



Studiengang Diplom Chemie

Diplomarbeit

Charakterisierung der aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren

Vorgelegt von Sarah Thiede

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rössner

Zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, den 21. April 2006

Für meine Eltern

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2005 bis April 2006 in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie II an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, deren Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank Rössner für die Bereitstellung des Themas, die gute Betreuung und seiner immerwährenden Diskussionsbereitschaft.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof. Dr. Axel Brehm für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 der Universität Oldenburg danke ich für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn Dipl.-Chem. Philipp Adryan und Herrn Dipl.- Chem. Andreas Rausch danke ich für viele anregende Gespräche und ihre Unterstützung bei Fragen und Problemen. Kerstin Esser danke ich insbesondere für die vielen kleinen Dinge, die das Arbeiten in dieser Arbeitsgruppe so angenehm gemacht haben.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir mein Studium erst ermöglicht haben und die sich in den Jahren meines Studium und wähen meiner Schulzeit mir gegenüber immer loyal verhalten haben und mir einen sehr großen Freiraum ließen.

Zu guter Letzt danke ich noch meinen Großeltern für ihr reges Interesse am Fortschreiten meines Studiums sowie für die Bereitstellung ihres Autos, was mir große Unabhängigkeit ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	3
2.1	HETEROGENE KATALYSATOREN	3
2.2	SAURE UND BASISCHE ZENTREN	3
2.3	BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN DER AKTIVEN ZENTREN	4
2.3.1	Einfluss der Kalzinierungstemperatur	5
2.3.2	Verwendung eines Trägermaterials	6
2.4	OXIDISCHE METALLKATALYSATOREN.....	6
2.5	CHARAKTERISIERUNG VON SAUREN UND BASISCHEN ZENTREN.....	9
2.5.1	Indikatormethoden.....	9
2.5.2	Temperaturprogrammierte Desorption	10
2.5.3	IR-Spektroskopie	12
2.5.4	Testreaktionen.....	14
2.6	TESTREAKTION MIT MBOH.....	19
2.6.1	Saure Reaktion.....	19
2.6.2	Basische Reaktion.....	21
2.6.3	Amphotere Reaktion.....	22
2.6.4	Deaktivierung des Katalysators	24
2.6.5	Modifizierung des Katalysators.....	26
3	EXPERIMENTELLES	29
3.1	MATERIALIEN	29

1	Einleitung	5
3.2	AUFBAU DER ANLAGE	32
3.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	35
3.4	ANALYTIK UND AUSWERTUNG	36
3.4.1	Gaschromatographische Parameter	36
3.4.2	Retentionszeiten	37
3.4.3	Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität	38
3.4.4	Reproduzierbarkeit	40
3.5	CHARAKTERISIERUNG	42
3.5.1	BET	42
3.5.2	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak	43
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	44
4.1	VARIATION DES TRÄGERMATERIALS UND DES IMPRÄGNIERUNGSVERFAHRENS	44
4.1.1	Puralox	44
4.1.2	Siral	47
4.2	VARIATION DER AKTIVEN KOMPONENTE	48
4.2.1	Art der Metallverbindungen auf der Oberfläche	51
4.3	EINFLUSS DES MOLAREN ANTEILS DER AKTIVEN KOMPONENTE	53
4.3.1	Zirkonylchlorid	53
4.3.2	Tetraethylorthotitanat	55
4.3.3	Praseodymoxid	57
4.4	EINFLUSS VON WASSER AUF UMSATZ UND SELEKTIVITÄT	59
4.5	ALKALI-FAUJASITE	63

1 Einleitung	6
4.6 KATALYSATORDEAKTIVIERUNG	65
5 ZUSAMMENFASSUNG	67
6 LITERATURVERZEICHNIS.....	70
7 ANHANG	73
7.1 BERECHNUNGEN ZU INCIPIENT WETNESS	73
7.2 SIEDEPUNKTE EINIGER VERWENDETER CHEMIKALIEN	73
7.3 PROBENAKTIVIERUNG.....	73
7.4 VERWENDETE SUBSTANZEN	74
7.5 GERÄTESPEZIFIKATION.....	74
7.6 CHROMATOGRAMME	75
7.7 BERECHNUNG DER RESPONSEFAKTOREN.....	76
7.8 TABELLEN	79

1 Einleitung

Der Einsatz von heterogenen Katalysatoren ist in der technischen Chemie von zentraler Bedeutung. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, bei der die Reaktion meistens in flüssiger Phase stattfindet, weist die heterogene Katalyse viele Vorteile auf. So erübrigt sich z.B. ein material- und kostenaufwendiges Abtrennen des Katalysators vom Produkt, da der Katalysator in der heterogenen Katalyse in fester Form und das Produkt gasförmig oder flüssig vorliegen. Heterogen katalysierte Reaktionen spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der industriellen Chemie wie z.B. in der Petrochemie.

Wegen der guten industriellen Anwendbarkeit ist die Erforschung der Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren von großem Interesse. Da sich in der heterogenen Katalyse viele chemische Reaktionen als Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen einem Ausgangsstoff und einem Katalysator beschreiben lassen, wurden in der Vergangenheit viele Methoden zur Charakterisierung der aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren entwickelt und in der Literatur beschrieben [1]. Eine wichtige Methode zur Charakterisierung sind Testreaktionen. Sie klassifizieren die Säure-Base-Eigenschaften eines Katalysators über sein Produktspektrum und haben darüber hinaus noch den Vorteil, dass Katalysatoren unter mit großer Praxisrelevanz untersucht werden können.

Laumon-Pernot *et al.* [2] schlugen die Verwendung von 2-Methyl-3-butin-2-ol (MBOH) als Testreagenz vor. Das Produktspektrum von MBOH lässt eine Unterscheidung von sauren und basischen Eigenschaften des Katalysators zu. Im Gegensatz zu Testreaktionen mit sekundären Alkoholen können aber auch Informationen über die in der Literatur als amphoter beschriebenen Katalysatoren gewonnen werden [2], [3].

Aramendía *et al.* [3] kamen nach einem Vergleich verschiedener Testreaktionen zu dem Schluss, dass die MBOH-Testreaktion zur Untersuchung der aktiven Zentren von Katalysatoren am Besten geeignet ist. Aufgrund des differenzierten Produktspektrums gibt die MBOH-Testreaktion die Eigenschaften der aktiven Zentren von Katalysatoren am besten wieder.

Sawalha [4] konnte mit der MBOH-Testreaktion zeigen, dass Aluminiumoxide, die mit Übergangsmetalloxiden modifiziert wurden, eine höhere Selektivität gegenüber amphoteren Produkten haben als unbehandeltes Aluminiumoxid.

In dieser Arbeit soll die Hypothese von Sawalha [4] untersucht werden, ob geträgerte Übergangsmetalloxide aufgrund von Defektstellen oder koordinativ ungesättigten Zentren die amphotere Reaktion katalysieren. Dazu werden ebenfalls mittels MBOH-Testreaktion eine Reihe von modifizierten Alumosilikaten in Bezug auf ihren Umsatz und ihr Produktspektrum untersucht. Dabei wird das Spektrum an Trägermaterialien und der aktiven Komponente erweitert und die Präparierungsmethoden variiert. Als Trägermaterialien werden die Katalysatoren Siral (80 Gew.-% Aluminiumoxid und 20 Gew.-% Siliziumoxid) und Puralox (100% Al_2O_3) getestet. Neben den Übergangsmetallen Zirkonium, Titan und Hafnium, die bereits von Sawalha [4] als aktive Komponente eingesetzt wurden, kommt auch das Oxid des Praseodyms als Vertreter der Seltenerdelemente mit komplexeren Orbitalstrukturen zum Einsatz. Als Präparationsverfahren werden die Incipient-Wetness-Methode und Imprägnierung durch Fällungsreaktionen angewendet. Des Weiteren werden neuartige Alkali-Faujasite mit geringem Siliziumgehalt (LSX) untersucht, die sich durch starke Basizität auszeichnen sollen.

2 Literaturübersicht

2.1 Heterogene Katalysatoren

Saure heterogene Katalysatoren sind in der Vergangenheit oft untersucht und in der Literatur beschrieben worden, da sie unter anderem in der Erdölindustrie als Hauptkatalysator beim katalytischen Cracken eingesetzt werden [1]. Für Alkylierungen oder in Isomerisierungsreaktionen werden saure heterogene Katalysatoren ebenfalls verwendet [2].

Basische Katalysatoren sind hingegen weniger bekannt und erforscht. Zu Beginn der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts waren Pines und Pillai [5] die Ersten, die ammoniakmodifiziertes Aluminiumoxid als basischen heterogenen Katalysator für Dehydrierungsreaktionen von Alkoholen einsetzten. Sie etablierten somit die heterogene basische Katalyse als Forschungsgebiet.

Der Anreiz, neue Katalysatoren zu entwickeln und bereits bekannte zu verbessern, besteht darin, die Produktionstechniken zu optimieren, so dass eine kostengünstigere, umweltfreundlichere und sicherere Produktion möglich wird.

2.2 Saure und basische Zentren

Die saure bzw. basische katalytische Wirkung eines Feststoffs hängt eng mit den Eigenschaften der Oberfläche zusammen. Auf der Oberfläche befinden sich aktive Zentren an denen die Reaktion stattfindet. So gibt es zwei Arten von sauren Zentren; zum einen die protonischen Brønsted-sauren Zentren, die als Protonendonatoren dienen und unter Abgabe von Oberflächenprotonen zu ihrer konjugierten Base reagieren. Zum anderen existieren auch Lewis-saure Zentren. Sie fungieren als Oberflächen-Elektronenpaarakzeptoren, die nukleophile Reaktanden binden können. Basische Zentren lassen sich ebenfalls nach Brønsted und Lewis unterteilen: Brønsted-basische Zentren sind Protonenakzeptoren, die durch Aufnahme von Protonen ihrer Reaktionspartner zu ihrer konjugierten Säure reagieren. Basische Lewis-Zentren agieren als Elektronenpaardonatoren und können Bindungen zu elektrophilen Reaktanden ausbilden [6].

Saure und basische Zentren treten niemals gesondert voneinander auf, sondern liegen als konjugiertes Säure-Base-Paar vor [7]. Wird ein Katalysator als basisch bezeichnet, so bedeutet dies lediglich, dass die Anzahl der basischen Zentren gegenüber der Anzahl der sauren Zentren überwiegt. Jedoch basiert die katalytische Aktivität eines Katalysators häufig nicht nur auf einer Funktion, sondern auf beiden Arten von Zentren zugleich.

In der Abbildung 2.1 ist das Zusammenspiel der sauren und basischen Zentren am Beispiel der Aktivierung von C-H- und H-H-Bindungen gezeigt. In beiden Fällen wird am Lewis-basischen Zentrum ein Proton abstrahiert, während das Lewis-saure Zentrum das gebildete Anion stabilisiert. Dieser konzertierte ablaufende Vorgang kann nur stattfinden, wenn die beteiligten Zentren im Bereich von molekularen Abständen nebeneinander existieren.

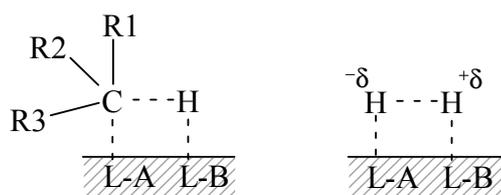


Abbildung 2.1: Aktivierung von C-H- und H-H-Bindungen an basischen Feststoffoberflächen [6].

2.3 Bildung und Eigenschaften der aktiven Zentren

Säure-Base-Eigenschaften eines Katalysators spielen bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität und der Selektivität eine wichtige Rolle. Jedoch hängen die Eigenschaften eines Katalysators sehr stark von der Vorbehandlung ab. So ist die Oberfläche bei Raumtemperatur mit Stoffen wie Kohlendioxid, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff bedeckt, die an den aktiven Zentren der Oberfläche adsorbieren. Durch diese Blockade der aktiven Zentren wird die Aktivität des Katalysators vermindert. Um die katalytische Aktivität des Katalysators in vollem Maße nutzen zu können, müssen diese Stoffe durch thermische Behandlung in Form einer Aktivierung oder Kalzinierung vor der Reaktion von der Oberfläche desorbiert werden.

Moleküle, die weniger stark mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten, desorbieren schon bei niedrigen Temperaturen, da die Desorptionsenergie von der

Stärke der aktiven Zentren, an denen das jeweilige Molekül gebunden ist, abhängt. Zentren, an denen die Moleküle relativ fest gebunden sind und somit erst bei hoher Temperatur desorbieren, sind sogenannte starke Zentren.

2.3.1 Einfluss der Kalzinierungstemperatur

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt wurde, hängen die Eigenschaften eines Katalysators stark von dessen thermischer Vorbehandlung ab. Neben der Aktivierung der aktiven Zentren durch Desorption von anhaftenden Molekülen, wirken sich hohe Temperaturen auch auf die Größe der Oberfläche aus, was einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität und das Produktspektrum haben kann [1].

Lauron-Pernot *et al.* [2] haben untersucht, ob eine katalysierte Reaktion von 2-Methyl-3-butin-2-ol sensitiv auf Katalysatormodifikationen reagiert. Dazu variierten sie, wie in Tabelle 1 zu sehen ist, die Kalzinierungstemperatur eines MgO-Katalysators. Es zeigte sich, dass die spezifische Oberfläche mit steigender Kalzinierungstemperatur abnimmt. 2-Methyl-3-butin-2-ol reagiert an MgO selektiv zu Aceton und Acetylen. Im Temperaturbereich von 430 bis 730°C ist der Umsatz nahezu gleich. Im Bereich zwischen 730 und 1030°C sinkt er rapide ab. Die Aktivität des Katalysators steigt zwischen 530 und 1030°C an. Die Selektivitäten von Aceton und Acetylen bleiben jedoch konstant.

Tabelle 1: Effekt der MgO-Kalzinierungstemperatur auf die katalytischen Ergebnisse [2].

Kalz.temp. [°C]	Oberfläche [m ² /g]	Umsatz [%]	Aktivität [mmol/m ² h]	Selektivität [%]	
				C ₂ H ₂	Aceton
430	70	31	0,07	50	50
530	68	27	0,07	50	50
730	25	32	0,22	50	50
1030	3	11	0,63	50	50

Aramendía *et al.* [3] untersuchten mittels TPD-MS (siehe Abschnitt 2.5.2) die Oberflächenbeschaffenheit eines ZrO₂-Katalysators in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur mit dem Ergebnis, dass sich die Kalzinierungstemperatur auf die Anzahl und die Stärke der aktiven Zentren auswirkt. So weist ein bei 400°C kalzinierter amphoterer ZrO₂-Katalysator eine neunmal größere Oberfläche

($220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) auf, als ein bei 600°C behandelter ZrO_2 -Katalysator ($28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Auch besitzt das bei niedriger Temperatur kalzinierte ZrO_2 mehr Brønsted- und Lewis-saure Zentren als das bei hoher Temperatur kalzinierte ZrO_2 .

2.3.2 Verwendung eines Trägermaterials

Geträgerte Katalysatoren bestehen aus einer katalytisch aktiven Komponente, die auf einem Trägermaterial dispergiert ist. Dieses Trägermaterial zeichnet sich meist durch eine große spezifische Oberfläche aus, so dass sich die aktive Komponente fein verteilen kann. Das Trägermaterial kann katalytisch inert sein, ist jedoch oft an der Bildung einer katalytisch aktiven Oberfläche beteiligt. Die katalytisch aktive Komponente kann in drei verschiedenen Formen vorliegen [6]:

- Der Träger agiert nur als Dispersionsmittel, die katalytisch aktive Komponente bleibt chemisch unverändert.
- Es bildet sich eine Mischphase, in der Träger und aktive Komponente teilweise eine chemische Verbindung eingehen.
- Es entsteht ein fester Verbund, in dem sich die aktive Komponente im Träger löst.

2.4 Oxidische Metallkatalysatoren

Die Stärke der aktiven Zentren korreliert mit der Koordinationszahl der auf der Katalysatoroberfläche befindlichen Metallatome. Der genaue Zusammenhang zwischen Koordinationssphäre und katalytischer Aktivität ist noch nicht hinreichend erforscht. Oberflächenmetallatome mit niedriger Koordinationszahl sind am reaktivsten und binden CO_2 -Moleküle am stärksten. Daher ist hier die höchste Vorbehandlungstemperatur nötig, um adsorbierten Moleküle zu entfernen [1].

Erdalkalimetalloxide

Die katalytischen Eigenschaften von Erdalkalimetalloxide wie MgO , CaO , SrO und BaO sind in der Vergangenheit ausgiebig untersucht worden. Sie besitzen stark basische Zentren, deren Stärke in der Reihenfolge $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ abnimmt. Jedoch ist die katalytische Aktivität der Erdalkalioxide stark von

Verunreinigungen in der Reaktionsumgebung abhängig, da die Katalysatoroberfläche leicht durch adsorbiertes CO_2 und H_2O deaktiviert wird. Erdalkalimetalloxide haben eine hohe Affinität zur Protonenabstraktion in Allylposition, weshalb sie als Katalysatoren für Isomerisierungsreaktionen genutzt werden [1].

Seltenerdmetalloxide

Seltenerdmetalloxide in den Oxidationsstufen eins bis drei haben stark basische Zentren und werden z. B. als Katalysatoren für Isomerisierungsreaktionen eingesetzt. Oxide mit einer höheren Oxidationsstufe als drei wie CeO_2 , Tb_4O_7 oder Pr_6O_{11} haben nur schwach basische Zentren und katalysieren Aldolkondensationen [1].

Zirkoniumoxid

Zirkoniumoxid zeichnet sich durch seine Bifunktionalität aus. Es besitzt sowohl saure als auch basische Zentren auf der Oberfläche, deren Stärke gering ist, was sie als effizienten Katalysator auszeichnet. Aufgrund der geringen Stärke der aktiven Zentren werden diese nicht durch Adsorption von CO_2 und H_2O deaktiviert. Industriell wird ZrO_2 als Katalysator zur Dehydratisierung von 1-Cyclohexanol zu Vinylcyclohexan sowie zur Reduktion von aromatischen Carbonsäuren mit H_2 zu Aldehyden genutzt [1].

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid weist eine sehr komplexe Oberflächenstruktur auf. Wie ZrO_2 besitzt Al_2O_3 sowohl saure als auch basische Zentren. Deshalb ist Aluminiumoxid in der Lage eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen zu katalysieren, für die jeweils andere aktive Zentren benötigt werden [1].

Alumosilikate

Alumosilikate ist ein Sammelbegriff für Verbindungen, die aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid in veränderlichen Anteilen bestehen. Alumosilikate werden als saure Katalysatoren eingesetzt, deren Acidität über das Aluminium-Silizium-Verhältnis gesteuert werden kann.

