nicht gefunden, die gebildeten Mengen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. In einer integralen Probe der während der gesamten Reaktionslaufzeit in der Kühlfalle kondensierten Produkte werden jedoch sowohl Buttersäure und n-Butanol als auch Buttersäurebutylester nachgewiesen.

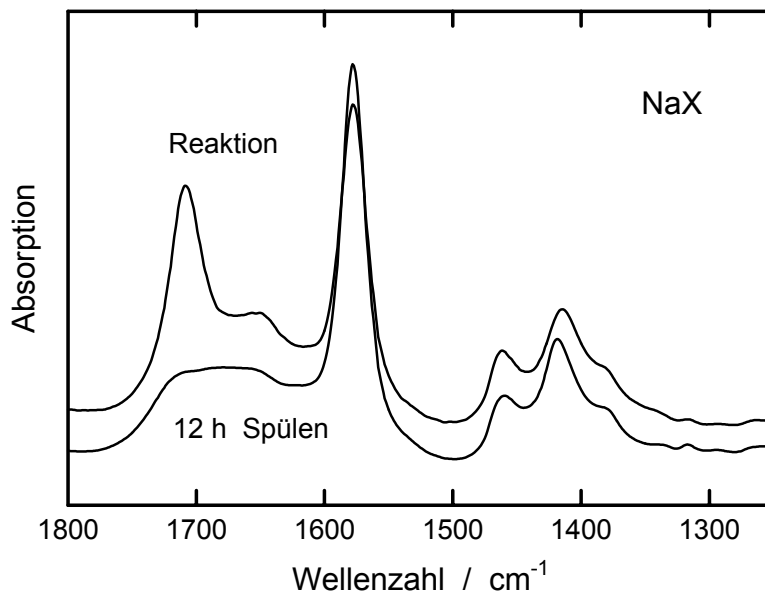


Abbildung 46: Spektren bei Aldolkondensation an NaX und nach Spülen mit N₂.

Auch bei den übrigen untersuchten Katalysatortypen, die nachfolgend beschrieben werden, verringert sich die Intensität der Carboxylat-Schwingungsbande durch Spülen mit N₂ bei Reaktionstemperatur nur unwesentlich. Die C=O-Streckschwingungsbanden von n-Butanal und 2-Ethylhexenal nehmen durch das Spülen des deaktivierten NaX ab, verschwinden jedoch nicht ganz. Eine erschwerte Desorption der Reaktanden ist also möglicherweise ein weiterer, wenn auch eher untergeordneter Grund für die Katalysatordeaktivierung.

Bei der Durchführung der Kondensationsreaktion in der IR-Zelle liegen andere Strömungsverhältnisse vor als im Festbettreaktor. Die Katalysatorschüttung im Reaktor wird vom Reaktionsgas durchströmt, der Preßling in der IR-Zelle dagegen umströmt. Daher kann nicht einfach angenommen werden, daß die *in-situ*-infrarotspektroskopisch beobachteten Adsorbate auch im Festbett auftreten. Aus diesem Grund wurden die Katalysatorproben nach dem Einsatz im Festbettreaktor ebenfalls zu Preßlingen geformt und in die IR-Zelle eingebracht. Nach etwa einstündigem Evakuieren bei 150 °C wurden anschließend Spektren der deaktivierten Proben aufgenommen. Für Zeolith KNaX ist in Abbildung 47 ein Vergleich zwischen der Probe aus dem Festbettreaktor und einem Reaktionsspektrum aus der *In-situ*-IR-Messung gezeigt. Die C=O-Streckschwingungsbande des n-Butanals bei 1708 cm⁻¹ ist nach Lagerung an Luft und Evakuieren nicht mehr auf der Katalysatorprobe aus dem Festbettreaktor vorhanden, ansonsten gleichen sich die beiden Spektren. Diese gute Übereinstimmung wurde auch bei den übrigen untersuchten Katalysatoren gefunden. Es wurden stets für Proben aus der IR-Zelle und aus dem Festbettreaktor die gleichen Banden beobachtet, Unterschiede traten nur in den relativen Intensitäten der Banden auf. Daher erscheint es gerechtfertigt, aus den *In-situ*-Messungen Rückschlüsse auf das Geschehen im normalen Strömungsreaktor zu ziehen.

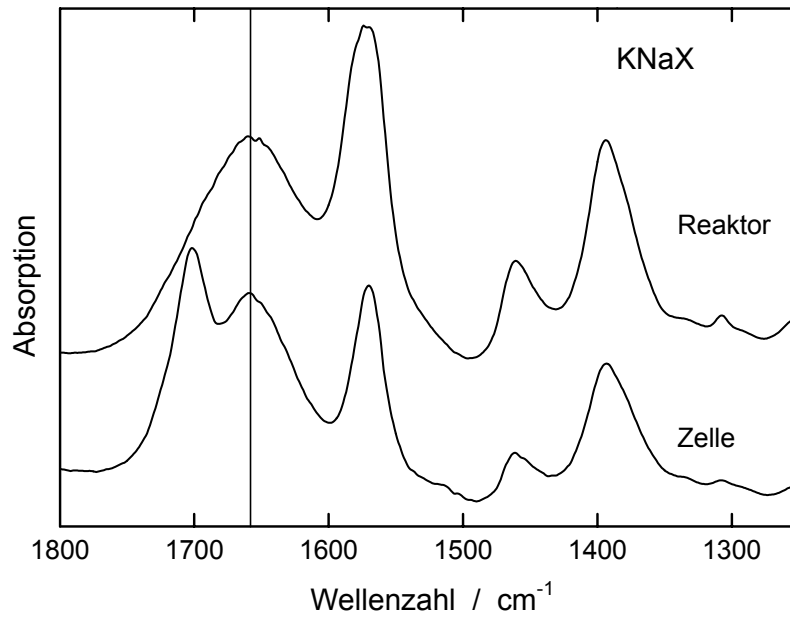


Abbildung 47: Vergleich von KNaX-Proben aus der IR-Zelle und dem Festbettreaktor.

Durch Integration der C=O-Streckschwingungsbande von n-Butanal, 2-Ethylhexenal und des Carboxylatanions und Darstellung der erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Laufzeit lassen sich die Ergebnisse der spektroskopischen und gaschromatographischen Analyse gut vergleichen. In Abbildung 48a ist der Verlauf der 2-Ethylhexenal-Ausbeute an NaX und CsNaX gezeigt, der während der *In-situ*-IR-Untersuchung gaschromatographisch ermittelt wurde. In den Abbildungen 48b und 48c sind parallel dazu die integralen Intensitäten der analytisch genutzten C=O-Streckschwingungsbanden aufgetragen.

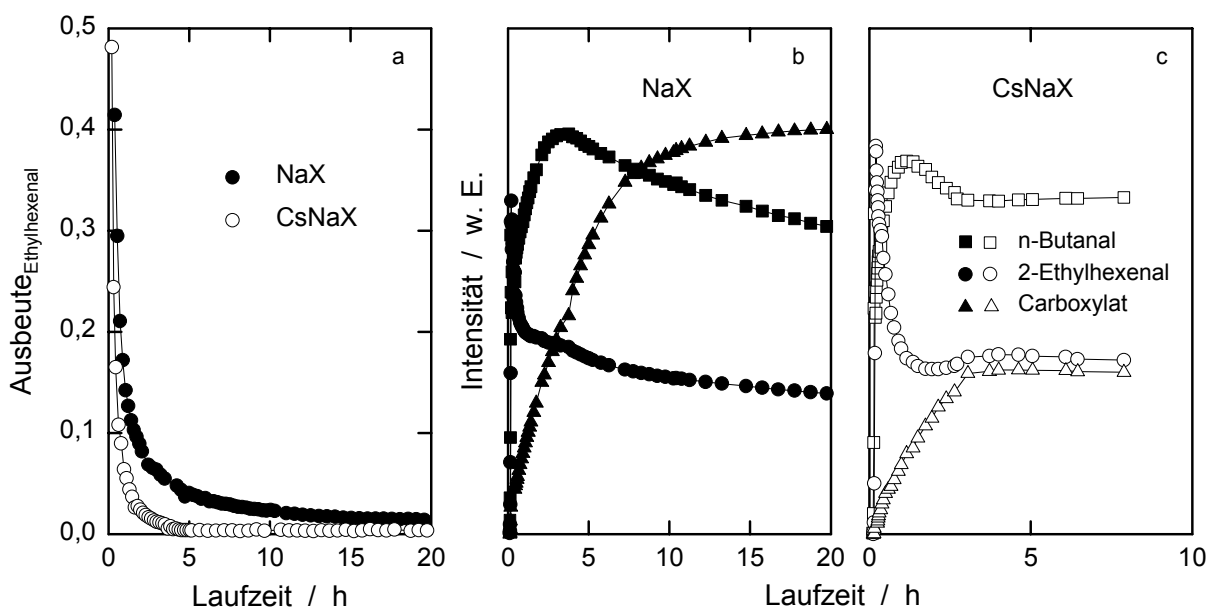


Abbildung 48: Vergleich von gaschromatographischer und spektroskopischer Analyse.

Für NaX wird eine kontinuierliche Abnahme der katalytischen Aktivität gefunden, die sich in der kontinuierlichen Abnahme der Produkt- und Zunahme der Carboxylat-Schwingungsbande widerspiegelt. Bis zu einer Laufzeit von etwa 10 Stunden verlaufen die Abnahme der Produktausbeute und die Zunahme der Carboxylat-Bande schneller als im weiteren Verlauf des Experiments. CsNaX desaktiviert schneller als NaX, schon nach etwa 3,5 Stunden ist fast keine 2-Ethylhexenal-Bildung mehr zu beobachten. Auch die Intensitäten der C=O-Schwingungsbanden ändern sich nur bis zu einer Laufzeit von etwa drei Stunden und bleiben danach konstant. Die Poren des CsNaX scheinen aufgrund des größeren Raumbedarfs der Cäsiumkationen und des daher geringeren freien Volumens schneller durch die nicht-desorbierende Carboxylatspezies blockiert zu werden als die Poren von NaX. An NaX wird deutlich mehr Carboxylat gebildet als an CsNaX. Dies führt vermutlich auch dazu, daß der nach dem Spülen des Katalysators mittels Elementaranalyse gefundene Kohlenstoffgehalt bei NaX größer ist als bei CsNaX.

Die Basenstärke der zeolithischen Katalysatoren übt nicht nur einen deutlichen Einfluß auf die Anfangsaktivität aus, sondern auch auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung. Beide Faktoren nehmen mit steigender Stärke der basischen Zentren zu. Dies zeigt sich auch in den Laufzeitdiagrammen der Infrarotspektren. In Abbildung 49 ist für CsNaY, CsNaX und CsOH/CsNaY die C=O-Schwingungsregion der gemessenen Spektren dargestellt.

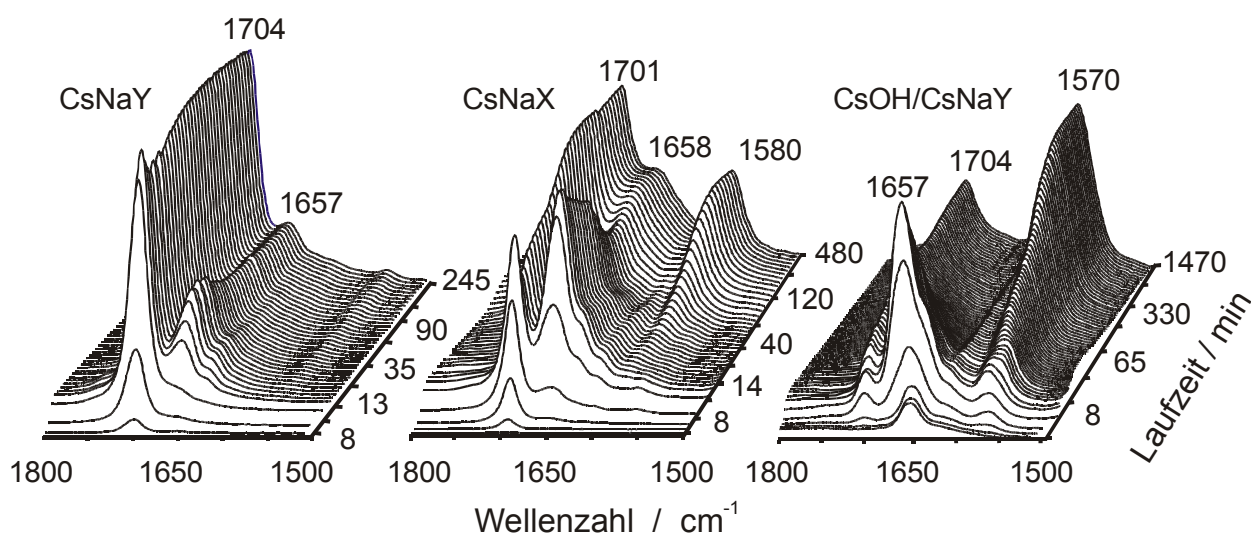


Abbildung 49: Vergleich verschiedener Zeolithkatalysatoren.

