

Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

**Heterogen-katalysierte Epoxidierung  
von cyclischen Olefinen**

vorgelegt von Michael Voskamp

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, den 01. März 1999

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis Februar 1999 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner und Frau Dr. Anke Hagen für die Überlassung des Themas und die Betreuung dieser Arbeit herzlich danken.

Bei Herrn Privatdozent Dr. Axel Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Frau Dr. Yuan Qingchun danke ich für die anregenden Diskussionen und wünsche ihr bei der Fortführung dieser Arbeit viel Erfolg.

Dem ganzen Arbeitskreis bin ich zu Dank für die gute Laboratmosphäre verpflichtet.

Auch den Beteiligten der Fachbereiche Chemie und Biologie möchte ich für Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt aber meiner Freundin Sandra, die mir immer wieder gezeigt hat, daß es noch ein Leben außerhalb des Labors gibt.

Zuletzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre aufopfernde ideelle und finanzielle Unterstützung alles erst ermöglicht haben.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>LITERATURÜBERSICHT</b> .....	<b>7</b>
2.1	MCM-41 ALLGEMEIN.....	7
2.2	TITAN MODIFIZIERTER MCM-41.....	10
2.2.1	<i>Direktsynthese</i> .....	10
2.2.2	<i>Sekundäre Synthese</i> .....	10
2.2.3	<i>Epoxidierung als Testreaktion</i> .....	11
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>15</b>
3.1	PRÄPARATION.....	15
3.1.1	<i>Herstellung</i> .....	15
3.1.2	<i>Modifizierung</i> .....	15
3.2	CHARAKTERISIERUNG.....	21
3.2.1	<i>Elementaranalyse</i> .....	21
3.2.2	<i>XRD</i> .....	22
3.2.3	<i>SEM</i> .....	23
3.2.4	<i>REM/EDX</i> .....	23
3.2.5	<i>Aufschluß/AAS</i> .....	25
3.2.6	<i>Bestimmung der spezifischen Oberfläche</i> .....	25
3.2.7	<i>UV-VIS</i> .....	26
3.3	GC-ANALYTIK.....	28
3.3.1	<i>Geräteparameter und Temperaturprogramm</i> .....	28
3.3.2	<i>Linearitäts- und Responsefaktor-Bestimmung</i> .....	29
3.4	TESTREAKTION.....	30
3.4.1	<i>Allgemeine Reaktionsbedingungen</i> .....	30
3.4.2	<i>Variation der Lösemittel</i> .....	33
3.5	NMR-ANALYSE.....	36
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>38</b>
4.1	CHARAKTERISIERUNG.....	38
4.1.1	<i>XRD</i> .....	38
4.1.2	<i>SEM</i> .....	40
4.1.3	<i>REM/EDX</i> .....	41

---

4.1.4	<i>Bestimmung der spezifischen Oberfläche</i> .....	42
4.1.5	<i>UV/VIS</i> .....	43
4.2	TESTREAKTION .....	44
4.2.1	<i>Einfluß der Lagerung über Wasser und Stabilität</i> .....	44
4.2.2	<i>Alterung der Ti(OR)<sub>4</sub>-Lösung</i> .....	49
4.2.3	<i>Variation des Lösemittels der tBHP-Lösung</i> .....	51
4.2.4	<i>Wiedereinsatz des Katalysators</i> .....	53
4.2.5	<i>Modifizierung mit verschiedenen Ti(OR)<sub>4</sub></i> .....	57
4.2.6	<i>Turn-over-frequency (tof)</i> .....	58
4.2.7	<i>Einsatz von <math>\alpha</math>-Pinen als Edukt</i> .....	59
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>63</b>
6.1	VORVERSUCHE.....	63
6.1.1	<i>Reaktion mit einem homogenen Katalysator</i> .....	63
6.1.2	<i>Reaktion mit an Luft modifiziertem Ti/MCM-41</i> .....	63
6.2	BLINDPROBEN .....	64
6.2.1	<i>Reaktion ohne Katalysator</i> .....	64
6.2.2	<i>Reaktion mit unmodifiziertem MCM-41</i> .....	64
6.3	REPRODUZIERBARKEIT.....	64
6.3.1	<i>Testreaktion</i> .....	64
6.3.2	<i>Modifizierung des MCM-41</i> .....	65
6.4	GC-ANALYTIK.....	66
6.4.1	<i>Reproduzierbarkeit</i> .....	66
6.4.2	<i>Bilanzierung der erhaltenen Analysen</i> .....	67
6.5	UMSATZ-, AUSBEUTE-, SELEKTIVITÄTS-BERECHNUNG .....	68
6.6	GC/MS- GERÄTEPARAMETER UND TEMPERATURPROGRAMM .....	69
<b>7</b>	<b>ZITIERTE LITERATUR</b> .....	<b>70</b>

# 1 Einleitung

Der Einsatz eines heterogenen Katalysators hat viele Vorteile gegenüber einem homogenen. Zunächst erleichtert sich die Abtrennung des Katalysators nach Ende der Reaktion. Auch kann eine Stabilisierung des aktiven Zentrums in chemischer und/ oder mechanischer Hinsicht erreicht werden.

Um eine große Oberfläche zur Verfügung zu haben, werden häufig poröse Materialien als Träger eingesetzt. Eine hohe Dispersität der aktiven Zentren ist eines der Ziele der Katalysatorherstellung. Durch den Einbau der aktiven Zentren in die Wände poröser Materialien sind aber häufig einige dieser aktiven Zentren nicht für die Substratmoleküle zugänglich. Hinzu kommt, daß die Größe der Porenöffnungen einen limitierenden Faktor in der Kinetik solcher katalytischer Reaktionen darstellt (Stofftransportlimitierung), wenn sie nicht sogar eine Katalyse innerhalb der Poren aufgrund der Größe der Substratmoleküle unmöglich macht.

Die Entdeckung des mesoporösen Molekularsiebs MCM-41 (Porengröße = 20 bis 100 Å) eröffnete eine breite Anwendung bei der Katalyse großer Substrate, die in dem mikroporösen Porensystem von Zeolithen (Porengröße < 20 Å) nicht durchgeführt werden konnte. Dabei lassen sich über die Größe des in der Synthese verwendeten Templats die Porendurchmesser maßschneidern. Auch kann die Acidität des mesoporösen Materials durch Einbau von Aluminium in das Gitter erhöht werden.

Titan(IV)-haltige Verbindungen können eine Epoxidierungsreaktion sowohl homogen als auch heterogen katalysieren.

In dieser Arbeit wurde die Modifizierung eines rein silikatischen MCM-41 durch Verankerung von Ti(IV)alkoholaten an den Silanolgruppen zu einem Redox-Katalysator und seine katalytische Aktivität in einer Testreaktion untersucht. Diese Präparationsmethode hat den Vorteil, daß alle aktiven Zentren auf der Oberfläche der Porenkanäle liegen und kein Verlust durch Einbau in die Wände entsteht. Der rein silikatische MCM-41 besitzt gegenüber einem alumosilikatischen nur schwach acide Silanolgruppen, die nicht zu einer Ringöffnung des entstandenen Epoxids als Folgeraktion führen. Neben der Variation der Ti(IV)alkoholate wurden besonders die Einflüsse der Lagerung auf die katalytischen Eigenschaften und die Wahl des Lösemittels für die eingesetzte Peroxid-Komponente untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf eine umfassende Charakterisierung des erhal-

tenen Materials gelegt. Dabei wurden XRD, SEM, REM/EDX und UV/VIS als Methoden angewandt.

Anmerkung: Teile dieser Arbeit wurden auf dem JCF-GDCH Workshop '98 (Universität Bielefeld) als Posterpräsentation „Titanhaltige mesoporöse Molekularsiebe (MCM) als Katalysatoren für Epoxidierungsreaktionen“ vorgestellt.

## 2 Literaturübersicht

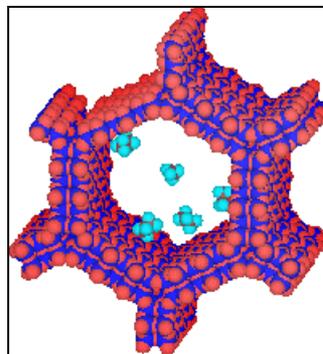
### 2.1 MCM-41 allgemein

Die Entdeckung der M41S-Familie durch Kresge et al. [2,3], einer Forschergruppe der Mobil, löste eine breite Forschungsaktivität auf dem Gebiet der mesoporösen Molekularsiebe aus. Hier soll deshalb nur auf die Literaturstellen eingegangen werden, die für die Belange dieser Arbeit als wichtig erachtet worden sind.

Neben dem MCM-41 gehören noch der MCM-48 und der MCM-50 zur M41S-Familie. Die MCM-Spezies unterscheiden sich in ihrer Struktur voneinander und können durch Einstellen eines bestimmten Tensid/Silizium-Molverhältnisses synthetisiert werden [4]. Sie lassen sich auch teilweise ineinander überführen [8].

Der MCM-48 besitzt eine kubische Porenstruktur mit einer 3-dimensionalen Porenanordnung. Der MCM-50 ist ein geschichtetes Silikat und nur mit den Templatmolekülen zwischen den Schichten stabil.

Die eindimensionalen Poren des amorphen bzw. teilkristallinen MCM-41 lassen sich durch die Wahl des für die Synthese benötigten Templatmoleküls in ihrer Größe variieren [3].



*Abbildung 2-1: Darstellung einer hexagonalen Pore des MCM-41 (Porengröße ca. 30 Å) mit Methan- und Ethan-Molekülen zum Größenvergleich*

Üblicherweise wird eine Alkyltrimethylammonium-Verbindung als ionisches Templatmolekül eingesetzt [3]. Aber auch nicht-ionische Templates konnten schon erfolgreich zur Synthese von mesoporösen Materialien eingesetzt werden [11]. Eine Feinsteuerung der Porengröße ist durch Einsatz verschiedener anionischer Gegenionen des Templats [5] und durch Variation des Molverhältnisses zweier verschiedener Templatmoleküle möglich [9]. Die Synthese eines bi-modalen

mesoporösen MCM-41 mit zwei verschiedenen, engen Porengrößenverteilungen wurde unter anderem von Wang et al. [6] berichtet. Die durch den Einsatz von oberflächenaktiven Templatmolekülen erzielbare Porengröße von 15 bis 40 Å konnte durch Zugabe von 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) zur Synthesemischung auf 100 Å erhöht werden [3]. Dabei bewirkte es ein Aufquellen der durch die Templatmoleküle gebildeten Mizellen, indem es sich in das Zentrum der aus den hydrophoben Enden der Tenside entstandenen stabförmigen Anordnungen einlagerte. Namba et al. [10] verwendeten 1,3,5-Triisopropylbenzol (Tip) als Hilfsreagenz zur Aufspreizung der Porengröße und beobachteten neben einer größeren thermalen und hydrothermalen Stabilität, eine strenger geordnete Porenanordnung als bei der Verwendung von Mesitylen. Die allerdings geringe BJH-Porengröße konnte durch Zusatz von wenig Mesitylen vergrößert werden. Ein experimenteller Nachweis der hexagonalen MCM-41-Struktur ist neben der Röntgendiffraktometrie (XRD) durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich [1, 5].

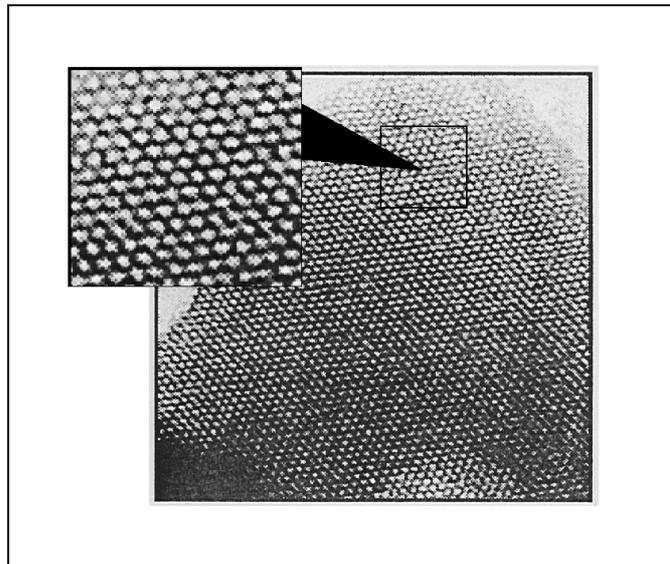


Abbildung 2-2: TEM-Aufnahme eines MCM-41; der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Originalbildes

*In-situ*-angewandte Methoden wie FT-IR [12], UV/VIS,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (bzw. auch die  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR im Falle von aluminiumhaltigem MCM-41), XRD und EPR [15] geben Aufschluß über die Vorgänge bei der Bildung der MCM-41-Struktur.

Der genaue Mechanismus der Templatsynthese ist noch nicht eindeutig aufgeklärt; es werden im Groben die folgenden, verschiedenen Entstehungswege diskutiert; die aber auch einige Gemeinsamkeiten aufweisen:

- 1.) In der Synthesemischung enthaltene Templatmoleküle bilden eine stabförmige Mizellenanordnung, wie sie auch für Flüssigkristalle beobachtet werden konnte. An die kationischen Außenseiten der Mizellen lagern sich unter Verdrängung der Templatmolekülgegenionen die teilweise mehrfach geladenen Silikatanionen an.

Unterschieden wird dabei noch, ob sich die Templatmizellen schon vor Zugabe des Silikats oder erst nach Ummantelung durch die Silikatanionen zu der hexagonalen Anordnung zusammenlagern. In letzterem Fall überwindet eine Kondensation benachbarter SiOH-Gruppen die abstoßenden Kräfte zwischen den Silikatanionen.

- 2.) Erst die Zugabe einer ausreichenden Menge Silikat führt zu der Ausbildung von silikumantelten Templatmolekülmizellen, die sich dann zu den beobachteten Strukturen zusammenlagern können.

Letztere These erklärt die Ausbildung der verschiedenen MCM-Strukturen plausibel. Hinzu kommt, daß bei der als Templat eingesetzten Konzentration der Tensidmoleküle ohne Zugabe von Silikat in ähnlichen Lösungen noch keine Ausbildung von derartigen Mizellen beobachtet werden kann[7].

Die folgende Abbildung soll die beiden Ansätze zum Mechanismus illustrieren:

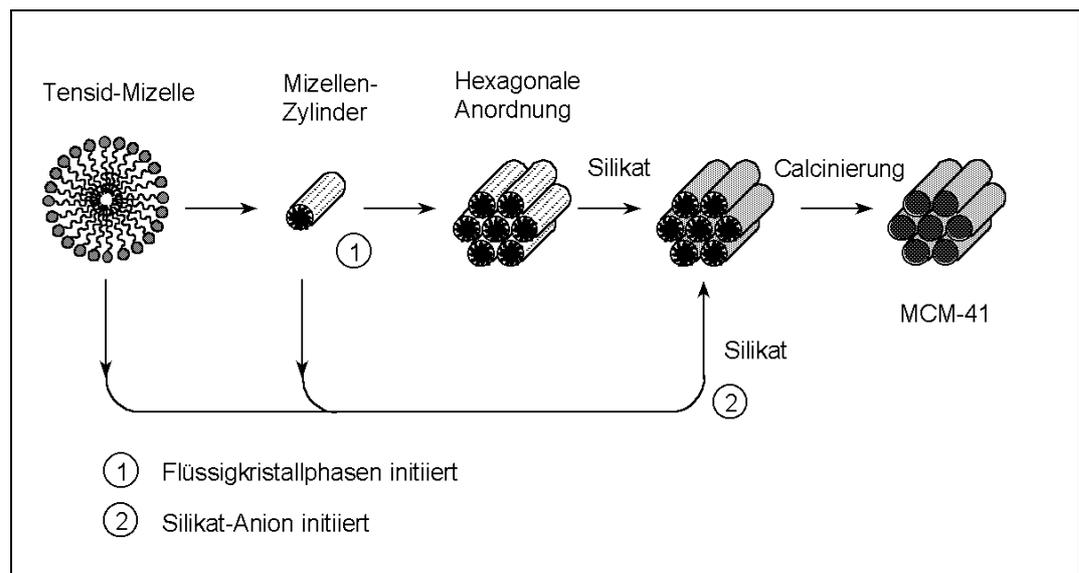


Abbildung 2-3: Zwei diskutierte Templatsynthesewege für MCM-41

Das Templat kann wie von Liepold et al. [13] durchgeführt, durch Erhitzen auf 540°C aus den Poren des MCM-41 in N<sub>2</sub>-/O<sub>2</sub>-Atmosphäre entfernt werden. Durch Einsatz einer ethanolischen Säure- oder Salzlösung konnte schon vor der thermischen Behandlung bis zu 73% des Templats entfernt werden, wie Hitz et al. [16] gezeigt haben. Kawi et al. [14] verwendeten mit Methanol modifiziertes superkritisches CO<sub>2</sub> um das Templat zu entfernen. Der so erhaltene MCM-41 besaß eine engere Porengrößenverteilung und größere Poren, als ein durch Wärmeeinwirkung templatbefreiter. Durch GC/MS- und FT-IR-Untersuchungen konnten die Templatmoleküle unverändert im Extraktionsmittel nachgewiesen werden. Sie stehen somit für einen neuen Einsatz zur MCM-41-Synthese zur Verfügung. Der hohe Preis der Templatmoleküle und ihr - aufgrund der Zerstörung durch Wärmeeinwirkung - einmaliger Einsatz machte bisher die Herstellung des MCM-41 für eine breite Nutzung unwirtschaftlich [7].

## 2.2 Titan modifizierter MCM-41

### 2.2.1 Direktsynthese

Eine Direktsynthese von Ti-MCM-41 ist durch Zugabe einer Titan-Quelle zur Synthesemischung erreicht worden [17]. In den meisten Vorschriften wird Tetraethylorthotitanat (TEOT) oder Tetraisopropylorthotitanat (TPOT) verwandt.

Die Direktsynthese besitzt gegenüber der sekundären Synthese den Nachteil, daß nicht alle Titanzentren auf der Oberfläche des MCM-41 liegen und somit nicht für die Katalyse zur Verfügung stehen, da sie von den Substratmolekülen nicht erreicht werden können.

### 2.2.2 Sekundäre Synthese

Titan-Precursor können durch die auf der Oberfläche des MCM-41 vorhandenen Silanolgruppen verankert werden. Maschmeyer et al. [31] fanden durch Einsatz von Titanocendichlorid die bis dahin höchste *turn-over-frequency* (TOF) für die Umsetzung von Cyclohexen mit tBHP an einem Titan modifizierten MCM-41 (3 mmol Cyclohexen pro g Katalysator). Der Precursor wurde dabei auf chemischem Wege an den Silanolgruppen verankert. Für Ti(OEt)<sub>4</sub>, welches sie durch hohe Temperaturen verankerten, erzielten sie geringere Umsätze. Sie führten dies auf die Bildung von oligomeren Titan-Oxo-Spezies und Anatas während der Veranke-

rung zurück. Oligomere Einheiten werden aber auch bereits bei den  $\text{Ti}(\text{OAlkyl})_4$ -Precursoren gefunden. Sie sättigen so ihre 4-fach Koordination über Wechselwirkung mit zwei benachbarten Molekülen zu einer oktaedrischen Koordination ab. Dies ist umso stärker ausgeprägt, je weniger sperrig die entsprechende Alkylgruppe ist. Beim Titanocendichlorid tritt dieser Vorgang aufgrund der beiden großen Cyclopentadienylringe nicht ein.

Oldroyd et al. [28] zeigten später, daß durch Verknüpfung von Germanium mit der Oberfläche der Poren des MCM-41 vor der Titan-Verankerung ein Umsatzzuwachs von 18% in der Epoxidierung von Cyclohexen mit tBHP erreicht werden konnte. Der Einbau von Zinn- statt der Germanium- Atome gelang nicht, da diese durch die starken Sn-O-Sn- Bindungstendenzen bevorzugt extragitter  $\text{SnO}_2$ -Kristalle bildeten [1].

### 2.2.3 Epoxidierung als Testreaktion

Corma et al. [18] und van der Waal et al. [19] führten als Testreaktion die Oxidation verschiedener Alkene an verschiedenen Titan-haltigen Molekularsieben durch.

TS-1 und Ti- $\beta$  zeigten bei Einsatz von 1-Okten im Vergleich mit dem Ti-MCM-41 einen hohen Umsatz. Wurde das sperrige Norbornen als Alken-Komponente eingesetzt, zeigte der TS-1 keine Umsatz, da seine Poren kleiner als das Substratmolekül sind. Der Umsatz am Ti-MCM-41 war bedeutend größer als bei Einsatz kleinerer Substratmoleküle. Die Selektivität bezüglich des Epoxids eines mitgetesteten aluminiumhaltigen Ti- $\beta$  (Ti, Al- $\beta$ ) war gegenüber allen anderen Katalysatoren am geringsten. Dies wurde auf das Vorhandensein von brønsted-sauren Zentren im Katalysator zurückgeführt.

Ein Wasser-Einfluß auf die katalytische Aktivität konnte ebenfalls ermittelt werden: Dabei wurde angenommen, daß die Hydrophilie in der Reihe TS-1 < Ti-β < Ti-MCM-41 steigt. Im silanolgruppenreiche Ti-MCM-41 wurden dabei gerade die Koordinationsstellen am Titan, die für die katalytische Aktivität verantwortlich sind, durch Wasser blockiert. Durch den Wechsel zu einer wasserfreien Umgebung, konnten mit dem Ti-MCM-41 ähnliche Ergebnisse wie für den TS-β erhalten werden.

Die Hydrophilie des Ti-MCM-41 kann auch durch Modifizierung der Porenoberfläche mit Trimethylsilylchlorid gesenkt werden. Tatsumi et al. erhielten auf diese Weise einen erhöhten Umsatz bei der Reaktion von Cyclohexen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [20].

Als auf der Oberfläche vorhandene Silanolgruppen hat Zhao et al. [22] folgende Spezies gefunden:

*Tabelle 2-1 (Silanolgruppen an der Oberfläche von MCM-41 nach [22])*

(SiO) <sub>3</sub> Si-OH	einzelnen gebunden
(SiO) <sub>3</sub> Si-OH...HO-Si(OSi) <sub>3</sub>	wasserstoffverbrückt
(SiO) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>	geminal gebunden

Für die katalytischen Reaktion von Alkenen mit Peroxiden am Titanzentrum werden verschiedene Mechanismen diskutiert (siehe Abbildung 2-1):

Allen gemeinsam ist, daß nur ein 4-fach koordiniertes (koordinativ ungesättigtes) Titanzentrum katalytisch aktiv ist. Die erzielten Selektivitäten deuten auf einen Prozeß mit heterogen ablaufender Bindungsspaltung hin [32].

Gegen den Mechanismus I sprechen Markierungsexperimente mit <sup>18</sup>O-Sauerstoff. Beim Mechanismus II wird aus sterischen Gründen die Variante II b) favorisiert.