In der heterogenen Katalyse werden micro- und mesoporöse Alumosilikaten als Katalysatoren eingesetzt. Die mikroporösen Alumosilikate haben einen Porendurchmesser $\leq 20 \text{ \AA}$, bei den mesoporösen Alumosilikaten liegt der Porendurchmesser zwischen 20 und 500 \AA . Sie werden als Katalysatoren aufgrund ihrer Mikrostruktur eingesetzt. Ihre Mikrostruktur erlaubt Molekülen den Zugang zu einer großen inneren Oberfläche und ausgeprägten Porenstruktur, die den Alumosilikaten eine hohe katalytische Aktivität und Adsorptionskapazität eröffnet [8].

Die mikroporösen Alumosilikate sind kristallin und verfügen über regelmäßige, gleichgroße Porenkanäle, mesoporöse Alumosilikate sind amorph und parakristallin.

Mikro- und mesoporöse Alumosilikate werden industriell als Molekularsiebe, als Ionenaustauscher insbesondere als Wasserenthärter in Waschmitteln sowie als Katalysator beim katalytischen Cracken in der Petrochemie oder auch als Trägermaterial für Aktivkomponenten verwendet [9].

Ein Beispiel für ein mesoporöses Alumosilikate ist das Material MCM-41, dessen Struktur aus uniformen hexagonal geordneten parallelen Zylinderporen besteht [8]. Die größte und bekannteste Gruppe unter den mikroporösen Alumosilikaten bilden die Zeolithe. Strukturell bestehen Zeolithe aus einem SiO_4 -Gitter in dem einige Plätze des Siliziums im Gitter durch Aluminiumatome ersetzt wurden. Durch den Einbau des koordinativ ungesättigten Aluminiums generiert diese Substitution eine negative Ladung im Silikatgitter, welche durch Kationen kompensiert wird (siehe Abbildung 2.2). Werden diese Kationen durch Protonen ausgetauscht, bilden sich Brücken-Hydroxylgruppen, deren Proton aufgrund des -I-Effekt acide ist [10].

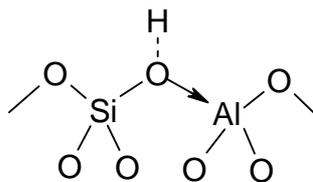


Abbildung 2.3: Brønstedsäurezentrum durch verbrückende Silanolgruppe [10].

2.5 Charakterisierung von sauren und basischen Zentren

Die Kenntnisse von Eigenschaften, wie chemischem und thermischem Verhalten, als auch die Art, Anzahl und Stärke der aktiven Zentren sind bei der Erforschung der Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Katalysatoren als auch für die Entwicklung neuer Katalysatoren von großem Interesse.

Für die Charakterisierung der sauren oder basischen Zentren werden vier klassische Untersuchungsverfahren angewandt; dazu gehören Titrationsmethoden, Adsorptionsmethoden, spektroskopische Methoden und Testreaktionen. Jedoch gibt es keine Universalmethode, die unter realen Bedingungen die spezifischen Eigenschaften des jeweils zu untersuchenden Stoffes exakt wiedergeben kann.

2.5.1 Indikatormethoden

Ein Zusammenhang zwischen der Aktivität eines Katalysators, formuliert durch die Geschwindigkeitskonstante k , und den Säure-Base-Eigenschaften, beschrieben durch die Aktivität a , der Dissoziationskonstante K und α , einem Maß für den Protonentransfer, wird bei homogenen Reaktionen durch die Brønsted-Gleichung (Gleichung 2-1) hergestellt.

$$\lg k = \lg a + \alpha \cdot \lg K \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Eine Spezialform der Brønsted-Gleichung ist die Hammett-Gleichung (Gleichung 2-2). Sie ist nicht auf wässrige Medien beschränkt, sondern kann auch zur Klassifizierung der Acidität bzw. Basizität von Feststoffen herangezogen werden [11].

$$\lg k = \lg a + \alpha \cdot H \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Die Hammett-Funktion H_- für eine Festkörperbase gibt die Basenstärke der Festkörperoberfläche an und lässt sich wie folgt schreiben:

$$H_- = pK_{BH} + \log \frac{[B^-]}{[BH]} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Dabei ist pK_{BH} der negative dekadische Logarithmus der Basendissoziationskonstante. Die Gleichgewichtsreaktion des Indikators BH mit dem aktiven

Zentrum \underline{B} des Katalysators wird durch Gleichung 2-4 beschrieben. Der Indikator BH geht dabei in seine konjugierte Base B^- über, das aktive Zentrum wird durch Protonenanlagerung zur konjugierten Säure.



Zur Bestimmung der Anzahl der basischen Zentren eignet sich die Titration. Dazu wird zunächst eine definierte Menge des zu titrierenden Feststoffs in einem aprotischen Lösungsmittel suspendiert. Anschließend wird mit einer definierten Menge an Säure (Benzoessäure) bis zum Farbumschlag des eingesetzten Katalysators titriert. Dabei wird die Anzahl der basischen Zentren ermittelt, deren Basenstärke der Basendissoziationskonstante des Indikators entsprechen [6].

Die Titrationsmethode gibt die Basenstärke als einen definierten Wert an. Jedoch ist die Methode wenig sensitiv und eignet sich daher nur für eine grobe Klassifizierung der Basenstärke. Auch ist diese Methode bei mikroporösen Materialien nur stark eingeschränkt einsetzbar, da es zu sterischer Hinderung durch die relativ großen Indikatormoleküle kommen kann [6]. Außerdem benötigt Benzoessäure in wässriger Lösung relativ lange, bis das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird. Des Weiteren kann die Titration falsche Ergebnisse liefern, da sich die Oberfläche des zu untersuchenden Feststoffes im Wasser anders verhält als in einer Gasphasenreaktion. Zudem kann sich die Oberfläche auflösen, wodurch neue Oberflächenzentren entstehen, die zumeist in der Berechnung überbewertet werden [1]. Ein ähnliches Problem tritt bei vielen Zeolithen auf. Hier kann es zu sehr starken Wechselwirkungen zwischen den sauren Zentren und dem Lösungsmittel kommen [12]. Aufgrund der vielen möglichen Fehlerquellen ist diese Methode nur bedingt einsetzbar.

2.5.2 Temperaturprogrammierte Desorption

Bei Adsorptionsmethoden als auch bei spektroskopischen Methoden werden die (Absorptions-)Wechselwirkungen zwischen kleinen Molekülen mit sauren (basischen) Eigenschaften und der basischen (sauren) Feststoffoberfläche ausgenutzt. Mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) lassen sich Anzahl und Stärke der aktiven Zentren meistens gleichzeitig bestimmen. Dabei

werden zunächst Sondenmoleküle auf der zu untersuchenden Oberfläche chemisorbiert, anschließend wird mit einer definierten Heizrate aufgeheizt, so dass die Sondenmoleküle bei einer bestimmten Temperatur desorbieren. Als Sondenmoleküle kommen für basische Zentren vor allem Pyrrol, CO₂ und H₂ zum Einsatz, aber auch CH-acide Verbindungen wie Acetylen, Benzol oder auch CH₄, SO₂, H₂S, NO, CO und Phenol [6]. Zur Untersuchung von sauren Zentren werden starke Basen wie Ammoniak oder Pyridin verwendet. Um den Effekt der adsorbierten Base auf die Verteilung der Stärke der sauren Zentren zu minimieren, werden gelegentlich auch schwache Basen als Sondenmoleküle benutzt [12].

Oft wird angenommen, dass die Peak-Temperatur, also die Temperatur, bei der das Sondenmolekül desorbiert, ein Indikator für die Stärke des jeweiligen Zentrums ist, wohingegen die Anzahl der aktiven Zentren mit der Fläche des Desorptionspeaks korreliert. Eine TPD-Messung an sich sagt noch nichts über die Art des aktiven Zentrums aus. Daher werden zur Identifizierung der Zentren weitere Untersuchungsmethoden wie z.B. IR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.5.3) hinzu gezogen. Um Aussagen über die relative Anzahl und Stärke der aktiven Zentren machen zu können, werden verschiedene Stoffe unter gleichen Bedingungen gemessen und anschließend verglichen [1], [12].

CO₂-TPD-Messungen mit verschiedenen Erdalkalioxiden, bei denen die Vorbehandlung, wie die Adsorption von CO₂, unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, ergaben, dass die Stärke der basischen Zentren wie folgt zunimmt: MgO < CaO < SrO < BaO. Die Anzahl der Zentren steigt jedoch in der Reihenfolge BaO < SrO < MgO < CaO [1].

Aramendía *et al.* [3] führten Oberflächenuntersuchungen mit 2,6-Dimethylpyridin (DMPY), Pyridin (PY) u.a. an ZrO₂ durch. DMPY adsorbiert selektiv auf Brønsted-sauren Zentren, aber aufgrund von sterischer Hinderung nicht auf Lewis-sauren Zentren. Pyridin (PY) hingegen adsorbiert sowohl auf Lewis-sauren als auch auf Brønsted-sauren Zentren. Mit diesen Substanzen lassen sich sowohl die Anzahl, die relative Stärke als auch die Art der sauren Zentren untersuchen. Ergebnis der TPD-Messung war, dass sich die Kalzinierungstemperatur eines

ZrO₂-Katalysators auf die Anzahl der sauren Zentren auswirkt (siehe Abschnitt 2.3.1).

2.5.3 IR-Spektroskopie

Durch IR-Spektroskopie werden zusätzlich zur TPD-Messung Informationen über die genaue Adsorbatstruktur gewonnen, wodurch weitere Aussagen über die Säure-Base-Eigenschaften der Oberflächenzentren möglich sind.

Auch hier wird häufig CO₂ als Sondenmolekül verwendet, da es aufgrund seiner geringen Größe nicht zu sterischer Hinderung neigt. Aufgrund seines sauren, elektrophilen Charakters tritt CO₂ mit basischen Zentren metalloxidhaltiger Oberflächen in Wechselwirkung. Mit den basischen Sauerstoffatomen entstehen, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, verschiedene, z.T. sehr stabile Carbonatstrukturen.

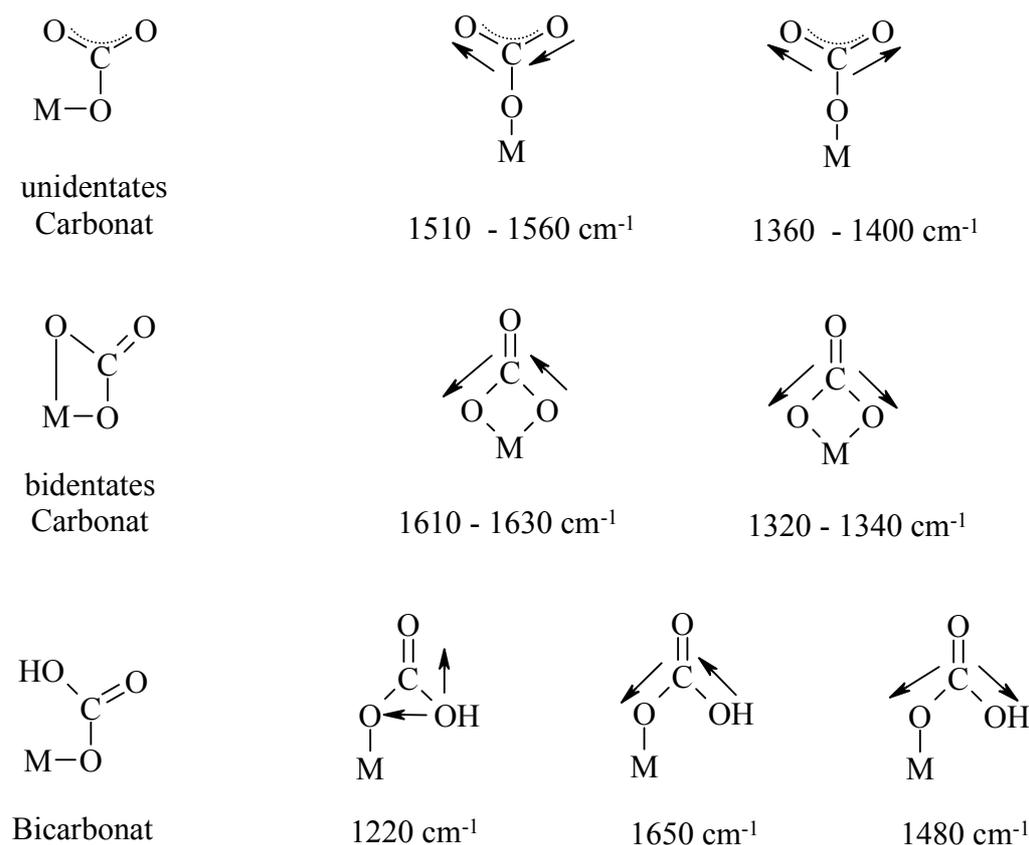


Abbildung 2.4: Wellenzahlen von oberflächenadsorbiertem CO₂ für verschiedene Bindungsarten [13].

Die unterschiedlichen Carbonate zeigen im IR-Spektrum verschiedene Banden, anhand derer sie sich unterscheiden lassen, wodurch Aussagen über die

Basenstärke der jeweiligen Oberflächenzentren gemacht werden können. So wird unidentates Carbonat an stark basischen Zentren gebildet, bidentates Carbonat tritt bei Zentren mittlerer Basenstärke auf. Bicarbonat bildet sich an schwach basischen Zentren [13].

Das Auftreten der verschiedenen Carbonatformen kann auch vom Bedeckungsgrad abhängig sein. So fanden Fukuda und Tanabe [14] heraus, dass sowohl unidentates als auch bidentates Carbonat gebildet wird, wenn nur geringe Mengen CO_2 an eine MgO-Oberfläche adsorbiert wird. Nimmt die adsorbierte Menge an CO_2 zu, dominiert der Anteil an unidentatem Carbonat. An CaO-Oberflächen hingegen bildet sich bei Raumtemperatur unabhängig vom Bedeckungsgrad nur unidentates Carbonat. Ist die Adsorptionstemperatur hoch, bildet sich auch bidentates Carbonat.

Ebenfalls zu IR-spektroskopischen Untersuchungen von basischen Zentren geeignete Probenmoleküle sind Pyrrol [1] sowie CH-acide Verbindungen wie Acetylen, Propin oder Trichlormethan [15].

Für saure Zentren gilt, dass die Lage der Streckschwingungsbande ($3520 - 3650 \text{ cm}^{-1}$) der sauren OH-Gruppen Aussagen über deren Stärke zulässt. Jedoch ist die Lage der Bande auch vom Bindungswinkel und von äußeren Einflüssen, wie z.B. der Temperatur abhängig.

Brønsted-saure Zentren lassen sich IR-spektroskopisch auch mit Sondenmolekülen wie Pyridin, CO und N_2 untersuchen [15]. Das Vorhandensein von Brønsted-sauren Zentren in Zeolithen wird bei Verwendung von Pyridin als Sondenmolekül durch Ringdeformationsschwingungen bei 1632 cm^{-1} oder 1540 cm^{-1} angezeigt [12], [15],

Lewis-saure Zentren in Zeolithen können ebenfalls mit NH_3 , Pyridin, Acetonitril oder CO nachgewiesen werden. Lewis-saure Zentren geben mit NH_3 Banden im Bereich von 1620 cm^{-1} , mit Pyridin liegen die Banden bei etwa $1440 - 1551 \text{ cm}^{-1}$. Wechselwirkungen von CO mit sauren Hydroxylgruppen führen zur Ausbildung von H-Brücken, deren neues Maximum in Bezug auf die ursprüngliche Schwingungsbande der Hydroxylgruppe ein Maß für die Acidität darstellt [12].

2.5.4 Testreaktionen

Eine weitere Methode, die Eigenschaften von Katalysatoren zu untersuchen, sind die von Lauron-Pernot *et al.* [2] und Aramendía *et al.* [3] beschriebenen Testreaktionen. Dabei wird ein geeignetes Testreagenz im Trägergas an einem zu untersuchenden Katalysator zur Reaktion gebracht. Das Produktspektrum wird in Abhängigkeit der Zeit detektiert. Anhand der Produktverteilung lassen sich Rückschlüsse auf die Oberflächeneigenschaften des Katalysators ziehen. In der Literatur werden als Testreagenzien 2-Methyl-3-butin-2-ol, 1-Phenylethanol, 2-Butanol und 2-Propanol verwendet [2], [3].

Der Vorteil der Testreaktionen liegt zum einen darin, dass die Aktivität des Katalysators direkt über den Umsatz des Testreagenz bestimmbar ist. Auch kann die Neigung zur Verkokung direkt über die zeitliche Abnahme des Umsatzes bestimmt werden. Zum anderen lassen sich Reaktivität und Art der aktiven Zentren anhand des Produktspektrums ausmachen.

2-Propanol

Mit 2-Propanol als Testreagenz lassen sich saure und basische Katalysatoren untersuchen. Dabei gibt es drei unterschiedliche Reaktionswege, die zu unterschiedlichen Produkten führen [16]:

- *Intramolekulare* Dehydratisierung mit Wasser und Propen als Produkte
- *Intermolekulare* Dehydratisierung mit Isopropylether als Produkt
- Dehydrierung mit Aceton und Wasserstoff als Produkte

Wie in Abbildung 2.5 gezeigt, gibt es für die intramolekulare Dehydratisierung drei mögliche Reaktionswege.

Beim E1-Eliminierungsmechanismus wird im ersten Schritt das Carbeniumion durch Abspaltung einer Hydroxidgruppe gebildet. Im zweiten Schritt wird dann ein Proton abgespalten.

Nach dem E2-Mechanismus spalten sich sowohl die Hydroxylgruppe als auch das Proton in einem Schritt gleichzeitig ab. Die Anwesenheit einer Base ist erforderlich, damit sich das Proton an diese anlagern kann.

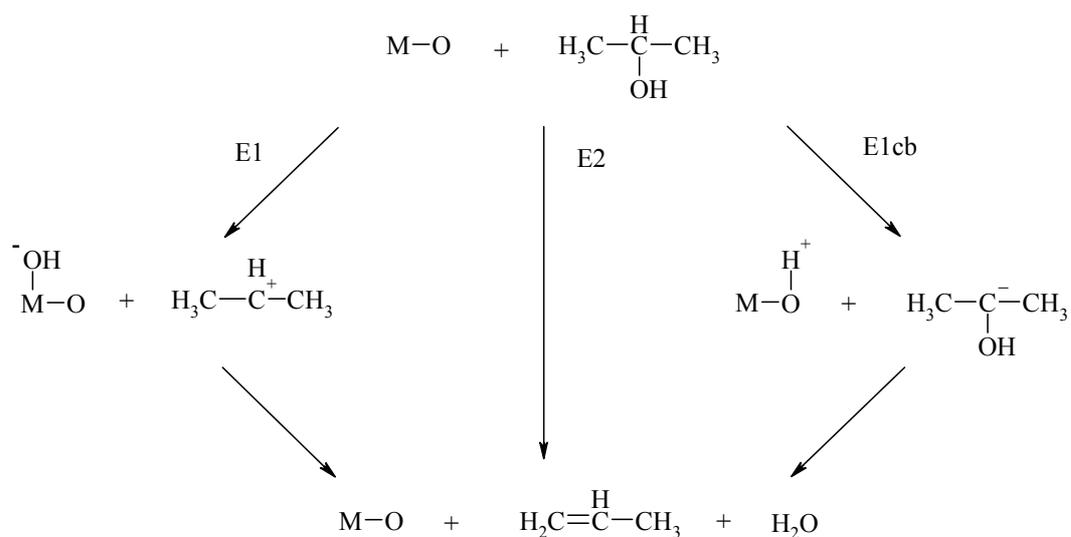


Abbildung 2.5: Intramolekulare Dehydratisierung von 2-Propanol [16].