Mit zunehmender Basenstärke der Katalysatoren steigt das anfängliche Intensitätsverhältnis der Produktbande (1657 cm^{-1}) zur Eduktbande (1704 cm^{-1}) deutlich an. Auf der Oberfläche von CsOH/CsNaY befindet sich zu Beginn der Laufzeit kaum noch n-Butanal. Bei diesem Katalysator nimmt jedoch die Intensität der Produktbande am schnellsten und stärksten ab, während die Intensität der Carboxylatbande (1570 cm^{-1})

schnell und drastisch ansteigt. Mit zunehmender Basenstärke werden die Katalysatoren also nicht nur aktiver in der Aldolkondensation, sondern begünstigen ebenfalls die zur Bildung des Carboxylatanions führende Nebenreaktion. Außerdem wird sowohl bei CsNaX als auch bei CsOH/CsNaY eine Schwingungsbande um 1600 cm^{-1} beobachtet, die auf die Anwesenheit höherkondensierter Produkte deuten könnte. Die erwünschten und die hinderlichen Aspekte der katalytischen Wirkung von starken Basenzentren entwickeln sich demnach parallel.

Imprägnierte MCM-41- und Silicagel-Katalysatoren

Für die imprägnierten Silicate werden ähnliche Ergebnisse gefunden wie für die Zeolithkatalysatoren.

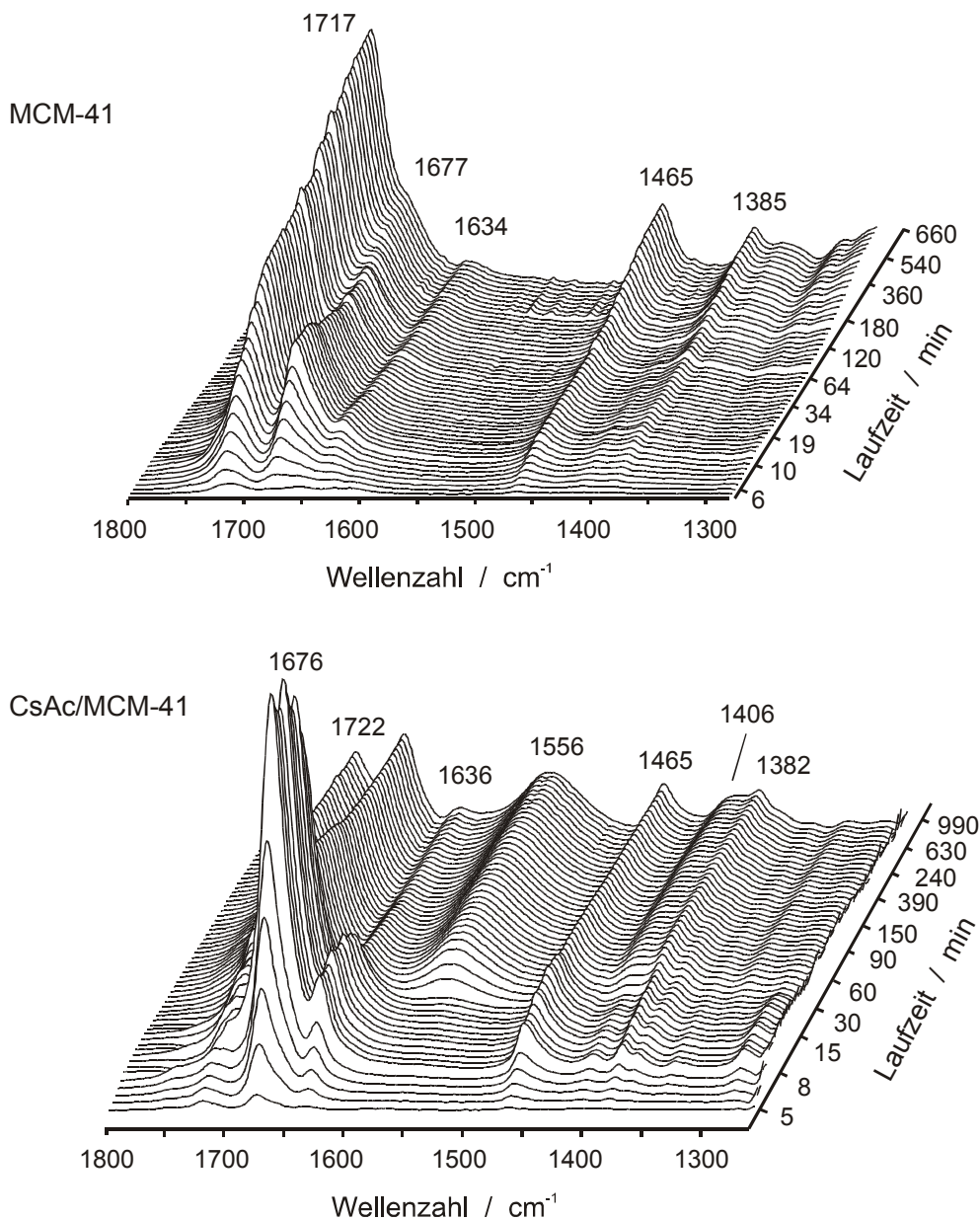


Abbildung 48: Spektren der Aldolkondensation an MCM-41.

Die in Abbildung 48 dargestellten Infrarotspektren, die während der Aldolkondensation von n-Butanal an MCM-41 und CsAc/MCM-41 aufgenommen wurden, zeigen, daß auch bei den MCM-41-Materialien ein Zusammenhang zwischen der anfänglichen katalytischen Aktivität und dem Intensitätsverhältnis der Produkt- und Edukt-C=O-Streckschwingungsbande besteht. MCM-41 ist kaum aktiv in der Kondensationsreaktion, und auf der Katalysatoroberfläche ist vor allem n-Butanal adsorbiert. Die C=O- und C=C-Streckschwingungsbanden des 2-Ethylhexenals sind deutlich kleiner als die C=O-Bande des Edukts. An CsAc/MCM-41 findet man dagegen zu Beginn der Laufzeit hauptsächlich 2-Ethylhexenal auf der Katalysatoroberfläche, die Konzentration von n-Butanal ist sehr gering. Nach einer Stunde fällt die Intensität der C=O (1676 cm^{-1}) und C=C (1636 cm^{-1}) Streckschwingungsbande plötzlich ab, während sich gleichzeitig die COO⁻-Streckschwingungsbande des Carboxylatans bei 1556 cm^{-1} entwickelt. Durch die Adsorption von Buttersäure an CsAc/MCM-41 vor Beginn der katalytischen Umsetzung wird die Aktivität des Materials nahezu völlig unterdrückt. Wie die Abbildungen 49 und 50 zeigen, findet fast kein Umsatz mehr statt, und auf der Oberfläche des Katalysators ist ebenfalls nur wenig 2-Ethylhexenal zu finden. Diese Beobachtungen weisen deutlich auf die vergiftende Wirkung der gebildeten Säure hin. Für CsOH/SiO₂ wird ein ähnlicher Bandenverlauf gefunden wie für CsAc/MCM-41, allerdings geschieht die Intensitätsabnahme der Produktbanden und die Entwicklung der Carboxylatbande weniger plötzlich.

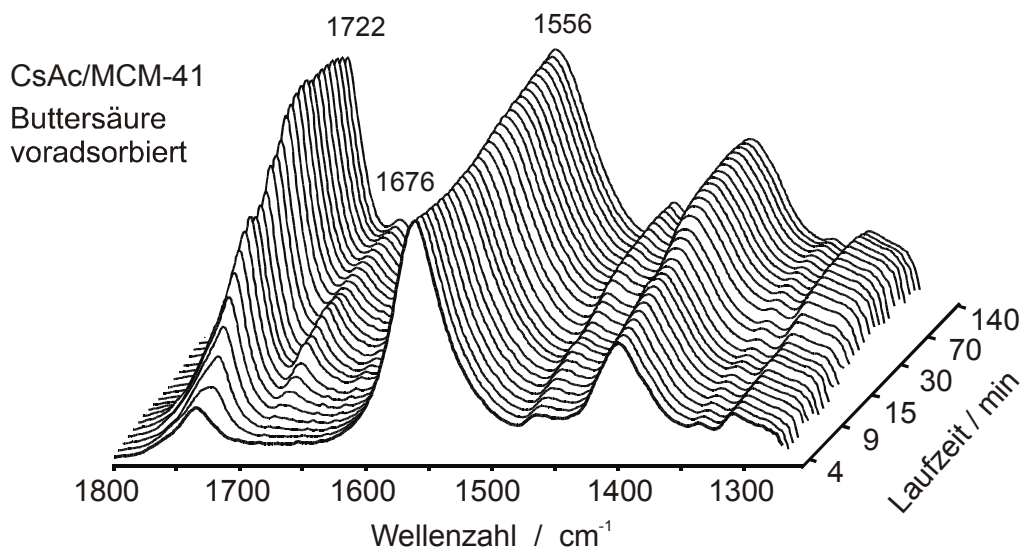


Abbildung 49: Aldolkondensation an CsAc/MCM-41 nach Voradsorption von Buttersäure.

In Abbildung 50 ist der zeitliche Verlauf der 2-Ethylhexenal-Ausbeute an den silicatischen Katalysatoren dargestellt. Für CsAc/MCM-41 und CsOH/SiO₂ ist vergleichend dazu der Intensitätsverlauf der Carboxylatbande gezeigt. Wie bei den Zeolithkatalysatoren ist ein Zusammenhang zwischen dem Aktivitätsverlust und der Entwicklung der Carboxylatbande zu erkennen: Bei CsAc/MCM-41 steigt die Intensität dieser Bande nach etwa einer Stunde Laufzeit des Experiments plötzlich an und erreicht

schnell einen konstanten Wert. Im selben Zeitraum findet eine starke Desaktivierung des Katalysators statt. Etwa zwei Stunden nach Beginn der Laufzeit ist die Ausbeute an 2-Ethylhexenal bei unter 1 % konstant. CsOH/SiO₂ desaktiviert langsamer als CsAc/MCM-41, und auch die Intensität der Carboxylatbande nimmt erst nach einer längeren Laufzeit einen konstanten Wert an. Nach fünf Stunden ist dieser Wert erreicht, und gleichzeitig ist der Katalysator fast vollständig desaktiviert. Die Ursache für den schnelleren Aktivitätsverlust des mesoporösen Katalysators liegt wahrscheinlich, wie schon in Kapitel 6.4.1 ausgeführt, in der Blockierung der Poren durch die nicht-desorbierende Carboxylatspezies.

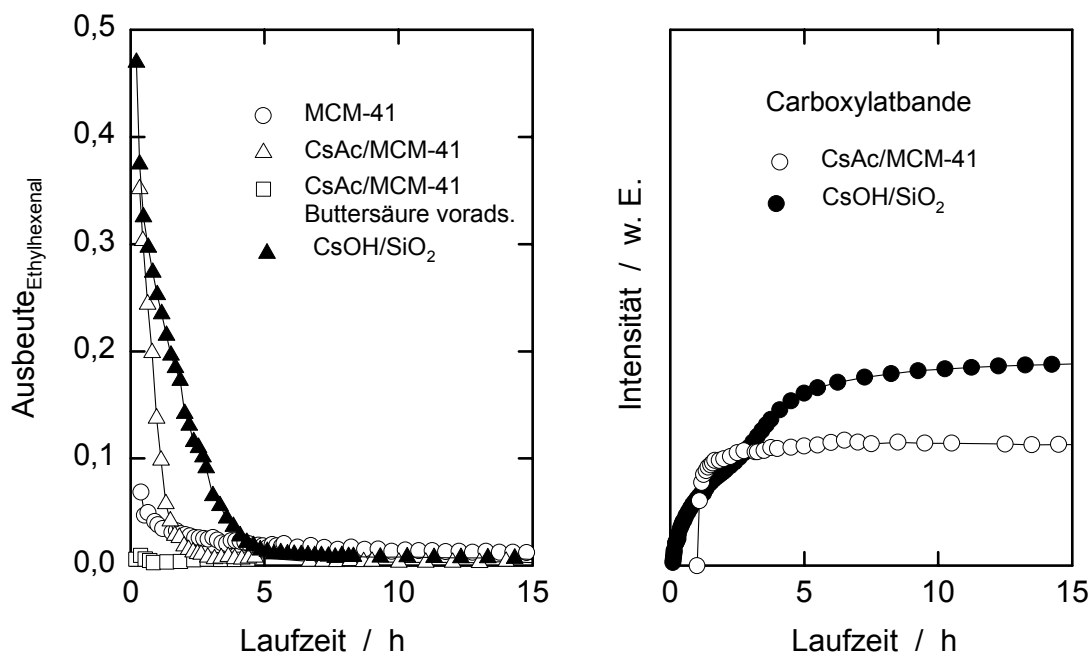
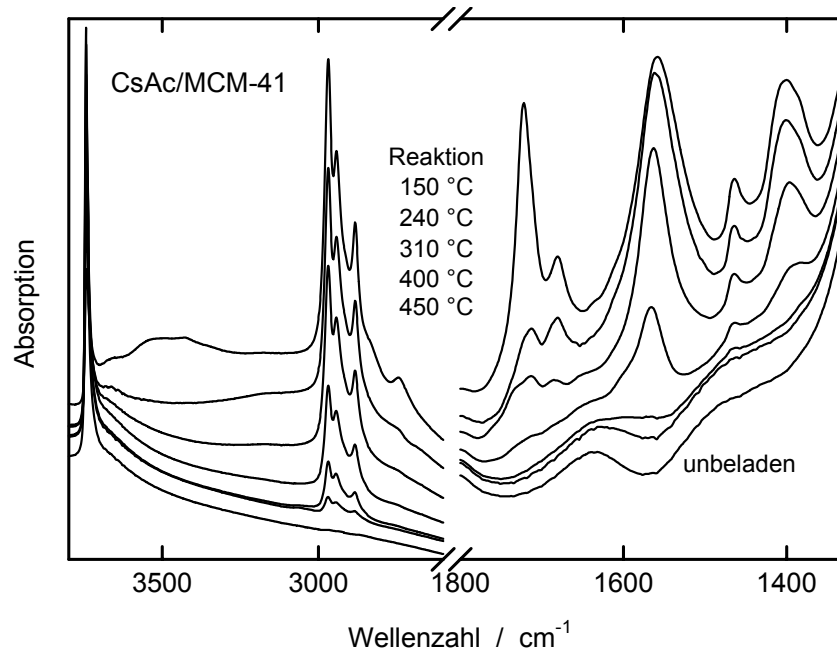