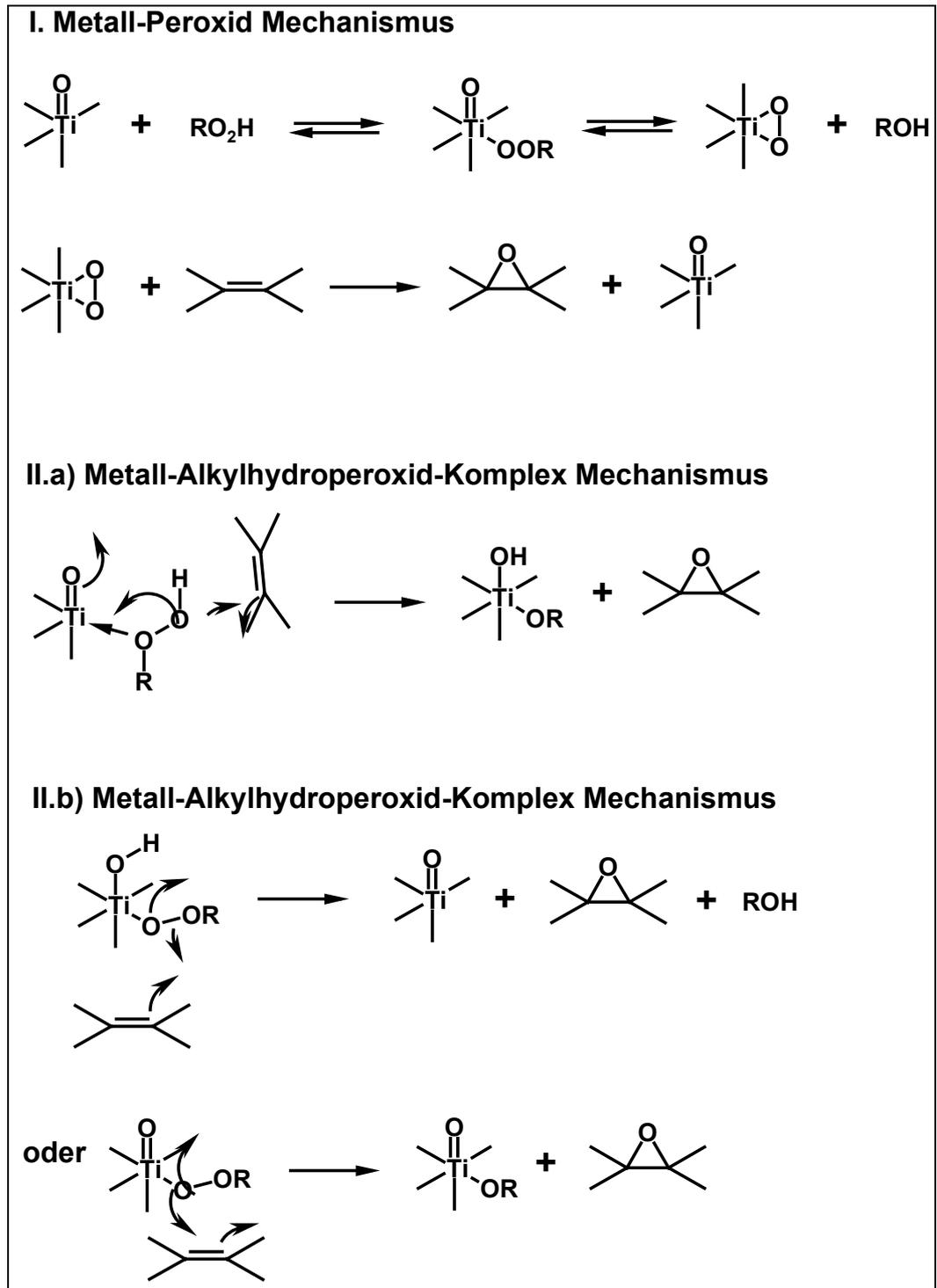


Abbildung 2-1: Angenommene Mechanismen der Epoxidierung von Alkenen an Titan

Für die in dieser Arbeit gewählte Testreaktion resultiert in Übereinstimmung mit van der Waal [21] folgendes Reaktionsschema:

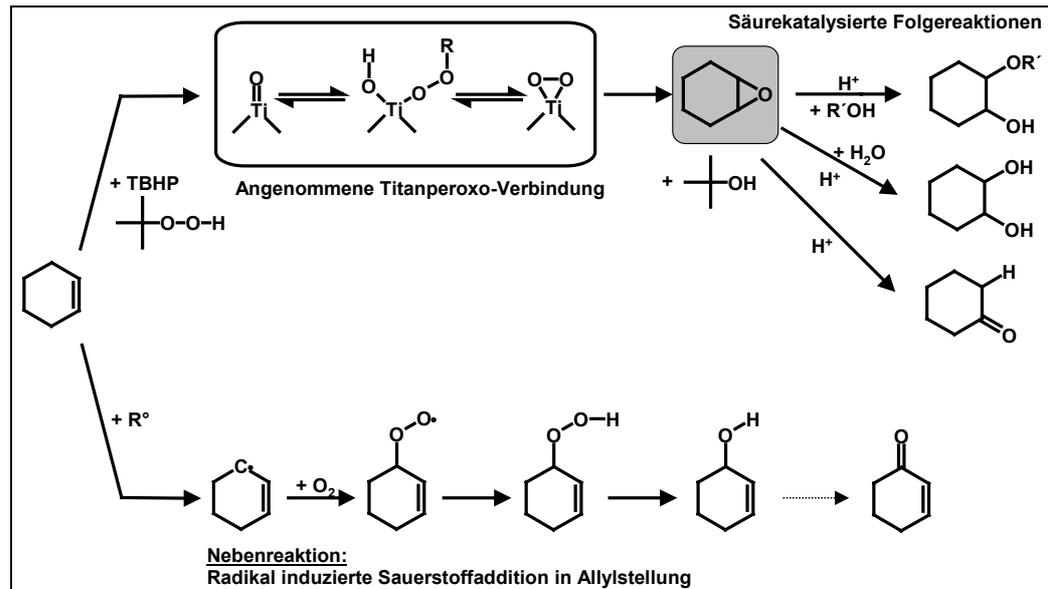


Abbildung 2-2: Angenommener Reaktionsmechanismus der Epoxidierung von Cyclohexen mit tBHP und einem Titan-modifiziertem MCM-41, sowie Folge- und Nebenreaktionen (vgl. [21])

Die radikal-induzierte Nebenreaktion in Allylstellung bei sich der biradikale Luftsauerstoff an das entstandene Cyclohexenyl-Radikal anlagert konnte van der Waal durch Einsatz einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre deutlich verringern [21].

Säurekatalysierte Folgereaktionen, die zu einer Ringöffnung des Epoxids führen, wurden für acide Molekularsiebe gefunden.

Weitere Produkte sind für die Oxidation von Cyclohexen mit Peroxiden durch verschiedene katalysierte und unkatalysierte Reaktion beschrieben worden. Dazu gehören vor allem oligomere Spezies [23, 24, 25, 26, 27].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Präparation

#### 3.1.1 Herstellung

Der an der Universität Leipzig synthetisierte MCM-41 wurde nach folgender Vorschrift hergestellt:

Verwandt wurde eine Synthesemischung der molaren Zusammensetzung:

80	H <sub>2</sub> O
1	Hexadecyltrimethylammonium-bromid (HDTMABr)
4	1,2-Ethandiamin
2	Tetramethylorthosilan (TMOS).

Das TMOS wurde 1 h lang hydrolysiert, das erhaltene Gel anschließend für 3 h in einer Mikrowelle (CEM MDS 2000) bei 75% Leistung und 95°C belassen.

Das resultierende Produkt wurde sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen.

#### 3.1.2 Modifizierung

##### 3.1.2.1 Templatentfernung

Der MCM-41 enthielt noch das Templat HDTMABr (*as synthesized*) in seinem Porengefüge. Für eine Modifizierung und einen späteren katalytischen Einsatz wurde das Templat in einem als *Templatabbrennreaktor* bezeichneten Glasrohr, an dessen unterem Ende sich eine Glasfritte (Por. 0) befindet, entfernt.

Der genaue Versuchsaufbau ist der Abbildung 3-2 zu entnehmen.

Die Glaswolleummantelung des Reaktorrohrs diente dazu, einen beobachteten Kamineffekt zu unterdrücken. Die angelegte Temperatur bewirkte durch aufsteigende warme Luft das Ansaugen kalter Luft am unteren Ende des Ofens. So konnte die gewünschte Temperatur von 540°C in der Reaktionszone erst nach dieser Modifikation erreicht werden.

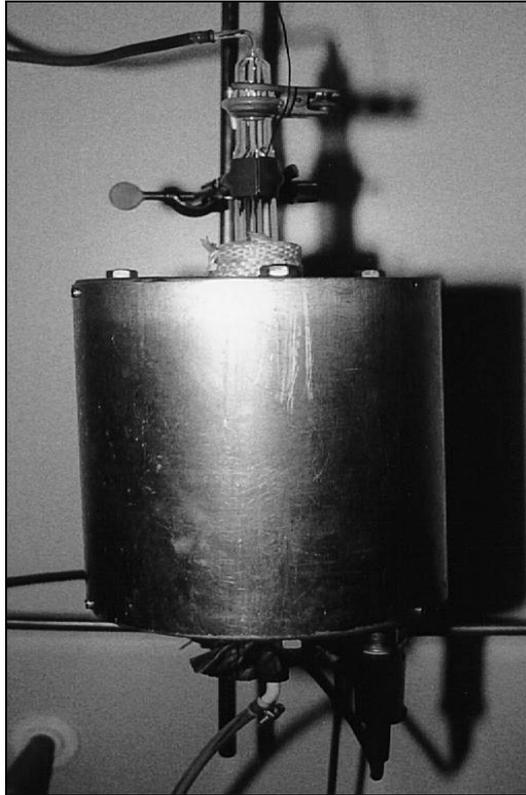


Abbildung 3-1: Templatabbrennreaktor mit Ofen

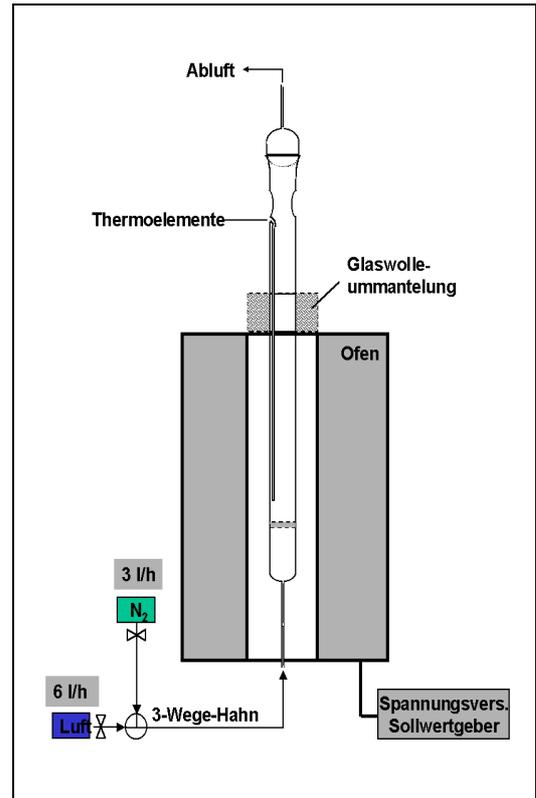


Abbildung 3-2: Templatabbrennreaktor mit Ofen, schematisch

Durch Wärmeeinwirkung findet eine - in der organisch-chemischen Literatur als Hofman-Abbau quartärer Ammonium-Salze bezeichnete – Reaktion statt. Dazu wurde am Sollwertgeber folgendes Temperaturprogramm eingestellt:

- Starttemperatur 25°C
  - Aufheizen auf 540°C in 20 h
  - Halten von 540°C für 1 h
  - Halten von 540°C für weitere 5 (später verlängert auf 6) h
  - Abkühlen auf Raumtemperatur
- } bei einem N<sub>2</sub>-Strom von 3 l·h<sup>-1</sup>
- } bei einem (Preß-)Luftstrom von 6 l·h<sup>-1</sup>

Die vom Sollwertgeber vorgegebene Temperatur (Sollwert) wurde über ein Ni-CrNi-Thermoelement (an der Meßstelle durch ein in den Reaktor eingeschmolzenes Glasrohr fixiert) gemessen (Ist-Temperatur), und über die vom Spannungsgeber ausgegebene Spannung eingeregelt.

Die eingesetzte Menge betrug jeweils 3 g in Laboratmosphäre gelagertem MCM-41. Der Feststoffgehalt war entsprechend von den Schwankungen des Raumklimas abhängig, lag aber in einer Größenordnung von 90%. Limitierender Faktor

für die eingesetzte Menge MCM-41 war die Schütthöhe im Reaktor. Sie mußte in ihrer Ausdehnung dem zuvor ermittelten Temperaturprofil des Ofens angepaßt werden. Es wurde somit eine nahezu konstante Temperatur in axialer Richtung der Schüttung (Höhe ca, 3,5 cm) erzielt.

In den verschiedenen Templatabbrennchargen wurden Massen zwischen 1,4 und 1,6 g erhalten. Geht man von 90% Feststoffgehalt und 40% Templatgehalt im *as synthesized* MCM-41 aus, so ergibt sich ein Wert von 1,62 g als maximal zu erreichende Ausbeute.

Zwei Chargen zeigten dabei unterschiedlich stark gelb-braune Verfärbungen des ansonsten als weißes Pulver erhaltenen, templatfreien MCM-41. Die Verfärbungen sind auf Reste von Templatmolekülen bzw. deren thermische Spaltprodukte zurückzuführen.

Eine Elementaranalyse zweier „templatfreier“ MCM-41-Chargen ergab einen voneinander verschiedenen, aber geringen Kohlenstoffgehalt, obwohl eine Probe deutlichere Verfärbungen aufwies (vgl. 3.2.1). Ab Charge 2 wurde aber - trotz des gemessenen, geringen Kohlenstoffgehalts - die Reaktionszeit unter Luftatmosphäre von 5 h auf 6 h erhöht. Erst Charge 9 zeigte dabei wieder deutliche Verfärbungen. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe:

1. Es kam zu einer Kanalbildung in der Schüttschicht während der Templatentfernung, so daß einige Regionen stärker als andere mit der durchströmenden Luft in Kontakt gekommen sind, und/ oder
2. während des Trocknens freigesetzter Wasserdampf kondensierte im Abluftschlauch aus. Die Amin- bzw. Kohlenstoffverbindungen lösten sich hierin<sup>1</sup> und könnten in die Schüttschicht zurückgeflossen sein.

Grundsätzlich wurden auch die Wandungen des Reaktorrohrs vor der Entnahme des MCM-41 von diesen (siehe Fußnote<sup>1</sup>) Rückständen befreit, und der dunkelbraune bzw. schwarze feste Rückstand an der Wandung oberhalb der Schüttung verworfen.

### 3.1.2.2 Herstellen der Stammlösung

Die Stammlösung zur Modifizierung des MCM-41 mit  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  wurde zuvor hergestellt.

---

<sup>1</sup> Es wurde stets eine intensiv riechende, gelbe Flüssigkeit in der die Schüttschicht abdeckenden Glaswolle, an den Wandungen des oberen Teils des Templatabbrennreaktors, sowie im nachgeschalteten Abluftsystem gefunden.

Die eingesetzten Ti(IV)-alkoxide ( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  und  $\text{Ti}(n\text{-Pr})_4$ ) sind stark hydrolyseempfindlich. Daher war es notwendig, die eingesetzten Alkohole zu trocknen und alle folgenden Arbeitsschritte unter trockenem Schutzgas auszuführen<sup>2</sup>.

Die Alkohole wurden durch Zugabe einer überschüssigen Menge Natriums<sup>3</sup> getrocknet. Anschließend wurde der so getrocknete Alkohol destillativ vom ebenfalls entstandenen Natriumalkoholat abgetrennt. Diese Arbeiten erfolgten unter Argon-Schutzgasatmosphäre.

Die  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  wurden der Vorratsflasche entnommen und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Die teilweise zähen Flüssigkeiten mußten vorsichtig entgast werden, bevor sie durch eine Vakuum-Schleuse in eine Handschuhbox (*glove-box*) eingeschleust werden konnten; in dieser wurden unter Stickstoffatmosphäre die Stammlösungen durch Auffüllen der Volumina der jeweiligen  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  mit dem entsprechenden trockenen Alkohol (ROH) auf 100ml im Meßkolben hergestellt und in ca. 4 ml fassende Septumflaschen verpackt.

Die Stickstoffatmosphäre in der Handschuhbox wird durch eine Grignard-Verbindung wasserfrei gehalten, daraus resultiert ein hoher Gehalt an Ether in der Atmosphäre (Lösemittel für Grignard-Reaktion), der aber keinerlei Probleme in der weiteren Durchführung der Arbeiten zeigte.

Die Konzentration der Stammlösung wurde so ausgelegt, daß sich bei Einsatz von 3 ml pro Gramm trockenem MCM-41 ein Titangehalt von ca. 1,2% ergab.

Die eingesetzten Volumina und die daraus resultierenden Titangehalte auf dem modifizierten MCM-41 sind aus Tabelle 3-1 ersichtlich:

---

<sup>2</sup> Die Arbeiten unter Schutzgas folgten den üblichen Laboroperationen für Schutzgastechnik: Trocknen der Glasgeräte, mehrmaliges evakuieren und belüften der Apparatur mit Schutzgas, Gegenstrom bei Befüllen der Kolben usw.

<sup>3</sup> Bei der Verwendung von Natrium als Trockenmittel sind die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen zu beachten! Dies gilt auch für die Entsorgung des nicht-reagierten Natriums bzw. Natriumalkoholats.

Tabelle 3-1 (Volumina der  $Ti(OR)_4$  in 100 ml Stammlösung)

	$Ti(OEt)_4$	$Ti(Oi-Pr)_4$	$Ti(On-Pr)_4$
Volumen ( $Ti(OR)_4$ ) [ml]	1,75	2,5	2,3
Dichte bei 25°C [ $g\ cm^{-3}$ ]	1,09	0,97	1,04
Farbe der Verbindung	leicht gelb	farblos	strohgelb
M ( $Ti(OR)_4$ ) [ $g\cdot mol^{-1}$ ]	228,15	284,26	284,26
Gehalt Ti/ MCM-41 [%]	1,20	1,23	1,21

### 3.1.2.3 Verankerung der $Ti(OR)_4$

Der vom Templat befreite MCM-41 (in diesem Abschnitt nur noch als MCM-41 bezeichnet) wurde entsprechend seiner Lagerbedingung eingewogen:

Für den über gesättigter  $NH_4Cl$ -Lösung gelagerten MCM-41 wurde der zuvor ermittelte Feststoffgehalt von 78% zu Grunde gelegt. Eine Einwaage von 1,26 g des so gelagerten MCM-41 entspricht dabei einer Trockensubstanzmasse (TS) von 0,98 g<sup>4</sup>.

Für im Vakuum gelagerten MCM-41 wurde ein Feststoffgehalt von 100% angenommen.

Die Trocknung des MCM-41, Modifizierung mit  $Ti(OR)_4$  und Verankerung der Titankomplexe fand in der Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 dargestellten Apparatur statt.

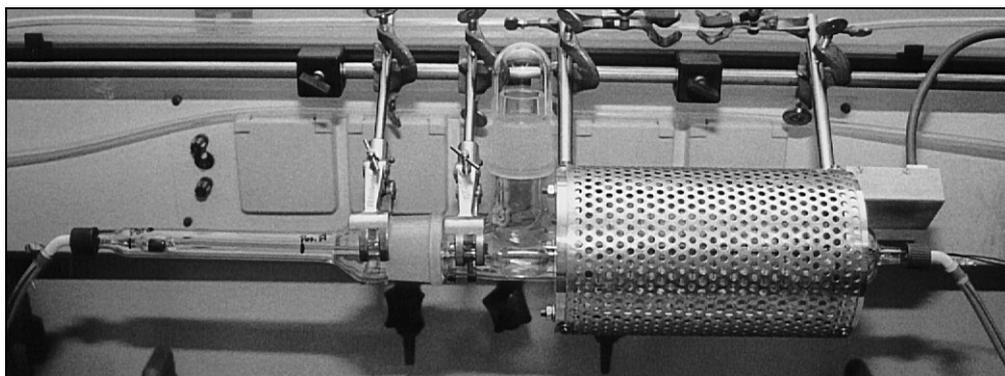


Abbildung 3-1: Aktivierungsrohr mit Ofen

<sup>4</sup> Der Feststoffgehalt wurde zuvor durch wiederholtes Trocknen einer über Wasser gelagerten templatfreien MCM-41-Charge im Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm bestimmt: Auf 300°C in 2 h, Halten für 3 h. Aus den zwei Proben wurde der Mittelwert gebildet.

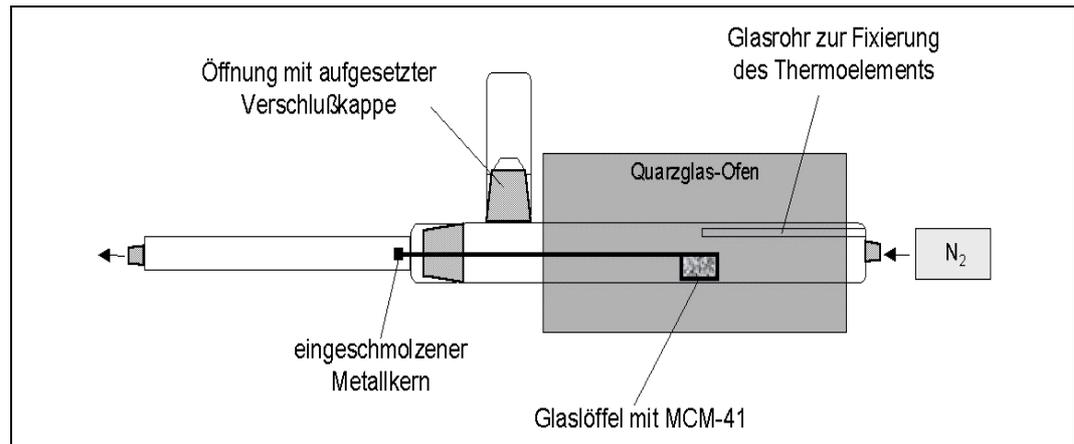


Abbildung 3-2: Aktivierungsrohr mit Ofen, schematisch

Die abgewogene Masse MCM-41 wurde auf dem Löffel verteilt und dieser in das mit Stickstoff gespülte Rohr gegeben, welches mit der Ansatzkappe verschlossen wurde. Der Löffel wurde an seinem Metallkernende mit Hilfe eines außerhalb entlanggeführten Magneten in seine Position in die Mitte des Ofens geschoben. Zur Trocknung des wasserhaltigen MCM-41 wurde folgendes Temperaturprogramm eingesetzt:

- Starttemperatur 25°C
  - Aufheizen auf 300°C<sup>5</sup> in 30 min
  - Halten von 300°C<sup>5</sup> für 3 h
  - Abkühlen auf Raumtemperatur
- } bei einem N<sub>2</sub>-Strom von 3 l·h<sup>-1</sup>

Nachdem die Verschlusskappe der nach oben weisenden Rohröffnung abgenommen und rasch durch ein Septum aus Parafilm ersetzt worden war, wurde der Glaslöffel mit einem Magneten unter die so verschlossene Öffnung zurückgezogen. Mittels einer graduierten Einwegspritze mit aufgesetzter Kanüle (zuvor mehrmals mit Stickstoff gespült) konnte die unter 3.1.2.2 hergestellte Stammlösung aus Ti(OR)<sub>4</sub> aufgegeben werden. Auf eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit wurde schon bei der Aufgabe geachtet. Zusätzlich wurde mit der gleichen Spritze noch 1 ml des entsprechenden, getrockneten Alkohols auf den Löffel gegeben, so daß der Feststoff vollständig mit Flüssigkeit überschichtet war (Tränkung aus überstehender Lösung (*soaking-* oder *wet-Methode*)).