Beim E1cb-Mechanismus wird das Proton zuerst abgespalten. Es bildet sich ein Carbanion, das im zweiten Schritt durch die Abspaltung einer Hydroxylgruppe zu Propen reagiert.

Die verschiedenen Reaktionsmechanismen haben jedoch mehr Gemeinsamkeiten als Unterschiede. Lediglich die Reihenfolge, in der das Proton und die Hydroxylgruppe das Molekül verlassen, variiert. Es liegt als reaktive Zwischenstufe immer ein Säure-Base-Paar vor [16].

Aramendía *et al.* [3] beschrieben, dass die Dehydrierungsaktivität ausschließlich von der Stärke der basischen Zentren abhängig ist und mit dem Auftreten saurer Zentren abnimmt. Des Weiteren treten Dehydratisierungen vermehrt auf, wenn sowohl saure als auch basische Zentren vorhanden sind. Dem widersprechen jedoch die Ergebnisse von Ai [17]. Er beschreibt, dass die Dehydratisierung von 2-Propanol von sauren Zentren katalysiert wird und die Dehydrierung sowohl an basischen als auch an sauren Zentren stattfindet. Lahousse *et al.* [18] zeigten, dass an Magnesiumoxid und MgO-haltigen Aluminiumoxiden, die jeweils basische Eigenschaften besitzen, keine Umsetzung zu Aceton und Wasserstoff erfolgte, da sie nicht in der Lage sind, H_2 zu aktivieren. Daher können MgO-haltige Katalysatoren nicht mit dieser Testreaktion untersucht werden.

Sawalha [4] konnte die Ergebnisse von Lahousse *et al.* [18] bestätigen. Bei der Umsetzung von 2-Propanol an Hydrotalcit und Alumosilikat, denen

Redoxfähigkeiten fehlen, wurde Propen als einziges Produkt gefunden. Über Proben wie übergangsmetallmodifiziertes Aluminiumoxid (Zn/Al_2O_3), die redoxfähige Elemente enthalten, wurde Aceton als Hauptprodukt gebildet.

2-Butanol

Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, sind bei der Testreaktion mit 2-Butanol zwei Reaktionswege möglich. Zum einen kann 2-Butanol in einer Dehydrierungsreaktion zu 2-Butanon und Wasserstoff umgesetzt werden. Zum anderen können durch Dehydratisierung Wasser sowie 1-Buten und 2-Buten entstehen.

An sauren Katalysatoren reagiert 2-Butanol nach einem E1-Mechanismus (analog zu 2-Propanol) zu einer Mischung aus Butenisomeren und Wasser, wobei 2-Buten die Hauptkomponente darstellt.

Beim Einsatz von basischen Katalysatoren erfolgt analog zur in Abbildung 2.5 gezeigten intramolekularen Dehydrierung von 2-Butanol eine Dehydrierung zu Wasserstoff und 2-Butanon. An caesiummodifiziertem Magnesiumoxid ist aber auch eine basisch katalysierte Dehydratisierung nach einem E1cb-Mechanismus möglich, bei der Wasser und eine Mischung aus Butenisomeren entsteht, in der 1-Buten das Hauptprodukt ist [19].

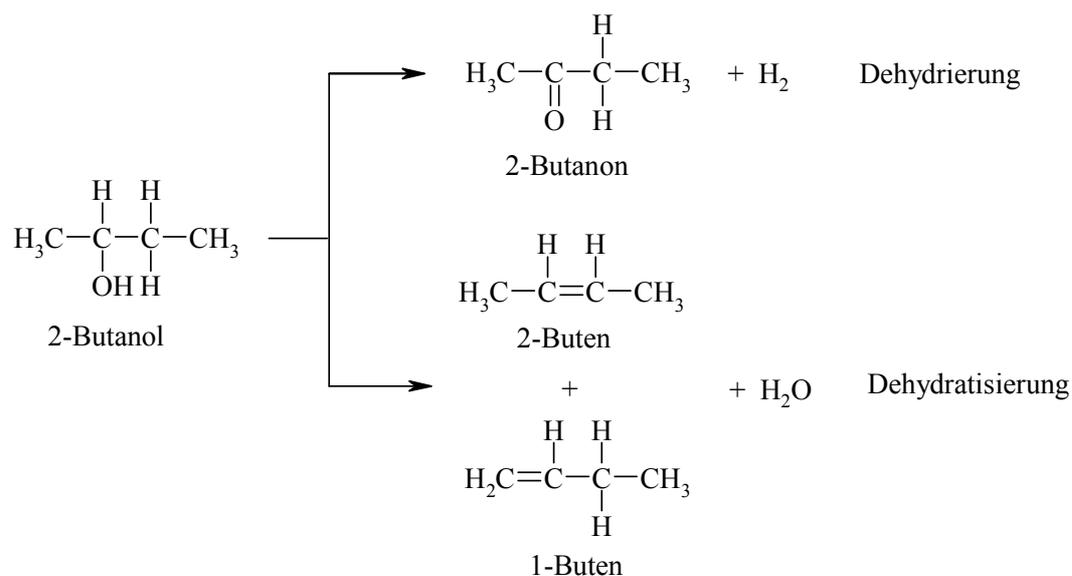


Abbildung 2.6: Dehydrierungs- und Dehydratisierungsprodukte von 2-Butanol.

Im Gegensatz zur Testreaktion mit 2-Propanol, lässt sich bei der Dehydratisierung von 2-Butanol anhand der Selektivitäten von 1-Buten und 2-Buten unterscheiden, ob die Dehydratisierung sauer oder basisch katalysiert ist. Außerdem ist eine Dehydrierung von 2-Butanol an Magnesiumoxid möglich [19].

1-Phenylethanol

Bei der Dehydrierung von 1-Phenylethanol bildet sich, wie in Abbildung 2.7 zu sehen, Acetophenon und Wasserstoff. Durch Dehydratisierung entstehen Styrol und Wasser.

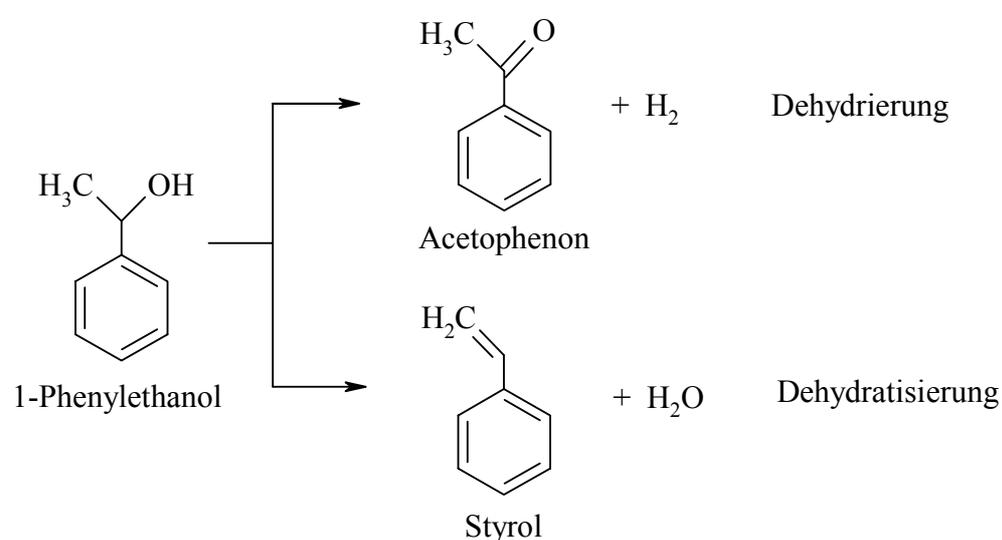


Abbildung 2.7: Dehydrierungs- und Dehydratisierungsprodukte von 1-Phenylethanol.

Die Dehydrierungsreaktion wird ausschließlich von basischen Zentren katalysiert, wohingegen die Dehydratisierung hauptsächlich an sauren Zentren stattfindet, jedoch können hier auch basische Zentren involviert sein [3]. Die in der Literatur als amphoter beschriebenen Materialien wie z.B. ZrO_2 zeigen beide Reaktionen. Des Weiteren ist bei niedrigen Temperaturen die Dehydratisierung begünstigt, bei höheren Temperaturen geht die Selektivität der Dehydratisierung zurück, insbesondere wenn basische Katalysatoren wie Magnesiumoxid eingesetzt werden. Aramendía *et al.* [3] schlossen daraus, dass schwach saure Zentren für Dehydratisierungen und stark basische Zentren für Dehydrierungsreaktionen verantwortlich sind.

2-Methyl-3-butin-2-ol

Bei der von Lauron-Pernot *et al.* [2] vorgeschlagenen Testreaktion mit 2-Methyl-3-butin-2-ol (MBOH) lassen sich die Katalysatoreigenschaften nicht nur in sauer oder basisch unterteilen, sondern es können auch amphotere Eigenschaften untersucht werden. Dadurch sind nicht nur Dehydrierungen oder Dehydratisierungen möglich, sondern auch Hydrierungen [2], [3]. Die drei möglichen Reaktionswege sind in Abbildung 2.8 dargestellt, die in Abschnitt 2.6 näher erläutert werden. Die unter den Substanzen angegebenen Abkürzungen werden im Folgenden weiter verwendet.

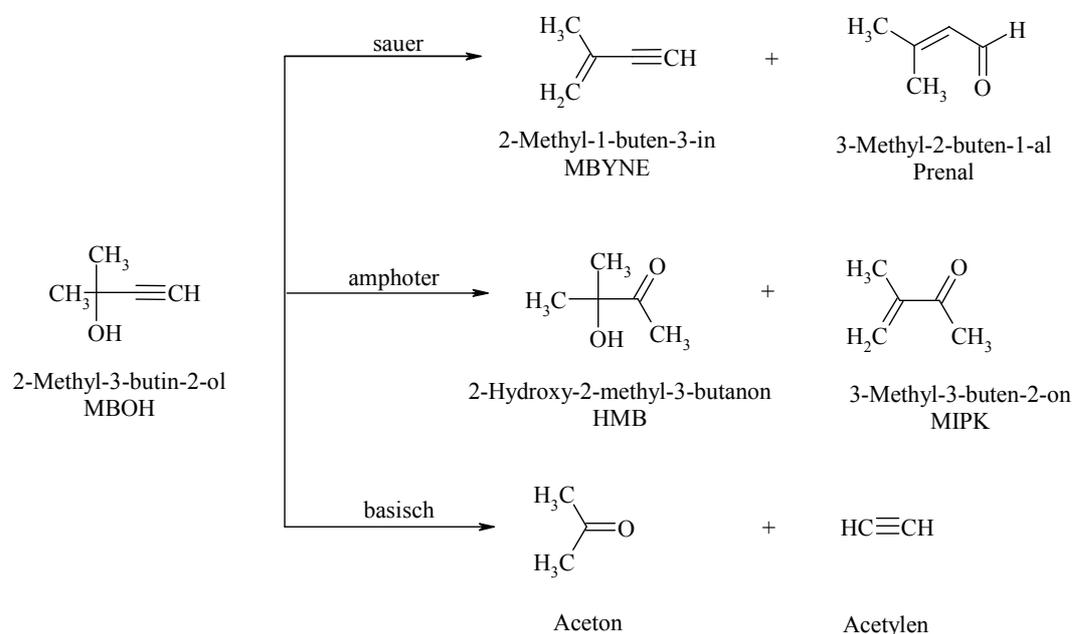


Abbildung 2.8: MBOH-Reaktionsschema [2].

Bei der MBOH-Testreaktion ist die Selektivität stark temperaturabhängig. Außerdem werden bei hohen Temperaturen (160 - 230°C) aus Aceton Sekundärprodukte wie Trimethylbenzol oder 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-2-on gebildet [3].

Vergleich der Testreaktionen

Die Testreaktionen mit 2-Propanol, 2-Butanol und 1-Phenylethanol zeichnen sich durch ein einfaches Produktspektrum aus. Das Produktspektrum kann jedoch nicht eindeutig interpretiert werden, da Dehydratisierungs- und Dehydrierungsreaktionen nicht einer bestimmten Art von Zentren zugeordnet werden können.

Mit diesen Testreaktionen kann nicht eindeutig belegt werden, ob nur saure oder nur basische oder auch beide Arten von Zentren auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind.

MBOH ist als Testreagenz gut geeignet, da es nicht zwei, sondern drei mögliche Reaktionswege gibt und somit eine genauere Charakterisierung der Katalysatoren möglich ist. Außerdem gibt es nicht wie beim 2-Propanol bezüglich MgO Einschränkungen hinsichtlich der zu untersuchenden Katalysatoren. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist jedoch, dass sich die Reaktionsprodukte eindeutig den entsprechenden aktiven Zentren zuordnen lassen.

2.6 Testreaktion mit MBOH

2.6.1 Saure Reaktion

MBOH reagiert an sauren Katalysatoren mit bis zu 100%iger Selektivität zu 2-Methyl-1-buten-3-in (MBYNE). Mechanistisch erfolgt die Reaktion durch Abspaltung von Wasser (siehe Abbildung 2.9). Zunächst lagert sich ein Proton der Oberflächenhydroxylgruppe am nukleophilen Sauerstoff des MBOH an. Es bildet sich ein Übergangszustand, der auf zwei Arten weiterreagieren kann. Zum einen kann unter Abspaltung von Wasser ein weiteres Intermediat gebildet werden, wobei ein Oberflächensauerstoffatom direkt mit dem tertiären C-Atom des MBOH in Wechselwirkung tritt. Durch Umlagerung eines Protons einer der beiden Methylgruppen an das Oberflächenoxid wird eine Doppelbindung zum tertiären C-Atom ausgebildet, wodurch MBYNE entsteht. Zum anderen kann sich die Dreifachbindung zu zwei kumulierten Doppelbindungen umlagern, wobei die Hydroxylgruppe wandert. Nun kann sich durch Keto-Enol-Tautomerie das H-Atom der Hydroxylgruppe an das α -C-Atom anlagern, sodass eine Carbonylfunktion ausgebildet wird. Es entsteht 3-Methyl-2-buten-1-al, auch Prenal genannt, welches jedoch mit einer viel geringeren Selektivität gebildet wird als MBYNE. In beiden Fällen liegt der Katalysator anschließend wieder in seiner ursprünglichen Form vor.

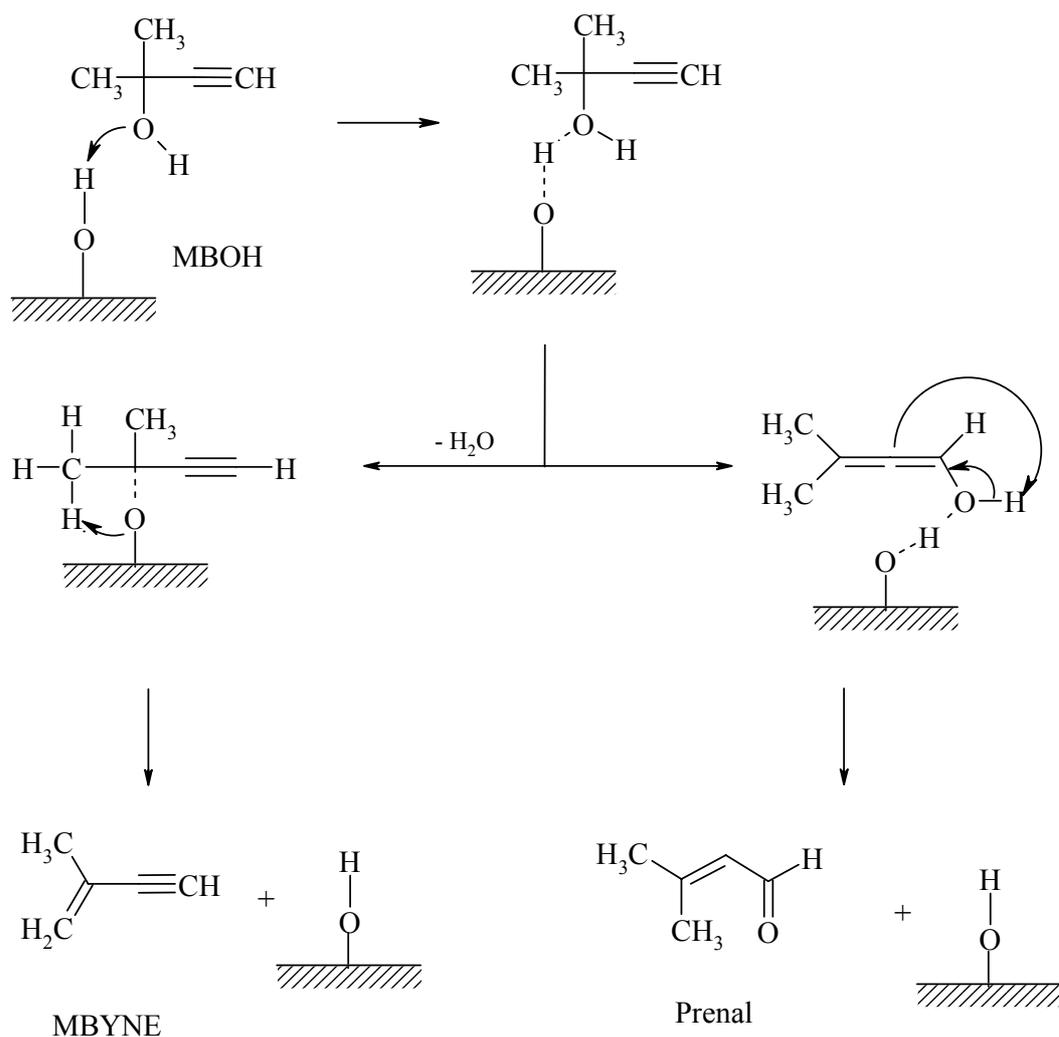


Abbildung 2.9: Mechanismus der sauer katalysierten Umsetzung von MBOH [2].