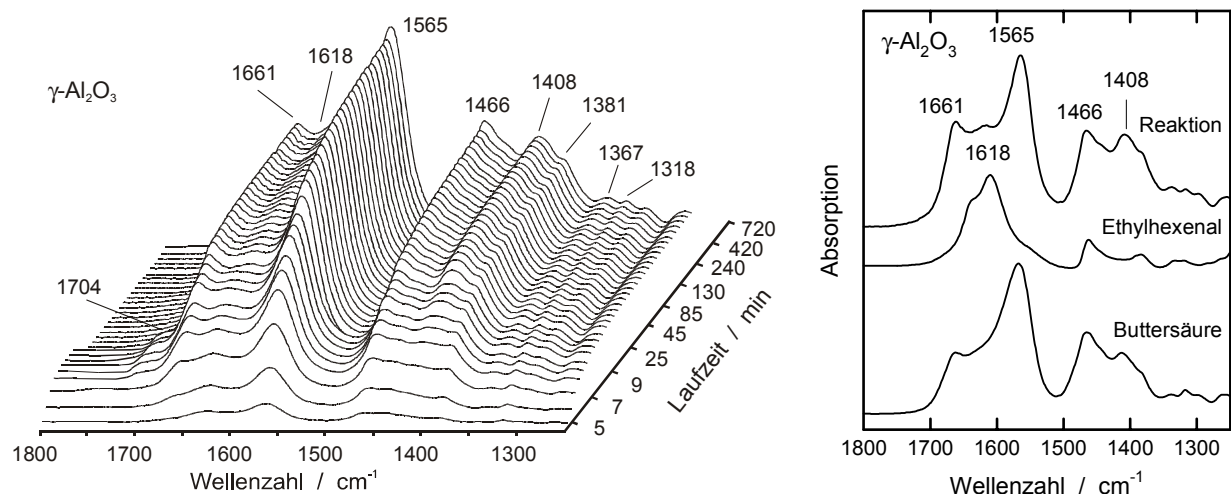
Abbildung 50: Verlauf von 2-Ethylhexenal-Ausbeute und Intensität der Carboxylatbande an MCM-41-Katalysatoren.

Um Informationen über die Desorption der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Verbindungen zu erhalten, wurde CsAc/MCM-41 im Stickstoffstrom (40 ml/min) mit einer Heizrate von 2 K/min auf 500 °C erhitzt. Die dabei aufgenommenen Infrarotspektren sind in Abbildung 51 zusammen mit dem am Ende der Reaktionslaufzeit erhaltenen Spektrum und dem Spektrum des frischen Katalysators dargestellt. Mit steigender Temperatur nehmen zunächst die C=O-Streckschwingungsbanden des adsorbierten n-Butanals und 2-Ethylhexenals ab, bevor bei 400 - 450 °C auch die asymmetrische COO⁻-Streckschwingungsbande des Carboxylatanions verschwindet. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß zur Reaktivierung des desaktivierten Katalysators längeres Spülen mit Stickstoff bei einer Temperatur von 400 °C ausreicht.

Abbildung 51: IR-Spektren bei Reaktivierung von CsAc/MCM-41 in N₂.

γ -Al₂O₃ und MgO als Katalysatoren

Die während der Aldolkondensation von n-Butanal an den reinen und imprägnierten Oxiden aufgenommenen Spektren unterscheiden sich deutlich von den bisher gezeigten. In den Laufzeitdiagrammen von γ -Al₂O₃ (Abbildung 52) und CsOH/ γ -Al₂O₃ (Abbildung 53) treten nicht die bei 1670 - 1658 cm⁻¹ und 1630 cm⁻¹ erwarteten C=O- und C=C-Streckschwingungsbanden des 2-Ethylhexenals auf, und auch die C=O-Streckschwingungsbande von n-Butanal um 1700 cm⁻¹ ist nur zu Beginn der Laufzeit und mit sehr geringer Intensität zu erkennen.

Abbildung 52: Spektren der Aldolkondensation an γ -Al₂O₃ und Referenzspektren.

Aufgrund der bei 30 °C aufgenommenen Referenzspektren können die auftretenden Schwingungsbanden wie folgt zugeordnet werden: Die an γ -Al₂O₃ aufgenommenen

Reaktionsspektren setzen sich aus Banden der Buttersäure (eventuell auch Ethylhexensäure) bei 1661 cm^{-1} , des Carboxylatanions bei 1565 cm^{-1} und einer weiteren Bande bei 1618 cm^{-1} zusammen, die auch bei Adsorption von 2-Ethylhexenal an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefunden wird. Diese Bande ist vermutlich nicht direkt auf eine Schwingung des 2-Ethylhexenals zurückzuführen, die Bandenlage deutet eher auf ein Reaktions- (möglicherweise Kondensations-)Produkt dieses Moleküls.

Bei $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergibt sich ein vergleichbares Bild. Zu Beginn der Laufzeit sind in den Reaktionsspektren Banden der Säure und des Carboxylatanions sowie eine Bande bei 1600 cm^{-1} zu erkennen, die auf das Vorhandensein einer höherkondensierten Spezies deutet. Mit zunehmender Dauer des Experiments entsprechen die Reaktionsspektren immer mehr dem Referenzspektrum von adsorbierter Buttersäure.

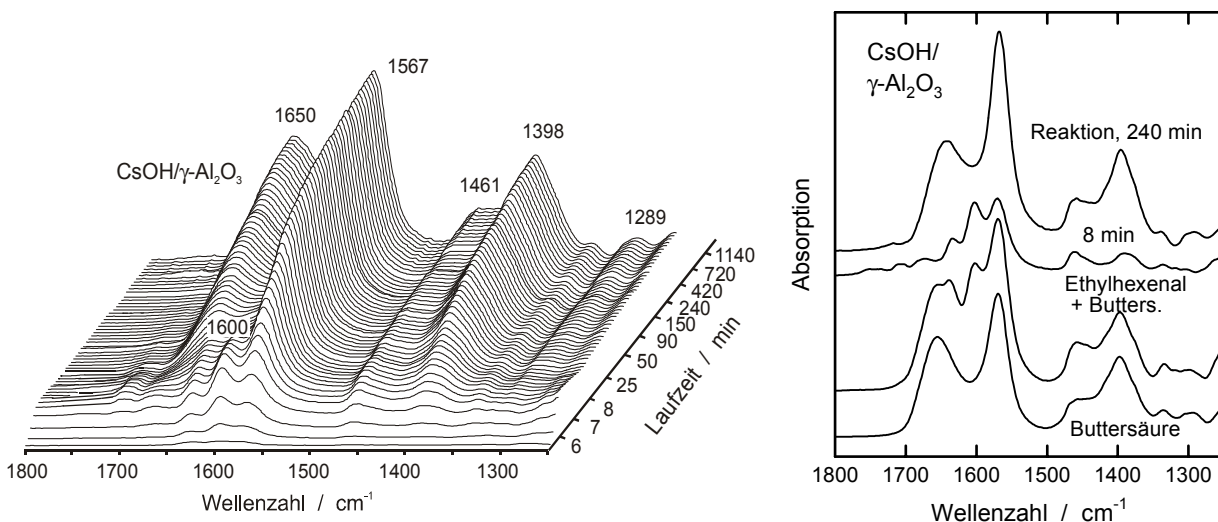


Abbildung 53: Spektren der Aldolkondensation an $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Referenzspektren.

An MgO und CsOH/MgO wird, wie aus Abbildung 54 ersichtlich, in der $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsregion der Reaktionsspektren im wesentlichen nur noch eine Bande des Carboxylatanions gefunden. Bei CsOH/MgO tritt darüber hinaus eine sehr breite Bande um 1507 cm^{-1} auf, die mit Hilfe der Referenzspektren nicht zugeordnet werden konnte.

Aus den *in-situ*-infrarotspektroskopischen Messungen wird deutlich, daß bei den imprägnierten Katalysatoren das Trägermaterial einen wichtigen Einfluß auf die katalytische Wirkung ausübt. Während bei imprägniertem Zeolith Y, MCM-41 und Silicagel zu Beginn der Laufzeit die Banden von adsorbiertem 2-Ethylhexenal die Reaktionsspektren dominieren, werden bei $\text{CsOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und CsOH/MgO keine oder nur sehr schwache Banden des adsorbierten Edukts und Produkts beobachtet. Bei diesen beiden Materialien ähneln die Reaktionsspektren der imprägnierten Katalysatoren, anders als bei den silicatischen Materialien, denen der reinen Träger. Durch die Imprägnierung wird die Wirkung des Trägermaterials in der Umsetzung von n-Butanal nicht wesentlich

verändert. Die schnelle Desaktivierung von reinem und imprägniertem γ -Al₂O₃ und MgO ist auf die schon zu Beginn der Laufzeit stattfindende Bildung des Carboxylatanions zurückzuführen. Außerdem spielt möglicherweise die Adsorption höherkondensierter Produkte eine Rolle.

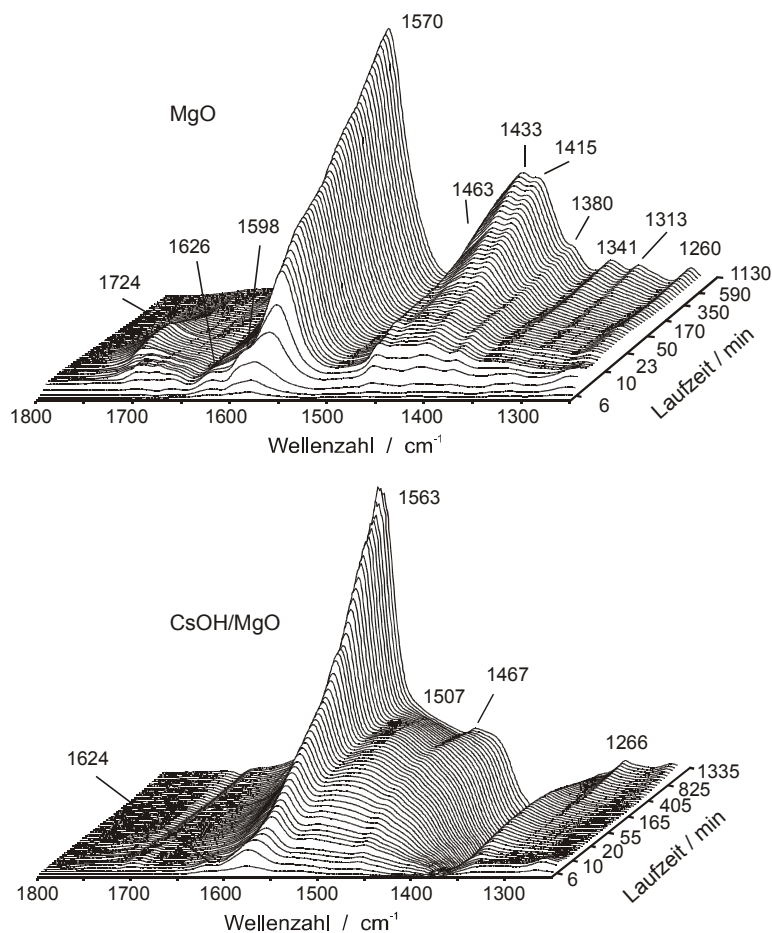


Abbildung 54: Spektren der Aldolkondensation an MgO und CsOH/MgO.