Um eine möglichst homogene Verteilung der Titanzentren über den MCM-41 zu erzielen, wurde außerdem eine entsprechend geringe Aufheizrate im Temperatur-

<sup>5</sup> Dafür war am Sollwertgeber die Einstellung einer Temperatur von 355°C notwendig.

programm (Verankerung der Titankomplexe) angewandt. Hierdurch sollte ein für die Diffusion der Titankomplexe in den Poren ausreichender Zeitraum gewährleistet werden.

Das folgende Temperaturprogramm wurde benutzt:

- Starttemperatur 25°C
  - Aufheizen auf 300°C<sup>5</sup> in 3 h
  - Halten von 300°C<sup>5</sup> für 3 h
  - Abkühlen auf Raumtemperatur
- } bei einem N<sub>2</sub>-Strom von 3 l·h<sup>-1</sup>

Der korrekte Verlauf der Temperaturprogramme wurde mittels eines angeschlossenen x,t-Schreibers (Meßbereich: 0 bis 800°C, Papiervorschub: 1 cm·h<sup>-1</sup>) überwacht.

Der abgekühlte MCM-41 wurde in Rollrandgläser abgefüllt, gewogen (bei verschlossenen Gläsern) und anschließend (bei unverschlossenen Gläsern) in einem Exsikkator über gesättigter, wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gelagert. Im weiteren Verlauf dieser Diplomarbeit wurden die später modifizierten MCM-41-Proben davon abweichend möglichst schnell in verschlossene Gläser überführt, gewogen und in einem evakuierten Exsikkator gelagert (vgl. dazu 4.2).

## 3.2 Charakterisierung

### 3.2.1 Elementaranalyse

Die Analyse der Proben wurde mit einem Eagert 200 Elementaranalyzer 1108 durchgeführt.

Die in eine Zink-Kartusche exakt eingewogenen Proben wurden mittels eines Helium-Trägergasstroms über Kupfer- und Wolframoxid-Kontakte geleitet und bei 1020°C verbrannt. Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wurden über einen Massendetektor gemessen. Der Gehalt an den entsprechenden Elementen wurde über die eingesetzte Einwaage zurückgerechnet und in Prozent bezogen auf die Probenmasse angegeben. Dabei ist diese wiederum vom Feststoffgehalt der Probe (Wasseraufnahme!) abhängig. Deshalb muß auch der ermittelte Kohlenstoffgehalt dieser Proben nicht in Relation zu dem ermittelten Wasserstoffgehalt (gemessen als H<sub>2</sub>O) stehen.

Im Gegensatz zur Charge 2, die nach der Templatentfernung (wie unter 3.1.2.1 beschrieben) eine gelb-braune Verfärbung zeigte, wurde Charge 4 – nach einer Verlängerung der Reaktionszeit von 5 h auf 6 h Haltezeit unter Luftatmosphäre - als rein-weißes Pulver erhalten.

Die Analysedaten zeigt Tabelle 3-1.

*Tabelle 3-1 (Elementaranalyse der Chargen 2 und 4)*

Probenbezeichnung	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]
Charge 2 <sup>a</sup>	0,8536462	1,082369	0
Charge 4 <sup>b</sup>	0,3828163	3,020565	0

<sup>a</sup> Templatentfernung an Luft 5 h

<sup>b</sup> Templatentfernung an Luft 6 h

Die Analysedaten beider Proben zeigen einen geringen Restkohlenstoffgehalt auf dem MCM-41. Beide Proben unterschieden sich zwar deutlich in ihrer Pulverfarbe. Es zeigte sich aber, daß die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt deutlich geringer waren, als die Pulverfarbe vermuten ließ.

### 3.2.2 XRD

Die Röntgendiffraktometrie-Analysen (XRD) wurden mit einem Philips X'pert-System mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt und mit einer Philips X'pert-Software ausgewertet.

Fixiert wurden die in dünner Schicht aufgetragenen Pulverproben dabei mit einem handelsüblichen Silikonfett auf einem Objektträger aus Glas.

Die Proben wurden mit einem Cu-K $\alpha$ -Strahler (Wellenlänge 1,542 Å) bestrahlt und die konstruktive Interferenz der an der geordneten hexagonalen MCM-41-Porenstruktur gebeugten Röntgenstrahlung im Winkelbereich von 1 bis 30° 2 $\Theta$  detektiert.

Der Netzebenenabstand (d) kann aus dem Eintrittswinkel ( $\Theta$ ) mit Hilfe des Braggschen Gesetzes berechnet werden:

$$d = \frac{n * \lambda}{2 * \sin \Theta} \quad (3-1)$$

n = ganzzahliges Vielfaches des Gangunterschiedes der eintretenden Röntgenwellen

$\lambda$  = Wellenlänge der emittierten Strahlung der eingesetzten Röntgenröhre

Eine Umrechnung vom Netzebenenabstand ( $d$ ) in die kristallographische Einheitszellenlänge ( $a$ ) erfolgt nach:

$$a = \frac{2 * d}{\sqrt{3}} \quad (3-2)$$

Der Zusammenhang beider Größen ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

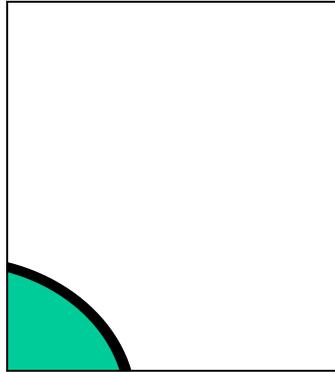


Abbildung 3-1: Symmetrierelationen im hexagonalen Gitter:  $d$  und  $a$  Werte

Der Netzebenenabstand ( $d$ ) enthält genau einen Porendurchmesser und eine Wandstärke; daher dient er häufig zur Porengrößenklassifizierung des MCM-41.

### 3.2.3 SEM

Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurde ein Hitachi scanning electron microscope S-3200N eingesetzt.

Die Probe wurde dazu auf einem tellerförmigen Träger in dünner Schicht aufgeklebt und mit Gold bedampft.

### 3.2.4 REM/EDX

Die REM/EDX-Aufnahmen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss (Beschleunigungsspannung 20 kV, Abstand zur Probe 25 mm) unter Verwendung von Link/ Isis 300-Systemsoftware.

Diese Technik erlaubt, sowohl ein Video-Bild als auch ein Röntgenemissionsspektrum der Probe zu erhalten.

Der Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops wird rasterförmig über die Probe geführt. Dabei werden die Elektronen teilweise direkt vom Probenkörper in einem inelastischen Stoß reflektiert und vom Detektor als elektrisches Signal gemessen. An der Probenoberfläche gestreute Elektronen bewirken eine Intensi-

tätserniedrigung des reflektierten Elektronenstrahls. Aus diesen elektrischen Signalen wird ein Video-Signal erzeugt, welches einer Fotografie (mit sehr großer Vergrößerung) ähnlich sieht. „Licht- und Schatteneffekte“ rühren allerdings vom oben erwähnten Intensitätsverlust durch gestreute Elektronen her.

Da es sich bei dem Elektronenstrahl um einen Strahl mit hoher Ladungsdichte handelt, wird die Oberfläche entsprechend elektrisch aufgeladen. Dies führt zum einen zu schlechteren Videobildern, zum anderen kann die Probe (besonders bei schlecht leitenden Substanzen wie dem MCM-41) zerstört werden. Besonders große Probenteile, und damit vom leitenden Untergrund weit entfernte Oberflächen, sind dadurch schlecht fokussierbar. Es bedarf nur wenig (Analyse-)Zeit, um sie zu zerstören. Die Leitfähigkeit wird in diesem Fall durch *Besputterung* der Oberfläche mit Gold verbessert (die Probe (Charge 4.1) wurde so schon für die SEM-Aufnahmen präpariert, und hier erneut verwendet)<sup>6</sup>.

Der für die REM-Aufnahmen eingesetzte Elektronenstrahl führt aber auch zu einem Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Schalen der bestrahlten Elemente. Dabei fallen Elektronen aus höheren Schalen auf die so freigewordenen tieferen Schalen. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Die abgestrahlten Energiebeträge (bzw. die entsprechende Wellenlängen) sind für die jeweiligen Elemente spezifisch, die anhand von gespeicherten Vergleichsspektren identifiziert werden können.

Neben dem gesamten Röntgenemissionsspektrum erlaubt die eingesetzte Software auch die selektive Filterung der detektierten Röntgenemissionen nach Elementen. So erhält man eine bildliche Darstellung der Elementverteilung auf dem untersuchten Probenkörper (soweit wie der Elektronenstrahl ein- bzw. die Röntgenstrahlung aus dem untersuchten Objekt auszutreten vermag).

Es wurden – wie bei den SEM-Aufnahmen (vgl.4.1.2) – verschieden geformte Objekte auf dem Probenträger gefunden und untersucht.

---

<sup>6</sup> Für eine gleichzeitige EDX-Analyse ist die Goldbesputterung dann problematisch, wenn die gesuchten Elemente ein ähnliches Röntgenemissionsspektrum besitzen wie Gold. In einem solchen Fall muß dann zu Lasten eines schlechteren Videobildes auf die Behandlung mit Gold verzichtet werden.

### 3.2.5 Aufschluß/AAS

Der Aufschluß des MCM-41 erfolgte durch Vermischen von ca. 1,2 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ca. 60 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und ca. 50 mg Probe (Ti/MCM-41) in einem Mörser.

Diese Mischung wurde in einen Nickeltiegel<sup>7</sup> (mit Deckel) überführt und 50 min bei 800°C im Muffelofen zu einem glasartigen Aufschlußkuchen umgesetzt. Anschließend wurde der so erhaltene Feststoff durch viermalige Zugabe von je 5 ml einer Lösung, bestehend aus  $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%-ig)/  $\text{H}_2\text{O}$  (9/ 30/ 61 ml), und mehrmaliges Erhitzen bis zum Aufschäumen in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung wurde in einem Meßkolben mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 50 ml aufgefüllt.

Bei der ersten Durchführung wurde eine gelbe Lösung erhalten. Bei den folgenden Versuchen änderte die zunächst ebenfalls gelbe Lösung ab Zugabe der zweiten 5 ml Lösung ihre Farbe zu grün. Hierbei dürfte Nickelmetall des Tiegels durch die Behandlung in Lösung gegangen sein.

Die so erhaltenen Aufschlußlösungen sollten anschließend durch die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf ihren Titangehalt analysiert werden.

Ein Geräteausfall machte aber eine Bestimmung bis zum derzeitigen Zeitpunkt unmöglich.

### 3.2.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Oberfläche der Proben wurde mit einem Ströhlein-Instruments Area-Meter II bestimmt.

Die Meßmethode beruht auf der Messung eines Druckunterschieds zwischen einem Gefäß mit Probe (Probengefäß) und einem ohne Probe (Vergleichsgefäß). Der Druckunterschied entsteht durch die Adsorption von  $\text{N}_2$  an der Oberfläche der Probe bei der Temperatur des flüssigen  $\text{N}_2$ ; er ist ablesbar an einem U-Rohr-Manometer, dessen beide Schenkel jeweils mit einem der beiden Meßgefäße verbunden sind und die gegeneinander isoliert werden können.

Zur Durchführung einer Messung wurden die Proben in Rollrandgläsern vorher 4 h (bei der Wiederholungsmessung 2 h) im Trockenschrank, die Meßgefäße in der gleichen Zeit in einem zum Meßgerät gehörigen Ausheizblock bei 200°C getrocknet.

---

<sup>7</sup> Bei einer früheren Durchführung des Aufschlusses wurde ein Platintiegel benutzt. Dieser stand aber aus Kostengründen nicht zur Verfügung.

Um alle auf der Oberfläche adsorbierten Fremdmoleküle zu entfernen, wurden die Proben direkt nach dem Einfüllen in die Messgefäße mit N<sub>2</sub> für mindestens 30 Minuten gespült.

Bei der Messung selbst wurden die Probengefäße an das Meßgerät angeschlossen, beide Gefäße (Proben- und Vergleichsgefäß) mittels eines Wasserbades auf Raumtemperatur temperiert und ein Druckausgleich zwischen ihnen hergestellt. Anschließend wurde das Wasserbad gegen ein Dewargefäß mit flüssigem N<sub>2</sub> ausgetauscht, und – bei voneinander getrennten Manometerschenkeln – auf die Temperatur des flüssigen N<sub>2</sub> abgekühlt. Durch Verbinden der beiden Schenkel des Manometers kann nach Erreichen einer konstanten Anzeige der Druckunterschied zwischen den beiden Gefäßen als Differenz des Flüssigkeitsstandes in den beiden Schenkeln des Manometers abgelesen werden. Der Druck sinkt dabei auf Seiten des Probengefäßes bzw. des zugehörigen Schenkels durch die Adsorption von N<sub>2</sub> auf der Oberfläche der Probe gegenüber dem Vergleichsgefäß ab.

Die Einwaagen und die daraus resultierenden Oberflächen sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche (S<sub>g</sub>) erfolgte nach folgenden Gleichungen, die der Bedienungsanleitung des Gerätes entnommen wurden:

$$p = C_2 \cdot p_B - 7,7 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta h \quad (3-3)$$

$$S_g = 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(785 - p) \cdot \Delta h}{m} \cdot (C_1 + 6,65 \cdot 10^{-5}) \cdot p \quad (3-4)$$

p<sub>B</sub>: Luftdruck bei Durchführung der Messung in [Torr]

Δh: Differenz des Flüssigkeitsstandes in den Schenkeln des U-Rohrmanometers in [mm]

m: Masse der Probe in [g]

Gerätespezifische Konstanten:

C<sub>1</sub>= 0,1027

C<sub>2</sub>= 0,2782

### 3.2.7 UV/VIS

Die Proben wurden an einem Perkin-Elmer 555 UV-VIS Spectrophotometer, ausgerüstet mit einer Integrationskugel, in diffuser Reflektion vermessen. Ca. 100-150 mg einer Probe wurden auf einen Teflonprobenhalter aufgebracht.

*Tabelle 4 (UV-VIS–Aufnahmeparameter)*

Spaltbreite	4 nm
Scangeschwindigkeit	120 nm·min <sup>-1</sup>
Papiervorschub	20 nm·min <sup>-1</sup>
Meßbereich	500 – 200 nm

Für die Auswertung wurden die erhaltenen Meßkurven in eine normierte Transmission umgerechnet:

$$T_{v_{normiert}} = (T_v - T_{v_{Start}}) \cdot Faktor \quad (3-5)$$

$$Faktor = \frac{100}{(T_{v_{Ende}} - T_{v_{Start}})} \quad (3-6)$$

### 3.3 GC-Analytik

#### 3.3.1 Geräteparameter und Temperaturprogramm

Es wurden zwei verschiedene Hewlett Packard Gaschromatographen zur Analyse der Proben eingesetzt; die Auswertung erfolgte mittels HP-Chemstation-Software unter Windows 3.1 für das 5890 Series II bzw. unter Windows 3.11 für das 6890:

Tabelle 3-1 (GC-Geräteparameter, Temperaturprogramm und Retentionszeiten)

Parameter und Retentionszeiten	HP-5890 Series II	HP-6890
Trägergas	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Injektor	Split/ Splitless	Split/ Splitless
<i>Injektortemperatur</i>	250°C	250°C
<i>Split</i>	1:99	1:100
Säule	HP-5/ MS	HP-5
<i>Dimensionen</i>	30 m, 250 µm	30 m, 320µm
<i>Filmdicke</i>	0,25 µm	0,25 µm
<i>stationäre Phase</i>	5% Phenyl-methyl-siloxane	5% Phenyl-methyl-siloxane
<i>Säulenvordruck</i>	55 kPa	51 kPa
Detektor	FID	FID
<i>Detektortemperatur</i>	300°C	300°C
<i>Brenngas</i>	H <sub>2</sub> / Luft	H <sub>2</sub> / Luft
<i>Make-up-Gas</i>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Temperaturprogramm	35°C für 1,5 min, auf 230°C in 6 min (32,5°C min <sup>-1</sup> ), 230°C für 7,5 min	35°C für 1,5 min, auf 230°C in 6 min (32,5°C min <sup>-1</sup> ), 230°C für 7,5 min
Retentionszeiten [min]		
<i>Cyclohexen</i>	2,4	3,1
<i>tBHP</i>	2,7	3,3
<i>Cyclohexenoxid</i>	4,0	4,4
<i>2-Cyclohexen-1-on</i>	4,6	4,9

### 3.3.2 Linearitäts- und Responsefaktor-Bestimmung

Der FID-Detektor verbrennt die – durch die Säule aufgetrennten – organischen Substanzen. Dabei ist er masseselektiv. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen eluierter Masse und dem (elektrischen) Signal des FID. Dieser lineare Zusammenhang gilt streng jedoch nur in einem bestimmten Massebereich (Linearitätsbereich): Unterhalb dieses Bereichs stört das Untergrundrauschen, oberhalb dieses Bereichs eine Überfrachtung des Detektors die Linearität.

Das erhaltene FID-Signal ist außerdem von den Bindungspartnern des Kohlenstoffs abhängig. Besonders Heteroatome im Molekül bewirken eine starke Abweichung im Vergleich zu den Signalen, die man bei gleicher Molekülmasse für reine Kohlenwasserstoffe erhält. Der Responsefaktor stellt hierfür einen Korrekturfaktor dar, so daß die mit ihm korrigierten Peaks bei gleicher Masse der injizierten Substanzen ein gleich großes Signal ergeben. Er wurde in dieser Arbeit nicht absolut, sondern nur relativ für die einzelnen Substanzen bezogen auf Cyclohexen (als 1 definiert) ermittelt.

Beide Bestimmungen wurden gleichzeitig durch das Vermessen einer Verdünnungsreihe in den GC's durchgeführt.

Ausgehend von drei Stammlösungen (hergestellt durch Einwaage der Referenzsubstanzen), die der Reaktionslösung bei einem Umsatz von ca. 20% entsprachen, wurden Verdünnungsreihen mit einem Faktor von 1:10, 1:50 und 1:100 hergestellt.

Über die Konzentration der Lösungen in den Meßkolben und dem injizierten Volumen von 0,5 µl kann die injizierte Masse für die einzelnen Substanzen gegen die absolute Peakfläche (Area) aufgetragen werden<sup>8</sup>. Für die Stammlösungen zeigte sich, daß sie deutlich außerhalb des Linearitätsbereiches lagen, während die übrigen Konzentrationen im Diagramm dem Verlauf einer Geraden gut folgten.

Der relative Responsefaktor wurde aus den Steigungen der jeweiligen Geraden bezogen auf die Steigung der Cyclohexen-Gerade bestimmt<sup>9</sup>. Dabei wurden Werte >1 für die übrigen Substanzen erhalten. Die korrigierte Peakfläche ergab sich dann durch Multiplikation der gemessenen Peakfläche mit dem entsprechenden Faktor.

---

<sup>8</sup> Jede Konzentration wurde dreimal injiziert und aus den einzelnen Area der Mittelwert ermittelt.

<sup>9</sup> Der Wert des y-Achsenabschnitt war vernachlässigbar klein.

Durch umfangreiche Reparaturarbeiten am HP 5890 Series II, bei denen auch der FID-Detektor gereinigt und ein neues, funktionierendes Make-up-Gasventil eingebaut wurden, war es nötig, erneut eine Responsefaktor-Bestimmung am Gerät vorzunehmen.

Die erhaltenen Responsefaktoren sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt:

*Tabelle 3-1 (Responsefaktoren)*

	Cyclohexen	tBHP	Cyclohexenoxid	2-Cyclohexen-1-on
HP-5890II	≡ 1	1,78	1,10	1,11
HP-6890	≡ 1	2,11	1,63	1 <sup>10</sup>
HP-5890II (repariert)	≡ 1	1,89	1,46	1,38

### 3.4 Testreaktion

Eine für die heterogene Katalyse wichtige Untersuchung der Titanzentren und insbesondere ihrer Umgebung ist teilweise nur durch aufwendige Techniken (wie etwa EXAFS oder XANES, die beide eine Synchrotron-Strahlungsquelle benötigen) möglich. Der Einsatz von UV-VIS- und FT-IR-Technik zur Untersuchung der Koordinationsphäre des aktiven Titanzentrums war erst gegen Ende dieser Arbeit bzw. noch nicht möglich. Deshalb kam der gewählten Testreaktion eine außerordentliche Bedeutung bei der Bewertung einer erfolgreichen Modifizierung des MCM-41 mit Ti(OR)<sub>4</sub> zu.

#### 3.4.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Die Epoxidierung von Cyclohexen mit tBHP wurde als Testreaktion ausgewählt. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, daß das cyclische Alken keine Umlagerungsreaktionen im Kohlenstoffgerüst eingeht, und daher ein schmales und wohl definiertes Produktspektrum besitzt.

Darüberhinaus liefern die Ergebnisse des Cyclohexens eine gute Grundlage für die Abschätzung des Epoxidierungsvermögens des titanmodifizierten MCM-41 bei größeren Molekülen - einem möglichen Einsatzgebiet des Katalysators.

<sup>10</sup> Für eine Verdünnungsreihe (hergestellt analog der für die Responsefaktor-Bestimmung am HP-5890 Series II) wurde bei einem Verdünnungsfaktor von 1:50 und 1:100 kein Signal erhalten. Als Responsefaktor wurde deshalb hier der Wert 1 angenommen.

Die Testreaktion wurde in dem in Abbildung 3-1 bzw. Abbildung 3-2 dargestellten, doppelwandigen Reaktionsgefäß durchgeführt.