Alumosilikate mit hohem Siliziumanteil zeigen ein saures Produktspektrum. Die Acidität dieser amorphen Alumosilikaten wird durch starke Brønstedt- und Lewis-saure Zentren hervorgerufen [2].

Reines Siliziumoxid zeigt nur einen sehr geringen Umsatz und kann als inert bezeichnet werden [2]. Die niedrige Reaktivität geht mit der hohen Reinheit des Siliziumoxids einher. Die Säurestärke der Silanolgruppen auf Silicagel ist so schwach (pK_a-Wert zwischen 4 und 7), dass viele säurekatalysierte Reaktionen auf SiO₂ nicht stattfinden können. Aufgrund fehlender basischer Zentren kann an SiO₂ weder Pyridin [20] noch Ammoniak oder Kohlenstoffdioxid adsorbiert werden [21].

2.6.2 Basische Reaktion

Die Abbildung 2.10 zeigt den Mechanismus der basisch katalysierten Umsetzung von MBOH. Das Proton der Hydroxylgruppe wird vom basischen Oberflächenoxid abstrahiert. Dadurch wird die Elektronendichte erhöht, sodass es zu einer Wechselwirkung mit der Oberfläche kommen kann. Jetzt wird die C-C-Bindung zwischen den sp - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen unter Anlagerung eines Protons von der Katalysatoroberfläche gespalten. Das angelagerte O-Atom löst sich unter Ausbildung einer Carbonylfunktion von der Oberfläche. Unter Rückbildung der ursprünglichen Reaktionszentren am Katalysator entstehen Aceton und Acetylen.

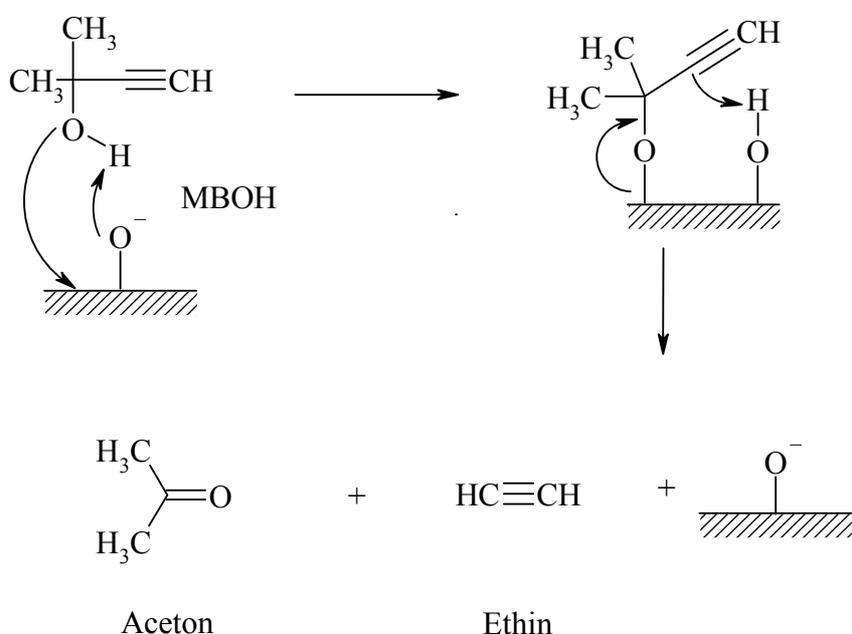


Abbildung 2.10: Mechanismus der basisch katalysierten Umsetzung von MBOH [2].

Da sich MBOH an basischen Katalysatoren in Aceton und Acetylen aufspaltet, sollten diese beiden Produkte im Verhältnis 1 : 1 gebildet werden. Meistens liegt die beobachtete Selektivität von Aceton etwas unterhalb der Selektivität von Acetylen, da Aceton am Katalysator adsorbiert. Dadurch kann es zu Folgereaktionen kommen, die zur Verkokung führen (siehe Abschnitt 2.6.4).

Lahousse *et al.* [21] zeigten, dass Magnesiumoxid und Zinkoxid eine sehr hohe basische Reaktivität aufweisen. MBOH reagiert an MgO und Zn_2O mit hundertprozentiger Selektivität zu Aceton und Acetylen. Thomasson *et al.* [19]

untersuchten modifizierte MgO-Katalysatoren mit der MBOH-Testreaktion mit dem Ergebnis, dass Cs-modifiziertes MgO eine höhere Aktivität und einen wesentlich höheren Umsatz zeigt, als reines MgO.

2.6.3 Amphotere Reaktion

Amphotere Produkte sind 2-Hydroxy-2-methyl-3-butanon (HMB) und 3-Methyl-3-butan-2-on (MIPK).

MIPK entsteht an amphoteren Katalysatoren durch Dehydratisierung von HMB, kann aber auch durch MBYNE in Anwesenheit von Wasser gebildet werden. Aramendía *et al.* [3] postulierten für die Entstehung von MIPK und HMB die in Abbildung 2.11 gezeigten Reaktionswege. Demnach reagiert MBOH unter Anlagerung von Wasser an die Dreifachbindung zu einem intermediären Enol, das aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie in HMB übergeht. MIPK kann nun durch Dehydratisierung von HMB gebildet werden. MBOH kann aber auch ein Proton, das von einem sauren Zentrum des Katalysators stammt, an das primäre C-Atom der Dreifachbindung anlagern. Es entsteht ein Carbeniumion, das sich durch Methylverschiebung in ein stabileres Carbeniumion umlagert [22]. Dabei tauschen die wandernde Methylgruppe und die positive Ladung ihre Plätze. Das stabilere Carbeniumion bildet unter Abspaltung eines Protons eine Carbonylgruppe aus und reagiert so zum MIPK. Diese Protonabspaltung wird von einem basischen Zentrum katalysiert.

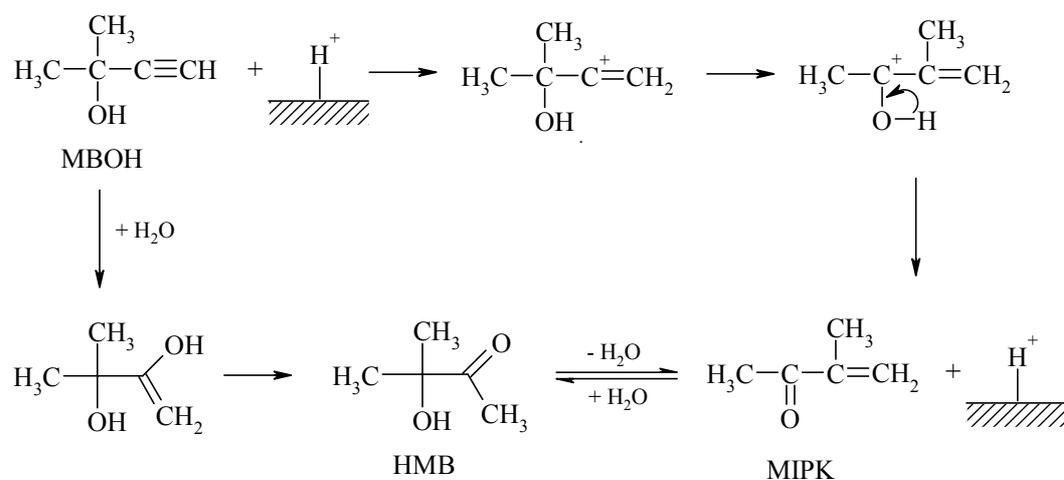


Abbildung 2.11: Mögliche amphotere Reaktionswege von MBOH [3].

Zudem formulierten Aramendía *et al.* [3] einen möglichen Reaktionsweg, bei dem MIPK auch aus dem sauer katalysierten MBYNE gebildet werden kann. Bei diesem in Abbildung 2.12 wiedergebenden Reaktionsweg hydratisiert MBYNE zu einem intermediären Enol, das sich aufgrund von Keto-Enol-Tautomerie in MIPK umlagert.

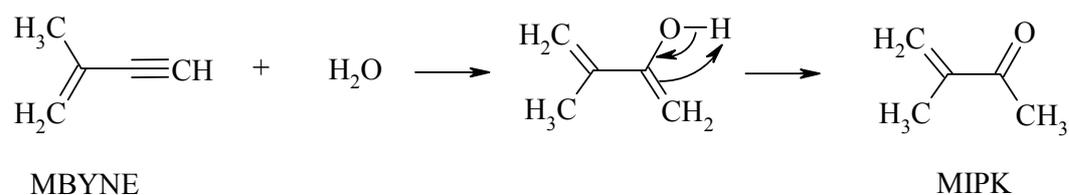


Abbildung 2.12: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von MIPK aus MBYNE [3].

Dem in Abbildung 2.12 gezeigten Mechanismus widerspricht die Tatsache, dass an stark sauren Alumosilikaten keine nennenswerte Menge MIPK gebildet wird. Sawalha [4] formulierte einen in Abbildung 2.13 wiedergegebenen möglichen Reaktionsweg, bei dem MIPK aus MBOH entsteht, indem die Dreifachbindung durch starke Bindung an ein Proton in eine Doppelbindung übergeht und MBYNE durch eine schwache Bindung an die Brückenhydroxylgruppe gebildet wird. Demnach wird MIPK nicht aus MBYNE gebildet. Die Bildung der Produkte ist von der Stärke der sauren Zentren abhängig.

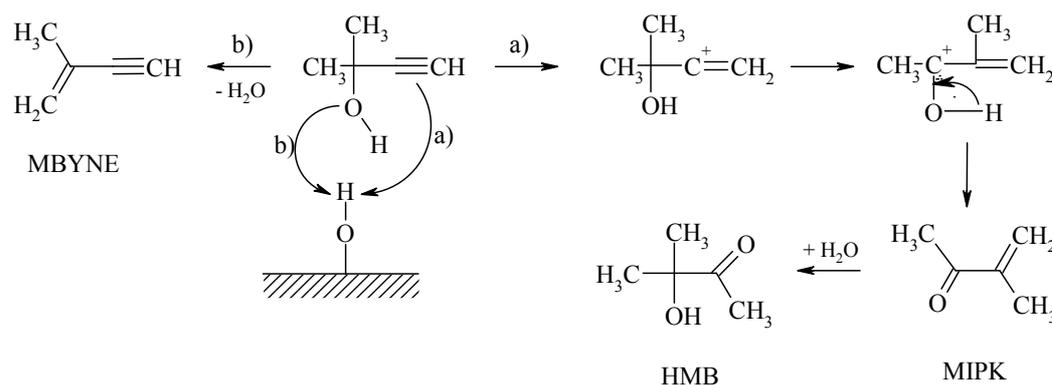


Abbildung 2.13: Möglicher Mechanismus der Bildung von MIPK aus MBOH [4].

An amphoteren Aluminiumoxid wird zwar auch Aceton und Acetylen mit hoher Selektivität gebildet, jedoch ist der Umsatz sehr gering. MIPK entsteht an Aluminiumoxid als Nebenprodukt [21]. Al_2O_3 besitzt starke Lewis-saure Zentren, hingegen ist die Art der basischen Zentren noch nicht vollständig geklärt.

Knözinger und Huber [15] konnten zeigen, dass sowohl basische Oberflächenoxidionen als auch saure OH-Gruppen für die Reaktion von Alkoholen zu Alkenen und damit zur Bildung von MIPK notwendig sind.

Zirkoniumoxid reagiert ebenfalls amphoter und gibt mit hoher Selektivität MIPK und HMB als Reaktionsprodukte. Die initiale Hydratisierung von MBOH zu einem intermediären Enol kann durch Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche oder durch Wasser erfolgen. Audrey *et al.* [24] konnten zeigen, dass durch Zugabe von Wasser der Umsatz zu Beginn der Reaktion um ein Vielfaches höher ist, auch die Selektivität von HMB liegt bei über 90%. Jedoch deaktiviert der Katalysator in Anwesenheit von Wasser schneller.

In der Tabelle 2 sind zum Vergleich von basischen Katalysatoren (MgO), amphoteren Katalysatoren (ZnO) und sauren Katalysatoren (SiO₂/Al₂O₃ und SiO₂) die spezifische Oberfläche, der Umsatz und die Selektivitäten dargestellt.

Tabelle 2: Umsätze und Selektivitäten von sauren, basischen und amphoteren Materialien in der MBOH-Testreaktion* [2].

Probe	Oberfläche [m ² /g]	Umsatz [%]	Selektivitäten [%]			
			C ₂ H ₄	Aceton	MBYNE	Prenal
MgO	100	70	52	48	0	0
ZnO	3,5	20	50	50	0	0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	150	25	0,5	0,5	90	9
SiO ₂	200	0,5	-	-	-	-

* Kalzinierungstemperatur 400°C, Aktivierungstemperatur 400°C, Reaktionstemperatur 180°C

2.6.4 Deaktivierung des Katalysators

Zu Beginn der Reaktion unterliegt der Katalysator einer Deaktivierung. Das Produktspektrum bleibt unverändert, da die Selektivität der aktiven Zentren unabhängig von der Deaktivierung ist. Die Deaktivierung des Katalysators erfolgt durch starke Produktadsorption oder durch Sekundärreaktionen, deren Produkte ebenfalls zur Verkokung führen [2]. An basischen Zentren polymerisiert Aceton unter anderem durch Aldolkondensation zu Diacetonalkohol und Mesityloxid, was zu einer Inhibierung der aktiven Zentren führt [1], [25].

Die Abbildung 2.14 zeigt mögliche Kondensationsreaktionen von Aceton. Dabei lagert sich zunächst das Aceton als Enolat an die Katalysatoroberfläche an. Anschließend wird eine Bindung an das Carbonyl-C-Atom eines zweiten Acetonmoleküls vom α -C-Atom des ersten Acetonmoleküls gebildet. Der dabei entstandene Diacetonalkohol kann jetzt unter Abspaltung von Wasser zu Mesityloxid weiterreagieren. Das Mesityloxid kann mit einem weiteren Acetonmolekül unter Bildung von trimeren Intermediaten zum Isophoron durch eine interne 1,6-Michaelzyklisierung reagieren [25]. Dies ist jedoch nur eine mögliche Reaktionsfolge. Aramendía *et al.* [3] beschrieben noch eine Vielzahl weiterer Reaktionsmöglichkeiten von Aceton zu Folgeprodukten.

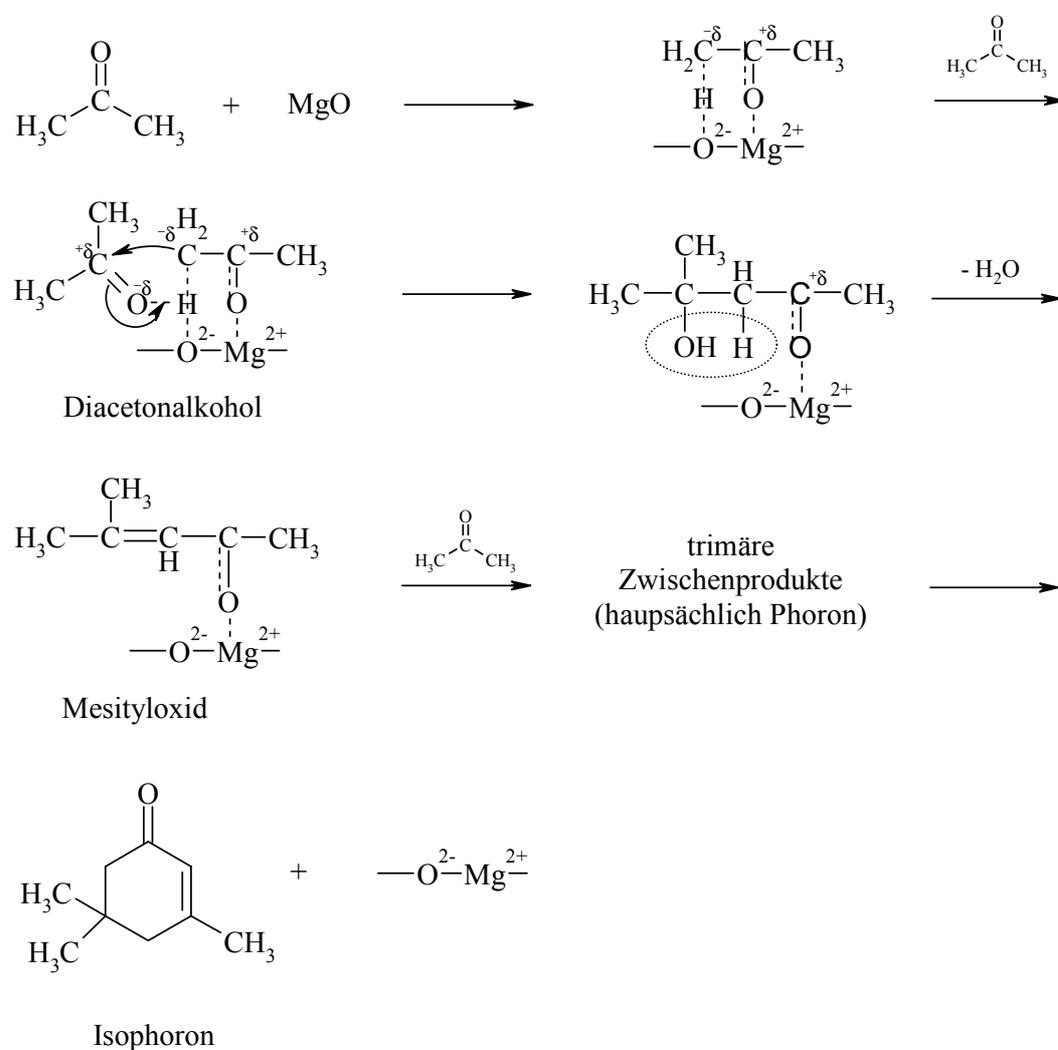


Abbildung 2.14: Mögliche Reaktion von Aceton an basischen Oxiden [25].

Groust *et al.* [26] berichteten über eine starke Deaktivierung in der Anfangsphase der MBOH-Testreaktion für eine Serie von Alkali-Faujasiten. Stark basische Oxide wie Magnesiumoxid neigen jedoch kaum zur Deaktivierung [2], [26]. Daher kann die Deaktivierung nicht an den stark basischen Zentren erfolgen. Wie im Abschnitt 2.3 beschrieben, fördert das Vorhandensein von starken Säure-Base-Paaren auf der Oberfläche die Stabilisierung der Intermediate am Katalysator, einschließlich möglicher Sekundärreaktionen. Diese Folgereaktionen von Aceton zu Diacetonalkohol, Mesitylalkohol und Phoron sind nicht ausschließlich basisch katalysiert. Während der Reaktion werden die Übergangszustände durch starke Lewis-saure Zentren stabilisiert. Daher ist die initiale Deaktivierung besonders ausgeprägt bei Katalysatoren mit starken Lewis-sauren Zentren. So neigen Caesium-haltige Faujasite mit ihren schwach Lewis-sauren Zentren weniger zur Deaktivierung als die stark saure Lithium-haltige Form [26].