Wie schon in der Testreaktion, zeigen CsAc/MCM-41 und CsOH/SiO₂ in der *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchung der Aldolkondensation keine besonderen basischen Eigenschaften, die aufgrund der Charakterisierung mit Deuteriochloroform erwartet werden könnten. Der an CsAc/MCM-41 gefundene Spektrenverlauf entspricht dem für CsOH/CsNaY beobachteten Bild. Dies deutet darauf hin, daß die mit Deuteriochloroform detektierten unterschiedlich stark basischen Zentren tatsächlich eher durch unterschiedliche Clustergrößen des Gastoxids als durch die Anwesenheit unterschiedlicher Spezies hervorgerufen werden. Für die bevorzugte Bildung der Carbonsäure beim Einsatz von (imprägniertem) γ -Aluminiumoxid und Magnesiumoxid als Katalysatoren gibt es zwei mögliche Erklärungen: Die imprägnierten Materialien zeigen in der Testreaktion besonders stark basische Eigenschaften, die sich ebenso in der Bildung höherkondensierter Produkte während der Aldolreaktion und in der schon bei Raumtemperatur stattfindenden Veränderung von adsorbiertem n-Butanal und 2-Ethylhexenal äußern. Eine zunehmende Basenstärke begünstigt auch bei den übrigen

untersuchten Katalysatoren die Bildung des Carboxylations. Beim Einsatz von (modifiziertem) Aluminium- und Magnesiumoxid in der Aldolkondensation könnten außerdem Lewis-Säurezentren (Mg^{2+} , Al^{3+}) eine Rolle spielen, die bei SiO_2 , MCM-41 und den Zeolithen vermutlich nicht vorhanden sind. In der Literatur wurde beschrieben, daß die Anwesenheit von Lewis-Säurezentren das Ablaufen der Tiščenko-Reaktion begünstigt [7].

6.4.4 Variation der Reaktionsbedingungen

Durch die *in-situ*-infrarotspektroskopische Untersuchung der Aldolkondensation von n-Butanal wurde deutlich, daß die Bildung einer Carbonsäure und deren Adsorption an den basischen Zentren eine wesentliche Ursache für die schnelle Desaktivierung stark basischer Katalysatoren darstellt. Um den Aktivitätsverlust der Katalysatoren zu verhindern oder zumindest zu verlangsamen, muß also das Entstehen der Säure unterdrückt oder die gebildete Säure vom Katalysator verdrängt werden. Daher wurde im folgenden untersucht, wie sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit auswirkt. Außerdem sind in diesem Kapitel Ergebnisse beschrieben, die beim Versuch erhalten wurden, die gebildete Carbonsäure durch Hydrierung von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Da in der Literatur berichtet wurde, daß sich die Behandlung basischer Katalysatoren mit Wasserdampf vor dem Einsatz in der Kondensationsreaktion positiv auf ihre Stabilität auswirkt [172] und daß die Bildung von Ameisensäure aus Formaldehyd an Magnesiumoxid durch Co-Adsorption von Wasser unterdrückt wird [208], wurde in weiteren Experimenten Wasserdampf zum Reaktionsgas zugemischt.

Variation der Reaktionstemperatur

In Abbildung 55 ist der Verlauf der 2-Ethylhexenal-Ausbeute an KNaX bei Variation des Eduktgas-Volumenstroms und der Reaktionstemperatur dargestellt. Bei einem Trägergas-Volumenstrom von 40 ml/min ($\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$) und einer Temperatur von 150 °C desaktiviert der Katalysator innerhalb von etwa 20 Stunden. Im stationären Zustand beträgt die Ausbeute an 2-Ethylhexenal noch 8 %. Durch Verringerung des Trägergasvolumenstroms auf 15 ml/min ($\text{WHSV} = 0,8 \text{ h}^{-1}$) kann die Ausbeute auf 14 %, durch anschließende Erhöhung der Reaktionstemperatur um 50 °C auf 21 % gesteigert werden. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 250 °C führt zu einer 2-Ethylhexenal-Ausbeute von 31 %, allerdings wird bei dieser Temperatur ein weiteres, höherkondensiertes Reaktionsprodukt (Trimer) gefunden. Eine höhere Reaktionstemperatur begünstigt die Aldol- (oder Tiščenko-) Reaktion des 2-Ethylhexenals mit einem weiteren Eduktmolekül unter Bildung eines Trimers. Die Struktur des Trimers kann nicht genau angegeben werden. Durch GC-MS-Analyse des kondensierten Produktgemisches wurden Substanzen

mit $m/z = 171$ und 197 detektiert. Bei höherer Reaktionstemperatur finden außerdem, wie aus Abbildung 56 ersichtlich ist, weitere Nebenreaktionen statt.

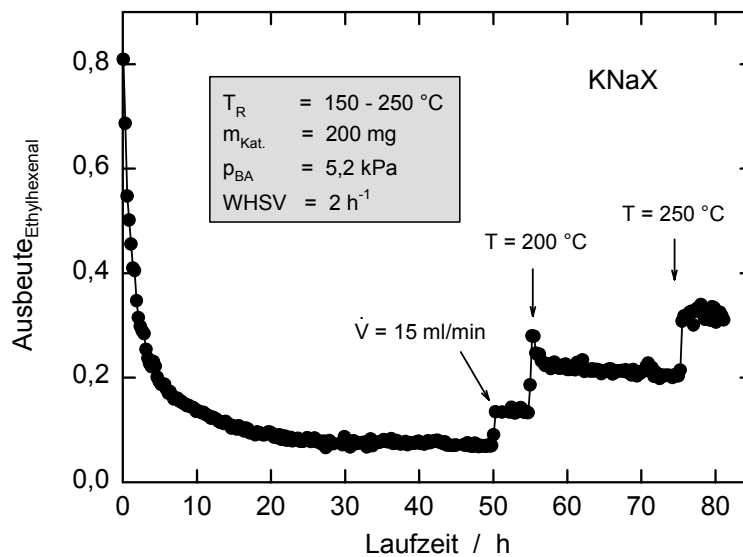


Abbildung 55: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Aldolkondensation an KNaX.

Abbildung 56 zeigt typische Chromatogramme, die bei der Analyse des Produktgasgemisches nach Reaktion bei unterschiedlicher Temperatur erhalten werden. Wird die Reaktion bei 200 °C durchgeführt, so sind im wesentlichen nur die Peaks von n-Butanal (Retentionszeit: ca. 1 min) und 2-Ethylhexenal (3,8 min) zu beobachten. Bei 300 °C entsteht darüber hinaus das Trimer (6,46 min) in signifikanter Menge. Außerdem treten weitere, nicht genau identifizierte Reaktionsprodukte auf, deren Anteil am Produktgemisch jedoch unter 3 % liegt. Wird die Reaktionstemperatur auf 400 °C erhöht, so werden neben diesen Komponenten auch n-Butanol (1,46 min), Dibutylether (2,92 min), 2-Ethylhexanal (3,5 min) und eine große Zahl weiterer Produkte gebildet.

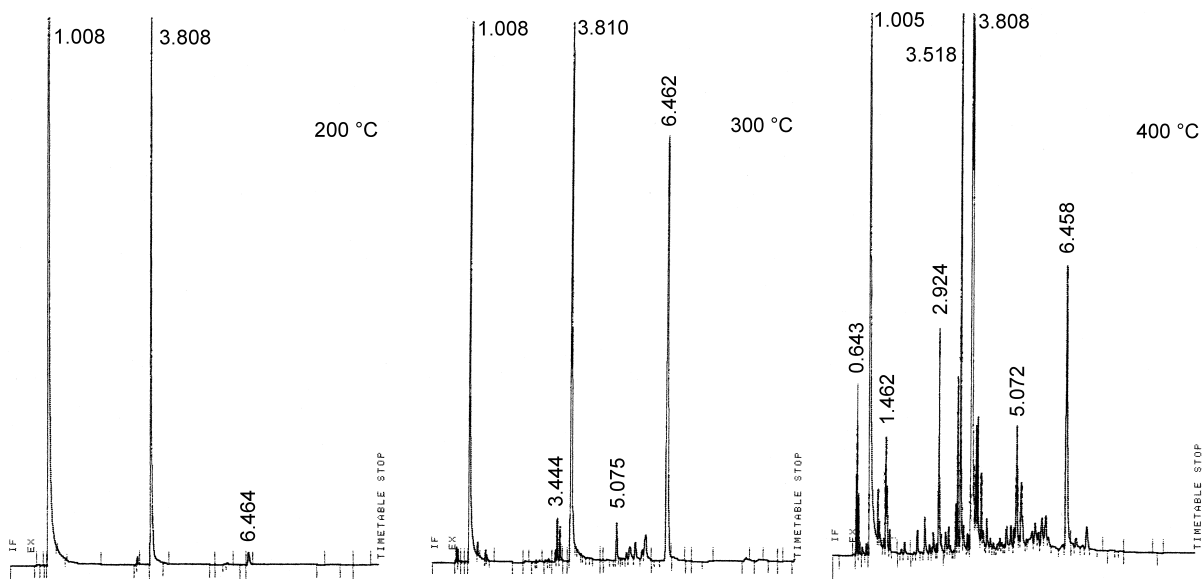


Abbildung 56: Produktgas-Chromatogramme der Aldolkondensation an KNaX.

Eine Katalysatordeaktivierung wird auch bei den höheren Reaktionstemperaturen gefunden, wie in Abbildung 57 für 300 °C dargestellt ist. Die Deaktivierung verläuft etwas langsamer als bei 150 °C, der n-Butanal-Umsatz sinkt innerhalb von 30 Stunden von 80 % auf 20 %. Die Selektivität zum Zielprodukt 2-Ethylhexenal ist bei 300 °C deutlich schlechter als bei 150 °C, zu Beginn der Laufzeit tritt das Trimer in gleich großer Menge auf. Durch den Aktivitätsverlust des Katalysators wird die Selektivität verbessert, die Folgereaktion des 2-Ethylhexenals wird unterdrückt.

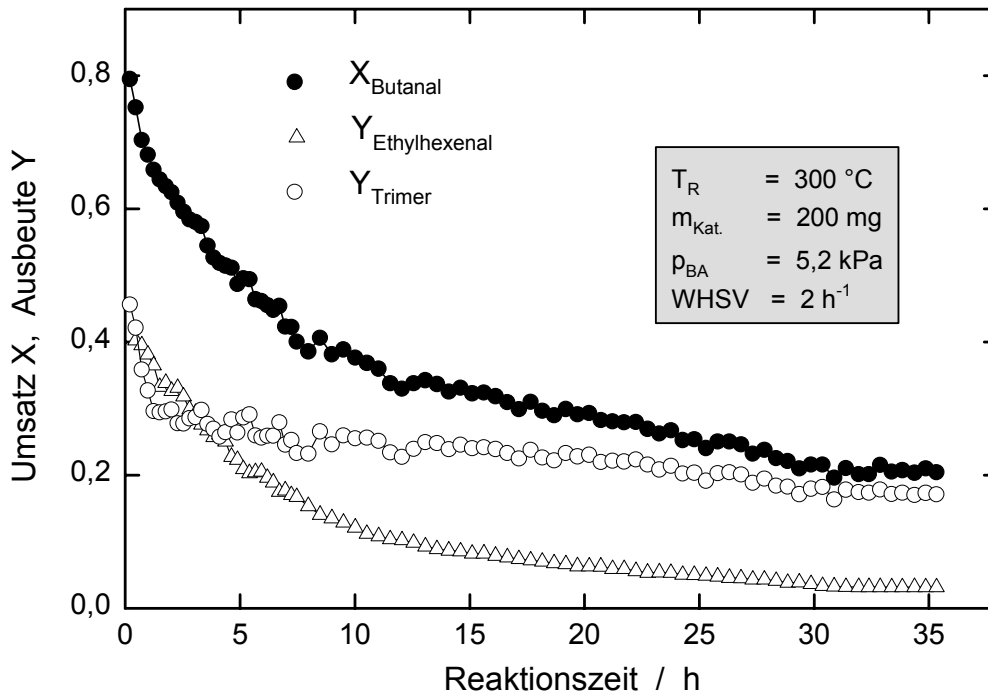


Abbildung 57: Aldolkondensation an KNaX bei 300 °C.