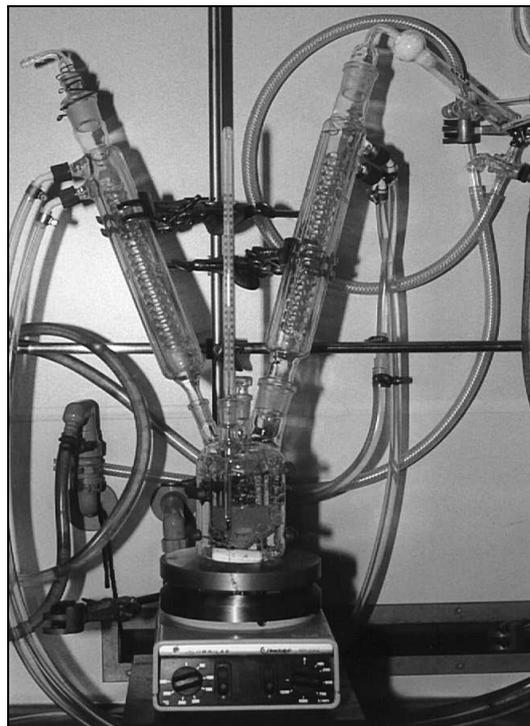


Abbildung 3-1: Reaktionsgefäß

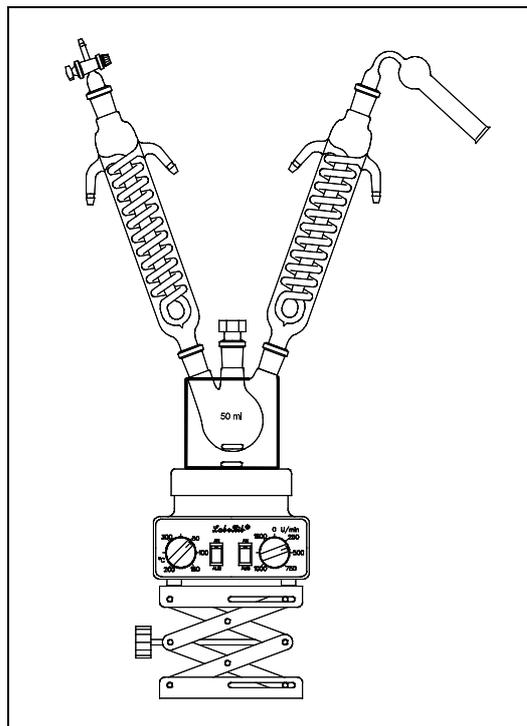


Abbildung 3-2: Reaktionsgefäß, schematisch

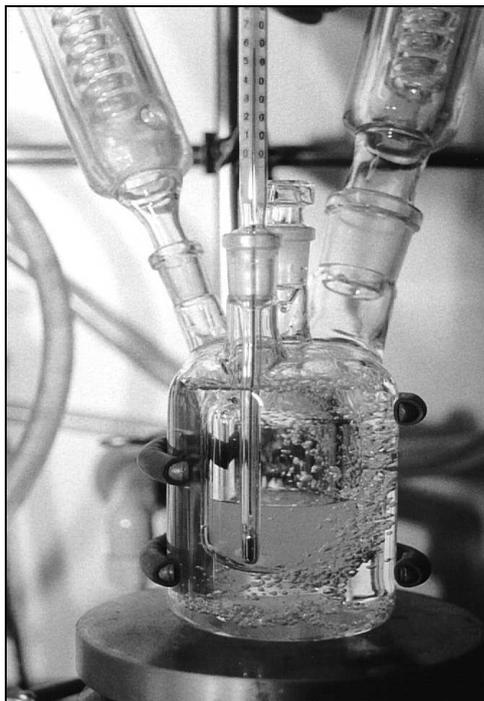
Der äußere Mantel diente der Temperierung des inneren Reaktionsgefäßes: Es wurde ein azeotropes Gemisch (homogenes Azeotrop mit Druckmaximum (entsprechend einem Siedepunktminimum)) aus Methanol und *n*-Heptan ( $x_{\text{Methanol}} = 0,83$ ) eingefüllt und zum permanenten Sieden unter Rückfluß erhitzt. Der Siedepunkt dieses Azeotrops beträgt bei 760 mm Hg  $60,5^{\circ}\text{C}^{11}$  (annähernd  $60^{\circ}\text{C}$ ).

Das Reaktionsgefäß wurde vor der Reaktion mindestens 1 Stunde bei  $100^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank gelagert und vor dem Abkühlen verschlossen.

Vor dem Erhitzen des Temperiergemisches im Mantel wurden 10 ml des Lösemittels (ACN,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw. *n*-Decan, vgl. 0) und das Cyclohexen in das Reaktionsgefäß eingefüllt und mit der Temperierflüssigkeit zusammen auf die Reaktionstemperatur von ca.  $60^{\circ}\text{C}$  gebracht. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die jeweilige tBHP-Lösung hinzugefügt. Unmittelbar danach wurde der frisch abgewogene Katalysator über einen Trichter hinzugegeben.

<sup>11</sup> Quelle: Tanaka T., *Fluid Phase Equilib.* **24** (1985) 187.

Weitere 3 ml Lösemittel dienen dazu, sämtliche Katalysatorreste von den eingesetzten Laborgeräten in die Reaktionslösung zu spülen.



*Abbildung 3-3: Reaktionsgefäß, Detailansicht*

Die Probenahme erfolgte nach 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten Reaktionszeit.

Vor der Analyse mittels GC bzw. GC-MS, mußte der Feststoff abgetrennt und die Reaktionslösung auf den Linearitätsbereich des verwendeten GC-Detektors verdünnt werden (vgl. 3.3.2). Dies geschah durch selbst hergestellte Filter: Das untere Ende einer Pasteur-Pipette wurde mit vorsichtig verdichteter Glaswolle flüssigkeitsdurchlässig verschlossen. Darüber wurde eine ca. 1 cm hohe Schicht handelsüblichen Kieselgels gefüllt. 3 Tropfen der als Probe entnommenen Reaktionslösung wurden aufgetragen, diese konnten in die Kieselgelschicht einsickern und unter Aufgabe von ca. 1 ml des jeweils verwendeten Lösemittels, sowie Zuhilfenahme von ca. 10 ml Luft durch den Filter in das Probefläschchen gepreßt werden.

Es sollten nur äquimolare Mengen der beiden Edukte eingesetzt werden (vgl. Fußnote<sup>13</sup>). Tabelle 3-1 zeigt eine Zusammenstellung der eingesetzten Mengen und Volumina der jeweiligen Eduktkomponenten:

Tabelle 3-1 (eingesetzte Eduktmengen/ -volumina)

Edukt	Cyclohexen	tBHP			
		in Decan (5,5 M)	in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (4,28 M) <sup>12</sup>	(in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) (8,15 M) <sup>13</sup>	in H <sub>2</sub> O (70%-ig)
Menge [mmol]	35	35	35	28,5 <sup>a</sup>	35
Volumen [ml]	3,6	6,4	8,2	3,5	4,8

<sup>a</sup> Korrigierter Wert gibt die tatsächlich zugegebene Molmenge an (vgl. Fußnote <sup>13</sup>)

Alle drei Komponenten (Cyclohexen, tBHP und ACN) wurden durch Lagerung über Molsieb 4A getrocknet<sup>14</sup>.

### 3.4.2 Variation der Lösemittel

#### 3.4.2.1 tBHP-Lösemittel

Handelsüblich ist eine 70%-ige, wäßrige tBHP-Lösung. Daneben sind noch wasserfreie tBHP-Lösungen (in Nonan und Decan) kommerziell erhältlich. Letztere wurde aus Preisgründen eingesetzt.

Eine wasserfreie tBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung wurde wie folgt selbst hergestellt:

In einem 1 l-Scheidetrichter wurden 250 ml 70%-ige, wäßrige tBHP-Lösung und 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zusammengegeben und mehrmals kräftig geschüttelt. Nach Entmischung der beiden Phasen wurde die untere, organische Phase abgetrennt (die wäßrige Phase hatte ein Volumen von 64 ml) und in einem 1 l-Einhalskolben mit Hilfe eines Ölbadens unter ständigem Rühren zum Sieden (ca. 55°C) erhitzt<sup>15</sup>. Der Kolben war mit einem Wasserabscheider mit aufgesetztem Intensivrückflußkühler versehen.

<sup>12</sup> Die tBHP-Lösung wurde entsprechend der Vorschrift unter 3.4.2.1 hergestellt.

<sup>13</sup> Aus einer vorangegangenen Diplomarbeit war eine vermeintlich 100%-iges tBHP (Etikett) vorhanden; auf dieser Grundlage wurde auch das zuzugebende Volumen berechnet. Eine spätere Molariätsbestimmung (vgl.3.4.2.1) ergab einen Wert von 8,15 M.

<sup>14</sup> Das Molsieb wurde dazu vorher aktiviert: Mögliche adsorbierte, organische (brennbare) Verunreinigungen wurden durch Waschen mit Wasser desorbiert. Anschließend wurde das Molsieb abdekantiert und bei 300°C für 22,5 h im Muffelofen getrocknet. Abkühlen im Vakuum.

<sup>15</sup> Bei Arbeiten mit tBHP (wie allgemein bei Peroxiden) ist besondere Vorsicht geboten: Das Erhitzen von Peroxid-Lösungen sollte nur hinter geeigneten Schutzwänden geschehen (Explosionsgefahr!). Die Herstellung und Verwendung von konzentrierten Lösungen ist zu vermeiden. Es sollten keine Säuren (auch Festkörpersäuren) zu einer konzentrierten Peroxid-Lösung gegeben werden.

Die Trocknung des tBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisches geschieht dadurch, daß das ternäre Gemisch tBHP/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ Wasser aus dem Sumpf als Azeotrop mit Siedepunktminimum aufsteigt und beim Abkühlen in ein heterogenes Zweiphasengemisch tBHP/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Wasser zerfällt. Das leichtere Wasser scheidet sich dabei als obere Phase innerhalb des Wasserabscheiders ab. Die schwerere, organische Phase wird in den Sumpf zurückgeleitet und reichert sich dort an.

Die Reaktion wurde nach Erreichen einer konstanten Temperatur 8 h unter Rückfluß betrieben. Es konnten auf diese Weise noch ca. 9 ml Wasser abgetrennt werden.

Zur vollständigen Trocknung wurde die erhaltene tBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung auf zwei PE-Flaschen (es wurden ca. 500 ml tBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung erhalten) aufgeteilt, mit aktiviertem Molsieb 4A versetzt und 2 Tage bei +4°C im Kühlschrank gelagert.

Dieses Verfahren stellt eine kostengünstige Methode zur Herstellung einer wasserfreien tBHP-Lösung dar. Die relativ geringe Konzentration des tBHP im Lösemittel ist dem Abziehen des Extraktionsmittels (z.B. durch einen Rotationsverdampfer) aus Sicherheitsgründen vorzuziehen.

Die Molarität der Lösung wurde titrimetrisch bestimmt:

Aus 12,5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O in 100 ml Wasser wurde eine 0,1 N Natriumthiosulfat-Lösung hergestellt.

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 25 ml *iso*-Propanol, 1 ml Eisessig und 10 ml frische, gesättigte und gekühlte NaI-Lösung vorgelegt. Dazu wurden 0,25 ml der tBHP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung gegeben und ca. 60 s unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung wechselte dabei von leicht-gelb zu tiefbraun.

Bei Titration mit der 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung wechselte die Farbe von braun über gelb bis zur farblosen Lösung (Endpunkt der Titration).

Durch Zugabe von 3-4 Tropfen einer Stärkelösung kurz vor Erreichen des Endpunktes läßt sich dieser deutlicher erkennen.

Die Molaritätsbestimmung wurde dreimal wiederholt, durch Berechnung mit

$$\text{Molarität}_{\text{Hydroperoxid}} = \frac{\text{Molarität}_{\text{Titrant}} \cdot \text{ml Titrant}}{2 \cdot \text{ml tBHP-Lösung}} \quad (3-7)$$

es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 3-1 (Zugesetzte Volumina und Molarität der tBHP/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung)

Messung	1	2	3	Mittelwert
Volumen Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ml]	21,4	21,6	21,2	-
Molarität [mol l <sup>-1</sup> ]	4,28	4,32	4,24	4,28

Die ermittelte Molarität der Lösung lag unterhalb der Literaturangaben, stimmte aber mit der theoretisch zu erhaltenen Molarität sehr gut überein.

Die Molaritäten aller verwendeten tBHP-Lösungen wurden mit obiger Methode ermittelt:

Tabelle 3-2 (Ermittelte Molaritäten der verwendeten tBHP-Lösungen)

tBHP	In H <sub>2</sub> O	in Dekan	in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	„rein“ <sup>ca</sup>
Molarität [mol l <sup>-1</sup> ]	7,34	5,48 <sup>b</sup>	4,28	8,15
Gehalt [%]	66,15 <sup>c</sup>	68,02	29,11	55,43

<sup>a</sup> Die Lösung war nicht 100%-ig, sondern erhielt noch das Extraktionsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<sup>b</sup> Laut Herstellerangabe ca. 5,5 molar

<sup>c</sup> Laut Herstellerangabe 70%-ig

Es wurde auch versucht, das tBHP aus wässriger Lösung mittels *n*-Decanol zu extrahieren und durch einfaches Separieren des Zwei-Phasengemisches zu trennen; aus der abgetrennten organischen Phase wiederum wurde dann versucht, mit dem polarereren ACN das tBHP direkt in das Lösemittel der Testreaktion aufzunehmen. Der Wassergehalt der tBHP/*n*-Decanol-Lösung wurde mittels GC/MS quantitativ gemessen.

Es wurde ein hoher Anteil Wasser in der abgetrennten organischen Phase festgestellt. Zudem konnte über das Verteilungsverhältnis des tBHP in den beiden Phasen keine Angabe gemacht werden.

Aus den genannten Gründen wurde auf die in der Literatur beschriebene Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zurückgegriffen, obwohl das chlorhaltige Lösemittel als unökologisch gilt und auch bei einer technischen Anwendung einen erhöhten (Arbeits-) Sicherheitsaufwand erfordert.

### 3.4.2.2 Reaktionslösemittel

Standardgemäß wurde ACN als Lösemittel eingesetzt.

Bei der Verwendung von tBHP in Decan wurde aber auch Decan bzw. bei tBHP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eingesetzt.

Im Gegensatz zum ACN wurden dabei beide - ohne vorherige Trocknung - ihrer Vorratsflasche entnommen.

### 3.5 NMR-Analyse

Zur Untersuchung der Testreaktion auf Spuren von Nebenprodukten, die sich anhand der GC/FID- bzw. GC/MS-Technik nicht oder nur schwer nachweisen lassen, wurde ein NMR-Experiment durchgeführt.

Einer Standard-Reaktionslösung (Versuch 6.2.2) wurde nach 5-stündiger Reaktion eine Probe von ca. 3 ml entnommen. Hiervon wurde mittels einer Pasteurpipette, die mit einer 2 cm hohen Glaswollschicht am unteren Ende versehen wurde, der Katalysator abfiltriert. Die Probe wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert. Am folgenden Tag wurde diese Probe in einem 25 ml 1-Halskolben zu DMSO-d<sub>6</sub> gegeben und gewogen. Unter Rühren und einem kräftigem N<sub>2</sub>-Strom (ca. 1 l·min<sup>-1</sup>), der über eine Pasteur-Pipette direkt oberhalb der Lösung in den Kolben geleitet wurde, wurde die Lösung 2 h lang mit einem Wasserbad auf ca. 45°C erwärmt und die leicht flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Gewichtsverlust wurde durch Wiegen bestimmt. Es wurden zudem noch drei GC-Analysen der jeweiligen Lösungen (Reaktionslösung, Reaktionslösung mit DMSO-d<sub>6</sub>, Reaktionslösung mit DMSO-d<sub>6</sub> nach 2 h) durchgeführt. Tabelle 3-1 zeigt die eingesetzten Einwaagen:

*Tabelle 3-1*

	DMSO-d <sub>6</sub>	Reaktionslösung
Gewicht [g]	2,0237	2,2611

Nach 2 h ergab sich zum Ausgangsgewicht des Kolbens mit DMSO-d<sub>6</sub> eine Differenz von 0,3209 g, d.h. es war schon ein Teil des DMSO-d<sub>6</sub> mitverdampft.

Im direkten Anschluß daran wurden von der so erhaltenen Lösung mit einem Bruker 500 MHz-NMR-Gerät ein <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C -Spektrum aufgenommen.

Das <sup>13</sup>C-Spektrum lieferte bei einer Zahl von 292 Scans aufgrund des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses keine verwertbaren Ergebnisse.

Im <sup>1</sup>H-NMR wurde bei 10,7 ppm ein Peak gefunden, der dem Proton an der Peroxy-Gruppe des Cyclohexenylhydroperoxid zugeschrieben werden kann. Möglicherweise ist das Peroxid aber erst bei der Aufbereitung der Reaktionslösung entstanden. Die dabei eingesetzte Temperatur und die Gegenwart von tBHP als Oxidationsmittel können trotz der Stickstoffatmosphäre zu einer solchen Entstehung

---

beitragen. Auch die Tatsache, daß die Bilanzierung einer Versuchslösung (vgl. 6.4.2) ausgeglichen ist, stützt obige Annahme.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung

#### 4.1.1 XRD

Durch die angewandte Präparationsmethode und auch durch das Material selbst (Pulverprobe eines amorphen, teilkristallinen Feststoffs) kann ein Textur-Einfluß (d.h. eine Vorzugsausrichtung von kristallinen Bereichen) auf die Beugungsmuster vernachlässigt werden.

Die Indizierung der Peaks im Spektrum folgt der hexagonalen Symmetrie (es kommen nur  $hk0$ <sup>16</sup> Reflexe vor).

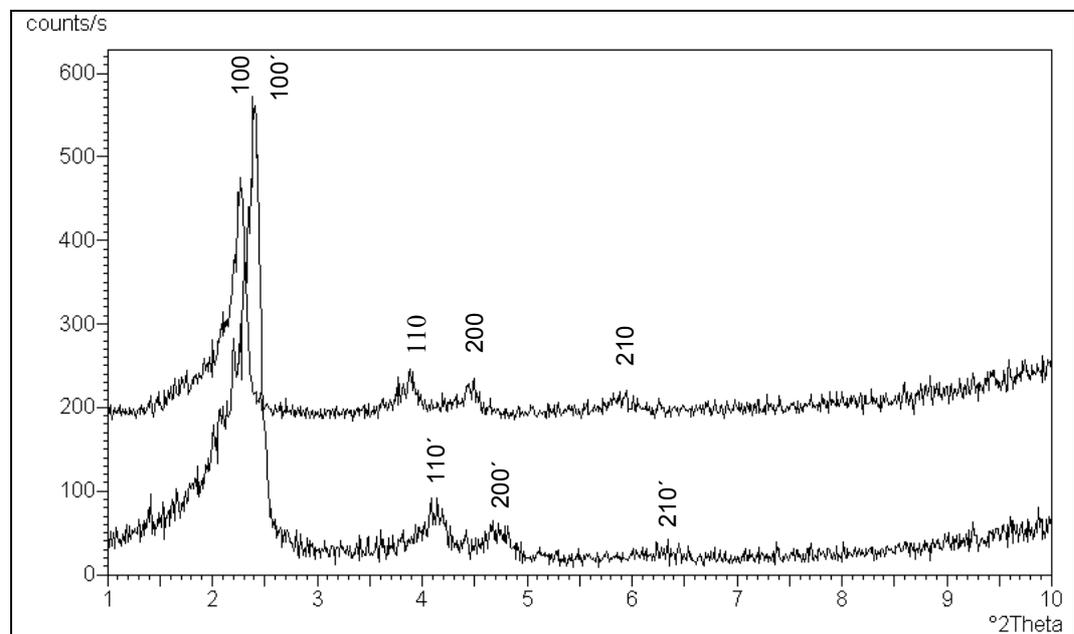


Abbildung 4-1: XRD-Spektren der unkalzinierten (oberer Graph) und kalzinierten Probe (Charge 3)(unterer Graph); die Graphen sind um 180 counts/s gegeneinander verschoben; der Zusatz (') dient nur zur Unterscheidbarkeit der Peaks

Im Gegensatz zu der bei Zeolith-Spektren üblichen Praxis wurde nur der Bereich  $2\Theta < 10^\circ$  ausgewertet. Die breiten Signale  $10^\circ < 2\Theta < 30^\circ$  rühren von den verschiedenen Bindungslängen und -winkel des amorphen Silikats her. Sie erlauben – wieder im Gegensatz zu den Zeolith-Spektren – keine Bestimmung der Kristallinität. Der Bereich  $2\Theta < 1^\circ$  liegt unterhalb des Messbereichs (hier muß der De-

<sup>16</sup> Die Bezeichnung erfolgt nach den Millerschen Indizes (hkl) für Netzebenen bzw. Kristallflächen.

tektor vor dem direkten Einfall des Röntgenmessstrahls durch Blenden geschützt werden).

Die Signalintensität - als counts per second ( $\text{counts}\cdot\text{s}^{-1}$ ) auf der Ordinate aufgetragen – hängt von der Messzeit und der Probenmenge ab. Die Messzeit war für beide Proben identisch (softwareseitige Vorgabe), nicht aber die Probenmenge des vom Messstrahl überstrichenen Gebiets auf dem Probenträger. So ist aus der Signalthöhe, der jeweils der gleichen Netzebene zugeordneten Reflexe, kein Rückschluß auf den Ordnungsgrad der Proben möglich. Eine oft beobachtete Zunahme der Intensität von kalzinierten (templat-befreiten) MCM-41-Proben gegenüber unkalzinierten (templat-haltigen) Proben wird auf den größeren Kontrast zwischen Silikat und gefüllte Poren bzw. Silikat und leeren Poren des MCM-41 und nicht auf eine größere Kristallinität der Probe zurückgeführt [7].