Groust *et al.* [26] fanden außerdem heraus, dass bereits verwendete und dadurch stark deaktivierte Na-haltige Faujasite nach einer erneuten Regenerierung mit O_2 weitaus weniger zu Deaktivierung neigen, da die basischen Zentren regeneriert und die sauren Zentren irreversibel durch schwere Polymere deaktiviert werden, so dass die Folgereaktionen nicht erneut ablaufen konnten. Möglicherweise reagieren diese Polymere in Anwesenheit von Sauerstoff zu Carbonaten, die auf der Katalysatoroberfläche verbleiben.

2.6.5 Modifizierung des Katalysators

Laumon-Pernot *et al.* [2] berichteten, dass die Reaktivität von MBOH vom Natriumgehalt im Al_2O_3 -Katalysator beeinflusst wird. So wird durch Imprägnierung des Katalysators mit Natriumhydroxid dessen Basizität erhöht. Al_2O_3 -Katalysatoren mit höherem Na_2O -Gehalt zeigten wesentlich höhere Selektivitäten zu Aceton und Acetylen im Vergleich zu Al_2O_3 -Katalysatoren mit geringem Na_2O -Gehalt. NaOH erniedrigt geringfügig die Oberfläche, steigert jedoch den Umsatz erheblich, da die sauren Zentren neutralisiert werden. Bei einem Na_2O -Gehalt von 1-4% sind alle sauren Zentren völlig neutralisiert. Bei

einem Na_2O -Gehalt von 4-8% zeigt der behandelte Katalysator ausschließlich basische Aktivität [2].

Sawalha [4] modifizierte Al_2O_3 mit Übergangsmetalloxiden der vierten Nebengruppe (ZrO_2 , TiO_2 und HfO_2). Aus Tabelle 3 geht hervor, dass durch Beigabe von Wasser zum Edukt-Strom der Umsatz von MBOH an den modifizierten Aluminiumoxiden im Vergleich zur wasserfreien Reaktion stieg.

Tabelle 3: Umsatz von MBOH an übergangsmetallmodifiziertem Aluminiumoxid [4].

Probe (Gew.-%)	X_{MBOH}	$X_{\text{MBOH} + 2 \text{ Gew.-% H}_2\text{O}}$
$\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5:95)	23,7	27,6
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5:95)	21,8	48,4
$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5:95)	22,7	48,3
$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10:95)	42,0	48,6
$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (15:95)	31,1	45,0

Wie in Abbildung 2.15 zu sehen ist, konnte Sawalha [4] an den Übergangsmetall-modifizierten Katalysatoren eine Erhöhung der Selektivität von MIPK feststellen.

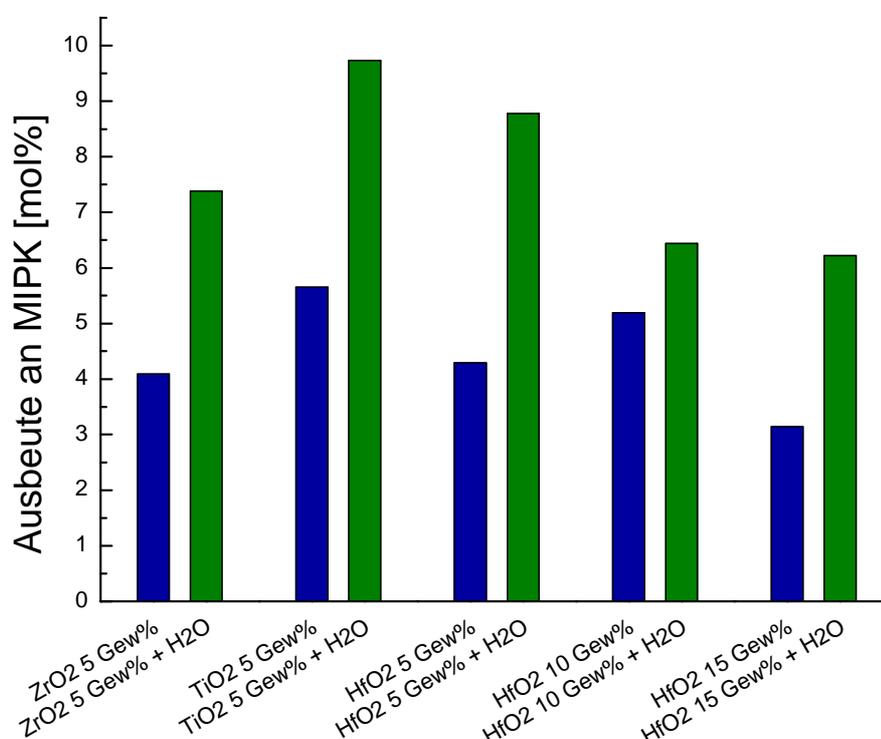


Abbildung 2.15: Vergleich der Ausbeuten von MIPK an Al_2O_3 -Katalysatoren nach $t_{\text{Reaktion}} = 108 \text{ min}$ [4].

Sawalha konnte auch zeigen, dass die Selektivität von MIPK unter Beigabe von Wasser noch weiter anstieg. Die Ursachen für den weiteren Anstieg wurden bereits im Abschnitt 2.6.3 erläutert.

In dieser Arbeit soll die Hypothese von Sawalha [4] untersucht werden, ob geträgerte Übergangsmetalloxide aufgrund von Defektstellen oder koordinativ ungesättigten Zentren die amphotere Reaktion katalysieren. Dazu werden ebenfalls mittels MBOH-Testreaktion eine Reihe von modifizierten Alumosilikaten in Bezug auf ihren Umsatz und ihr Produktspektrum untersucht. Dabei wird das Spektrum an Trägermaterialien und der aktiven Komponente erweitert und die Präparierungsmethoden variiert. Neben den Übergangsmetallen Zirkonium, Titan und Hafnium, die bereits von Sawalha [4] als aktive Komponente eingesetzt wurden, kommt auch das Oxid des Praseodyms als Vertreter der Seltenerdelemente mit komplexeren Orbitalstrukturen zum Einsatz. Als Präparationsverfahren werden die Incipient-Wetness-Methode und Imprägnierung durch Fällungsreaktionen angewendet. Des Weiteren werden neuartige Alkali-Faujasite mit geringem Siliziumgehalt (LSX) untersucht, die sich durch starke Basizität auszeichnen sollen.

3 Experimentelles

3.1 Materialien

Als Trägermaterialien wurden zwei verschiedene Katalysatoren eingesetzt, deren Bezeichnung, Herkunft, Zusammensetzung und Porenvolumen in Tabelle 4 aufgelistet sind. PURALOX SBa 200, im Folgenden Puralox genannt, ist bei 200°C sprühgetrocknetes Aluminiumoxid. SIRAL 20 KR 3h 550°C (Siral) besteht aus Alumosilikat, das bei 550°C für 3h kalziniert wurde.

Tabelle 4: Porenvolumen der verwendeten Trägermaterialien:

Trägermaterial	Herkunft	Zusammensetzung	Porenvolumen [ml/g]
PURALOX SBa 200	Sasol /Condea	100% Al ₂ O ₃	0,44*
SIRAL 20 KR 3h 550°C	Sasol / Condea	80% Al ₂ O ₃ 20% Si ₂ O	0,89*

* Angaben von Sasol Germany.

Die Modifizierung des Trägermaterials erfolgte durch Imprägnierung mit Verbindungen der Übergangsmetalle Titan und Zirkonium und Praseodym.

Es wurden für jede Präparation 2,5 g des jeweiligen Trägermaterials eingesetzt. Die Trägermaterialien wurden jeweils vor und nach der Präparation über Nacht im Trockenofen bei 220°C getrocknet. Zur Modifizierung der Trägermaterialien wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet, Fällungsreaktionen und Incipient Wetness.

Fällungsreaktionen

Bei der Imprägnierung durch Fällungsreaktionen wurde das Trägermaterial in einem Lösungsmittel suspendiert. Anschließend wurde eine definierte Menge der Metallverbindung (als Flüssigkeit bzw. als wässrige Lösung) zugegeben. Diese Metallspezies konnte nun durch Zugabe eines Fällungsmittels ausgefällt und das Lösungsmittel abfiltriert werden. Die Fällung konnte auch durch Kontakt mit Luftsauerstoff bzw. beim Erhitzen während des Abdestillierens des Lösungsmittels erfolgen.

Bei einer vollständigen Suspendierung des Katalysators im Lösungsmittel lagern sich Metallspezies vermehrt an der Oberfläche und weniger in den Poren an bzw. können diese sogar verstopfen. Dies führt zu einer Erniedrigung der inneren Oberfläche.

Durch Fällungsreaktion wurde Puralox mit 5 mol% Zirkonylchlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) modifiziert. Dazu wurden 0,4 g (1,2 mmol) Zirkonylchlorid in ca. 20 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend wurden 2,5 g (24,5 mmol) Puralox zur Lösung hinzugegeben. Die Suspension wurde gut gerührt. Zum Ausfällen des Zirkoniumhydroxids wurde konz. Ammoniaklösung zugegeben, bis die Suspension basisch war. Das entstandene Gel wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kein Chlorid mehr enthielt (Nachweis mit Silbernitrat-Lösung).

Siral wurde ebenfalls durch Fällungsreaktionen mit 1, 5 und 10 mol% Tetraethylorthotitanat ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) modifiziert. Dazu wurde Siral in ca. 20 ml trockenem Ethanol aufsuspendiert. Das Ethanol wurde zuvor über ein bei 320°C im Ofen regeneriertes Molsieb getrocknet. Mit einer Spritze wurde schnell die jeweils in Tabelle 5 angegebene Menge Tetraethylorthotitanat ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) zugegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Rühren über eine Destillationsbrücke abdestilliert.

Incipient Wetness

Ein weiteres Verfahren zur Imprägnierung von Trägermaterialien ist die Incipient Wetness. Dabei wurde die gewünschte Menge der Metallverbindung in einem definierten Volumen Wasser gelöst. Dieses Volumen entsprach dem Porenvolumen der Menge an eingesetztem Trägermaterial. Bei Incipient Wetness dringt die vorhandene Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften vollständig in die Poren des wasserfreien Trägermaterials ein, so dass sich die Metallspezies während der anschließenden Trocknung nur in den Poren anlagert. Um eine gute Verteilung zu gewährleisten, kann auch die definierte Menge an Metallverbindung in der zwei- bis dreifachen Menge Flüssigkeit gelöst werden.

Puralox wurde über Incipient Wetness mit 5 mol% Zirkonylchlorid präpariert, indem 1,1 ml einer 1,11 molaren wässrigen Zirkonylchloridlösung zugeben und

das Gemisch gut verrührt wurde (Beispielrechnung siehe Anhang unter Abschnitt 7.1).

Siral wurde mit 1, 5 und 10 mol% ZrOCl_2 imprägniert. Unter starkem Rühren wurde zum Trägermaterial langsam 2,2 ml einer wässrigen Zirkonylchloridlösung mit der jeweiligen in Tabelle 5 angegebenen Molarität zugetropft. Das Gemisch wurde für 2 h weiter gerührt.

Tabelle 5: Übersicht über die Menge an zugegebenen Zirkonylchlorid bzw. Tetraethylorthotitanat.

ZrOCl₂·8H₂O	1 mol%	5 mol%	10 mol%
Volumen	2,2 ml	2,2 ml	2,2 ml
Stoffmenge	0,267 mmol	1,336 mmol	2,672 mmol
Molarität d. Lösung	0,12 M	0,6 M	1,2 M
Ti(OCH₂CH₃)			
Volumen	0,056 ml	0,28 ml	0,56 ml
Menge	0,061 g	0,305 g	0,61 g
Stoffmenge	0,267 mmol	1,336 mmol	2,672 mmol

Bei der Präparation von SIRAL mit Praseodymoxid wurde das Pr_6O_{11} aufgrund mangelnder Löslichkeit in Wasser in konzentrierter Salzsäure gelöst. Bei der Imprägnierung mit 1 mol% Pr_6O_{11} wurde 0,2729 g (0,2672 mmol) Pr_6O_{11} aufgrund der einsetzenden Freisetzung von Sauerstoff langsam in 1,5 ml Salzsäure aufgelöst und vorsichtig in 7 ml Wasser eingeleitet. Bei der Präparation von SIRAL mit 10 mol% Pr_6O_{11} wurde 2,729 g (0,2672 mmol) Pr_6O_{11} in 8 ml Salzsäure gelöst. Wasser wurde nicht mehr hinzugegeben, da 8 ml bereits dem dreifachen des Porenvolumens entsprachen. Unter starkem Rühren wurde die Lösung langsam zum Trägermaterial (2,5 g; 26,72 mmol) hinzu getropft. Die Suspension wurde für 2 h gerührt.

Hafnium(IV)-oxid

Da Hafnium(IV)-oxid, die gängigste Verbindung des Hafniums, unlöslich in Wasser und mineralischen Säuren (ausgenommen Flusssäure) sowie organischen Lösungsmitteln ist, war eine Imprägnierung der Trägermaterialien mit Hafnium nicht möglich. Daher wurden 0,2 g Hafniumoxid mit 0,2 g Quarzsand als

Füllmaterial vermischt und vermessen. Anschließend wurde 0,2 g reiner Quarzsand als Referenz gemessen.

3.2 Aufbau der Anlage

Zur Durchführung der experimentellen Arbeiten der MBOH-Testreaktion wurde eine für Gasphasenreaktionen an heterogenen Katalysatoren entwickelte Anlage verwendet (siehe Abbildung 3.1).

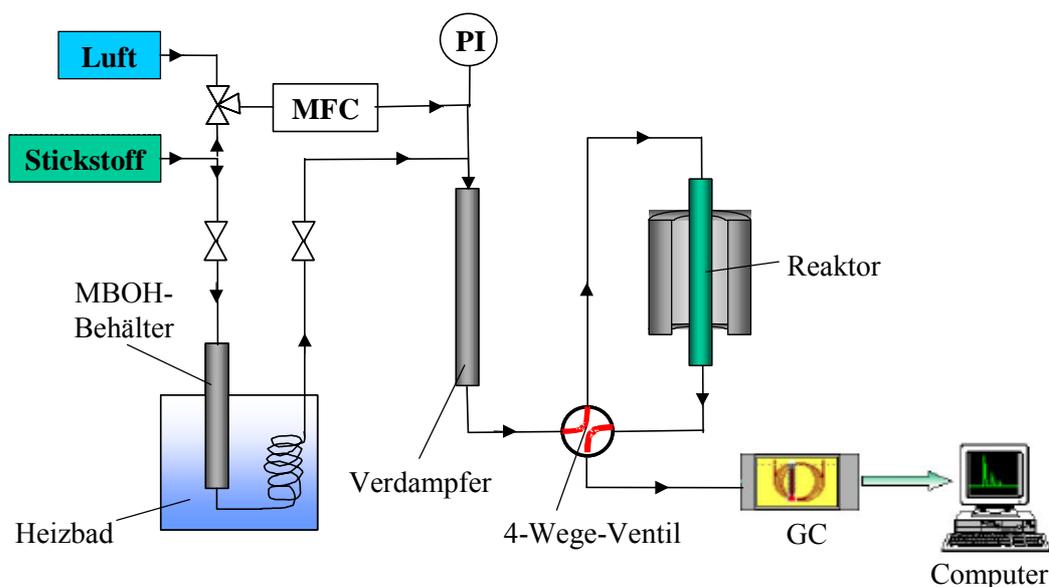


Abbildung 3.1: Schema der MBOH-Testanlage.

Die Anlage verfügt über zwei Gaszuleitungen: Stickstoff und synthetische Luft. Die Gaszuführung der Anlage besteht aus einem Ventilblock mit einem 3/2-Wege-Ventil. Das 3/2-Wege-Ventil kann über eine Steuereinrichtung so geschaltet werden, dass entweder Stickstoff oder synthetische Luft durch die Anlage fließen kann. Hinter dem 3/2-Wege-Ventil befindet sich ein Massenflussregler (MFC), der über eine weitere Steuereinrichtung den Gasstrom reguliert. Hinter dem MFC ist für die Messung des Druckes in der Anlage ein Manometer geschaltet.

Ein etwa 30 ml fassender MBOH-Vorratsbehälter wird in einem Temperierbad auf 16°C gehalten. Über einen Druckminderer wird ein Stickstoffstrom mit 1,5 bar Überdruck an den Vorratsbehälter angelegt. Durch den Überdruck wird das flüssige MBOH über eine Kapillare in den Verdampfer geleitet. Die Kapillare

hat einen Innendurchmesser von 0,127 mm. Es werden 0,02 mL/min MBOH in den Gasstrom dosiert. Zwei Ventile, eines vor und eines hinter dem MBOH-Vorratsbehälter, ermöglichen eine Zu- und Abschaltung des MBOH-Stroms.

Der Verdampfer ist mit Wilson-Spiralen (4 mm) gefüllt, um eine große benetzbare Fläche zu erzeugen und damit eine gleichmäßige Verdampfung zu erreichen, so dass ein konstanter, gleichmäßiger Eduktstrom vorliegt. Der Verdampfer wird mit Heizbändern beheizt, deren Temperatur über einen Thermofühler gesteuert wird. Die Temperatur des Verdampfers ist in Tabelle 6 angegeben.

Im Anschluss an den Verdampfer wird der Gasstrom über ein Vier-Wege-Ventil entweder über einen Bypass oder über den Reaktor geleitet. Der Reaktor wird von einem etwa 20 cm langen Ofen geheizt. Die gewünschte Temperatur kann über einen Thermofühler im Reaktorinnenrohr geregelt werden.

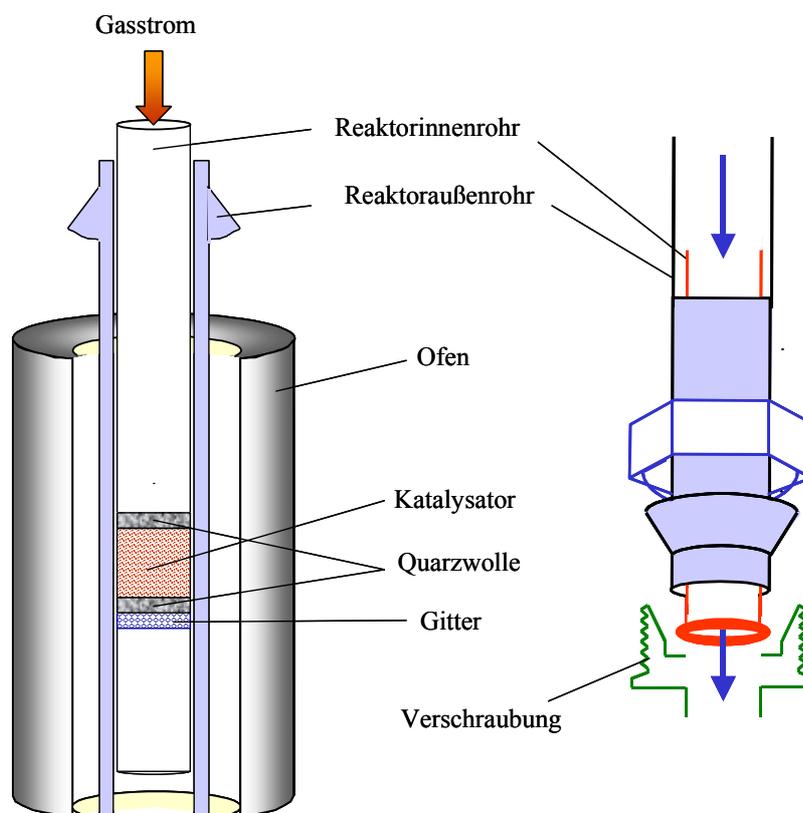


Abbildung 3.2: Reaktorschema und Verschraubungsprinzip.