Um den Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an 2-Ethylhexenal zu untersuchen, wurde auch bei anderen Katalysatoren die Reaktionstemperatur nach Erreichen des stationären Zustands von 150 °C auf 200 °C erhöht. In Abbildung 58 sind die beobachteten 2-Ethylhexenal-Ausbeuten für ausgewählte Katalysatoren bei den beiden Reaktionstemperaturen zusammengestellt. Die Werte wurden im stationären Zustand gemessen. Es zeigt sich, daß durch die Temperaturerhöhung bei imprägniertem MCM-41 und Silicagel eine deutliche Steigerung der Ausbeute bewirkt wird. Auch bei den ionenausgetauschten Y-Zeolithen nimmt die Ausbeute bei Erhöhung der Reaktionstemperatur deutlich zu, allerdings verlieren diese Katalysatoren in den nächsten Stunden wieder an Aktivität. Bei Aluminiumoxid und Hydrotalcit führt die Variation der Reaktionstemperatur nur zu einer geringfügigen Änderung der Ausbeute an 2-Ethylhexenal, was wiederum auf den Unterschied zwischen den silicatischen Materialien und den übrigen Katalysatoren deutet.

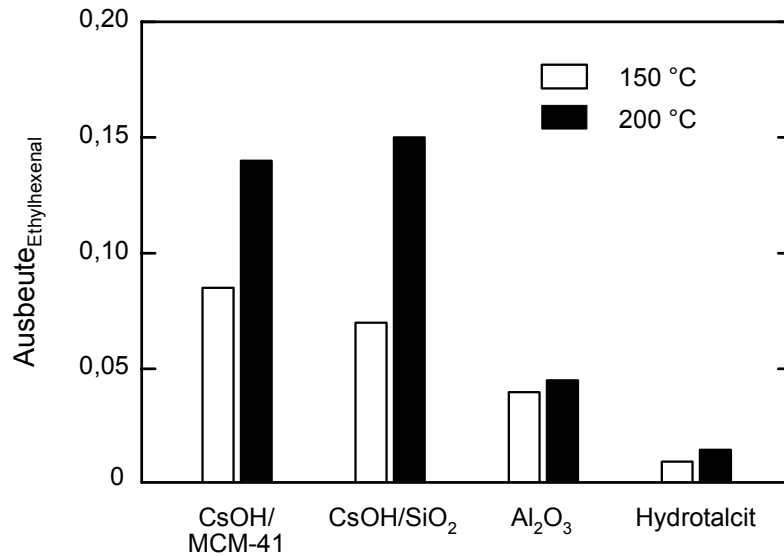


Abbildung 58: Temperatureinfluß bei der Aldolkondensation von n-Butanal.

Aus den *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Aldolkondensation wird deutlich, worauf die bei Temperaturerhöhung beobachtete Aktivitätssteigerung zurückzuführen ist. Die in Abbildung 59 dargestellten IR-Spektren wurden aufgenommen, nachdem nach einer Laufzeit von etwa 20 Stunden die Reaktionstemperatur von 150 °C auf 200 °C gesteigert worden war.

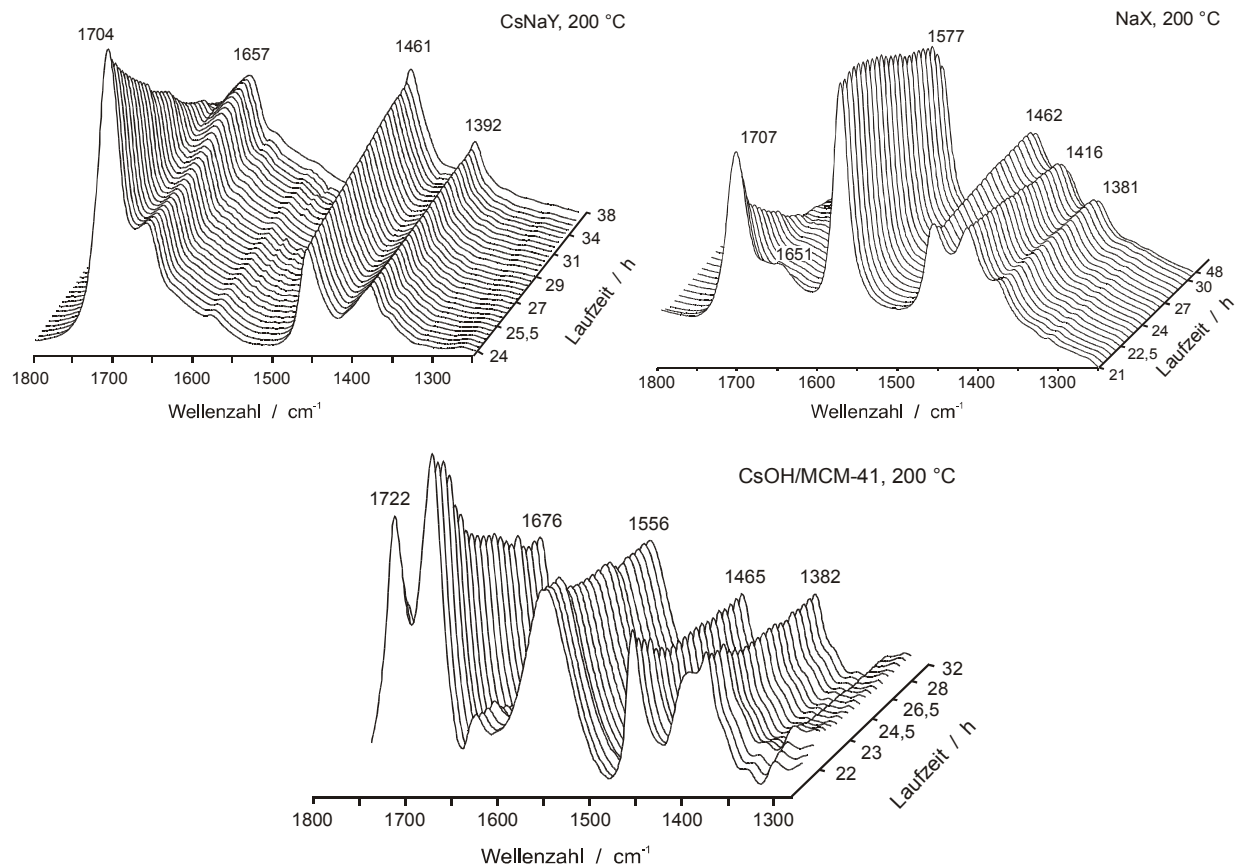


Abbildung 59: Laufzeitspektren nach Temperaturerhöhung auf 200 °C.

Bei CsNaY nimmt nach der Temperaturerhöhung die Belegung der Katalysatoroberfläche mit n-Butanal ab. Die C=O-Streckschwingungsbande des 2-Ethylhexenals bei 1657 cm^{-1} wird dagegen intensiver und breiter, was möglicherweise auf die Bildung oligomerer Reaktionsprodukte und ihre Adsorption auf der Katalysatoroberfläche deutet. Aus den für NaX und CsAc/MCM-41 erhaltenen Spektren ist ersichtlich, daß die Erhöhung der Reaktionstemperatur keinen Einfluß auf die Intensität der Carboxylatbande hat. Auch bei 200 °C wird das Carboxylation nicht von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Die Intensität der Edukt- und Produktbanden nimmt dagegen ab. Die bei Temperaturerhöhung beobachtete Aktivitätssteigerung beruht also auf dem Freiwerden aktiver Zentren durch die erleichterte Desorption von n-Butanal und 2-Ethylhexenal. Die stärksten basischen Zentren bleiben jedoch weiterhin durch das Carboxylatanion blockiert. Dies erklärt, warum bei Aluminiumoxid ein geringerer Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute beobachtet wird: Die Oberfläche des Aluminiumoxids ist schon während der Reaktion bei 150 °C nicht mit Edukt- und Produktmolekülen belegt. Die bei den Y-Zeolithen nach der Temperaturerhöhung beobachtete erneute Desaktivierung wird möglicherweise durch die Bildung von Oligomeren auf der Katalysatoroberfläche verursacht.

Zugabe von Wasserdampf zum Reaktionsgas

Durch die Zudosierung von Wasserdampf zum Eduktgasgemisch sollte untersucht werden, ob die polare Carbonsäure von der Katalysatoroberfläche verdrängt werden kann. Das Wasser wurde dem Eduktgas über einen zweiten Sättiger zugemischt. Der Trägergasvolumenstrom durch den n-Butanal- bzw. den Wasser-Sättiger betrug dabei jeweils 20 ml/min . Nach Mischen der beiden Ströme wurde ein Gesamtvolumenstrom von 40 ml/min erhalten. Um dem Reaktor die gleiche Menge n-Butanal zuzuführen wie bei den Versuchen ohne Wasser, wurde die Temperatur des n-Butanal-Sättigers auf 18 °C erhöht. Die Temperatur des Wasser-Sättigers wurde zu 30 °C ($n_{\text{Butanal}} : n_{\text{Wasser}} = 4 : 1$) oder 50 °C ($n_{\text{Butanal}} : n_{\text{Wasser}} = 1 : 1$) gewählt.

Die beim Einsatz von KNaX und MgO als Katalysatoren gefundenen Ergebnisse sind in Abbildung 60 zusammengefaßt. Bei einem vierfachen n-Butanal-Überschuß wird der Verlauf der 2-Ethylhexenal-Ausbeute durch die Anwesenheit des Wassers im Reaktionsgas nicht beeinflußt. Bei äquimolarem n-Butanal/Wasser-Verhältnis wird an KNaX ein Rückgang der Ausbeute beobachtet. Die Anwesenheit des Wassers wirkt sich also ungünstig aus, vermutlich wird das Reaktionsgleichgewicht der Aldolkondensation durch die hohe Konzentration des Reaktionsprodukts Wasser auf die Eduktseite verschoben.

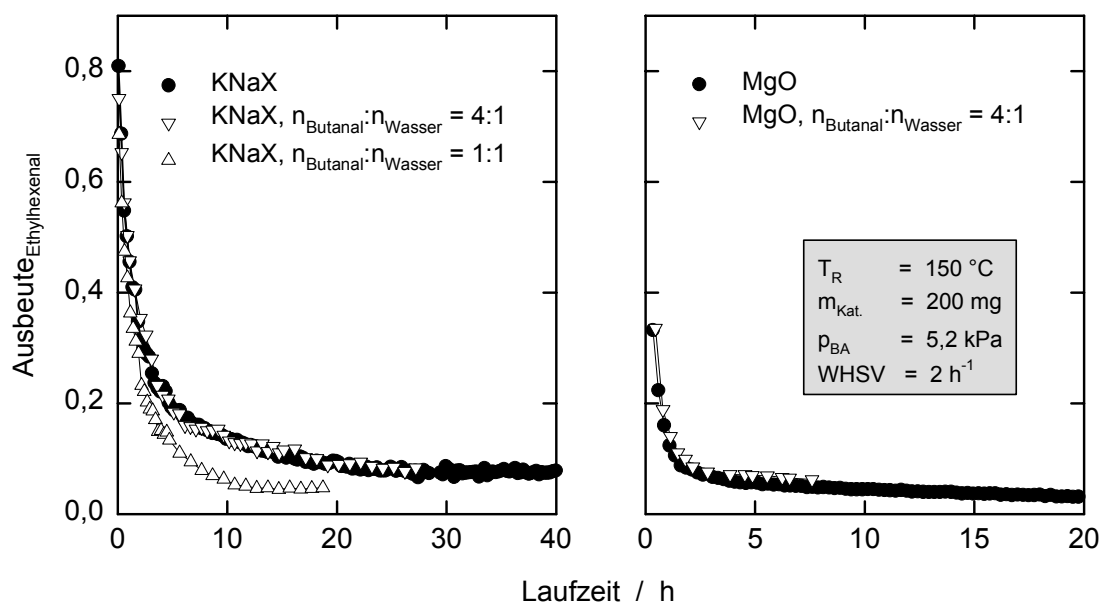


Abbildung 60: Aldolkondensation in Gegenwart von Wasserdampf.

Aldolkondensation und Hydrierung

Die Katalysatordeaktivierung in der Aldolkondensation von n-Butanal beruht zu einem wesentlichen Teil auf der Bildung der Carbonsäure, einer oxidierten Spezies. Es könnte also vielleicht möglich sein, diese Spezies in reduzierender Atmosphäre bzw. durch zusätzliches Einbringen einer hydrieraktiven Komponente von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Um diese Möglichkeit zu testen, wurde die Kondensationsreaktion an KNaX in Wasserstoff durchgeführt. Außerdem wurde KNaX in physikalischer Mischung mit Pd/Al₂O₃ (Aldrich, 0,5 Ma.-% Palladium) und direkt mit Palladiumsalz imprägniert als Katalysator eingesetzt.