*Tabelle 4-1 (MCM-41, unkalziniert)*

2 $\Theta$ -Wert [°]	d-Wert [Å]	Indizierung <sup>17</sup> [hkl]	Umrechnungs- faktor <sup>17</sup>	(100) d-Wert [Å]
2,291	38,5381	100	1,0	38,5
3,895	22,6633	110	0,577	39,3
4,462	19,7877	200	0,5	39,6
5,874	15,0345	210	0,378	39,8

*Tabelle 4-2 (MCM-41, kalziniert)*

2 $\Theta$ -Wert [°]	d-Wert [Å]	Indizierung <sup>17</sup> [hkl]	Umrechnungs- faktor <sup>17</sup>	(100) d-Wert [Å]
2,401	36,7580	100'	1,0	36,8
4,132	21,3648	110'	0,577	37,0
4,771	18,7419	200'	0,5	37,5
6,231	14,1721	210'	0,378	37,5

Aus den Mittelwerten der (100) d-Werte aus Tabelle 4-1 (MCM-41, unkalziniert) und Tabelle 4-2 (MCM-41, kalziniert) ergibt sich:

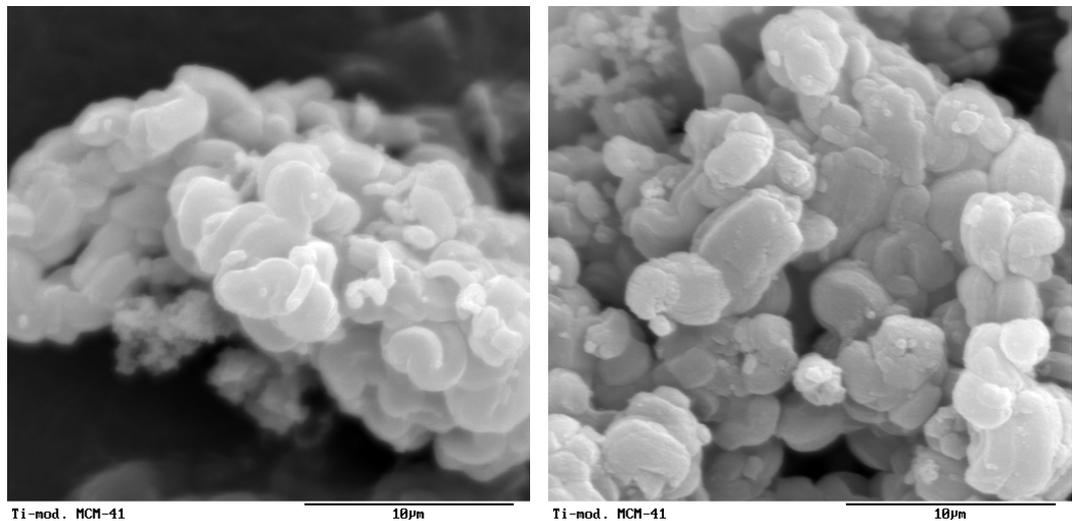
<sup>17</sup> Die Indizierungen und die Umrechnungsfaktoren wurden der Literatur [7] entnommen.

$$\left(1 - \frac{37,2\text{\AA}}{39,3\text{\AA}}\right) * 100 = 5,3\% \quad (4-1)$$

D.h., nach Templatentfernung schrumpfte der Netzebenenabstand durchschnittlich um ca. 5,3%. In der Literatur findet sich ein Wert von ca. 3% für das Schrumpfen der Porendurchmesser [3].

#### 4.1.2 SEM

Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 zeigen die erhaltenen SEM-Bilder. Man erkennt einen strukturierten Aufbau des Ti/MCM-41.



*Abbildung 4-1: SEM-Bild, Ausschnitt aus einer Probe eines Titan-modifizierten MCM-41*

*Abbildung 4-2: SEM-Bild, Ausschnitt aus einer Probe eines Titan-modifizierten MCM-41*

In Bezug auf die Titan-Modifizierung besitzen die SEM-Bilder keine Aussagekraft.

### 4.1.3 REM/EDX

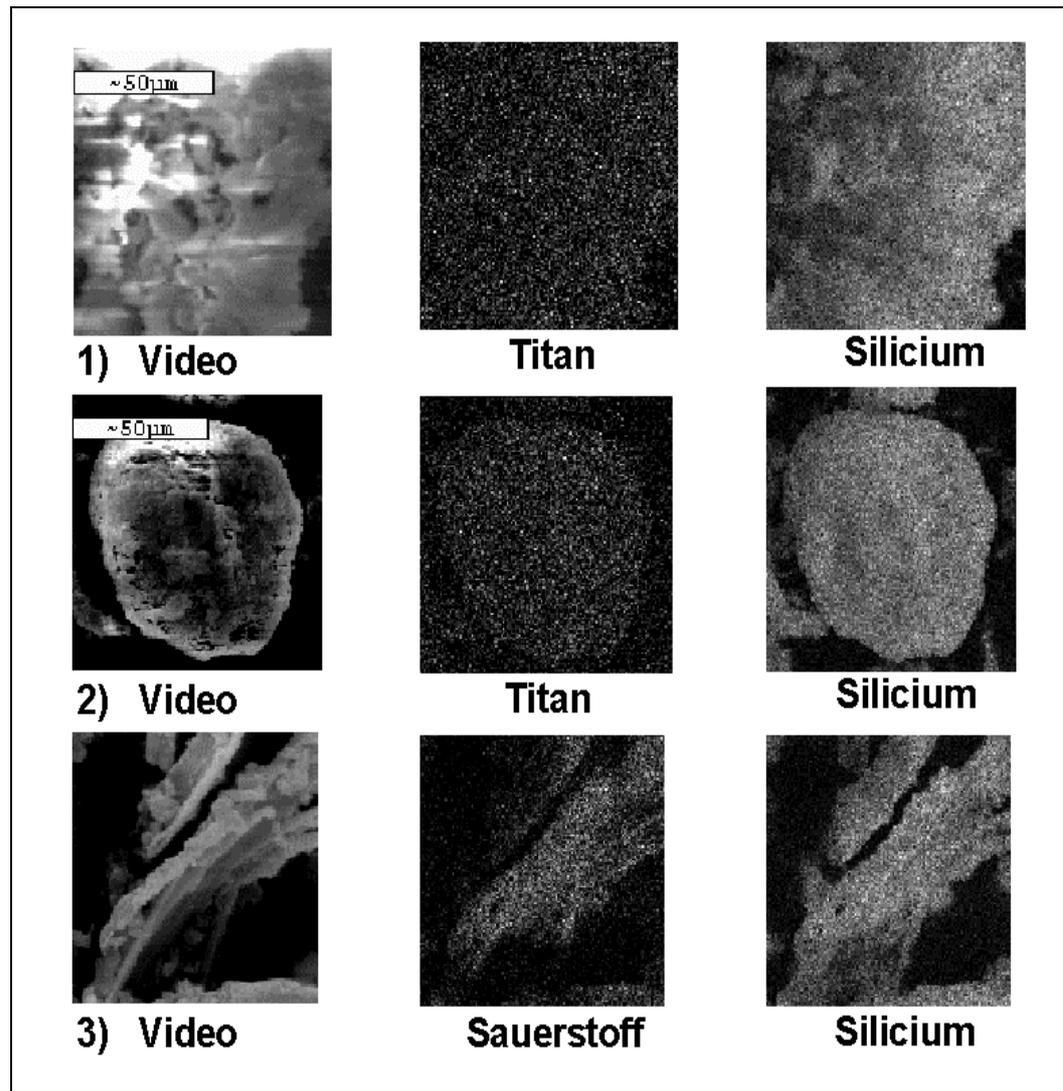


Abbildung 4-1: REM/EDX-Bilder

Abbildung 4-1 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Bilder. Die erste Spalte zeigt die jeweils vom Probenobjekt mittels REM-Technik erhaltenen Videobilder (die Unschärfe in Videobild 1 rührt vom im experimentellen Teil (siehe 3.2.4) erwähnten Ladungsableitungsproblem her). Man erkennt Agglomerate aus kleinen Struktureinheiten mit stark strukturierter Oberfläche (Videobild 1), größere kugelförmige Strukturen (Videobild 2), als auch fadenförmige/ fächerartige Objekte (Videobild 3).

Innerhalb einer Zeile sind die entsprechenden Elementverteilungsbilder (es wurde hier nur ein Filter für Silizium und Titan bzw. Sauerstoff eingesetzt) zu sehen.

Objekt 3 zeigte keinen Gehalt an Titan. Deshalb wurde hier die Sauerstoffverteilung betrachtet. Sie sollte in einem Silikat der Siliziumverteilung gleichen, wie

auch im Bild erkennbar. Das Fehlen von Titan auf der Oberfläche dieses Objekts ist auf eine weitere silikatische Struktur innerhalb der Probe oder auf eine mögliche Kontamination der Probe mit einem Silikat zurückführbar. Dies konnte leicht geschehen, da Silikate ubiquitär vorhanden sind (Staub, etc.).

Die Bilder der Objekte 1 und 2 zeigen aber eindeutig eine gleichmäßige Verteilung des Titans in den Silikatstrukturen.

Die zu den Objekten gehörigen Gesamttröntgenemissionsspektren konnten nicht erfolgreich durch die eingesetzte Software gespeichert werden, und sind somit verlorengegangen.

#### 4.1.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Tabelle 4-1 (Daten der Oberflächenmessung)

Probe	Gewicht [g]	$\Delta h$ [mm]	Druck $p_B$ [Torr]	$p$ (berechnet)	$S_g$ [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
mit Templat	0,0202/ 0,0202	62/ 51	760/ 760	164/ 172	371/ 487
ohne Templat (Charge 4)	0,0221/ 0,0221	76/ 72	760/ 760	153/ 156	515/ 487
Ti-modifiziert (Charge 4.1)	0,0206/ -	94/ -	760/ -	139/ -	693/ -
Standard <sup>a</sup> (Aktivkohle)	-/ 0,2387	-/ 68	-/ 760	-/ 159	-/ 42

Erste Messung/ zweite Messung

<sup>a</sup> Standard mit gegebener Oberfläche von  $74,5 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Die Messung wurde aufgrund der – im Vergleich zu Literaturwerten (800-1000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> für templatfreie MCM-41) - zu niedrigen Oberfläche wiederholt. Bei der zweiten Messung wurde ein dem Gerät beiliegender Standard (Aktivkohle) mit bekannter Oberfläche mitgemessen. Da nur 3 Probengefäße zur Verfügung standen, mußte bei der zweiten Messung auf eine Wiederholung der Oberflächenbestimmung des Titan modifizierten MCM-41 verzichtet werden.

Zwar legte die beim Trocknen der Proben aufgetretene Farbveränderung der templathaltigen (ockergelb), sowie der Titan modifizierten Probe (gelb) den Verdacht nahe, daß noch auf der Oberfläche adsorbierte Fremdmoleküle (Kohlenwasserstoffe, CO<sub>2</sub>, o.ä.) die Adsorption von N<sub>2</sub>-Molekülen behindern, aber eine zu ge-

ringe Druckerniedrigung während der Messung wurde auch für die Probe ohne Templat (während des Trocknens blieb ihre weiße Farbe erhalten) und für die als Standard vermessene Aktivkohle-Probe erhalten.

Da bei der Messung strikt nach der Bedienungsanleitung verfahren wurde, ist möglicherweise eine Undichtigkeit der Dichtungsringe für den zu geringen Unterdruck im Probengefäß und damit für einen zu geringen Oberflächenwert verantwortlich.

#### 4.1.5 UV/VIS

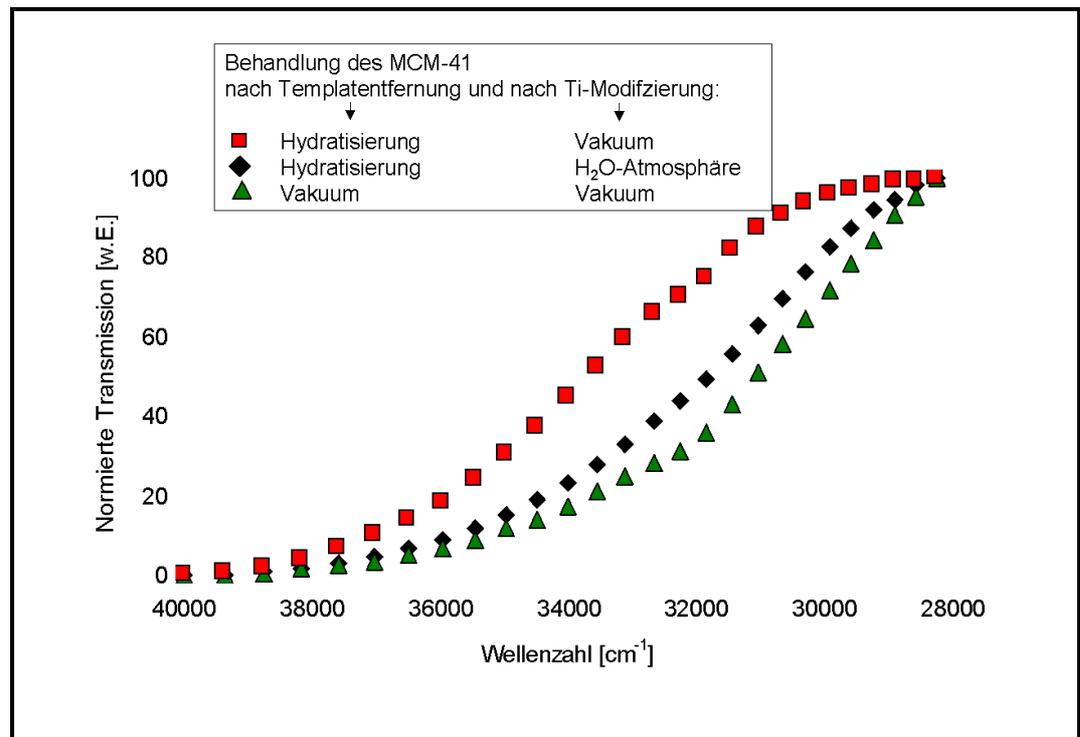


Abbildung 4-1: Normalisierte Transmissionsmeßwerte für drei MCM-41-Proben, die unter verschiedenen Bedingungen gelagert worden sind

Eine Absorptionskante bei einer Wellenzahl von 33000 cm<sup>-1</sup> wird von einem Titanatom hervorgerufen, das mit mindestens über ein Sauerstoffatom mit dem Gittersilizium verbunden ist [33]. Es hat sich gezeigt, daß die MCM-41-Probe, die am weitesten zu dieser Wellenzahl hin verschoben ist, die besten Ergebnisse in der Testreaktion besitzt.

## 4.2 Testreaktion

### 4.2.1 Einfluß der Lagerung über Wasser und Stabilität

Der Einfluß der Lagerbedingungen auf den MCM-41 wurde untersucht. Dabei wurden zwei Lagermethoden angewandt:

1. Lagerung in einem Exsikkator, der mit einer gesättigten, wäßrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung befüllt war ( $\text{Partialdruck}_{\text{Wasser}} = 2000 \text{ hPa}$  bei  $21,4^\circ\text{C}$ )
2. Lagerung in einem Exsikkator, in dem ein Luftdruck von ca. 20 mbar (Vakuum) herrschte

Diesen beiden Lagerbedingungen wurde sowohl der templatfreie, aber unmodifizierte, als auch der Ti-modifizierte MCM-41 unterworfen.

Die Auswirkungen der Lagerbedingungen auf die Ergebnisse der Testreaktion werden im Folgenden gezeigt.

Zunächst wurde der MCM-41 nach der Templatentfernung über Wasser gelagert und anschließend mit Titan modifiziert. Die erhaltene Ti/MCM-41-Charge ergab folgende Cyclohexen-Umsätze in der Testreaktion:

*Abbildung 4-1: Cyclohexen-Umsatz bei der Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und tBHP in Decan (5,5 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 (Charge 4.1) in ACN bei  $60^\circ\text{C}$ . Der Katalysator wurde verschieden lange über Wasser gelagert:  $\diamond$ : 1 Tag,  $\Delta$ : 28 Tage,  $\bullet$ : 30 Tage*

Besonders deutlich wurde der Einfluß des Wassers bei der Lagerung im direkten Vergleich einer Probe, die geteilt wurde: Eine Hälfte wurde nach der Titan-Modifizierung im Vakuum, die andere über Wasser gelagert.. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 4-2:

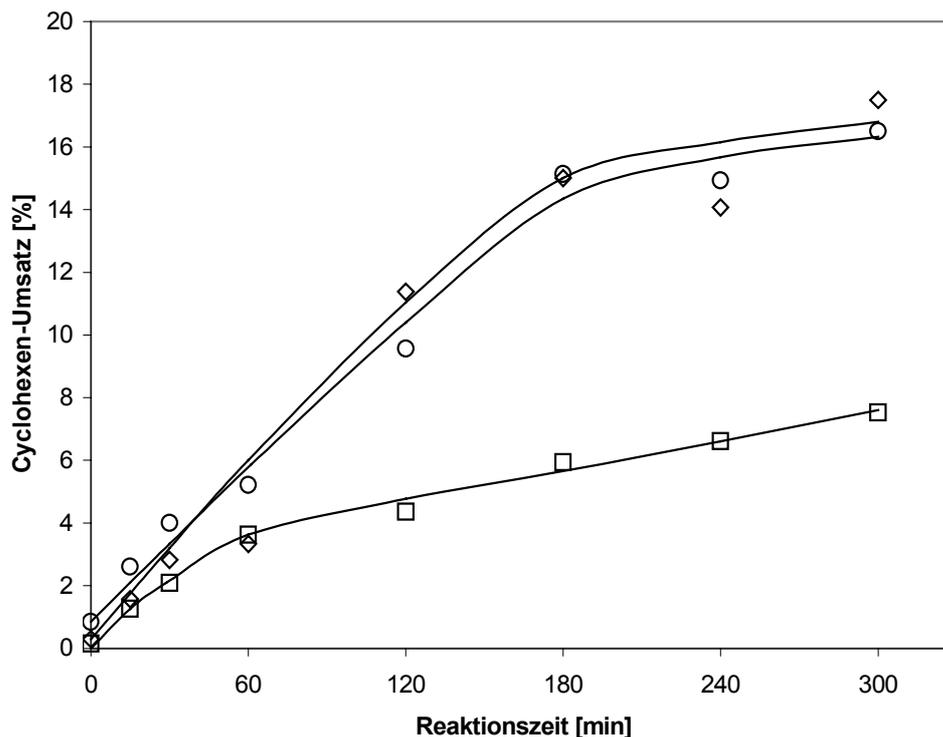


Abbildung 4-2: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und tBHP (Decan) in ACN bei 60°C; ◇, ○: 100 mg Ti/MCM-41 (Charge 7.1) gelagert im Vakuum nach Modifizierung, □: 124 mg Ti/MCM-41 (Charge 7.1) gelagert über Wasser nach Modifizierung

Deutlich erkennt man den schlechteren Umsatz der über Wasser gelagerten Probe. Der Versuch mit dem im Vakuum gelagerten Ti/MCM-41 wurde zur Validierung wiederholt und zeigt ein nahezu identischen Umsatzkurvenverlauf (siehe ◇ und ○ in Abbildung 4-2).

Aber nicht nur der titanmodifizierte und über Wasser gelagerte Katalysator zeigte eine geringere Aktivität, sondern auch der templatfreie, unmodifizierte und längere Zeit (mehrere Tage) über Wasser gelagerte MCM-41 konnte nach seiner Modifizierung nur einen geringeren Umsatz erzielen. Dazu wurde eine Templatabbrenncharge jeweils mit frischer  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung modifiziert und einer Testreaktion unterworfen. Da zu dieser Zeit ein technisches Problem am Gaschromatographen HP 5890 Series II auftrat, wurde einer der Versuche mit Hilfe des zweiten Gaschromatographen verfolgt.

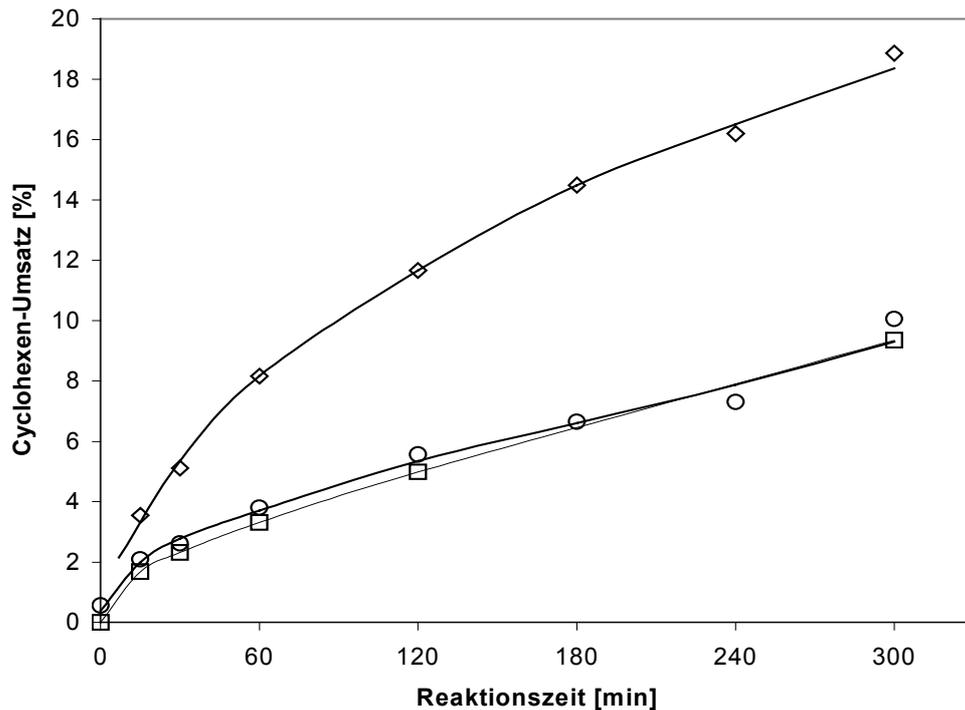


Abbildung 4-3: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und *t*BHP (Decan) mit 100 mg Katalysator in ACN bei 60°C; beide Katalysatoren wurden vor der Modifizierung mit frischer  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung verschieden lang über Wasser gelagert, anschließend nach 1 bzw. 2 Tage eingesetzt,  $\diamond$ : 52 Tage Lagerung,  $\square, \bullet$ : 101 Tage Lagerung

Die Ergebnisse könnten durch einen in der Literatur [30] beschriebenen Zusammenbruch der geordneten Struktur des Si-MCM-41 unter Einwirkung von Wasserdampf erklärt werden.

Die templatfreien Chargen wurden deshalb im weiteren Verlauf der Arbeit im Vakuum gelagert und 24 h vor der Modifizierung über Wasser gelagert (siehe unten).

Ein über Wasser gelagerter und vor Einsatz in der Testreaktion getrockneter modifizierter Ti/MCM-41 (Muffelofen bei 150°C für 3 h) zeigte einen niedrigen Cyclohexen-Umsatz ( $X_{\text{Cyclohexen}} = 2,93\%$  nach 300 min (vgl. Abbildung 4-1)). Daraus läßt sich ableiten, daß das aufgenommene Wasser entweder nicht reversibel durch einfaches Erwärmen bei einer niedrigen Temperatur wieder aus den Poren des Titan modifizierten MCM-41 herauszutreiben ist, oder daß durch den Einfluß des Wassers die Si-O-Ti-Bindungen aufgebrochen wurden und bei den geringen Temperaturen nicht wieder vollständig geknüpft werden konnten. Es ist auch

möglich, daß die Titan-Verbindung nach einem Aufbrechen der Si-O-Ti-Bindung als  $\text{TiO}_2$  vorliegt, so daß es nur schwer zu einer Neuknüpfung der Bindung kommt.