Der Reaktor besteht aus einem äußeren etwa 40 cm langen Rohr mit 12 mm Außen- und 10 mm Innendurchmesser. In diesem äußeren Rohr befindet sich ein

27 cm langes Reaktorinnenrohr mit 3/8“ Durchmesser, wodurch eine leichte Befüllung mit Katalysator ermöglicht wird. Im Reaktorinnenrohr wird der Katalysator auf einem kleinen Gitter gehalten. Um Gasschlupf an der Kontaktstelle der beiden Rohre zu vermeiden, ist am unteren Ende des Rohrs eine Unterlegscheibe mit 11,8 mm Durchmesser angeschweißt. Zusätzlich wird eine Kupferdichtung aufgelegt. In diesem Reaktorinnenrohr wird nun das im Gasstrom befindliche MBOH am Katalysator zur Reaktion gebracht. Aus dem Gasstrom wird in zeitlichen Intervallen eine definierte Probenmenge mittels einem Sechs-Wege-Ventil entnommen und mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Die Abbildung 3.3 zeigt ein Foto der MBOH-Testanlage.



Abbildung 3.3: Foto der MBOH-Testanlage.

Um ein Auskondensieren des MBOH sowie der Produkte in den Rohrleitungen der Testanlage zu vermeiden, werden alle Rohrleitungen vom Verdampfer bis zum GC mit Heizbändern über eine externe Steuereinheit beheizt. Die Siedepunkte von MBOH und den Reaktionsprodukten sind im Anhang unter

Abschnitt 7.2 angegeben. In Tabelle 6 sind die Temperaturen der einzelnen Anlagenabschnitte zu sehen.

Tabelle 6: Übersicht über die Temperaturen der einzelnen Anlagenabschnitte.

Anlagenabschnitt	Temperatur [°C]
Temperierbad	16
Verdampfer	116
Transferleitung Verdampfer → Ventil	118
Transferleitung Ventil → Reaktor	108
Reaktor	120 oder 180
Transferleitung Reaktor → Ventil	137
Transferleitung Ventil → GC	126

3.3 Versuchsdurchführung

Jeder Versuch wurde mit 200 mg frischer Katalysatorfüllung durchgeführt. Der Katalysator wurde mit einem Druck von 30 bar gepresst und anschließend gemörsert und gesiebt. Die Katalysatorpartikel hatten eine Korngröße zwischen 200 und 315 μm . Damit die Katalysatorschüttung nicht mit dem Gasstrom ausgetragen werden konnte, wurde das Reaktorinnenrohr vor und hinter der Katalysatorschüttung mit Quarzwolle beschickt.

Bevor der Katalysator mittels Testmessung untersucht werden konnte, musste dieser zunächst aktiviert werden. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, wurde dazu der Reaktor in synthetischer Luft innerhalb einer Stunde auf 500°C erhitzt und für vier Stunden aktiviert, um organische Verunreinigungen von der Oberfläche des Katalysators zu entfernen. Anschließend erfolgt die Inertisierung unter Stickstoff. Dabei wurde die Temperatur von 500°C für weitere vier Stunden gehalten. Dann wurde auf Reaktionstemperatur (120°C bzw. 180°C) abgekühlt und die Reaktion gestartet. Die Temperaturen, die Heizraten und die Gasströme der einzelnen Phasen der Probenaktivierung werden im Anhang unter Abschnitt 7.3 wiedergeben.

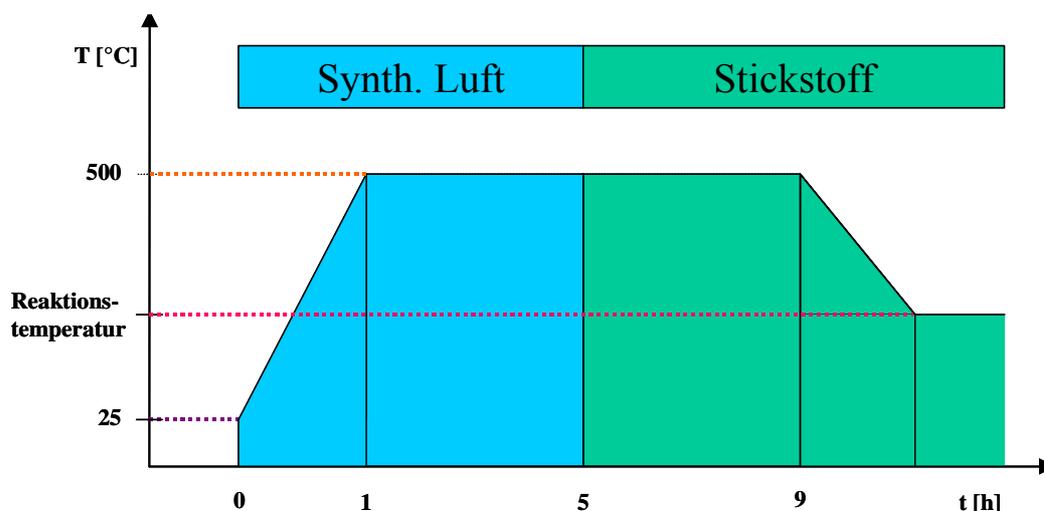


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Aktivierung.

Wurden zu Beginn der Messung die beiden Ventile am MBOH-Behälter geöffnet, dauerte es etwa 10 Minuten, bis sich ein kontinuierlicher Gasstrom eingestellt hatte. Um dies sicherzustellen, wurde vor der eigentlichen Messung eine isotherme Kontinuitätsmessung durchgeführt. Dazu wurde das Vier-Wege-Ventil auf Bypass gestellt und am GC Proben genommen (Näheres dazu siehe Abschnitt 3.4.1).

Hatte sich ein kontinuierlicher MBOH-Strom eingestellt, konnte die eigentliche Messung beginnen. Dazu wurde über das Vier-Wege-Ventil der Reaktor wieder zugeschaltet. Nach Überwindung der Totzeit (10 min) wurden sequenziell alle 15 Minuten online GC-Proben genommen und analysiert (siehe Abschnitt 3.4.1). Nach Beendigung der Reaktion wurde ein weiteres Mal auf Bypass geschaltet und nach etwa zehn Minuten eine zweite isotherme Kontinuitätsmessung zur Kontrolle des MBOH-Stroms durchgeführt.

3.4 Analytik und Auswertung

3.4.1 Gaschromatographische Parameter

Zur Analyse der Produkte im Gasstrom wurde ein Gaschromatograph HP 5890 Series II verwendet. Die Gerätespezifikationen und Trennbedingungen sind im Anhang unter Abschnitt 7.5 dokumentiert.

In Tabelle 7 sind die Methodenparameter für die isotherme Kontinuitätsmessung und der sequenziellen Messung dargestellt. Mit der isothermen Kontinuitäts-

messung wurde kontrolliert, ob sich ein kontinuierlicher MBOH-Strom eingestellt hatte. War dies der Fall, wurden in der sequenziellen Messung im Abstand von 15 min Proben vom MBOH-Umsatz des zu untersuchenden Katalysators genommen. Während der sequenziellen Messung wird jeweils eine Probe genommen. Bei der Methode MBOH.M erfolgen in einem Durchgang vier Probennahmen.

Tabelle 7: Übersicht über die Einstellung der unterschiedlichen Methoden.

Methode	isotherme Messung	sequenzielle Messung
Starttemperatur	80°C	45°C
Haltezeit Starttemperatur	12 min	5 min
Aufheizrate	-	10°C/min
Endtemperatur	-	90°C
Haltezeit Endtemperatur	-	4,5 min
Septumspülung	an	an

Im Abschnitt 7.6 des Anhangs sind Beispieldiagramme für die isotherme und die sequenzielle Messung angeben.

3.4.2 Retentionszeiten

Um die in Tabelle 8 angegebenen Retentionszeiten zu bestimmen, wurden die Reinsubstanzen MBOH, Toluol, HMB, Aceton und Prenal manuell über ein Septum in den GC eingespritzt..

Tabelle 8: Übersicht über die Reaktionszeiten.

Substanz	Retentionszeit [min]
Acetylen	3,04
MBYNE	3,67
Aceton	4,12
MIPK	6,98
Toluol	8,02
Prenal	12,21
MBOH	12,36
HMB	13,67

Die Trennbedingungen, unter denen die Retentionszeiten gelten, sind im Anhang unter Abschnitt 7.5 dokumentiert. Die Retentionszeiten von Acetylen, MIPK und MBYNE konnten auf diese Weise nicht bestimmt werden, da Acetylen, MIPK und MBYNE nicht verfügbar waren. Daher wurde bei der Bestimmung der Retentionszeiten auf Ergebnisse von Sawalha [4] zurückgegriffen und diese durch Messungen von Katalysatoren, deren Produktspektrum bereits bekannt war, verifiziert.

3.4.3 Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Um den Umsatz von MBOH sowie die Ausbeuten und Selektivitäten der Produkte berechnen zu können, wird zunächst die relative Peakfläche A_{rel} der Substanzen berechnet. Wie in Gleichung 3-1 dargestellt, wird die relative Peakfläche A_{rel} aus der experimentellen Peakfläche A_{exp} , die direkt im GC-Programm angegeben wird und dem normierten molaren Responsefaktor Rf_{nm} berechnet. Näheres zum Responsefaktor siehe Abschnitt 7.6.

$$A_{rel} = A_{exp} \cdot Rf_{nm} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

mit	A_{rel}	– relative Peakfläche
	A_{exp}	– experimentelle Peakfläche
	Rf_{nm}	– normierter molarer Responsefaktor

Es gibt zwei Möglichkeiten den Umsatz von MBOH zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist, den Umsatz von MBOH $X_{Fläche}$ über die Produktfläche zu bestimmen. Wie in Gleichung 3-2 zu sehen ist, wird dazu die relative molare Peakfläche von nicht umgesetztem MBOH $A_{rel, MBOH}$ durch die Summe aller relativen Peakflächen $A_{rel, j}$ einschließlich der Peakfläche des nicht umgesetzten MBOH dividiert.

$$X_{Fläche} = \left(1 - \frac{A_{rel, MBOH}}{\sum_i A_{rel, j}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-2}$$

mit	$X_{Fläche}$	– Umsatz von MBOH berechnet über die Peakflächensumme
	$A_{rel, MBOH}$	– relative Peakfläche von nicht umgesetztem MBOH
	$A_{rel, j}$	– relative Peakfläche der Substanz J

Wie in Gleichung 3-3 dargestellt ist, kann der Umsatz von MBOH X_{Standard} auch über einen internen Standard, in diesem Fall Toluol, berechnet werden. Dabei wird vor der katalytischen Messung in der isothermen Kontinuitätsmessung das relative Peakflächenverhältnis von MBOH und Toluol im Eduktstrom ($A_{\text{rel, MBOH/iso}}$ und $A_{\text{rel, Toluol/iso}}$) bestimmt. Wird dieses Peakflächenverhältnis nun mit der relativen Peakfläche des internen Standards $A_{\text{rel, Toluol}}$ in der sequenziellen Messung multipliziert, so gibt der Quotient aus der relativen Produktfläche des nicht umgesetzten MBOH und des eben erwähnten Produkts die Ausbeute an nicht reagiertem MBOH.

$$X_{\text{Standard}} = \left(1 - \frac{A_{\text{rel, MBOH}}}{A_{\text{rel, Tol}} \cdot \frac{A_{\text{rel, MBOH/iso}}}{A_{\text{rel, Tol/iso}}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-3}$$

mit X_{Standard} – Umsatz von MBOH berechnet über den internen Standard
 $A_{\text{rel, Toluol}}$ – relative Peakfläche von Toluol
 $A_{\text{rel, MBOH/iso}}$ – rel. Peakfläche von MBOH aus isotherm. Kontinuitätsmessung
 $A_{\text{rel, Toluol/iso}}$ – rel. Peakfläche von Toluol aus isotherm. Kontinuitätsmessung

Die Ausbeute Y_P des Produktes P kann, wie in Gleichung 3-4 zu erkennen, besteht aus dem Quotienten aus der relativen Peakfläche des Produktes P $A_{\text{rel, p}}$ und der Summe aller relativen Peakflächen $A_{\text{rel, j}}$ einschließlich der Peakfläche des nicht umgesetzten MBOH.

$$Y_P = \left(\frac{A_{\text{rel, P}}}{\sum_i A_{\text{rel, j}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-4}$$

mit Y_P – Ausbeute an Produkt P
 $A_{\text{rel, p}}$ – relative Peakfläche des Produktes P

Die Selektivität S_P des Produktes P in Prozent lässt sich als Quotient der Ausbeute Y_P des Produktes P und des Umsatzes von MBOH X_{MBOH} darstellen (siehe Gleichung 3-5).

$$S_p = \left(\frac{Y_p}{X_{MBOH}} \right) \cdot 100$$

Gleichung 3-5

mit S_p – Selektivität des Produktes P
 X_{MBOH} – Umsatz von MBOH

Theoretisch kann die Selektivität sowohl mit dem über die Produktflächensumme bestimmten Umsatz an MBOH als auch mit dem über den internen Standard berechneten Umsatz bestimmt werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass die Selektivitätsberechnungen über die Produktflächensumme reale Ergebnisse liefert, wohingegen Selektivitäten, die über den internen Standard berechnet wurden, zum Teil negative Werte als auch Werte über 100% geliefert haben.

3.4.4 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der MBOH-Testreaktion wurde überprüft, indem der Umsatz von MBOH an SIRALOX 5 KR 3h 550°C (Siralox) in Abhängigkeit der Zeit bei 180°C zweimal gemessen wurde.

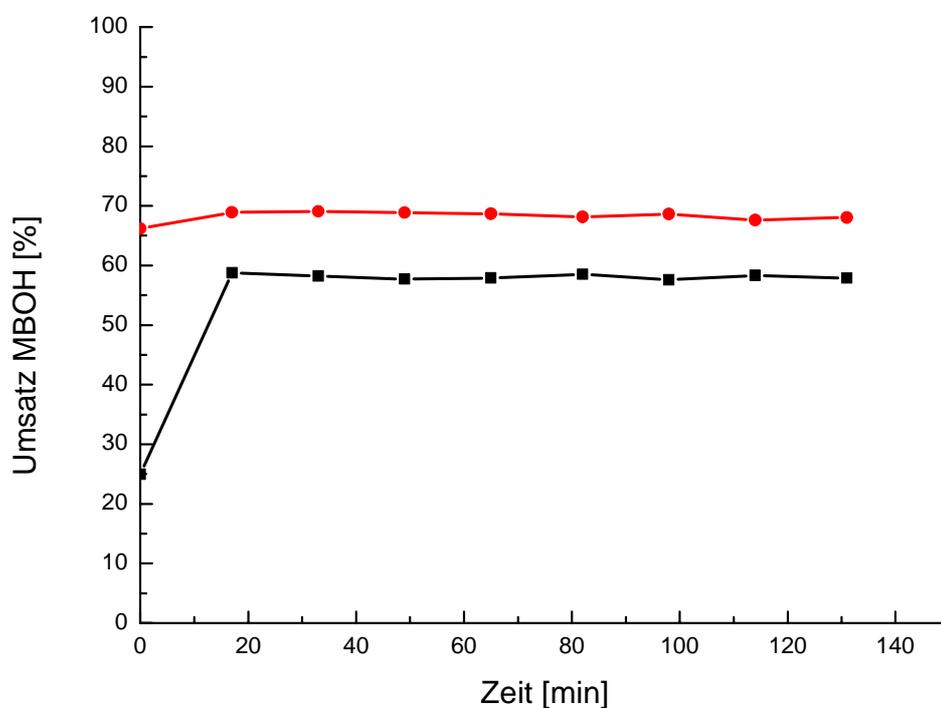


Abbildung 3.5: Umsatz von MBOH bei $T = 180^\circ\text{C}$ an Siralox, 1. Messung (schwarz, ■), 2. Messung (rot, ●).

Abbildung 3.5 zeigt, dass der Umsatz an MBOH in der ersten Messung bei etwa 70% lag. Die zweite Messung zeigte einen geringeren Umsatz, der mit Ausnahme des Startwerts bei knapp 60% lag. Die Ergebnisse weichen etwa 10% voneinander ab. Die Schwankungen zu Beginn der Messung sind zum einen auf die Totzeit, zum anderen auf eine starke Katalysatordeaktivierung in der Anfangsphase zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.6). Im Folgenden wurde mit der Messung des Umsatzes zehn Minuten nach dem Beginn der Messung gestartet.

Im Verlauf der Messungen kam aufgrund von starken Abweichungen beim Umsatz der Verdacht eines internen Bypass in der Anlage auf. Bei einem internen Bypass fließt ein Teil des MBOH-Stroms zwischen innerem und äußerem Reaktorrohr vorbei, so dass ein Teil des MBOH nicht mit der Katalysatorschüttung in Kontakt kommt.

Im Folgenden wird daher der Umsatz nur unter Vorbehalt diskutiert. Ein stärkeres Augenmerk wird auf die Interpretation der Selektivitäten fallen, da sie im Gegensatz zu den Ausbeuten vom Umsatz keine starke Abhängigkeit aufwies.