Wie in Abbildung 61a zu sehen ist, tritt eine Desaktivierung von KNaX auch bei Durchführung der Reaktion mit Wasserstoff als Trägergas auf. Der n-Butanal-Umsatz sinkt in 15 Stunden von 70 % auf 16 %. Neben 2-Ethylhexenal entsteht auch 2-Ethylhexanal als Reaktionsprodukt. Der ionenausgetauschte Zeolith weist also auch ohne die Anwesenheit eines Metalls Hydrieraktivität auf. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200 °C steigt der Umsatz auf 33 % an, fällt in den nächsten Stunden jedoch wieder auf 19 % ab. Die Temperaturerhöhung beeinflusst vor allem die Kondensationsreaktion, die Hydrierung dagegen nur sehr wenig. So steigt die Ausbeute an 2-Ethylhexenal bei Erhöhung der Temperatur, während die Ausbeute an 2-Ethylhexanal nahezu konstant bleibt. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C (Abbildung 61b) entsteht 2-Ethylhexanal nur zu Beginn der Laufzeit in signifikanter Ausbeute. Bei längerer Reaktionsdauer beträgt die Selektivität zu 2-Ethylhexenal 93 %. Die Katalysatordeaktivierung verläuft bei 250 °C langsamer als bei 150 °C, es ist jedoch auch nach einer Laufzeit von 45 Stunden noch kein stationärer Zustand erreicht.

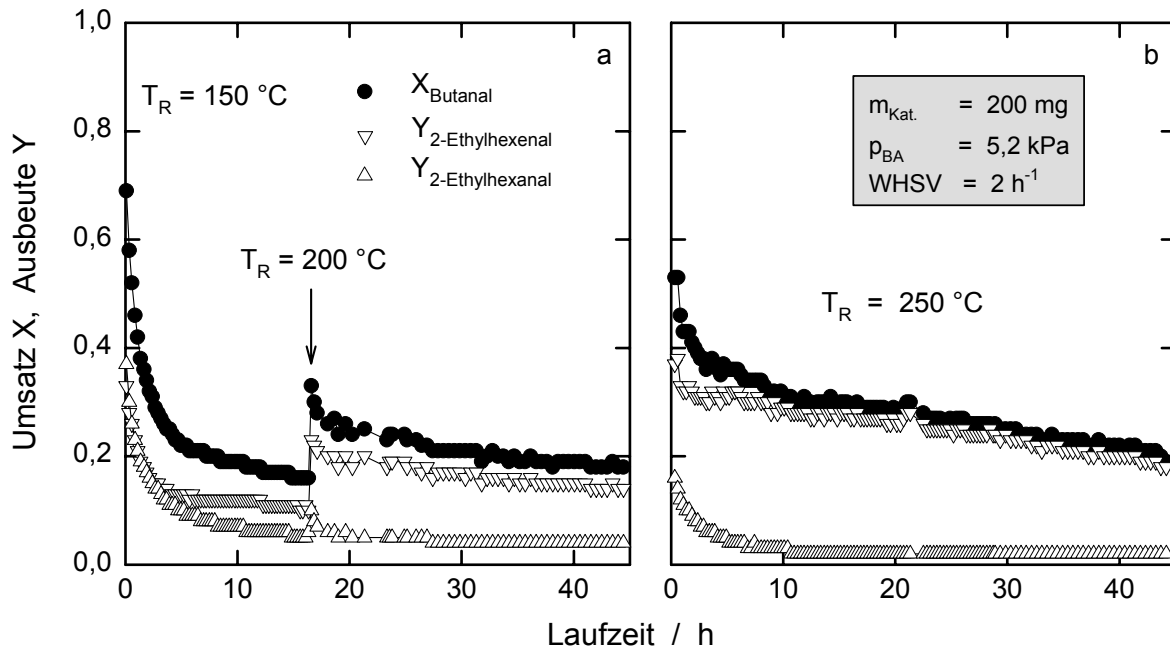


Abbildung 61: Aldolkondensation in H_2 an KNaX.

Wird KNaX in einer 1:1-Mischung (Massenverhältnis) mit $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator in der Aldolkondensation eingesetzt, so wird bei Durchführung der Reaktion im Wasserstoffstrom ein deutlich anderes Produktspektrum erhalten als bei den bisherigen Experimenten. Der Verlauf von Umsatz und Ausbeuten ist in Abbildung 62 beschrieben.

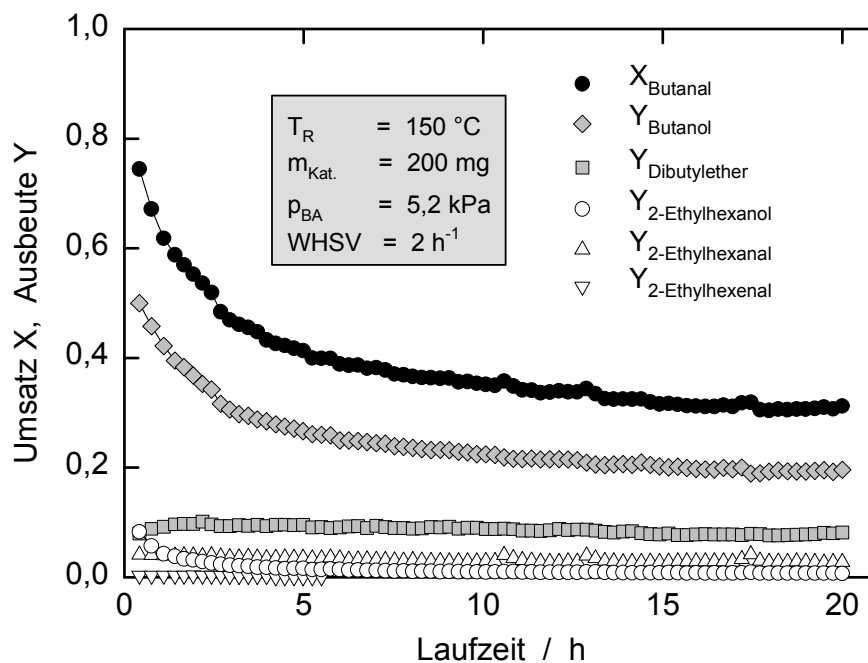


Abbildung 62: Aldolkondensation in H_2 an $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KNaX}$.

An diesem Katalysator findet vor allem eine Hydrierung von n-Butanal zu Butanol statt, aus dem weiterhin Dibutylether gebildet wird. Die Zielprodukte der Aldolkondensation, 2-Ethylhexenal, 2-Ethylhexanal und 2-Ethylhexanol, entstehen dagegen nur in sehr

geringen Mengen. Die Hydrieraktivität des Mischkatalysators ist zu hoch; die Hydrierung läuft sehr viel schneller ab als die Aldolkondensation.

Durch die direkte Imprägnierung von KNaX mit $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ wird nach Aktivierung im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom ein Katalysator mit "mittlerer" Hydrieraktivität erhalten. An diesem Material wird das in der Aldolkondensation gebildete 2-Ethylhexenal vollständig zum gesättigten 2-Ethylhexanal hydriert. Neben dem gesättigten Aldehyd treten keine weiteren Reaktionsprodukte auf. Durch die Anwesenheit der Hydrierkomponente kann die Katalysatordeaktivierung nicht unterdrückt werden, ihre Geschwindigkeit wird allerdings etwas reduziert. In Abbildung 63 ist der beim Einsatz von KNaX unter verschiedenen Bedingungen gefundene Umsatzverlauf vergleichend dargestellt.

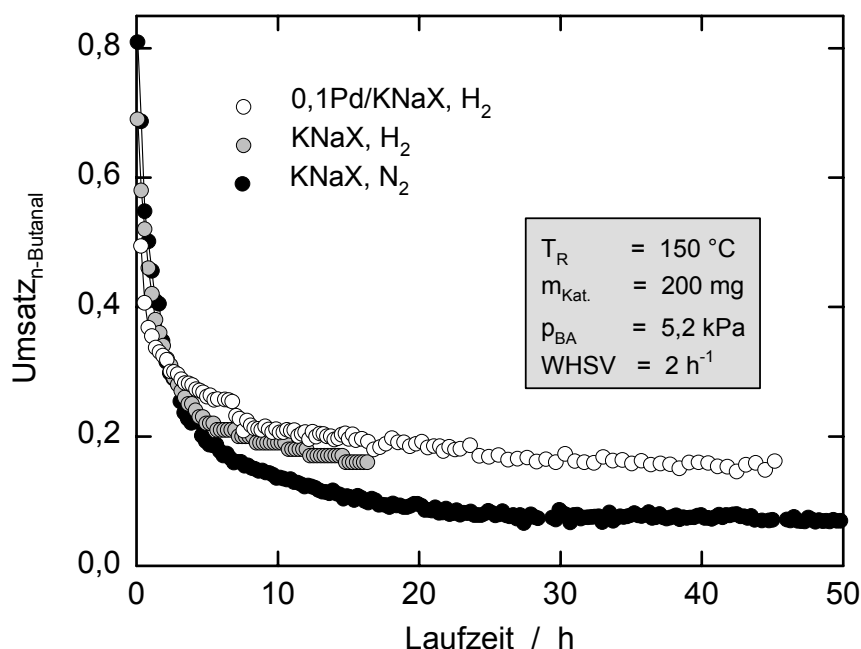


Abbildung 63: Aldolkondensation an KNaX in N_2 und H_2 und an 0,1Pd/KNaX.

Bei Durchführung der Reaktion in Wasserstoff am nur ionenausgetauschten Katalysator wird gegenüber der Reaktion in Stickstoff eine etwas langsamere Desaktivierung beobachtet. Das Einbringen der Hydrierkomponente bewirkt keine weitere Veränderung bezüglich der Desaktivierungsgeschwindigkeit, nur das Produktspektrum ändert sich. Die Ergebnisse der Aldolkondensation an Pd/KNaX werden durch den Palladiumgehalt nicht beeinflusst. Mit 0,1Pd/KNaX, 0,5Pd/KNaX und 3Pd/KNaX erhält man einen in etwa übereinstimmenden Umsatz- und Ausbeuteverlauf.

Bei der *in-situ*-infrarotspektroskopischen Untersuchung der Aldolkondensation an KNaX unter hydrierenden Bedingungen zeigt sich, daß die verminderte Desaktivierung nicht auf die Unterdrückung der Carboxylatbildung zurückzuführen ist. In Abbildung 64 ist der

Intensitätsverlauf der C=O-Streckschwingungsbanden von n-Butanal, 2-Ethylhexenal und Carboxylat unter den verschiedenen Bedingungen dargestellt.

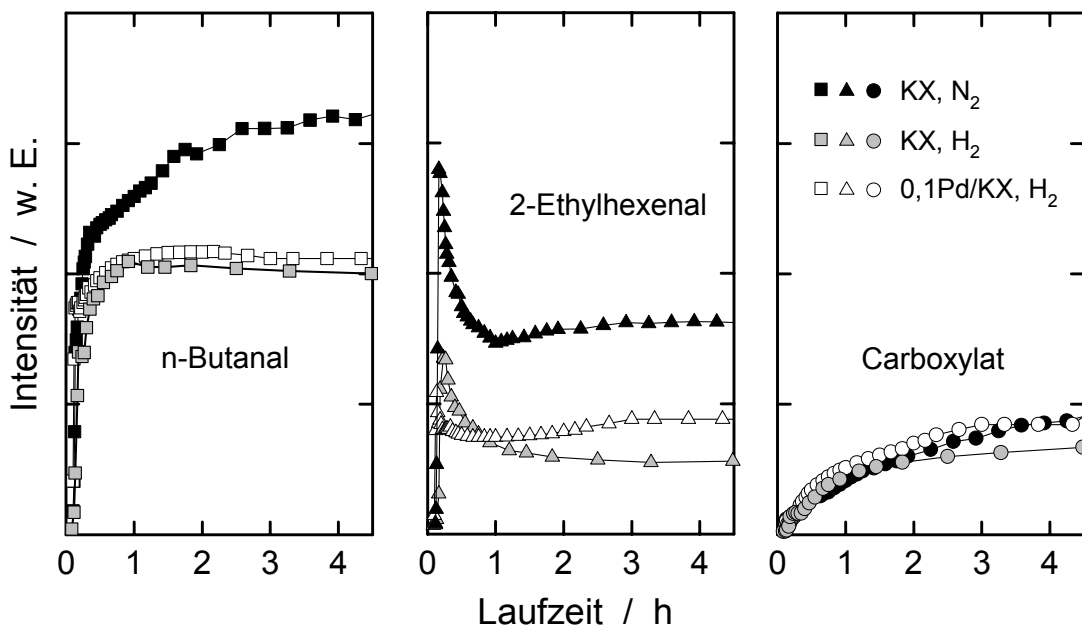


Abbildung 64: Intensitätsverlauf der C=O-Schwingungsbande bei Reaktion an KNaX.