Eine Hydrolyse von Si-O-Ti-Bindungen in direkt synthetisierten MCM-41 unter Wasserdampf einwirkung konnte auch von [30] beobachtet werden.

Ein nach der Modifizierung am gleichen Tag eingesetzter und ein mehrere Tage im Vakuum gelagerter Ti/MCM-41 wurden in der Testreaktion eingesetzt; die erhaltenen Resultate zeigt Abbildung 4-4.

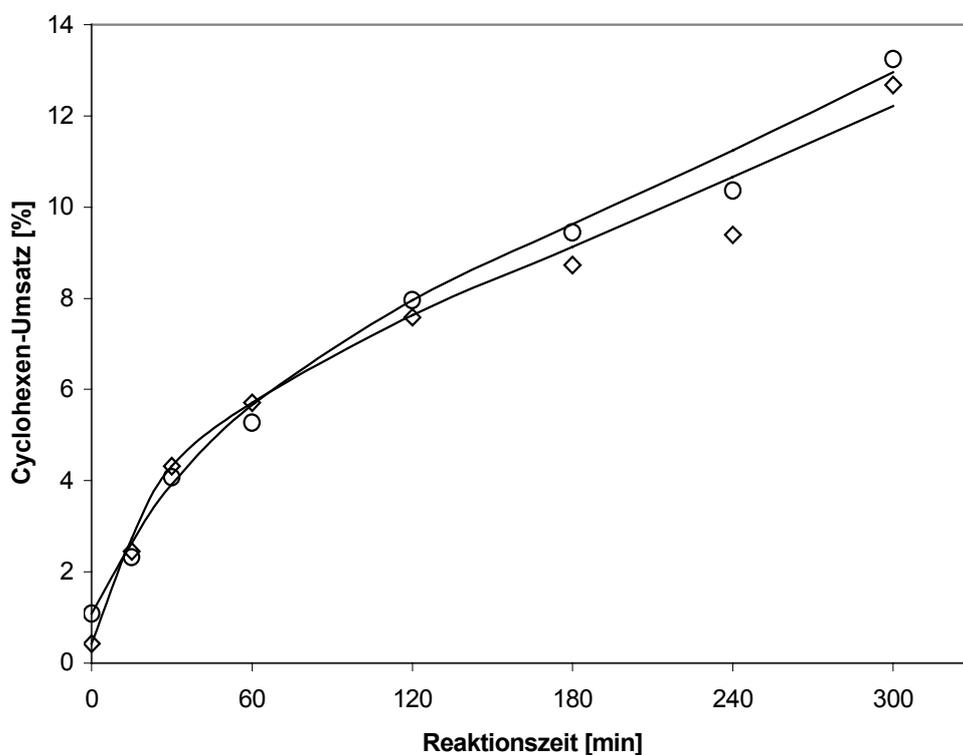


Abbildung 4-4 :Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und tBHP in Decan (5,5 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 in ACN bei 60°C; ◇,; Katalysator direkt nach Modifizierung eingesetzt, ○: Katalysator 6 Tage nach Modifizierung im Vakuum gelagert

Die Lagerung im Vakuum bewirkte keinen Aktivitätsverlust des Katalysators in Bezug auf die gewählte Testreaktion, wie die annähernd identisch verlaufenden Umsatzkurven zeigen.

Um eine Steigerung des Umsatzes zu erreichen, wurde versucht, den positiven Einfluß einer Vakuum-Lagerung auch auf den Zeitpunkt vor der Modifizierung des MCM-41 auszunutzen und um einen möglicherweise unter Wassereinwirkung

stattfindenden Abbau der Struktur zu vermeiden. Dazu wurde eine templatfreie Charge nach der Templatentfernung, sowie nach der Modifizierung im Vakuum gelagert. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

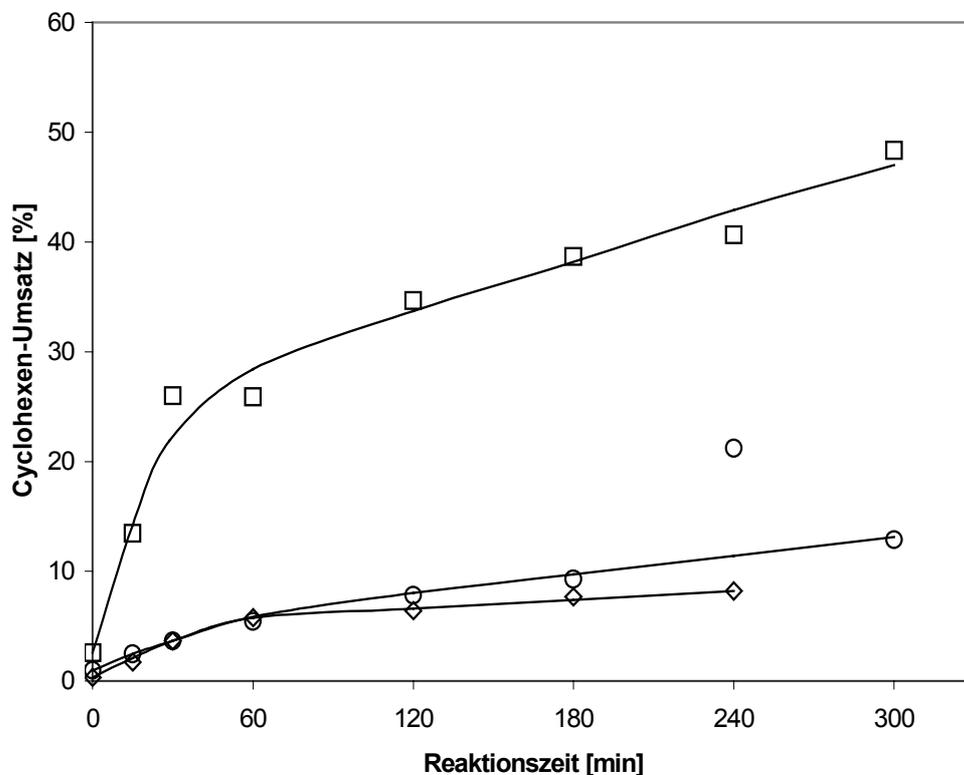


Abbildung 4-5: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und *t*BHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8,15 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 in ACN bei 60°C; ◇, ○: nach Lagerung im Vakuum vor und nach Modifizierung, □: nach Lagerung über Wasser vor und im Vakuum nach Modifizierung

Der niedrige Umsatz des vor der Modifizierung im Vakuum gelagerten Ti/MCM-41 wurde durch die wiederholte Testreaktion bestätigt, wie Abbildung 4-5 zeigt. Der signifikant höhere Umsatz des vor der Modifizierung über Wasser gelagerten MCM-41 wirft die Frage nach den Ursachen auf.

Die bei der Templatentfernung angewendeten Bedingungen - vor allem die hohe Temperatur von 540°C – verursachen wahrscheinlich eine Kondensation benachbarter Silanol-Gruppen im MCM-41. Fehlende Silanol-Gruppen erschweren aber die Verankerung des  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  in den Poren, so daß nur ein Teil der auf den Feststoff aufgetragenen Titan-Verbindung verankert werden kann, was sie wiederum vor der schnellen Zersetzung zu  $\text{TiO}_2$  an Luftfeuchtigkeit schützt.  $\text{TiO}_2$  ist aber in

der gewählten Testreaktion inaktiv. Die folgende Abbildung soll den angenommenen Vorgang illustrieren:

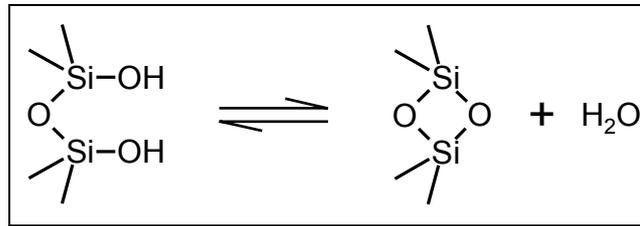


Abbildung 4-6: Kondensation benachbarter Silanol-Gruppen unter den Bedingungen der Templatenfernung

Die Kondensation scheint jedoch reversibel zu sein, da eine einfache Lagerung des MCM-41 über Wasser vor der Modifizierung in der anschließenden Testreaktion deutlich höhere Umsätze ergab. Die für die Trocknung des MCM-41 vor der Modifizierung verwendete Temperatur von 300°C führte offensichtlich nicht zu einer derartigen Verminderung der Silanol-Gruppen, wie sie für die Templatenfernung angenommen wird.

#### 4.2.2 Alterung der $\text{Ti}(\text{OR})_4$ -Lösung

Die Lösungen wurden wie unter 3.1.2.2 beschrieben hergestellt und im Labor in den Septumfläschchen in Dunkelheit bei Raumtemperatur gelagert.

Nach ca. 6 wöchiger Lagerung konnte ein weißer Niederschlag, zuerst bei der  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -, dann auch in den später hergestellten  $\text{Ti}(\text{On-Pr})_4$ - und  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ -, sowie der wiederholt hergestellten  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung beobachtet werden. Im Fall des  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  in *iso*-Propanol war dieser am wenigsten deutlich ausgeprägt.

Der Niederschlag wurde auf das Ausfallen von in Alkohol unlöslichem  $\text{TiO}_2$  zurückgeführt. Die Hydrophilie der Ti-Alkoholate und der Alkohole selbst, sowie die Durchlässigkeit der Septumdichtungen für Luftfeuchtigkeit führten offensichtlich zu diesem unerwünschten Prozeß. Ein Indiz für die Durchlässigkeit der Septumdichtungen ergibt sich aus der Tatsache, daß nicht alle Flaschen in gleich starkem Maße betroffen waren. Ein experimenteller Nachweis über Auswirkung des Feststoffausfalls in den  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ -Lösungen fällt schwer, da im Laufe des Ausfallens verschiedene Templatabbrennchargen mit der „gealterten“  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung modifiziert wurden. Darüberhinaus wurden nicht für alle Modifizierung-

schargen unmittelbar die Testreaktionen durchgeführt, so daß man nur ein verzerrtes, bikausales Ergebnis erhält:

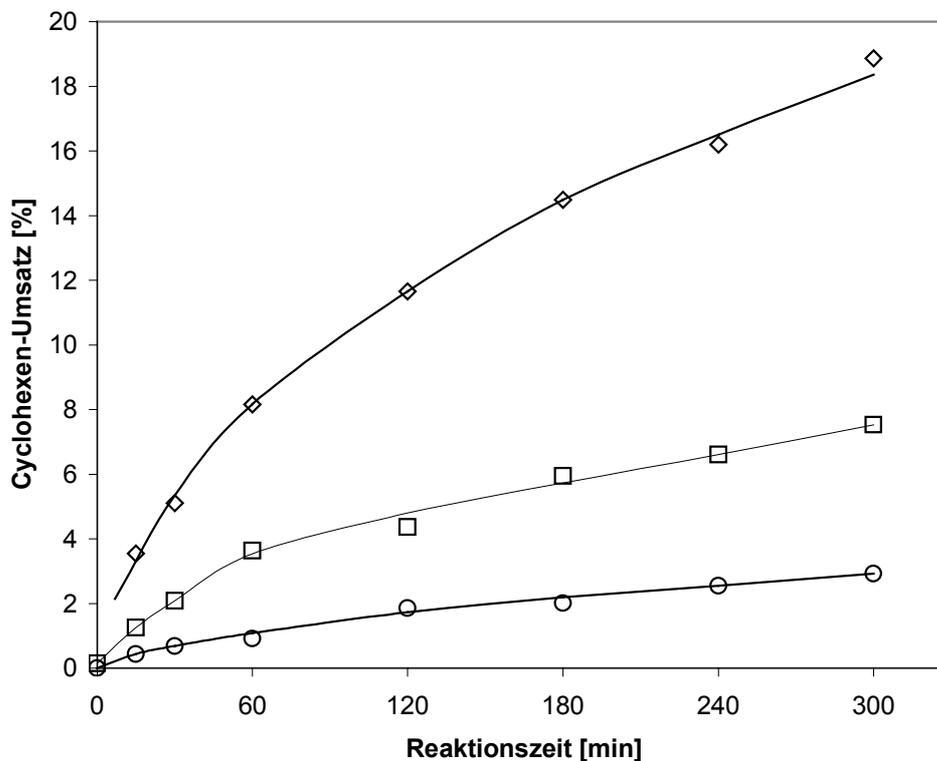


Abbildung 4-1: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und tBHP in Decan (5.5 M) mit Katalysator in ACN bei 60°C; ◇: Lösung 22 Tage gelagert, Katalysator 1 Tag nach Modifizierung eingesetzt; ○: 29 Tage/ 26 Tage; □: 55 Tage/ 3 Tage

Die  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Lösung, die für die drei oben dargestellten Modifizierungschargen verwendet wurde, zeigte einen deutlichen Feststoffausfall - wie bereits beschrieben. Dabei wurde sie 22, 29 und 55 Tage vor der Modifizierung der jeweiligen MCM-41-Chargen gelagert. Die Charge, die in mittlerer zeitlicher Abfolge modifiziert wurde, zeigte den niedrigsten Cyclohexen-Umsatz. In Erwartung eines höheren Umsatzes, ist dies mit der langen Lagerzeit der modifizierten Charge über Wasser vor ihrem Einsatz in der Testreaktion (55 Tage gegenüber 1 bzw. 3 Tage der anderen beiden modifizierten Chargen) leicht zu begründen. Wie bereits in 4.2 gezeigt wurde, hat die Lagerzeit über Wasser einen erheblichen Einfluß auf die katalytische Aktivität des modifizierten MCM-41.

### 4.2.3 Variation des Lösemittels der tBHP-Lösung

Für die Testreaktionen wurden alle bis zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden tBHP-Lösungen eingesetzt.

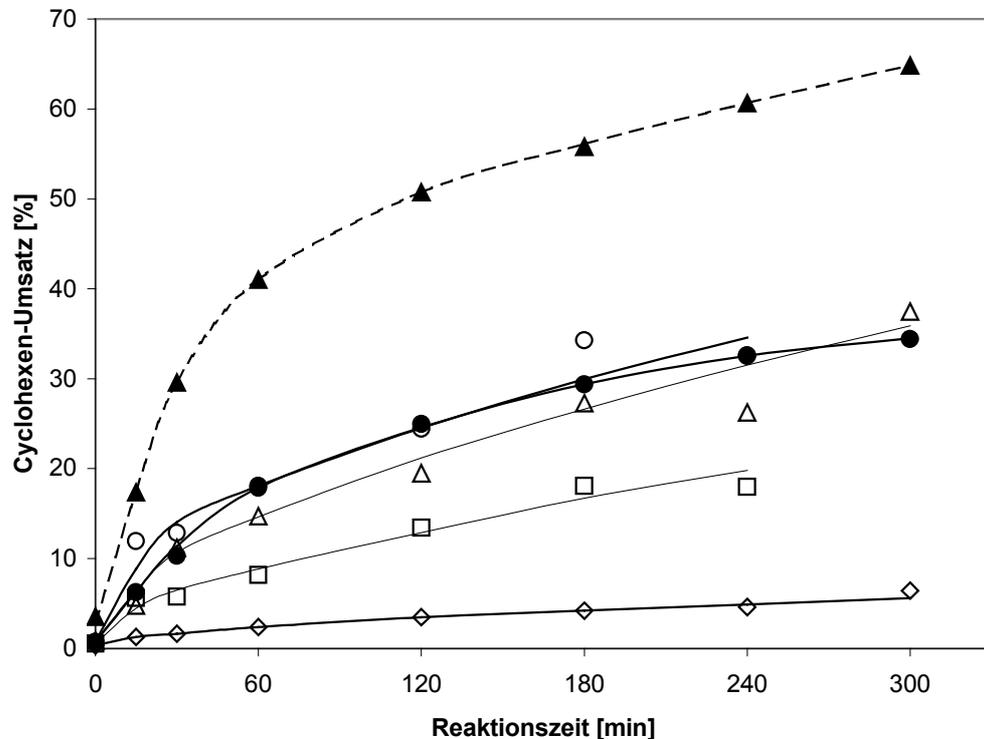


Abbildung 4-1: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von 35 mmol Cyclohexen und  $\diamond$ : 35 mmol tBHP in Decan (5,5 M) bzw.  $\circ, \Delta$ : 35 mmol tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8,15 M) bzw.  $\square$ : 35 mmol tBHP in Wasser (70%-ig) bzw.  $\bullet$ : 35 mmol tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8,15 M + 2,8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entspricht ca. 5,5 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 (Charge 4.2) in ACN bei 60°C;  $\blacktriangle$  (gestrichelt): Umsetzung von Ti/MCM-41 (Charge 10.2) mit tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,28 M) unter vorgenannten Bedingungen

Beide Versuche mit tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8,15 M) als Reaktionspartner des Cyclohexens zeigen hier die höchsten Umsätze. Dies gilt auch dann, wenn das tBHP durch ca. 2,8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt (entsprechend einer Molarität der Peroxid-Lösung von 5,5 M) der Reaktionslösung zugesetzt wurde. Dieses Ergebnis zeigt, daß auch eine tBHP-Lösung mit niedrigerer Konzentration ohne Umsatzeinbuße verwendet werden kann. In den folgenden Versuchen wurde deshalb nur noch die unter 3.4.2.1 hergestellte tBHP/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet.

Die wasserfreie tBHP Lösung in Decan hingegen zeigte den geringsten Umsatz aller verwendeten tBHP-Lösungen. Da davon ausgegangen worden war, daß sich der Wassergehalt durch die mit den Eduktmolekülen konkurrierende Koordination

von  $\text{H}_2\text{O}$  an die Titan-Zentren negativ auf die Aktivität des Katalysators auswirkt oder das sogar die Si-O-Ti-Bindungen aufgebrochen werden, wurde von dieser Lösung ein höherer Umsatz als für die wasserhaltige tBHP-Lösung erwartet. Entscheidend ist hier aber wohl die Tatsache, daß bei Zugabe von tBHP/Decan zur Reaktionslösung ein Zweiphasengemisch auftrat. Die Erklärung ist im Mischungsverhalten eines binären Gemisches aus ACN und *n*-Decan zu finden. Man erhält für einen weiten Mischungsbereich beider Flüssigkeiten und über eine hohe Temperaturspanne hinweg ein Zwei-Phasensystem (Mischungslücke).

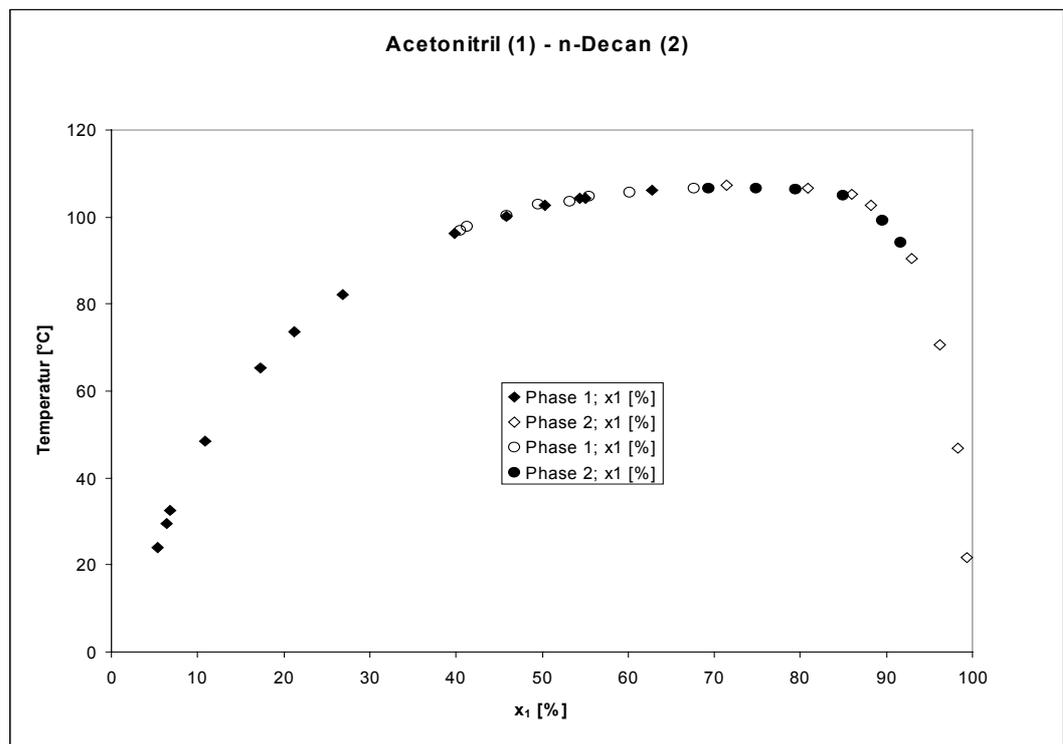


Abbildung 4-2: Mischungslücke im binären System Acetonitril(1) – *n*-Decan(2)

Da in der Reaktionslösung sowohl stark polare als auch nahezu unpolare Reaktionspartner vorliegen, dürfte eine Limitierung beim Phasenübergang für den beobachteten, niedrigen Umsatz verantwortlich sein.

Die Rolle des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösemittel des tBHP konnte nicht eindeutig geklärt werden: Wenn das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Extraktionsmittel wirkt, indem es die Produkte aus den Poren des Ti/MCM-41 herauslöst und somit die aktiven Zentren für weitere katalytische Reaktionen freilegt, dann sollte sich eine ähnliche Wirkungsweise auch durch mehrmaliges Waschen des eingesetzten Katalysators mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzielen lassen. Das Ergebnis wird im folgenden Abschnitt besprochen.

Der Einsatz von *n*-Decan bei Verwendung von tBHP in Decan bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei tBHP in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösemittel für die Reaktionsmischung ergab die folgenden Ergebnisse.

Die Verdünnung der Proben für die GC-Analyse wurde zunächst ebenfalls mit den entsprechenden Lösemitteln durchgeführt. Hierbei ergab sich im Falle des *n*-Decan eine Überschneidung des breiten Lösemittelpeaks mit dem Produktpeak, so daß eine Auswertung für die ersten Proben unmöglich war. Durch Einsatz von ACN zum Verdünnen dieser Reaktionslösung konnte ein Cyclohexen-Umsatz von ca. 15% nach 300 min (Selektivität (Cyclohexenoxid) = 100%) ermittelt werden.

Der Einsatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei einer Reaktionstemperatur von 60°C resultierte nicht nur in einem starken Sieden des Lösemittel (Siedetemperatur = 40°C), sondern auch in einem sehr starken Aufschäumen der Reaktionslösung bei Zugabe des Katalysators. Dadurch wurde ein erheblicher Teil der Katalysatormenge aus dem Gefäß ausgetragen, weshalb der Versuch abgebrochen wurde.