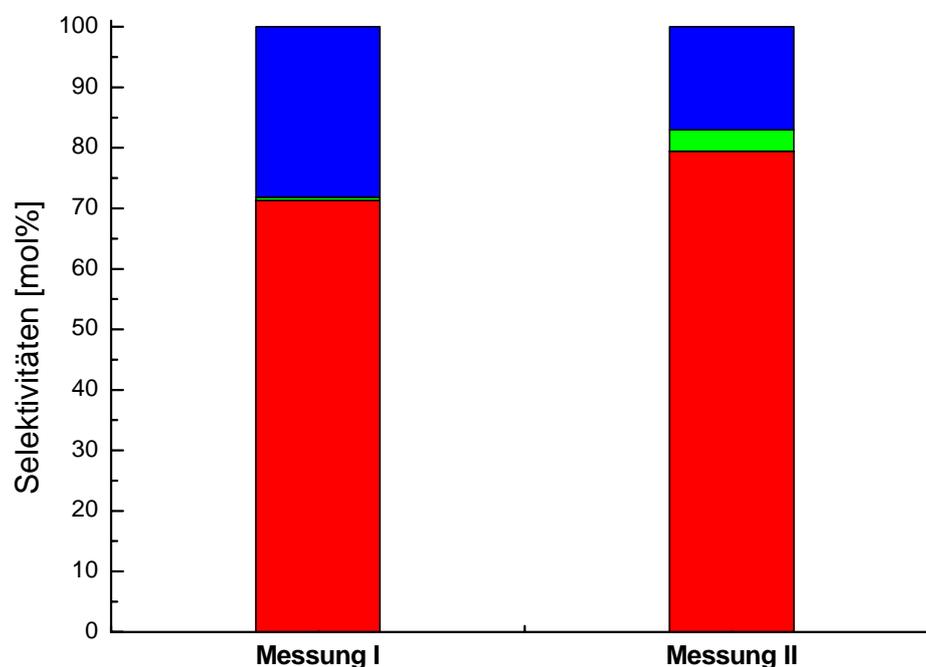


Abbildung 3.6: Selektivitäten der sauren (rot), amphoteren (grün) und basischen (blau) Produkte bei $T = 180^{\circ}\text{C}$ an Siralox nach $t_{\text{Reaktion}} = 82$ min.

In Abbildung 3.6 sind die Selektivitäten der Produkte beider Messungen an Siralox bei 180°C zu sehen. Um die Abbildungen übersichtlicher zu gestalten, werden hier und im Folgenden die Selektivitäten der Produkte der MBOH-Umsetzung in Gruppen zusammengefasst. Zu den sauren Produkten gehören MBYNE und Prenal, wobei MBYNE immer das Hauptprodukt in dieser Gruppe ist. Zur amphoteren Gruppe gehören HMB und MIPK. Es ist von Reaktion zu Reaktion unterschiedlich, in welchen Verhältnissen HMB und MIPK gebildet werden. Die basischen Produkte sind Aceton und Acetylen. Da es sich bei diesen Substanzen um die Spaltungsprodukte von MBOH handelt, sollten sie im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 auftreten. Die exakten Umsätze an MBOH sowie die Ausbeuten und Selektivitäten aller gebildeten Produkte sind für alle in dieser Arbeit diskutierten Testreaktionen im Anhang unter 7.8 in tabellarischer Form wiedergegeben. Die Abweichung bei liegt hier bis zu 10%.

3.5 Charakterisierung

3.5.1 BET

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Oberflächenuntersuchungen wurden mit der Anlage Autosorb I der Firma Quantachrome durchgeführt. Dazu wurde die Probe bei 300°C für 2 h unter Vakuum entgast, um alle adsorbierten Stoffe zu entfernen. Nach der Belüftung mit Stickstoff wurde die Probe gewogen. Dann wurde unter Stickstoffkühlung eine Adsorptionsisotherme aufgenommen. Mit Hilfe der BET-Isotherme wird ein BET-Plot erstellt, aus dessen Achsenabschnitt und Steigung die Oberfläche berechnet werden kann. Die Berechnung der Oberfläche und des Porenvolumens erfolgte auf der Basis der BET-Theorie. BET steht für die Namen Brunauer, Emmett und Teller, und beruht auf der Annahme, dass eine statistische Verteilung zwischen einfach, zweifach und mehrfach besetzten Bereichen auf der Oberfläche besteht. Dadurch nähert sich die Adsorptionsisotherme nicht wie bei der Einschichtadsorption nach Langmuir einem bestimmten Sättigungswert an, sondern zeigt einen nochmaligen raschen Anstieg, der auf Mehrschichtadsorption zurückzuführen ist [29].

3.5.2 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Die titanhaltigen Siral-Katalysatoren wurde mittels temperaturprogrammierter Ammoniakdesorption (NH₃-TPD) untersucht, um Aufschluss über die Stärke der sauren Zentren zu bekommen. Die TPD-Messung wurde mit einer TPD-Anlage der Firma Raczek – Analystechnik durchgeführt. Es wurden jeweils 0,5 g Probe mit einer Korngröße zwischen 200 und 315 µm vermessen. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet. Die Durchführung der Messung lässt sich in vier Schritte gliedern:

1. Probenkonditionierung

Zur Konditionierung wurde die Probe mit einer Heizrate von 20°C/min auf 650°C in einem Heliumstrom (50 Nml/min) aufgeheizt. Dadurch sollten vorhandenes Kristallwasser und adsorbierte Stoffe entfernt werden.

2. Adsorption von Ammoniak

Nachdem die Probe auf 70°C abgekühlt war, wurde über die Probe für 30 min ein Gasstrom eines Ammoniak-Helium-Gemischs (1 vol.% NH₃ in He, 25 Nml/min) geleitet. Dadurch wurde die Probenoberfläche mit Ammoniak beladen.

3. Desorption des physisorbierten Ammoniaks

Zur Desorption des physisorbierten Ammoniaks wurde die Probe in einem Heliumstrom (50 Nml/min) mit einer Heizrate von 10°C/min auf 150°C aufgeheizt.

4. Desorption des chemisorbierten Ammoniaks

Die Desorption des restlichen, chemisorbierten Ammoniaks erfolgte durch Aufheizen von 150 auf 650°C (Aufheizrate 20°C/min). Während der Desorption hatte der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eine Temperatur von 110°C.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Variation des Trägermaterials und des Imprägnierungsverfahrens

Um ein geeignetes Trägermaterial für die aktiven Komponenten zu finden, wurden die katalytisch aktiven Trägermaterialien Puralox und Siral in Bezug auf ihren Umsatz von MBOH und ihrer Selektivitäten getestet. Die Imprägnierungsverfahren Fällungsreaktion und Incipient Wetness wurden mit Zirkonylchlorid als aktive Komponente und Puralox als Trägermaterial untersucht.

4.1.1 Puralox

Der Umsatz von MBOH an Puralox liegt zu Beginn der Reaktion bei 30% und nimmt im Verlauf des Versuches langsam ab (siehe Abbildung 4.1). Das Hauptprodukt ist MIPK, dass mit 40 mol%iger Selektivität gebildet wird.

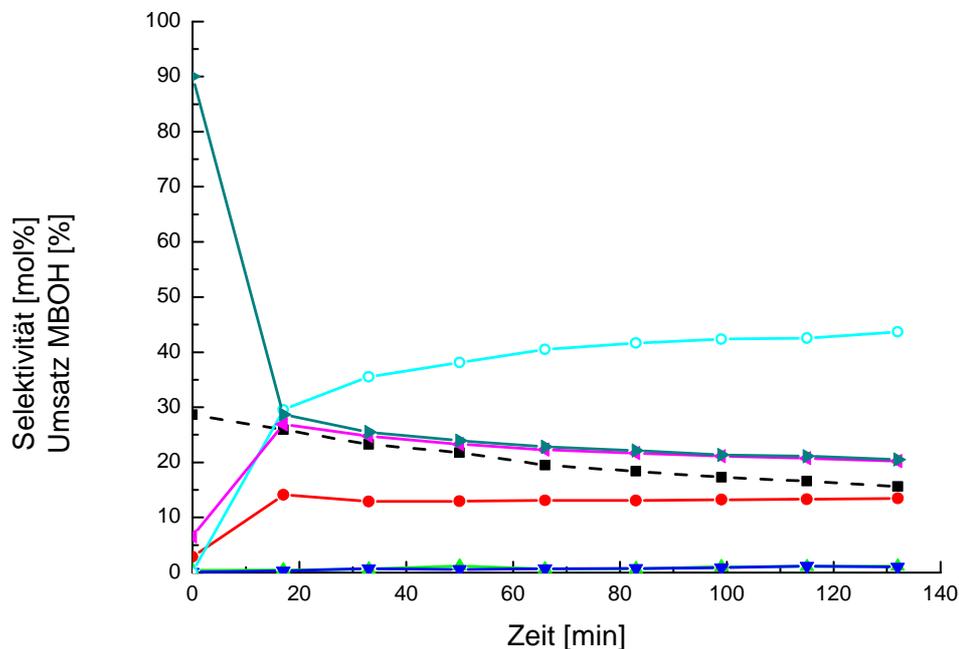


Abbildung 4.1 Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von MBOH und der Selektivität von Puralox bei $T = 120^{\circ}\text{C}$. Umsatz von MBOH (schwarz, gestrichelt, ■), Selektivitäten: MBYNE (rot, ●), Prenal (grün, ▲), HMB (blau, ▼), MIPK (hellblau, ○), Aceton (magenta, ◄), Acetylen (blaugrün, ►).

Puralox wurde mit 10 mol% ZrOCl_2 durch Fällung und über Incipient Wetness modifiziert, um zu untersuchen, welchen Einfluss die Imprägnierungsmethode auf die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators hat. BET-Messungen ergaben, dass die Oberfläche und das Porenvolumen der modifizierten Materialien und des unbehandelten Puralox dieselbe Größenordnung aufweisen (siehe Tabelle 9). Die Porenöffnungen werden also nicht durch Zirkoniumoxid blockiert.

Tabelle 9: Ergebnisse der BET-Messungen von Puralox, Puralox mod. mit 5 mol% ZrOCl_2 durch Fällungsreaktion bzw. Incipient Wetness.

Trägermaterial	Oberfläche [m²/g]	Porenvolumen [ml/g]
Puralox	186	0,09
Puralox 5 mol% ZrOCl_2 (Fällungsreaktion)	229	0,14
Puralox 5 mol% ZrOCl_2 (Incipient Wetness)	183	0,09

Die Abbildung 4.2 zeigt, dass der Umsatz von MBOH an den modifizierten Trägermaterialien geringer ist als an unbehandeltem Puralox. Wie bereits erwähnt, weisen die Oberfläche und das Porenvolumen der modifizierten Materialien und des unbehandelten Puralox dieselbe Größenordnung auf. Der Umsatz an den modifizierten Materialien hingegen ist geringer als an unmodifiziertem Puralox. Das lässt den Schluss zu, dass die Aktivität des Trägers durch die Imprägnierung herabgesetzt worden ist. Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass das Zirkonium sich an die aktiven Zentren anlagert und sie so inhibiert. Der Umsatz an beiden modifizierten Katalysatoren ist identisch, was darauf schließen lässt, dass die Art der Imprägnierung den Umsatz von MBOH nicht beeinflusst.

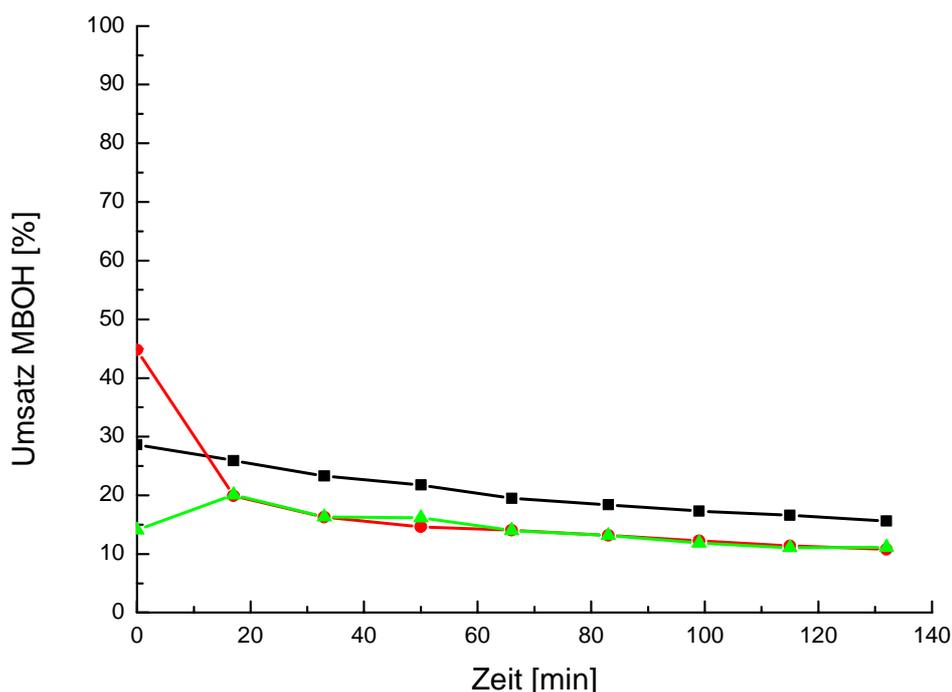


Abbildung 4.2: Umsatz von MBOH bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ an Puralox (schwarz, ■) und Puralox mod. mit 5 mol% ZrOCl_2 durch Fällung (rot, ●) und über Incipient Wetness (grün, ▲).

Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, zeigen Puralox, Puralox modifiziert mit ZrOCl_2 durch Fällungsreaktion und Puralox modifiziert mit ZrOCl_2 durch Incipient Wetness zeigen ein ähnliches Produktspektrum. Puralox modifiziert mit ZrOCl_2 durch Incipient Wetness bildet selektiver MIPK und MBYNE. Im Gegensatz zur Modifizierung durch Fällungsreaktion wurde bei der Incipient Wetness kein Ammoniak zur Fällung von Zirkoniumhydroxid eingesetzt. Es wäre möglich, dass dadurch mehr freie saure Zentren auf der Oberfläche existieren, die das Produktspektrum geringfügig zu den sauren und amphoteren Produkten verschieben könnten.

Durch Incipient Wetness modifiziertes Puralox zeigt eine höhere Selektivität an MIPK als unbehandeltes Puralox. Das lässt die Vermutung zu, dass die Anwesenheit von Zirkonium die Bildung von MIPK begünstigt. Jedoch ist der Effekt nicht sonderlich stark ausgeprägt, so dass die Unterschiede auch in den Rahmen der Messgenauigkeit fallen können.

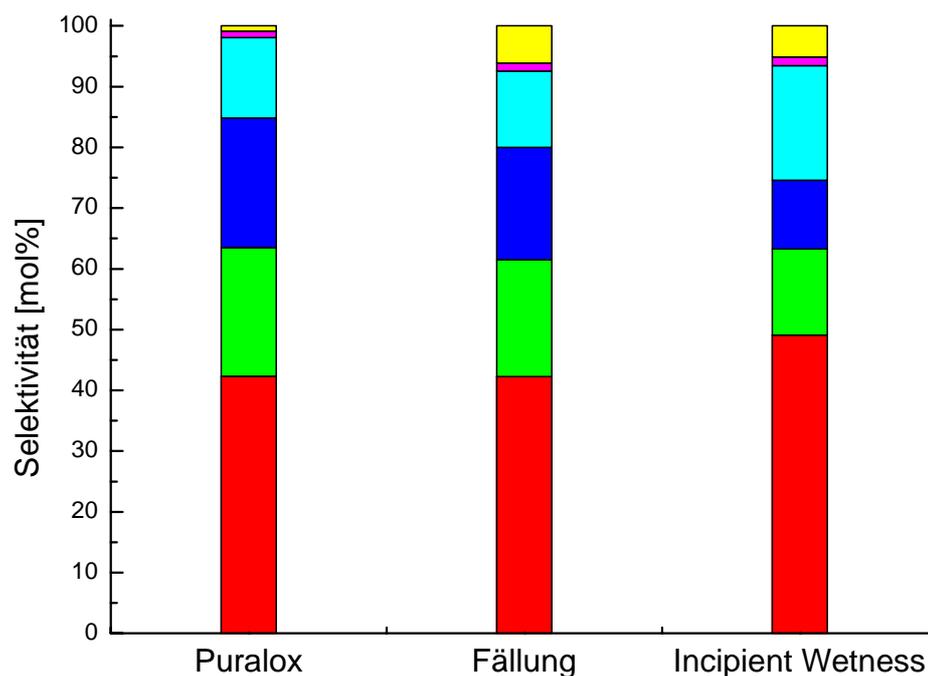


Abbildung 4.3: Selektivitäten nach $t_{\text{Reaktion}} = 99$ min bei $T = 120^\circ\text{C}$ der Produkte von Puralox, Puralox mod. mit ZrOCl_2 durch Fällungsreaktion und Puralox mod. mit ZrOCl_2 durch Incipient Wetness. Selektivitäten: MIPK (rot), Aceton (grün), Acetylen (blau), MBYNE (hellblau), Prenal (magenta), HMB (blaugrün).

Da das Imprägnierungsverfahren keinen Einfluss auf die katalytische Wirkung des modifizierten Trägermaterials hat und die Präparation durch Incipient Wetness leichter durchzuführen war, wurde dieses Verfahren im Folgenden angewendet, wann immer dies möglich war.

4.1.2 Siral

Es hat sich gezeigt, dass das breite Produktspektrum von Puralox aufgrund seiner Komplexität schwierig zu interpretieren war. Daher wurde als weiteres Trägermaterial Siral 20 KR 3h 550°C (Siral) getestet. Siral ist ein saurer Katalysator, da er MBYNE als saures Hauptprodukt mit 95%iger Selektivität bildet (siehe Abbildung 4.4). Der Umsatz an MBOH liegt nach 20 min bei 60% und nimmt mit fortgeschrittener Reaktion ab.

Die Abnahme des Umsatzes ist Folge der Katalysatordeaktivierung, welche in Abschnitt 2.6.4 bereits erläutert wurde. Die für Siral charakteristische Deaktivierung tritt nicht nur bei unbehandeltem Siral auf. Der Verlauf der

Deaktivierung ist auch im Folgenden bei nahezu allen modifizierten, auf Siral basierenden Trägern festzustellen.

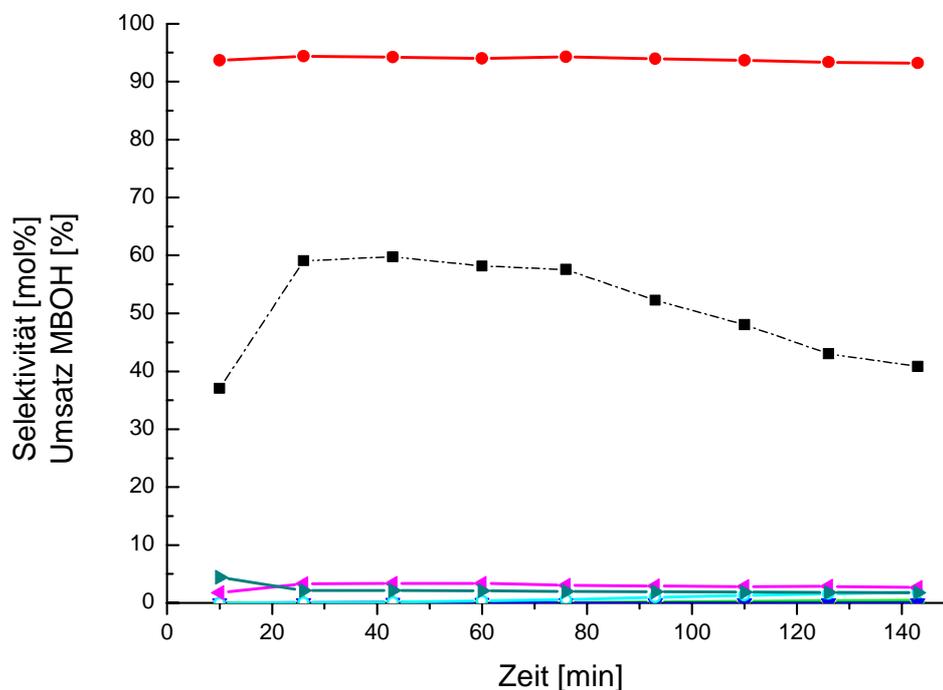


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von MBOH und der Selektivität von Siral bei $T = 120^{\circ}\text{C}$. Umsatz von MBOH (schwarz, gestrichelt, ■), Selektivitäten: MBYNE (rot, ●), Prenal (grün, ▲), HMB (blau, ▼), MIPK (hellblau, ○), Aceton (magenta, ◄), Acetylen (blaugrün, ►).