Die Entwicklung der Carboxylatbande ist für alle Experimente nahezu identisch. Dagegen ist die Belegung der Katalysatoroberfläche mit n-Butanal und 2-Ethylhexenal beim Einsatz von KNaX und 0,1Pd/KNaX im Wasserstoffstrom geringer als bei KNaX im Stickstoffstrom. Die Wasserstoffatmosphäre scheint die Desorption von Edukt und Produkt zu erleichtern. Wie die Erhöhung der Reaktionstemperatur wirkt sich die Wasserstoffatmosphäre auf das Desorptionsverhalten von n-Butanal und 2-Ethylhexenal aus, nicht jedoch auf die Vergiftung der stark basischen Zentren durch die gebildete Carbonsäure. Unter den gewählten Bedingungen ist eine hydrierende Entfernung des Carboxylatanions von der Katalysatoroberfläche nicht möglich.

Die Unterdrückung der Carbonsäure-Bildung bzw. die Verdrängung der Säure von der Katalysatoroberfläche erweist sich als sehr schwierig. Zu untersuchen bleibt, ob dies unter anderen Reaktionsbedingungen, beispielsweise bei deutlich erhöhtem Wasserstoffdruck, gelingt. Da die Reaktivierung der Katalysatoren relativ einfach möglich ist, müßte ansonsten über eine geeignete Verfahrenskombination von Reaktion und Reaktivierung nachgedacht werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissermel und H.J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998, S. 150ff.
- [2] E.J. Rode, P.E. Gee, L. N. Marquez, T. Uemura und M.B. Sazargani, *Catal. Lett.* 9 (1991) 103-114.
- [3] Y.I. Isakov, K.M. Minachev und N.Y. Usachev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (1972) 1175-1177.
- [4] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori und H. Kita, *J. Catal.* 148 (1994) 759-770.
- [5] J.I. Di Cosimo und C.R. Apesteguía, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 130 (1998) 177-185.
- [6] K. Tanabe, *J. Chin. Chem. Soc.* 45 (1998) 597-602.
- [7] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537-558.
- [8] K. Tanabe und W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General* 181 (1999) 399-434.
- [9] F.P. Gortsema, B. Beshty, J.J. Friedman, D. Matsumoto, J.J. Sharkey, G. Wildmann, T.J. Blacklock und S.H. Pan, in: "Catalysis of Organic Reactions", J.R. Kosak und T.A. Johnon (Hrsg.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hongkong, 1994, S. 445-459.
- [10] J.J. Alcaraz, B.J. Arena, R.D. Gillespie und J.S. Holmgren, *Catal. Today* 43 (1998) 89-99.
- [11] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra und J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60-66.
- [12] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel und J. Primo, *J. Catal.* 173 (1998) 315-321.
- [13] R.M. Martín-Aranda, M.A. Vicente-Rodríguez, J.M. López-Pestaña, A.J. López-Peinado, A. Jerez, J. de D. López-González und M.A. Bañares-Munoz, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 124 (1997) 115-121.
- [14] Y. Watanabe und T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 399-407.
- [15] Y. Fu, T. Baba und Y. Ono, *Appl. Catal. A: General* 176 (1999) 201-204.

- [16] H. Pines, J.A. Veseley und V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 554-559.
- [17] R.J. Kokes und A.L. Dent, *Adv. Catal.* 22 (1972) 1-50.
- [18] H. Hattori, N. Yoshii und K. Tanabe, in: "Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis", J.W. Hightower (Hrsg.), North-Holland Publishers, Amsterdam, 1972, S 233-240.
- [19] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Porras und F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1943-1949.
- [20] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono und H. Hattori, in: "New Solid Acids and Bases", B. Delmon und J.T. Yates (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 51, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 29ff.
- [21] J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos und E. López-Salinas, *J. Phys. Chem B* 101 (1997) 7448-7451.
- [22] A. Zecchina, M.G. Loft und F.S. Stone, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 71 (1975) 1476-1490.
- [23] S. Coluccia, A.M. Deane und A.J. Fench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* 74 (1978) 2913-2922.
- [24] S. Coluccia und A.J. Tench, in: "Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis", T. Seiyama und K. Tanabe (Hrsg.), Kodansha, Tokyo, 1981, S. 1154-1160.
- [25] M.C. Wu und D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 15 (1991) 1-11.
- [26] H. Kawakami und S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 80 (1984) 921-932.
- [27] G. Zhang und H. Hattori, in: "Acid Base Catalysis", K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi und T. Tanaka (Hrsg.), VCH Weinheim, Kodansha, Tokyo, 1989, S. 475-482.
- [28] J. Kijenski und S. Malinowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 3 (1975) 343-347.
- [29] J. Kijenski und S. Malinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 74 (1978) 250-261.

- [30] T. Matsuda, Y. Sasaki, H. Miura und K. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 1041-1042.
- [31] P. Thomasson, O.S. Tyagi und H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 181 (1999) 181-188.
- [32] N.E. Fouad, P. Thomasson und H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 194/195 (2000) 213-225.
- [33] E. Ruckenstein und A.Z. Khan, *J. Catal.* 141 (1993) 628-647.
- [34] A.Z. Khan und E. Ruckenstein, *J. Catal.* 143 (1993) 1-21.
- [35] A.Z. Khan und E. Ruckenstein, *Appl. Catal. A: General* 102 (1993) 233-251.
- [36] J. Shen, M. Tu, C. Hu und Y. Chen, *Langmuir* 14 (1998) 2756-2760.
- [37] A. Kordulis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 83 (1987) 627-634.
- [38] J. Yamawaki und T. Ando, *Chem. Lett.* (1979) 755-758.
- [39] J.H. Clark, *Chem. Rev.* 80 (1980) 429-452.
- [40] Y. Ono und T. Baba, *Catal. Today* 38 (1997) 321-337.
- [41] L.M. Weinstock, J.M. Stevenson, S.A. Tomellini, S.H. Pan, T. Utne, R.V. Jobson und D.F. Reinhold, *Tetrahedron Letters* 27 (1986) 3845-3848.
- [42] C.V.A. Duke, J.M. Miller, J.H. Clark und A.P. Kybett, *J. Mol. Catal.* 62 (1990) 233-242.
- [43] T. Ando, in: "Acid-Base Catalysis II", H. Hattori, M. Misono und Y. Ono (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 90, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 9-20.
- [44] T. Ando, J.H. Clark, D.G. Cork, T. Hanafusa, J. Ichihara und T. Kimura, *Tetrahedron Letters* 28 (1987) 1421-1424.
- [45] H. Handa, T. Baba, H. Sugisawa, Y. Ono, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 134 (1998) 171-177.
- [46] H. Kabashima, H. Tsuji, S. Nakata, Y. Tanaka und H. Hattori, *Appl. Catal. A: General* 194/195 (2000) 227-240.

- [47] W.T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547-557.
- [48] F. Cavani, F. Trifirò und A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.
- [49] W.T. Reichle, S.Y. Kang und D.S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352-359.
- [50] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta und F. Figueras, *Langmuir* 12 (1996) 189-192.
- [51] M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Luque, J.M. Morinas, J.R. Ruiz und F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1603-1607.
- [52] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia und C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
- [53] D. Tichit, M.H. Lhouty, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartholini und E. Garrone, *J. Catal.* 151 (1995) 50-59.
- [54] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda und F. Rey, *J. Catal.* 134 (1992) 58-65.
- [55] B.M. Choudary, M.L. Kantam, C. Reddy, V. Reddy, K.K. Rao und F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 146 (1999) 279-284.
- [56] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka und N. Hara, *J. Catal.* 26 (1972) 303-312.
- [57] T. Yashima, H. Suzuki und N. Hara, *J. Catal.* 33 (1974) 486-492.
- [58] Y.N. Sidorenko, P.N. Galich, V.S. Gutyrya, V.G. Il'in und I.E. Neimark, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 173 (1967) 132-134.
- [59] D. Barthomeuf, in: "Acidity and Basicity of Solids", J. Fraissard und L. Petrakis (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1994, S. 181-197.
- [60] D. Barthomeuf, *Catal. Rev.* 38 (1996) 521-612.
- [61] T. Tatsumi, Y. Watanabe und K.A. Koyano, *Chem. Commun.* (1996) 2281-2282.
- [62] A. Philippou, M. Naderi, J. Rocha und M.W. Anderson, *Catal. Lett.* 53 (1998) 221-224.
- [63] A. Philippou, J. Rocha und M.W. Anderson, *Catal. Lett.* 57 (1999) 151-153.

- [64] L.R.M. Martens, P.J. Grobet und P.A. Jacobs, *Nature* 315 (1985) 568-570.
- [65] L.R.M. Martens, P.J. Grobet, W.J.M. Vermeiren und P.A. Jacobs, in: "New Developments in Zeolite Science and Technology", Y. Murakami, A. Iijama und J.W. Ward (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis.*, Bd. 28, Kodansha, Tokyo, und Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 935-941.
- [66] L.R.M. Martens, W.J.M. Vermeiren, P.J. Grobet und P.A. Jacobs, in: "Preparation of Catalysts IV", B. Belmon, P. Grange, P.A. Jacobs und G. Poncelet (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 31, Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 531-541.
- [67] L.R.M. Martens, W.J.M. Vermeiren, D.R. Huybrechts, P.J. Grobet und P.A. Jacobs, in: "Catalysis: Theory and Practice", Bd.1, M.J. Phillips und M. Ternan (Hrsg.), *The Chemical Institute of Canada*, Ottawa, 1988, S. 420-428.
- [68] J.A. Rabo, C.L. Angess, P.H. Kasai und V. Schomaker, *Disc. Faraday Soc.* 41 (1966) 328-349.
- [69] P.H. Kasai, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3322-3327.
- [70] P.E. Hathaway, M.E. Davis, *J. Catal.* 116 (1989) 263-278.
- [71] P.E. Hathaway, M.E. Davis, *J. Catal.* 116 (1989) 279-284.
- [72] P.E. Hathaway, M.E. Davis, *J. Catal.* 119 (1989) 497-507.
- [73] H. Tsuji, F. Yagi und H. Hattori, *Chem. Lett.* (1991) 1881-1884.
- [74] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori und H. Kita, in: "Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis", L. Guzzi, F. Solymosi und P. Tétényi (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 1171-1183.
- [75] F. Yagi, H. Tsuji und H. Hattori, *Microporous Mesoporous Mater.* 9 (1997) 237-245.
- [76] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel, M. Laspéras und P. Geneste, in: "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III", M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Pérot und C. Montassier (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 78, Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 623-630.

- [77] M. Laspéras, I. Rodriguez, D. Brunel, H. Cambon und P. Geneste, in: "Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites", L. Bonneviot und S. Kaliaguine (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 97, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 319-326.
- [78] J.C. Kim, H.X. Li, C.Y. Chen und M.E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1994) 413-423.
- [79] M. Hunger, U. Schenk, B. Burger und J. Weitkamp, in: "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher und J.B. Higgins (Hrsg.), *Mater. Res. Soc.*, Pittsburgh, 1999, S. 2503-2510.
- [80] U. Schenk, M. Hunger und J. Weitkamp, *Magnetic Resonance in Chemistry* 37 (1999) S75-S78.
- [81] T.F. Brownscombe, L.H. Slaugh, US 5194255, Shell Oil Company, 1993.
- [82] T.F. Brownscombe, US 503372, Shell Oil Company, 1991.
- [83] T.F. Brownscombe, T.C. Forschner, L.H. Slaugh, US 5070052, Shell Oil Company, 1991.
- [84] T. Röser, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart (1996).
- [85] K.R. Kloetstra und H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1005-1006.
- [86] K.R. Kloetstra und H. van Bekkum, in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", H. Chon, S.K. Ihm und K.S. Uh (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 105, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 431-438.
- [87] K.R. Kloetstra, M. van Laren und H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1211-1220.
- [88] K.R. Kloetstra, J. van den Broek und H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 47 (1997) 235-242.
- [89] M. Laspéras, T. Llorett, L. Chaves, I. Rodriguez, A. Chauvel und D. Brunel, in: "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV", H.U. Blaser, A. Baiker und R. Prins (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1997, S. 75-82.

- [90] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti und P. Venturello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1989) 105-107.
- [91] A. Chauvel, G. Renard und D. Brunel, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 749-751.
- [92] Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos und P.A. Jacobs, *Angew. Chem.* 109 (1997) 2776-2778.
- [93] A. Derrien, G. Renard und D. Brunel, in: "Mesoporous Molecular Sieves 1998", L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson und S. Kaliaguine (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 117, Elsevier, Amsterdam, 1998, S. 445-452.
- [94] X. Lin, G.K. Chuah und S. Jaenicke, *J. Mol. Catal. A: General* 150 (1999) 287-294.
- [95] S. Jaenicke, G.K. Chuah, X.H. Lin und X.C. Hu, *Microporous Mesoporous Mater.* 35-36 (2000) 143-153.
- [96] B.M. Choudary, M.L. Kantam, P. Srekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras und A. Tuel, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 142 (1999) 361-365.
- [97] I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey und J.L. Jordá, *Chem. Commun.* (1999) 593-594.
- [98] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey und A. Corma, *Appl. Catal. A: General* 194/195 (2000) 241-252.
- [99] D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1996) 1961-1962.
- [100] D.J. Macquarrie und D.B. Jackson, *Chem. Commun.* (1997) 1781-1782.
- [101] S.R. Hall, C.E. Fowler, B. Lebeau und S. Mann, *Chem. Commun* (1999) 201-202.
- [102] R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon und U. Schuchardt, *Tetrahedron Letters* 38 (1997) 1325-1328.
- [103] J.J. Benítez, J.A. Odriozola, R. Marchand, Y. Laurent und P. Grange, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 4477-4479.
- [104] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *Catal. Lett.* 54 (1998) 159-164.