#### 4.2.4 Wiedereinsatz des Katalysators

Bei Wiederholung eines Versuchs wurde nach 180 Minuten Reaktionszeit je 17,5 mmol Edukt zur Reaktionslösung hinzugegeben. Es sollte herausgefunden werden, ob sich mit einer Reaktionszeit von 180 Minuten und dem entsprechenden Umsatz langsam ein chemisches Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten einstellt, oder ob eine Katalysator-Deaktivierung für das Abflachen der Umsatzkurve zu dieser Reaktionszeit verantwortlich ist. Außerdem wurde der Katalysator nach seinem Einsatz durch Absaugen über eine Filterfritte (Por.4) von der Reaktionslösung getrennt, mehrmals mit insgesamt 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und nach erneutem Absaugen bis zur Trockenheit als weißes Pulver erhalten, welches 12 h im Vakuum gelagert wurde.

Der wiedereingesetzte Katalysator zeigte bei annähernd gleicher eingesetzter Masse (93,4 mg) eine deutliche verminderte Aktivität in der Testreaktion.

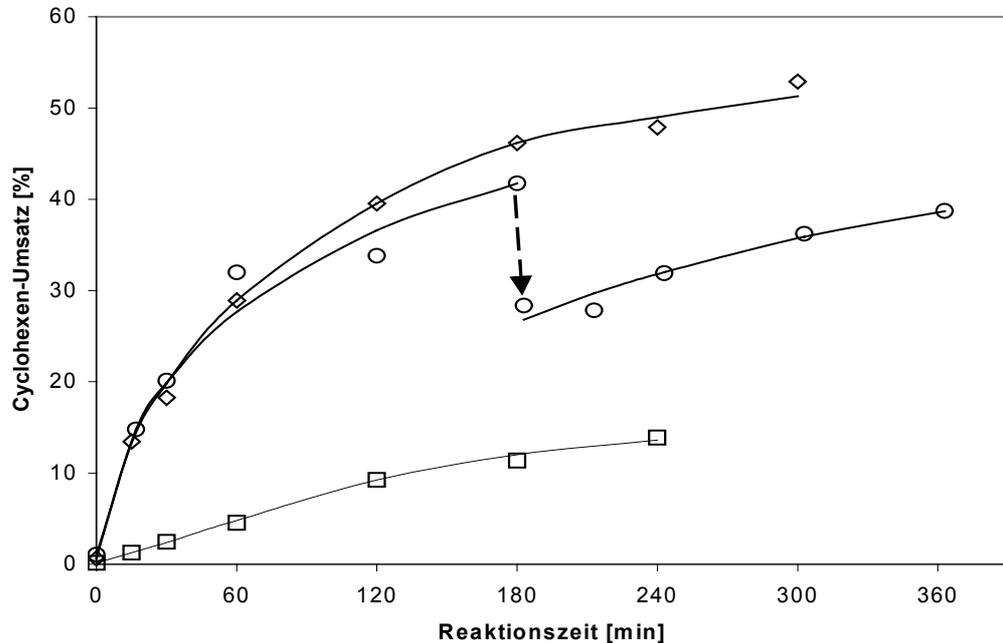


Abbildung 4-1: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von 35 mmol Cyclohexen und ◇: 35 mmol tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,28 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 in ACN bei 60°C; ○: gleiche Versuchsbedingungen wie vor, aber nach 180 Minuten Reaktionszeit wurden je 17,5 mmol Edukte hinzugefügt; □: Katalysator aus vorangegangenen Versuch wurde nach mehrmaligem Waschen mit insgesamt 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Absaugen über Fritte (Por.4) und Lagerung von 12 h im Vakuum wiedereingesetzt (93,4 mg)

Der Zusatz einer weiteren Eduktmenge von je 17,5 mmol nach 180 min Reaktionszeit ließ den Verlauf der Cyclohexen-Umsatzkurve stärker ansteigen als in der vergleichbaren Reaktion ohne Zusatz weiteren Edukts. Der Anstieg ist allerdings nicht so ausgeprägt, wie er für den Start der Reaktion gefunden wurde. Daraus läßt sich ableiten, daß eine Umsatzsteigerung durch kontinuierliche Zugabe von Edukt zur Reaktionslösung möglich ist. Gleichzeitig wurde aber auch ein Aktivitätsverlust des Katalysators deutlich. Wodurch dieser begründet ist, und wie er möglicherweise rückgängig gemacht werden kann, konnte nicht umfassend geklärt werden (vgl. auch folgenden Versuch).

Der Katalysator wurde nach einer weiteren Testreaktion von der Reaktionslösung separiert und beide getrennt voneinander in Folgeversuchen eingesetzt. Der frisch

abgetrennte Katalysator zeigte dabei eine schwache Gelbfärbung, die einen Hinweis auf das Vorhandensein von Ti-O-O-Verbindungen gibt. Während des Trocknens aber verschwand die Färbung und der Katalysator war rein weiß.

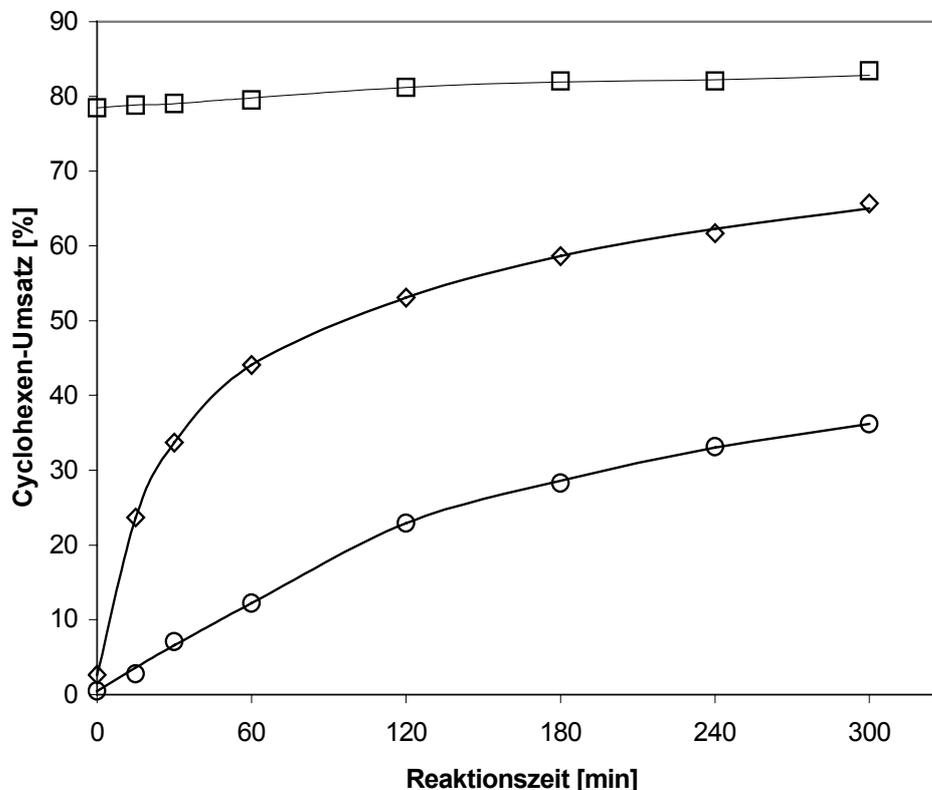


Abbildung 4-2: Cyclohexen-Umsatz der Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und  $t\text{BHP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in ACN bei  $60^\circ\text{C}$ ; ◇: mit 100 mg frischem Ti/MCM-41, ○: mit 78,5 mg Katalysator zurückgewonnen aus vorangegangenen Versuch. □: Reaktionslösung aus erstem Versuch wurde bei  $60^\circ\text{C}$  ohne Katalysator wieder eingesetzt

Der zurückgewonnene Katalysator zeigte gegenüber dem frisch eingesetzten einen deutlichen Aktivitätsverlust. Die Vermutung, daß dieser auf das Herauslösen von Titan-Zentren aus dem Katalysator zurückzuführen ist, sollte durch den zweiten Folgeversuch (Einsatz der Reaktionslösung) geklärt werden. Die nach dem Versuch im Kühlschrank gelagerte und anschließend wieder auf Reaktionstemperatur gebrachte Lösung zeigte einen Umsatzzugewinn von ca. 5% nach 300 min Reaktionszeit. Dabei stieg die Ausbeute an Epoxid um ca. 4%, die der Nebenprodukte um ca. 1%. Allerdings waren in der Lösung noch kleinste Feststoff-Partikel zu erkennen, die beim Filtern nicht zurückgehalten werden konnten. Der geringe Umsatzanstieg war also eher auf noch vorhandene, kleinste Mengen von Ti/MCM-41 in der Lösung zurückführbar. Die Umsatz-Differenz zwischen der

Erstreaktion nach 300 min und der Folgereaktion mit der Reaktionslösung bei 0 min Reaktionszeit entstand durch das Absaugen der Reaktionslösung: Das zur Umsatzermittlung herangezogene leichtflüchtige Cyclohexen verdunstet bei der benutzten Verfahrensweise (Absaugen durch Anlegen von Vakuum) entsprechend leicht aus der Reaktionslösung; es sind daher hier nur die relativen Umsätze zu betrachten.

Einen eindeutigen Nachweis, daß kein Titan aus dem Katalysator herausgelöst worden ist, stellt die obige Methode allerdings nicht dar. Möglicherweise liegt das etwaige herausgelöste Titan in einer nicht katalytisch aktiven Form vor, so daß aus der „negativen“ Testreaktion nicht ohne weiteres auf die Abwesenheit von Titan in der Reaktionslösung geschlossen werden kann. Eine Bestimmung des Titan-Gehalts in der Reaktionslösung über z.B. AAS ist aufgrund der geringen Einsatzmenge des Katalysators bzw. der zu erwartenden noch geringeren Menge an eventuell herausgelöstem Titan und der Nachweisgrenze für Titan unsicher, und wurde daher nicht angewandt.

Auch die altweiße Färbung der Reaktionslösung gab keinen Hinweis auf das Vorliegen von gelösten Titan-Spezies, die eine deutliche Gelbfärbung, wie sie beim Aufschluß (vgl. 3.2.5) des modifizierten Ti/MCM-41 beobachtet werden konnte, bewirkt hätten.

Die Differenz zwischen den erhaltenen Cyclohexen-Umsätzen bei Erstreaktion und Folgereaktion in der Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 lag in den unterschiedlichen Aktivitäten begründet, die die verschiedenen Templatabbrennchargen in ihrem Verhalten bezüglich der Testreaktion zeigten. Diese Unterschiede sind deutlich größer, als sie für die wiederholte Modifizierung der gleichen Templatabbrenncharge (vgl. 6.3.2) erhalten wurden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit auch nur die Testreaktionen miteinander in Beziehung gesetzt, in denen Katalysatoren der gleichen Templatabbrenncharge eingesetzt worden sind.

Es konnte keine Korrelation zwischen dem Grad der Graufärbung der MCM-41-Proben und dem Cyclohexenumsatz beobachtet werden. Die Farbe des Katalysators ist allerdings ein sehr sensibles Kriterium bei der Beurteilung der Kohlenstoffreste im MCM-41, die eine darauffolgende Modifizierung stören könnten.

Der genaue Grund für diese starken Unterschiede zwischen den einzelnen Templatabbrennchargen konnte nicht ermittelt werden.

#### 4.2.5 Modifizierung mit verschiedenen $\text{Ti}(\text{OR})_4$

Es wurden neben  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  auch eine Modifizierung des MCM-41 mit  $\text{Ti}(\text{On-Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  vorgenommen.

Für die Aktivität des Katalysators ist die Erreichbarkeit der aktiven (Titan-) Zentren von ausschlaggebender Bedeutung. Neben der Anzahl der Zentren (sprich: der Menge des aufgebrachtens Titans) ist die gleichmäßige Verteilung über die Oberfläche des MCM-41 (Dispersität) entscheidend. Durch Wahl verschieden sperriger Alkylgruppen der Titanatetraalkoxide sollte eine höhere Dispersität der Titanatome auf der Oberfläche des MCM-41 erzielt werden. Die bessere Zugänglichkeit der Titanzentren sollte in einem höheren Umsatz resultieren.

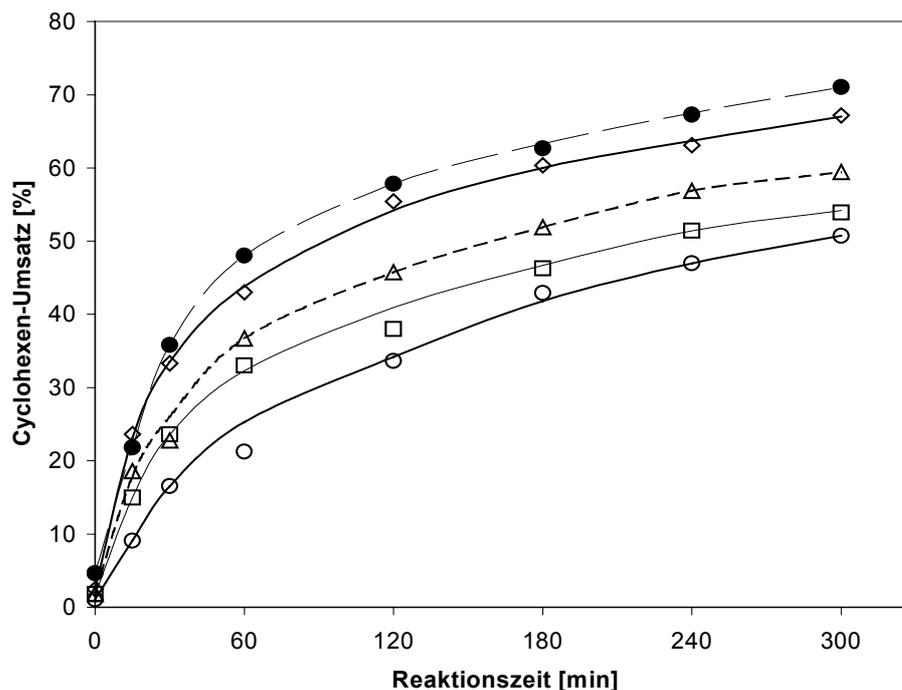


Abbildung 4-1: Cyclohexen-Umsatz der Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und *t*BHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 100 mg Ti/MCM-41 in ACN bei 60°C; ◆: MCM-41 modifiziert mit  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  bei 300°C (Charge 8.2), ○: mit  $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$  bei 400°C (Charge 4.3) □: mit  $\text{Ti}(\text{On-Pr})_4$  bei 300°C (Charge 8.3); △, ● (gestrichelt): zwei mit  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  bei 300°C modifizierte andere Templatabbrennchargen als Referenz (Charge 9.1 bzw. 10.2)

Aus obiger Abbildung erkennt man die guten Umsätze, die sowohl an dem  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  als auch an dem  $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Pr})_4$  modifizierten MCM-41 in der Testreaktion erzielt wurden.

Die Ergebnisse waren nur mit Vorsicht zu vergleichen: Aufgrund der Herstellungsweise der modifizierten MCM-41 können nur bestimmte Mengen der jeweiligen Templatabbrenncharge reproduzierbar modifiziert werden. So standen für die Modifizierung des Katalysators mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Pr})_4$  bei 300°C Verankerungstemperatur noch die gleiche templatfreie Charge zur Verfügung. Die Modifizierung mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  bei 400°C mußte mit einer anderen Charge durchgeführt werden. Ebenso standen als  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ -Referenz nur noch andere Chargen als die obengenannten zur Verfügung.

Zog man die obigen Aussagen mit in Betracht, ließ sich aber feststellen, daß der mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  modifizierte MCM-41 einen höheren Umsatz erzielt, als der mit  $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Pr})_4$ .

Eine Änderung der Verankerungstemperatur von 300°C auf 400°C verursachte eine Braunfärbung des Katalysators. Dies war auf die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoff auf dem MCM-41 zurückzuführen. Ob nur der Alkohol oder auch das  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  von der Zersetzung betroffen war, konnte nicht ermittelt werden. Der geringere Umsatz dieses Katalysators ist aber möglicherweise ein Indiz hierfür.

Trotz der schlechten Vergleichbarkeit der einzelnen Chargen konnte man doch erkennen, daß der mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  bei 300°C modifizierte MCM-41 einen dem mit  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  bei 300°C hergestellten Katalysator vergleichbaren Umsatz zeigte.

Vom Einsatz einer noch sperrigeren Alkylgruppe im Titanetraalkoxid, wie etwa der *tert.*-Butyl-Gruppe, wurde aufgrund des hohen Schmelzpunktes des *tert.*-Butanols (25°C) als entsprechendes Lösemittel und der erschwerten Handhabbarkeit derartiger Lösungen in der gewählten Prozedur abgesehen.

#### 4.2.6 Turn-over-frequency (tof)

Die *Turn-over-frequency* (tof) gibt die umgesetzte Molmenge an Edukt pro mol Titan und Zeit an. Sie ist ein Maß für die Aktivität des Katalysators und ermöglicht den direkten Vergleich zwischen verschiedenen Katalysatoren. In dieser Arbeit wurde nach der Konvention verfahren, den Umsatz der Reaktion nach 2 h den Berechnungen zu Grunde zu legen.

Da die unter 3.2.5 hergestellten Aufschlußlösungen nicht mit der AAS auf ihren absoluten Titangehalt hin untersucht werden konnten, wurde die *tof* hier auf Grundlage der theoretisch auf den MCM-41 aufgebrachten Titanmenge von 1,2 Masse-% ausgegangen.

Der *tof*-Wert berechnet sich dabei nach:

$$tof = \left( \frac{X_{Cyclohexen} [\%]}{100} \cdot \frac{35}{1000} \right) \div (n_{Ti\ tan} \cdot 2) \quad (4-2)$$

$$n_{Ti\ tan} = \left( \frac{Trockensubstanz_{Katalysator} [mg]}{1000} \cdot \frac{1,2}{100} \right) \div 47,88 \quad (4-3)$$

Die folgende Tabelle zeigt eine Auswahl der berechneten *tof*-Werte für die titan-modifizierten MCM-41 in dieser Arbeit:

Tabelle 4 (einige *tof*-Werte der titanmodifizierten MCM-41)

Versuch	4.1.1	5.1.1	7.1.1a	7.1.1b	8.1.3	10.2.2	10.2.8
<i>tof</i>	69,77	10,19	54,37	21,15	127,84	354,22	354,03

Die *tof*-Werte stehen natürlich *über* den Umsatz des Cyclohexens direkt mit den gewählten Versuchsbedingungen in Verbindung, die hier nicht im Detail aufgelistet werden sollen.. Sie vermitteln einen Eindruck von der Aktivität der Titan-Zentren bzw. ihrer Zugänglichkeit für die Substrate der Testreaktion.

Das unter 4.2.7 eingesetzte  $\alpha$ -Pinen (Versuch 8.1.3) erreichte einen *tof*-Wert von 127.

Die Umsetzung von Cyclohexen mit tBHP in  $CH_2Cl_2$  (4,28 M) an dem Ti/MCM-41 erreichte Werte von über 350.

#### 4.2.7 Einsatz von $\alpha$ -Pinen als Edukt

Für eine direkte Anwendung des Titan-modifizierten MCM-41 in der Herstellung von Feinchemikalien, wurde die Epoxidierung von  $\alpha$ -Pinen mit tBHP durchgeführt. Dabei wurden entsprechend der Testreaktion jeweils 35 mmol  $\alpha$ -Pinen und tBHP ( $CH_2Cl_2$ ) und 100 mg Katalysator in ACN bei 60°C eingesetzt.

Das erhaltene Produktspektrum wurde durch GC/MS analysiert, der Umsatzverlauf der Reaktion durch GC verfolgt und über das  $\alpha$ -Pinen bilanziert.

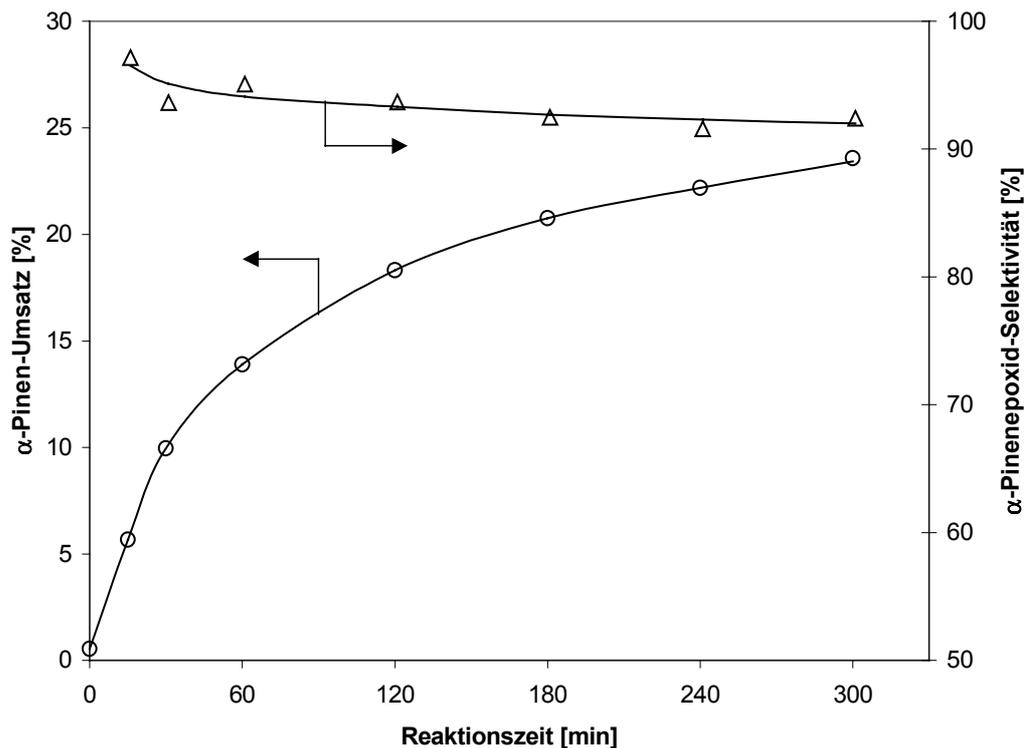


Abbildung 4-1:  $\alpha$ -Pinen-Umsatz und Selektivität zum  $\alpha$ -Pinenepoxid bei Umsetzung von je 35 mmol  $\alpha$ -Pinen und tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,28 M) in ACN bei  $60^\circ\text{C}$  (unter der Einschränkung unbestimmter Responsefaktoren)

Da keine Referenzsubstanzen zur Verfügung standen, konnten keine Responsefaktor-Bestimmungen vorgenommen werden. Deshalb wurde hier jeweils „eins“ als Responsefaktoren angenommen.

Die Zuordnung der entstandenen Produkte im GC-Spektrum erfolgte in Anlehnung an die im GC/MS-Spektrum erhaltene Abfolge und Größenordnung der Peakflächen.

Trotz aller Einschränkungen bei der Auswertung der durchgeführten Reaktion, zeigte sich hier deutlich die hohe Aktivität des eingesetzten Katalysators in Bezug auf die Epoxidierung großer und sperriger Substrate. Auch die ermittelte Selektivität bezüglich des  $\alpha$ -Pinenepoxids ließ auf ein großes Anwendungspotential schließen. Die Abnahme der Selektivität mit fortschreitender Reaktionszeit war wahrscheinlich auf ähnliche Nebenreaktionen, wie sie für die Epoxidierung des Cyclohexens gefunden wurden, zurückführbar.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Modifizierung des MCM-41 mit Titantetraalkoholaten konnte erfolgreich mit einer guten Reproduzierbarkeit durchgeführt werden. Beim Umgang mit den Titan-Precursoren muß unter Wasserausschluß gearbeitet werden, um eine Hydrolyse und  $\text{TiO}_2$ -Bildung zu vermeiden. Der Einsatz der Ti/MCM-41 in der Testreaktion ergab einen hohen Umsatz an Cyclohexen. Die TOF lagen bei  $350 \text{ h}^{-1}$  (mol umgesetztes Cyclohexen pro mol Titan und Stunde) und damit deutlich höher als die besten Werte aus der Literatur ( $127 \text{ h}^{-1}$  [31]). Die Selektivität zum gewünschten Cyclohexenoxid betrug über 98%.

Die REM/EDX-Auswertung zeigt eine gleichmäßige Verteilung des aufgebrachtten Titans über den MCM-41. UV/VIS-Untersuchungen belegen, daß das Titan über mindestens eine Si-O-Ti-Brücke mit dem MCM-41 verbunden ist.

Der Einfluß des Wassers auf die Stabilität konnte sowohl für die templatfreien als auch für die modifizierten Ti/MCM-41-Proben gezeigt werden. Nach der Templatentfernung müssen die zur Verankerung notwendigen Silanolgruppen durch Hydratisierung restauriert werden. Eine zu lange Hydratisierung führt jedoch zum Abbau der MCM-41-Struktur. Die Ti/MCM-41 sind hydrolyseanfällig. Unter Wassereinwirkung werden die Si-O-Ti-Brücken gelöst, was sich in einer geringen Aktivität in der Cyclohexenoxidation äußert.

Im Vergleich von tBHP in Wasser, Decan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist die selbsthergestellte tBHP/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung das effektivste Oxidationsmittel.

Die Auswirkungen, die sich durch die Verwendung von  $\text{Ti}(\text{On-Pr})_4$  und  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  statt des  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  für die Modifizierung ergaben, konnten nicht mit dem höheren Platzbedarf und einer daraus resultierenden höheren Dispersität des Titans auf dem MCM-41 in Einklang gebracht werden. Der Einfluß der Verankerungstemperatur und -zeit konnte aufgrund der verwendeten Methode bei der Modifizierung nicht ausreichend geklärt werden. Der Einsatz einer TPD wäre hier hilfreich. Man könnte mit einer kleinen Probenmenge sehr schnell die optimale Verankerungstemperatur für die einzelnen Alkoholate ermitteln.

---

Ein Einsatz der FT-IR-Spektroskopie oder MAS-NMR-Spektroskopie würde eine noch bessere Charakterisierung der Si-O-Ti-Bindungen, insbesondere der Silanolgruppen gestatten.

In weiteren Forschungsarbeiten könnte untersucht werden, inwieweit der MCM-41 sich als Träger für Komponenten anderer Oxidationsreaktionen einsetzen ließe.

## 6 Anhang

### 6.1 Vorversuche

Es wurden zwei Vorversuche im Reaktionsgefäß durchgeführt.

#### 6.1.1 Reaktion mit einem homogenen Katalysator

Einer Reaktionslösung aus Cyclohexen und tBHP/Decan in ACN wurden mit einer Mikroliterspritze 5,3  $\mu\text{l}$   $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  zugesetzt. Das entspricht dem Titangehalt in 100 mg trockenem - nach 3.1.2 hergestellten - Ti/MCM-41.

Es sollte geklärt werden, ob der Titankomplex auch ohne Bindung an das mesopore Material in der Reaktionslösung stabil ist und ob er eine katalytische Aktivität zeigt.

Es wurde nach 300 min Reaktionszeit kein Umsatz festgestellt. Erst durch den anschließenden Zusatz von ca. 2 ml  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  und einer Reaktionszeit von 30 min konnte ein Umsatz von  $X = 1,76\%$  (Selektivität zum Epoxid = 84%) beobachtet werden.

#### 6.1.2 Reaktion mit an Luft modifiziertem Ti/MCM-41

Zu Beginn wurde der MCM-41 (Charge 3) in einfacher Weise an Luft mit  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  modifiziert: In einem Becherglas wurden zu 10 ml trockenem Ethanol 51,8  $\mu\text{l}$   $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  gegeben. Diese Lösung wurde in einer Petrischale über 0,99 g trockenem MCM-41 verteilt. Eventuelle Ethanolat-Reste wurden mit 5 ml Ethanol aus dem Becherglas gespült und zur Suspension hinzugefügt. Durch mehrmaliges Umschwenken der Schale wurden Feststoff und Lösung miteinander vermischt. Nach ca. 36 h im Abzug bei Raumtemperatur war der Alkohol vollständig abgedampft. Anschließend wurde der Feststoff in einem Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm behandelt:

- Aufheizen auf 300°C in 1 h
- Halten für 1 h bei 300°C
- Abkühlen auf Raumtemperatur

Daraufhin wurde der Katalysator in einem Exsikkator über einer gesättigten, wäßrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gelagert.

Im durchgeführten Versuch mit einer wäßrigen 70%-igen tBHP-Lösung wurden 100 mg des ungetrockneten, modifizierten MCM-41 eingesetzt.

## 6.2 Blindproben

Es wurden zwei verschiedene Testreaktionen als Blindversuche durchgeführt:

### 6.2.1 Reaktion ohne Katalysator

Hierbei wurden nur die Edukte Cyclohexen und tBHP/Decan in 13 ml ACN entsprechend der unter 3.4.1 beschriebenen Verfahrensweise (jedoch ohne Zugabe von Ti/MCM-41) eingesetzt.

Der Umsatz nach 300 min betrug 0,44%; es konnte zu keinem Probenahmezeitpunkt Cyclohexenoxid nachgewiesen werden. Es wurde jedoch 2-Cyclohexen-1-on als Reaktionsprodukt anhand der Retentionszeit identifiziert.

### 6.2.2 Reaktion mit unmodifiziertem MCM-41

Analog 3.4.1 wurden 100 mg des titan-freien MCM-41 (Charge 8) eingesetzt, wie er nach der Templatentfernung und anschließender Lagerung im Vakuum vorlag. Es ergab sich ein Umsatz von  $X = 0,06\%$  nach 300 min. Das gewünschte Produkt Cyclohexenoxid entstand dabei mit einer Selektivität von ca. 32%.

## 6.3 Reproduzierbarkeit

Zur Frage der Reproduzierbarkeit wurden mehrere Versuche durchgeführt. Dabei lassen sich grundsätzlich zwei Versuchstypen unterscheiden:

1. Wiederholung der Testreaktionen mit der gleichen modifizierten MCM-41-Charge
2. Wiederholung der Modifizierung mit der gleichen Menge templatfreien MCM-41 und anschließender Testreaktion

Zur Frage der Reproduzierbarkeit der GC-Analysen vgl. 6.4.1.

### 6.3.1 Testreaktion

Einige der Testreaktionen wurden wiederholt, um die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. Darüberhinaus wurde eine modifizierte MCM-41-Charge dreimal unter den gleichen Bedingungen eingesetzt:

Die daraus erhaltenen Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung:

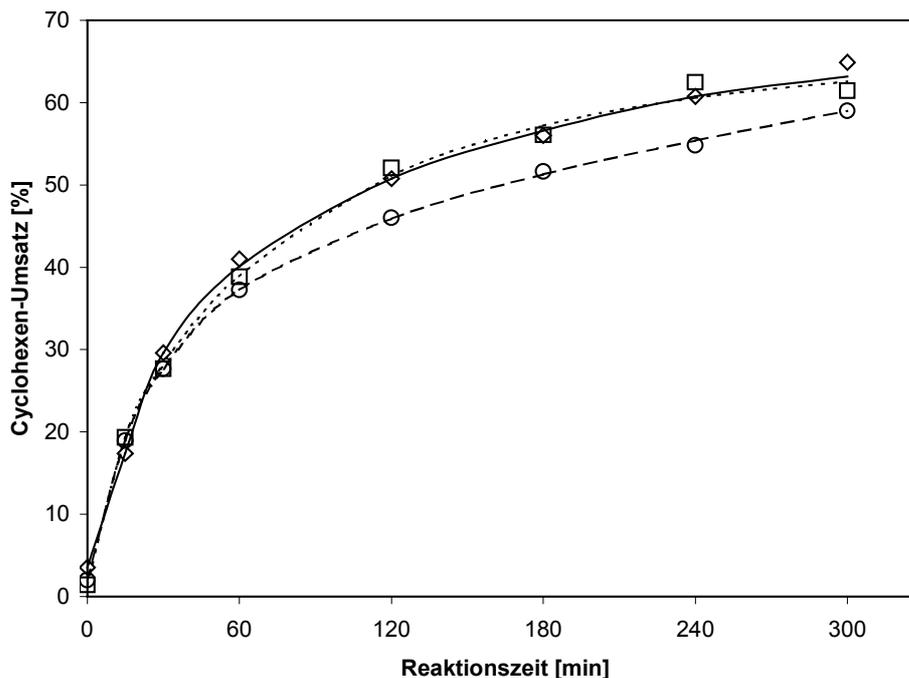


Abbildung 6-1: Cyclohexen-Umsatz der Reproduktionsversuche mit je 35 mmol Cyclohexen und tBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,28 M) mit 100 mg Ti/MCM-41 (Charge 10.2) in ACN bei 60°C

Es wurde eine gute Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse der Testreaktion ermittelt. Der Mittelwert beträgt  $\bar{X} = 61,8\%$  (bei einer Reaktionszeit von 300 min), die Standardabweichung  $\sigma_x = 2,4$ .

### 6.3.2 Modifizierung des MCM-41

Um die Reproduzierbarkeit der Modifikation des MCM-41 mit  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  zu untersuchen, wurden zweimal je 0,33 g MCM-41 der gleichen Templatabbrenncharge (Charge 6) an aufeinanderfolgenden Tagen unter gleichen Bedingungen mit  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  modifiziert. Die erhaltenen Katalysatoren wurden jeweils in der Standardtestreaktion eingesetzt (vgl. 3.4.1); es ergaben sich folgende Umsatzkurven:

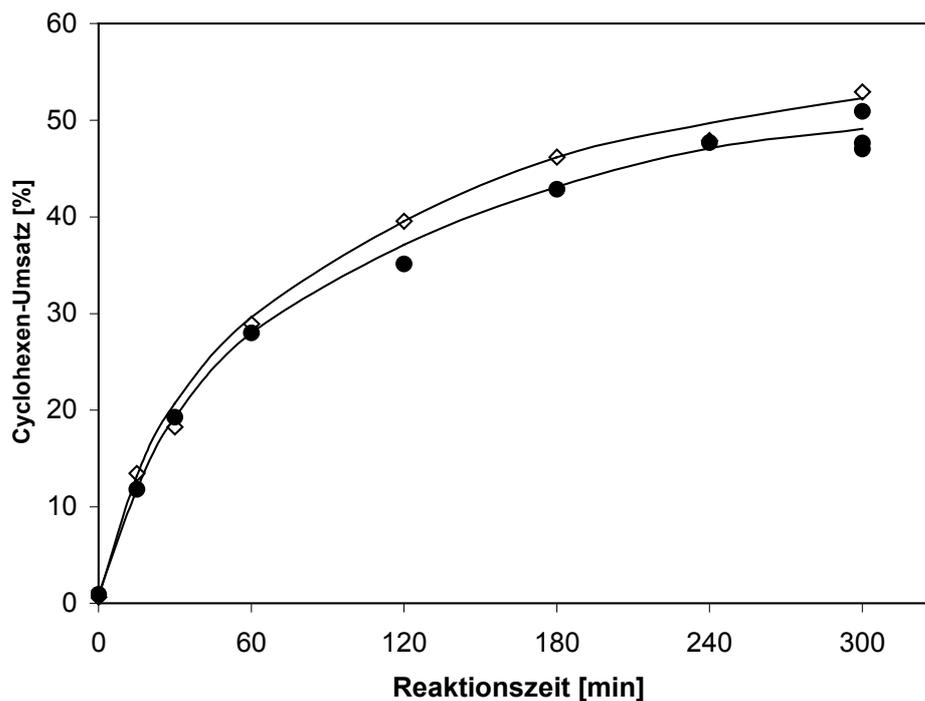


Abbildung 6-1: Cyclohexen-Umsatz bei Umsetzung von je 35 mmol Cyclohexen und *t*BHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,28 M) mit je 100 mg Ti/MCM-41 in ACN bei 60°C. Die beiden Katalysatoren wurden an aufeinanderfolgenden Tagen unter identischen Bedingungen hergestellt (◇: Charge 6.2, ●: Charge 6.3)

Die Grafik zeigt, wie gut die Ergebnisse der Testreaktion für zwei verschiedene, modifizierte MCM-41-Proben übereinstimmen.

Die Probe der Reaktion 6.3.1 (bei 300 min) wurde dreimal injiziert; die erhaltenen Werte betragen  $X = 47,63; 47,01$  und  $50,91$ . Es ergab sich als Mittelwert  $\bar{x} = 48,52\%$  und als Standardabweichung  $\sigma_X = 1,71$ . Der Analysenfehler von ca. 4% durch die GC-Injektionen stimmte also mit dem für die Responsefaktor-Bestimmung (vgl. 6.4.1) gefundenem überein.

## 6.4 GC-Analytik

### 6.4.1 Reproduzierbarkeit

Wiederholte Injektion von 0,5  $\mu\text{l}$  der gleichen Probe (hier wurde die Meßreihe 3/1:10 der Verdünnungsreihe zur Responsefaktor-Bestimmung am HP-5890 Series II ausgewählt) ergab folgende Ergebnisse:

Tabelle 6-1 (Reproduzierbarkeit der GC-Injektionen)

Injektion	1	2	3	Mittelwert $\bar{x}$	Standardabweichung $\sigma_x$	$\frac{\sigma_x}{\bar{x}} * 100$ [%]
Area (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	2181582	2274670	2388297	2281516	84530	4
Area (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	803737	839983	882163	841961	32048	4
Area (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )	206892	216805	227382	217026	8366	4
Area (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)	221724	233025	240736	231828	7808	3

Es ergab sich aus den gleichvolumigen GC-Injektionen ein Fehler von ca. 4%.

#### 6.4.2 Bilanzierung der erhaltenen Analysen

Die Bilanzierung einer Testreaktion und der erhaltenen GC-Daten wurde wie folgt vorgenommen: Einer Testreaktion wurden nur zwei Proben zur Umsatzbestimmung mittels GC bei 0 und 300 min entnommen. Dadurch sollte ein größerer Einfluß auf den Stoffmengengehalt der Reaktionslösung vermieden werden. Nach Reaktionsende (300 min) wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem 100 ml Meßkolben mit ACN auf ein definiertes Volumen aufgefüllt (Verdünnungsfaktor ca. 1:4). Hiervon wurde noch eine verdünnte Lösung (ca. 1:40) hergestellt, um Konzentrationseffekte bei der GC-Analyse auszuschließen. Die Auswertung der Analyse beider Lösungen erfolgte auf folgende Weise:

Die absoluten Peakflächen für Cyclohexen, Cyclohexenoxid und 2-Cyclohexen-1-on wurden in die bei der Responsefaktor-Bestimmung ermittelten Geradensteigungen eingesetzt, und somit eine direkte Korrelation zwischen Peakfläche und Masse der jeweiligen Verbindung hergestellt. Umrechnung und Addition aller erhaltenen Stoffmengen (in mmol) von Cyclohexen und dessen Umsatzprodukte ergab folgendes Ergebnis:

Tabelle 6-1 (Bilanzierung der Testreaktion)

	Verdünnung ca. 1:4		Verdünnung ca. 1:40	
	c [g·100 ml <sup>-1</sup> ]	[mmol]	c [g·100 ml <sup>-1</sup> ]	[mmol]
Cyclohexen	1,31	15,9	1,25	15,3
tBHP <sup>a</sup>	1,38	15,3	1,34	16,3
Cyclohexenoxid	2,28	23,2	2,24	27,3
2-Cyclohexen-1-on	0,01	0,1	0,01	0,2
Summe [mmol]		39,2		42,7
Soll-Gehalt bei einem ermittelten Umsatz von ca. 58%		22		24

<sup>a</sup> tBHP wurde nicht in der Bilanzierung miteinbezogen. Der Gehalt wurde hier aufgeführt, weil er deutlich zeigt, daß nahezu ebensoviel tBHP wie Cyclohexen reagiert hat.

Die Ergebnisse zeigten, daß mehr als die eingesetzten 35 mmol Cyclohexen in der Reaktionslösung bilanziert werden konnte. Unter Berücksichtigung des unter 6.4.1 beschriebenen GC-Fehlers und der Tatsache, daß alle Reaktionskomponenten im Kühlschrank bei +4°C gelagert wurden und bei ihrer volumetrischen Abmessung noch nicht die Raumtemperatur angenommen haben (somit also eine größere Stoffmenge als 35 mmol eingesetzt wurde), ergibt sich eine ausgeglichene Bilanz zwischen eingesetzter Stoffmenge an Cyclohexen und resultierender Summe der Edukt/ Produkt-Stoffmenge.

## 6.5 Umsatz-, Ausbeute-, Selektivitäts-Berechnung

Eine Auftrennung zwischen dem eingesetzten Lösemittel ACN und dem aus dem Edukt tBHP entstehenden Produkt *tert.*-Butanol konnte mit der verwendeten GC-Säule nicht erreicht werden. Eine Bilanzierung des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität stützt sich daher nur auf die Umwandlung des Edukts Cyclohexen in die daraus resultierenden, identifizierten Produkte.

Für den Umsatz (X) der Eduktkomponente i in % gilt folgende Formel:

$$X_i = \left(1 - \frac{x_i}{x_{i_0}}\right) * 100 \quad (6-2)$$

$x_i$ : Anteil des Edukts i in der Lösung zum Probenahmezeitpunkt

$x_{i_0}$ : Anteil des Edukts i zu Beginn der Reaktion

Die Ausbeute (Y) an Produkt k in % berechnet sich nach:

$$Y_k = \frac{x_k}{x_{i_0}} * 100 \quad (6-3)$$

$x_k$ : Anteil des Produkts k in der Lösung zum Probenahmezeitpunkt  
 $x_{i_0}$ : Anteil des Edukts i zu Beginn der Reaktion

Die Selektivität (S) der Reaktion zum Produkt k in % wird ermittelt durch:

$$S_{ki} = \frac{Y_k}{X_i} * 100 \quad (6-4)$$

## 6.6 GC/MS- Geräteparameter und Temperaturprogramm

Die untersuchten Stichproben der Reaktionslösung wurden mit einem HP 6890 GC mit MS-Detektor analysiert. Die Auswertung erfolgte mit einer HP-Chemstation-Software unter Windows NT:

*Tabelle 6-1 (GC/MS-Parameter)*

Parameter	HP-6890/MS
Trägergas	He
Injektor	Split/ Splitless
<i>Injektortemperatur</i>	250°C
<i>Split</i>	1:500
Säule	HP-Pona
<i>Dimensionen</i>	50 m, 200 µm
<i>Filmdicke</i>	0,5 µm
<i>Stationäre Phase</i>	Methyl-siloxane
<i>Säulenvordruck</i>	19,45 psi
Detektor	MS
<i>MS Quad-Temperatur</i>	106°C
<i>MS Source-Temperatur</i>	230°C
<i>Datenrate</i>	20 Hz
Temperaturprogramm	40°C für 1,5 min, auf 230°C mit. 32,5°C min <sup>-1</sup> , 230°C für 12,5 min

## 7 Zitierte Literatur

- [1] R.D. Oldroyd, J.M. Thomas, G. Sankar *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1997) 2025.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [4] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, S.J. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard *Chem. Mater.* **6(12)** (1994) 2317.
- [5] K.A. Koyano, T. Tatsumi, *Microp. Mat.* **10** (1997) 259.
- [6] X. Wang, T. Dou, Y. Xiao, *Chem. Commun.* (1998) 1035.
- [7] S. Hitz, *Dissertation*, ETH Zürich (1997).
- [8] Z. Luan, H. He, W. Zhou, J. Klinowsky, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94(7)** (1998) 979.
- [9] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Chem. Lett.* (1998) 569.
- [10] S. Namba, A. Mochizuki, *Res. Chem. Intermed.* **24(5)** (1998) 561.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [12] S. M. Holmes, V.L. Zholobenko, A. Thursfield, R.J. Plaisted, C.S. Cundy, J. Dwyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94(14)** (1998) 2025.
- [13] A. Liepold, K. Roos, W. Reschetilowsky, *Chem. Eng. Sci.* **51(11)** (1996) 3007.
- [14] S. Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.* (1998) 1407.
- [15] J. Zhang, Z. Luz, D. Goldfarb *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7087.
- [16] S. Hitz, R. Prins *J. Catal.* **168** (1997) 1.
- [17] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Sánchez in „Zeolites and related microporous materials: State of the art 1994“, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **84** Elsevier, Amsterdam (1994).
- [18] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez Pariente *J. Catal.* **156** (1995) 65.

- [19] J.K. van der Waal, M.S. Rigutto, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A: General* **167** (1998) 331.
- [20] T. Tatsumi, K.A. Koyano, N. Igarashi, *Chem. Commun.* (1998) 325.
- [21] J.K. van der Waal, *Dissertation*, TU Delft (1998).
- [22] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 33 6525.
- [23] A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini, S. Cenini, *J. Organometal. Chem.* **26** (1971) 417.
- [24] E.H. Farmer, A. Sundralingham, *J. Chem. Soc.* **121** (1942) 121.
- [25] L.W. Fine, M. Grayson, V.H. Suggs, *J. Organometal. Chem.* **22** (1970) 219.
- [26] D.E. van Sickle, F.R. Mayo, R.M. Arluck, *J. Am. Chem. Soc.* **11** (1965) 4824.
- [27] A. Fusi, R. Ugo, G.M. Zanderighi, *J. Catal.* **34** (1974) 175.
- [28] R.D. Oldroyd, G. Sankar, J.M. Thomas, D. Özkaya, *J. Phys. Chem B* **102** (1998) 1849.
- [29] A. Hagen, D. Wie, G.L. Haller, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998) 191.
- [30] X.S. Zhao, F. Audsley, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4143.
- [31] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* **378** (1995) 159.
- [32] R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **7** (1980) 107.
- [33] Prof. Schulz-Eckloff, GDCH-Vortrag Universität Oldenburg, Februar 1999

---

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 01.März 1999

Michael Voskamp