- [105] J.J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent und J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: General* 176 (1999) 177-187.
- [106] L.M. Gandía, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent und M. Montes, *Appl. Catal. A: General* 114 (1994) L1-L7.
- [107] P. Grange, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand und Y. Laurent, *Appl. Catal. A: General* 114 (1994) L191-L196.
- [108] M.J. Climent, A. Corma, V. Fornés, A. Frau, R. Guil-López, S. Iborra und J. Primo, *J. Catal.* 163 (1996) 392-398.
- [109] M.J. Climent, A. Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra und J. Primo, *Catal. Lett.* 59 (1999) 33-38.
- [110] T. Blasco, A. Corma, L. Fernández, V. Fornés und R. Guil-López, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4493-4499.
- [111] N. Fripiat, V. Parvulescu, V.I. Parvulescu und P. Grange, *Appl. Catal. A: General* 181 (1999) 331-346.
- [112] H.M. Wiame, M.A. Centeno, L. Legendre und P. Grange, in: "Preparation of Catalysts VII", B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange und G. Poncelet (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, S. 879-887.
- [113] H.M. Wiame, C.M. Cellier und P. Grange, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 591-596.
- [114] S. Delsarte, V. Peltier, Y. Laurent und P. Grange, in: "Preparation of Catalysts VII", B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange und G. Poncelet (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, S. 869-878.
- [115] A. Stein, B. Wehrle und M. Jansen, *Zeolites* 13 (1993) 291-298.
- [116] S. Sauerbeck, M. Hartmann und S. Ernst, 12. Deutsche Zeolithkonferenz, Garching, 2000, *Book of Abstracts*, KV 16.
- [117] A. Corma, P. Viruela und L. Fernández, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 133 (1998) 241-250.

- [118] K. Tanabe, in: "Catalysis by Acids and Bases", B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit und J.C. Vedrine (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 20, Elsevier, Amsterdam, 1985, S. 1-14.
- [119] W.O. Haag und H. Pines, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 387-391.
- [120] G. Suzukamo, M. Fukao und M. Minobe, Chem. Lett. (1987) 585-588.
- [121] G. Suzukamo, M. Fukao, T. Hebi, K. Tanaka und K. Chikaishi, in: "Acid Base Catalysis", K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi und T. Tanaka (Hrsg.), VCH Weinheim, Kodansha, Tokyo, 1989, S. 405-420.
- [122] H. Gorzawski und W.F. Hölderich, J. Mol. Catal. A: Chemical 144 (1999) 181-187.
- [123] T. Baba, H. Handa und Y. Ono, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90 (1994) 187-191.
- [124] T. Baba, G.J. Kim und Y. Ono, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88 (1992) 891-897.
- [125] T. Baba, S. Hikita, R. Koide, Y. Ono, T. Hanada, T. Tanaka und S. Yoshida, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 3177-3180.
- [126] J.I. Take, N. Kikuchi und Y. Yoneda, J. Catal. 21 (1971) 164-170.
- [127] G. Zhang, H. Hattori und K. Tanabe, Appl. Catal. 36 (1988) 189-197.
- [128] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, J. Catal. 112 (1988) 427-436.
- [129] M. Huang, A. Adnot und S. Kaliaguine, J. Catal. 137 (1992) 322.
- [130] V. Bosáček, J. Phys. Chem. 97 (1993) 10732-10737.
- [131] J.C. Lavalley, Catal. Today 27 (1996) 377-401.
- [132] L.M. Kustov, Topics in Catalysis 4 (1997) 131-144.
- [133] H. Knözinger und S. Huber, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 2047-2059.
- [134] P.E. Hoggan, A. Aboulayt, A. Pieplu, P. Nortier und J.C. Lavalley, J. Catal. 149 (1994) 300-306.

- [135] P.O. Scokart und P.G. Rouxhet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 76 (1980) 1476-1489.
- [136] E.B. Uvarova, L.M. Kustov und V.B. Kazansky, in: "Catalysis by Microporous Materials", H. Knözinger, H.G. Karge, I.Kiricsi und J.B. Nagy (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 94, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 254-261.
- [137] E.A. Paukshtis, N.S. Kotsarenko und L.G. Karakchiev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 315-319.
- [138] G.A. Zenkovets und E.A. Paukshtis, D.V. Tarasova und E.N. Yurchenko, *Kinet. Katal.* 22 (1980) 1584-1589.
- [139] G.A. Zenkovets, E.A. Paukshtis, D.V. Tarasova, T.A. Nikoro und S.Y. Khomicheva, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1981) 143-146.
- [140] E.A. Paukshtis, P.I. Soltanov, E.N. Yurchenko und K. Jirátová, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982) 2044-2060.
- [141] P. Berteau, M.A. Kellens und B. Delmon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 1425-1431.
- [142] A.A. Davydov, M.L. Shepot'ko und A.A. Budneva, *Kinet. Catal.* 35 (1994) 272-278.
- [143] S. Huber und H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 141 (1999) 117-127.
- [144] E. López-Salinas, M. García-Sánchez, M.E. Llanos-Serrano und J. Navarrete-Bolanoz, *J. Phys. Chem. B* 121 (1997) 5112-5117.
- [145] J. Xie, M. Huang und S. Kaliaguine, *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 217-227.
- [146] E. Bosch, S. Huber, J. Weitkamp und H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 579-584.
- [147] S. Huber, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität München (1997).
- [148] T.A. Gordymova und A.A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 23 (1983) 233-238.

- [149] P. Thomasson, O.S. Tyagi und H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 181 (1999) 181-188.
- [150] H. Handa, Y. Fu, T. Baba und Y. Ono, *Catal. Lett.* 59 (1999) 195-200.
- [151] S. Tsuchiya, S. Takase und H. Imamura, *Chem. Lett.* (1984) 661-664.
- [152] W.S. Wieland, R.J. Davis und J.M. Garces, *J. Catal.* 173 (1998) 490-500.
- [153] H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki und Y. Murakami, *J. Catal.* 79 (1983) 21-33.
- [154] H. Itoh, A. Miyamoto und Y. Murakami, *J. Catal.* 64 (1980) 284-294.
- [155] M.L. Unland und G.E. Barker, in: "Catalysis of Organic Reactions", W.R. Moser (Hrsg.), Chemical Industries, Bd. 5, Marcel Dekker, New York, Basel, 1981, S. 51-71.
- [156] D. Archier, G. Coudurier und C. Naccache, in: "Proceedings from the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1992", R. von Ballmoos, J.B. Higgins und M.M.J. Tracy (Hrsg.), Bd. 2, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, S. 525-533.
- [157] E. Mielczarski und M.E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1579-1582.
- [158] H. Lauron-Pernot, F. Luck und J.M. Popa, *Appl. Catal.* 78 (1991) 213-225.
- [159] V.R.L. Constantino und T.J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* 23 (1994) 361-367.
- [160] C. Lahousse, J. Bachelier und J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 87 (1994) 329-332.
- [161] H. Noller und G. Ritter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 80 (1984) 275-283.
- [162] M. Bowker, R.W. Petts und K.C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 81 (1985) 3073-3080.
- [163] M. Bowker, R.W. Petts und K.C. Waugh, *J. Catal.* 99 (1986) 53-61.
- [164] A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín-Aranda, H. García und J. Primo, *Appl. Catal.* 59 (1990) 237-248.
- [165] J. March, "Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure", 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1985. S. 835ff.

- [166] A. Corma, R.M. Martín-Aranda und F. Sánchez, *J. Catal.* 126 (1990) 192-198.
- [167] A. Corma und R.M. Martín-Aranda, *J. Catal.* 130 (1991) 130-137.
- [168] I. Rodriguez, H. Cambon, D. Brunel und M. Laspéras, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 130 (1998) 195-202.
- [169] M.A. Aramendia, V. Boreau, C. Jimenez, J.M. Marinas und F.J. Romero, *Chem. Lett.* (1995) 279-280.
- [170] Autorenkollektiv: "Organikum", 19. Aufl., Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg, 1993, S. 467ff.
- [171] G. Zhang, H. Hattori und K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 2070-2072.
- [172] Y.I. Isakov, N.Y. Usachev, T.A. Isakova und K.M. Minachev, *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 34 (1985) 1812-1817.
- [173] K.M. Minachev, Y.I. Isakov, T.A. Isakova und N.Y. Usachev, *Bull. Akad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 35 (1986) 274-279.
- [174] A.N. Ko, C.H. Hu und Y.T. Yeh, *Catal. Lett.* 54 (1998) 207-210.
- [175] A.N. Ko, C.H. Hu und J.Y. Chen, *Appl. Catal. A: General* 184 (1999) 211-217.
- [176] Roger Gläser, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart (1997).
- [177] H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1158-1168.
- [178] B. Burger, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart (1995).
- [179] H.G. Karge und H.K. Beyer, in "Zeolite Chemistry and Catalysis", P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková und B. Wichterlová (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 69, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 43-64.
- [180] H.G. Karge und W. Niessen, *Catal. Today* 8 (1991) 451-463.
- [181] C.L. Yaws, "Handbook of Vapor Pressure", Gulf Publishing Company, Houston, London, Paris, Zürich, Tokyo, 1994, S. 266.
- [182] M. Hunger, U. Schenk und J. Weitkamp, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 134 (1998) 97-109.

- [183] A. Chenite, Y. Le Page und A. Sayari, *Chem. Mater* (1995) 1015-1019.
- [184] Markus Selle, Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart (2000).
- [185] S. Ernst, T. Bongers, C. Casel und S. Munsch, in "Porous Materials in Environmentally Friendly Processes", I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, B. Nagy und H.G. Karge (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 125, Elsevier, Amsterdam, 1999, S. 367-374.
- [186] E.P. Barret, L.S. Joyner und P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [187] T. Yamaguchi, J.H. Zhu, Y. Wang, M. Kamatsu und M. Ookawa, *Chem. Lett.* (1997) 989-990.
- [188] M. Hunger, U. Schenk, B. Burger und J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2504-2506.
- [189] T.R. Krawietz, D.K. Murray und J.F. Haw, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 8779-8785.
- [190] Y. Xie und Y. Tang, *Adv. Catal.* 37 (1990) 1-43.
- [191] Y. Xie, N. Yang, Y. Liu und Y. Tang, *Scientia Sinica (Ser. B)* 26 (1983) 337-340.
- [192] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", 2. Aufl., Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1994, S. 35, 39.
- [193] R.G.J. Miller, H.A. Willis und H.J. Hedinger, "Infrared Structural Correlation Tables", Heyden & Son, London, 1966, Table 1-B2.
- [194] E.W. Thornton und P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 71 (1975) 2468-2477.
- [195] H. Idriss, C. Diagne, J.P. Hendermann, A. Kiennemann und M.A. Barteau, *J. Catal.* 155 (1995) 219-237.
- [196] J.A. Lercher, H. Noller und G. Ritter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 77 (1981) 621-628.
- [197] V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca und S. Rossini, *Appl. Catal. A: General* 190 (2000) 157-167.

- [198] W. Schulz und H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1502-1503.
- [199] D.M. Griffiths und C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 73 (1977) 403-417.
- [200] V. Sanchez Escribano, G. Busca und V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8939-8945.
- [201] N.E. Fouad, P. Thomasson und H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 196 (2000) 125-133.
- [202] A.W. Klaassen und C.H. Hill, *J. Catal.* 69 (1981) 299-311.
- [203] A. Panov und J.J. Fripiat, *Langmuir* 14 (1998) 3788-3796.
- [204] A.G. Panov und J.J. Fripiat, *J. Catal.* 178 (1998) 188-197.
- [205] D. Haffad, A. Chambellan, M.M. Bettahar, J. Lamotte und J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.* 94 (1997) 1948-1961.
- [206] K. Tanabe und K. Saito, *J. Catal.* 35 (1974) 247-255.
- [207] H. Miyata, M. Wakamya und Y. Kubokawa, *J. Catal.* 34 (1974) 117-123.
- [208] X.D. Peng und M.A. Barteau, *Langmuir* 5 (1989) 1051-1056.
- [209] A.V. Deo, T.T. Chuang und I.G. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 234-239.
- [210] Autorenkollektiv: "Organikum", 19. Aufl., Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg, 1993, S. 507.