Bei allen getesteten Materialien ist zusätzlich eine starke Abweichung der Anfangswerte des Umsatzes von den später gemessenen Umsätzen zu erkennen. Ursache hierfür ist die Groust *et al.* [26] beschriebene initiale Deaktivierung des Katalysators.

4.2 Variation der aktiven Komponente

Siral wurde mit Verbindungen der Übergangsmetalle der vierten Nebengruppe modifiziert. Ziel war es, zu untersuchen, ob die Modifizierung eines Trägers mit diesen Übergangsmetallen eine Erhöhung der Selektivität gegenüber MIPK und HMB bewirkt, wie es in der Literatur von Sawalha [4] beschrieben wurde. Des Weiteren wurde das Seltenerdmetall Praseodym auf seine katalytische Wirkung getestet. Die eingesetzte Menge an Zirkonylchlorid, Tetraethylorthotitanat und Praseodymoxid lag jeweils bei 10 mol%. Eine Ausnahme bildete hier Hafnium(IV)-oxid, welches aufgrund seiner Unlöslichkeit ohne Trägermaterial

eingesetzt wurde. Das Hafnium(IV)-oxid wurde mit Quarzsand als Füllmaterial im Massenverhältnis von 1:1 vermischt eingesetzt. Zur Bestimmung der Oberfläche und des Porenvolumens des reinen Trägermaterials, sowie der modifizierten Proben wurden BET-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 10 wiedergegeben sind.

Tabelle 10: Ergebnisse der BET-Messungen von HfO_2 , SIRAL und SIRAL mod. mit jeweils 10 mol% ZrOCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ bzw. Pr_6O_{11} .

Probe	Oberfläche [m^2/g]	Porenvolumen [cm^3/g]
SIRAL	408	0,20
SIRAL mod. mit 10 mol% ZrOCl_2	313,9	0,16
SIRAL mod. mit 10 mol% $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	347,0	0,17
SIRAL mod. mit 10 mol% Pr_6O_{11}	14,1	< 0,01
HfO_2	6,6	< 0,01

Die mit ZrOCl_2 und $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ modifizierten Träger zeigen eine um etwa 20% kleinere spezifische Oberfläche als unmodifiziertes Siral. Die Porenvolumina dieser Katalysatoren liegen in derselben Größenordnung. Das mit Praseodymoxid modifizierte Trägermaterial hingegen weist nur noch 3,5% der Oberfläche des unmodifizierten Siral auf. Auch ist das Porenvolumen mit unter $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ viel geringer. Die Ursache hierfür könnte in der Verwendung von konzentrierter Salzsäure als Lösungsmittel von Praseodymoxid liegen. Die Salzsäure löste das Trägermaterial auf und zerstörte so die poröse Struktur des Trägermaterials.

Hafnium(IV)-oxid ist ein nicht poröses Material mit einer Oberfläche von $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von weniger als $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist, liegt der Umsatz von MBOH an Hafnium(IV)-oxid im Mittel bei 10%. Dies ist im Vergleich zum Umsatz an den auf Siral basierenden Katalysatoren sehr gering. Ursache dafür ist, dass Hafniumoxid eine wesentlich kleinere spezifische Oberfläche hat.

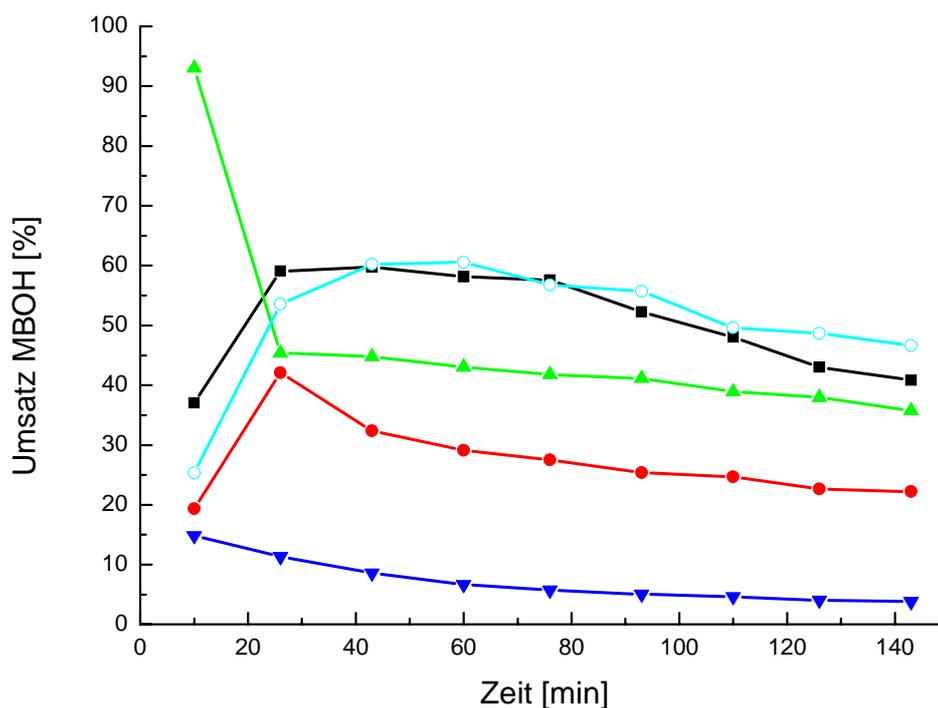


Abbildung 4.5: Umsatz an MBOH bei $T = 120^\circ\text{C}$ an unbehandeltem Siral (schwarz, ■), Siral mod. mit $ZrOCl_2$ (rot, ●), Siral mod. mit $Ti(OC_2H_5)_4$ (grün, ▲), Siral mod. mit Pr_6O_{11} (hellblau, ○) und $HfO_2 + \text{Quarzsand}$ (blau, ▼).

Trotz der erheblich kleineren spezifischen Oberfläche verläuft der Umsatz von MBOH an Siral modifiziert mit Praseodymoxid nahezu identischen mit dem Umsatz an unbehandeltem Siral. Damit ist die oberflächenspezifische Aktivität des mit Praseodymoxid modifizierten Siral größer als von unmodifizierten Siral. Die Imprägnierung mit Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat führt im Vergleich zu unbehandeltem Siral zu einer Erniedrigung des Umsatzes. Der Umsatz an titanmodifiziertem Siral liegt bei etwa 40%, der Umsatz an zirkoniumhaltigem Trägermaterial fällt mit knapp 30% noch geringer aus. Durch Modifizierung mit Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat bleibt die Größe der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens nahezu gleich, die Aktivität des Trägermaterials wird jedoch gemindert. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass sich die aktive Komponente an die aktiven Zentren des Trägermaterials anlagert, so dass diese nicht mehr zur Katalysierung der MBOH-Umsetzung zur Verfügung stehen. Die aktive Komponente selbst zeigt jedoch eine geringere katalytische Aktivität als das Trägermaterial.

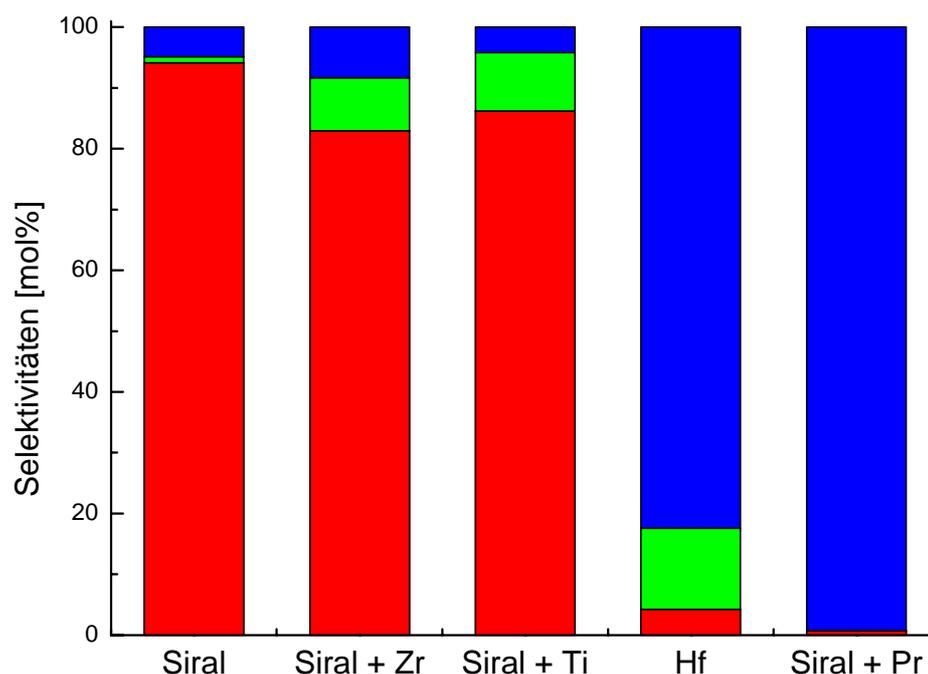


Abbildung 4.6: Selektivitäten der sauren (rot), amphoterer (grün) und basischen Produkte (blau) nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min bei 120°C an Hafniumoxid, Siral und Siral modifiziert mit jeweils 10 mol% Zirkonylchlorid, Tetraethylorthotitanat und Praseodymoxid.

In Abbildung 4.6 sind die Selektivitäten aller in diesem Abschnitt besprochenen Katalysatoren dargestellt. Siral und Siral modifiziert mit Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat zeigen ein saures Produktspektrum mit MBYNE als Hauptprodukt. Im Vergleich zu unbehandeltem Siral weisen die mit Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat imprägnierten Trägermaterialien eine höhere Ausbeute der amphoterer Produkte MIPK und HMB auf. An Hafniumoxid werden hauptsächlich die basischen Produkte Aceton und Acetylen gebildet. Als Nebenprodukt mit einer Selektivität von 10% entsteht an HfO_2 HMB. Die Modifizierung mit Praseodymoxid bewirkt ein basisches Produktspektrum. Die möglichen Ursachen werden im Abschnitt 4.3.3 näher erläutert.

4.2.1 Art der Metallverbindungen auf der Oberfläche

Die Frage, ob die Übergangsmetalloxide auf der Oberfläche vereinzelt oder als Cluster vorliegen, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Jedoch können Aussagen darüber gemacht werden, in welchen Verbindungen die Metalle vorliegen könnten.

Zirkonylchlorid hat die Strukturformel $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ liegt aber als $[\text{Zr}_4(\text{OH})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]_4\text{Cl}_8$ vor. Durch Incipient Wetness wurde das gelöste Zirkoniumsalz in die Poren des Trägermaterials transportiert. Bei der anschließenden Aktivierung bei 500°C bildete sich ZrO_2 [27].

Bei der Imprägnierung von Siral mit Tetraethylorthotitanat wurde der Träger in trockenem Ethanol aufsuspendiert. Nach Zugabe von Tetraethylorthotitanat wurden die aktive Komponente und das Trägermaterial gut durchmischt. Durch das Rühren gelangten außerdem geringe Mengen Wasser aus der Luft in die Suspension. Durch die Luftfeuchtigkeit und die Aktivierung wurde das Tetraethylorthotitanat zu TiO_2 hydrolysiert. Die organischen Reste verblieben als Koksablagerung auf dem Katalysator, was auch durch die schwarze Farbe nach der Aktivierung erkennbar war [28].

In Abbildung 4.7 ist die Strukturformel von Praseodymoxid dargestellt.

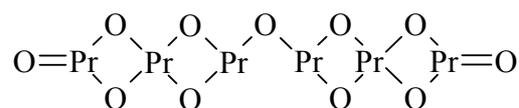


Abbildung 4.7: Strukturformel von Praseodym(III,IV)-oxid.

Praseodymoxid setzt in Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure Sauerstoff frei und reagiert zu wasserlöslichem PrCl_3 . PrCl_3 neigt nicht zum Sublimieren oder Zersetzen. Daher verblieb das PrCl_3 während des Kalzinierens auf dem Träger, wohingegen die Salzsäure verdampfte [29]. Um zu testen, ob nach der Trocknung noch Salzsäure auf dem Trägermaterial verblieben war, wurde der pH-Wert mit pH-Papier gemessen. Dazu wurden 0.2 g des Katalysators in 10 ml dest. Wasser suspendiert und die Lösung abdekantiert. Der pH-Wert lag zwischen 3 und 4, was der Säurestärke des Trägermaterials entsprach und nicht auf Salzsäure schließen ließ, deren pH-Wert wesentlich niedriger liegt. Die flüssige Phase der Suspension wurde außerdem mit Silbernitratlösung auf Chlorid geprüft. Das Trägermaterial war aufgrund seines Gehalts an PrCl_3 stark chloridhaltig, was sich durch einen starken Silberchloridniederschlag zeigte.

4.3 Einfluss des molaren Anteils der aktiven Komponente

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen der Veränderungen des molaren Verhältnisses zwischen Trägermaterial und aktiver Komponente untersucht werden. Dazu wird Siral mit jeweils 1, 5 und 10 mol% Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat sowie 1 und 10 mol% Praseodymoxid imprägniert.

4.3.1 Zirkonylchlorid

Die Abbildung 2.1 zeigt den Umsatz von MBOH an unbehandeltem Siral und Siral mit einem Zirkonylchloridgehalt von 1, 5 und 10 mol%. Das unbehandelte und das 1 mol%ige Trägermaterial zeigen mit 60 bis 50% MBOH-Umsatz einen fast identischen zeitlichen Verlauf. Die Imprägnierung mit 1 mol% Zirkonylchlorid hat keinen Einfluss auf die Reaktivität des Trägermaterials. Durch die Modifizierung mit 5 mol% $ZrOCl_2$ sinkt der Umsatz auf 40 bis 30%. Bei Siral mit einem Gehalt von 10 mol% liegt der Umsatz etwas darunter.

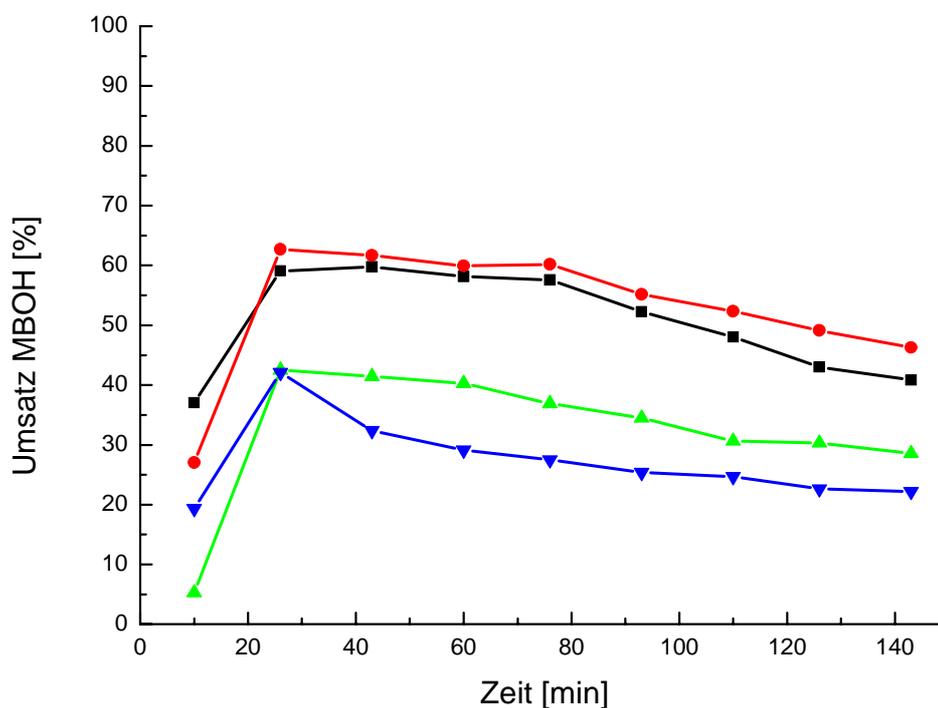


Abbildung 4.8: Umsatz von MBOH bei $T=120^{\circ}\text{C}$ an unbehandeltem Siral (schwarz, ■) und Siral mod. mit 1 (rot, ●), 5 (grün, ▲) und 10 mol% Zirkonylchlorid (blau, ▼).

In Abbildung 4.9 sind die Selektivitäten von unbehandeltem Siral und Siral mit 1, 5 und 10 mol%igem Zirkonylchloridgehalt dargestellt. Alle Katalysatoren bilden

In Abschnitt 4.1.2 wurde bereits die Minderung des Umsatzes durch Imprägnierung mit Zirkonylchlorid beschrieben. Es kann gezeigt werden, dass bei höherem Zirkongehalt der Umsatz von MBOH geringer ist. Wie in Abschnitt 4.1.2 erwähnt wurde, könnte dieser Rückgang des Umsatzes durch die Blockierung der aktiven Zentren und die daraus resultierende Minderung der Aktivität erklärt werden. Je mehr Zirkonium vorhanden ist, desto mehr Zentren werden blockiert und desto geringer ist die Aktivität des Trägers.

MBYNE als Hauptprodukt. Die Imprägnierung des Trägers mit 1 mol% Zirkonylchlorid bewirkt keine Veränderung der Selektivitäten im Vergleich zu unbehandeltem Siral. Auch der Einsatz von 5 mol% bewirkt nur eine geringe Erhöhung der Selektivität für die amphoter gebildeten Produkte MIPK und HMB von 1 auf 2%. Siral mit einem Zirkoniumgehalt von 10 mol% zeigt eine Erhöhung der Selektivität der amphoteren Produkte auf 10%. Jedoch ist zu beachten, dass die Erhöhung der Selektivität der amphoteren Produkte zu ungunsten des Umsatzes ausfällt.

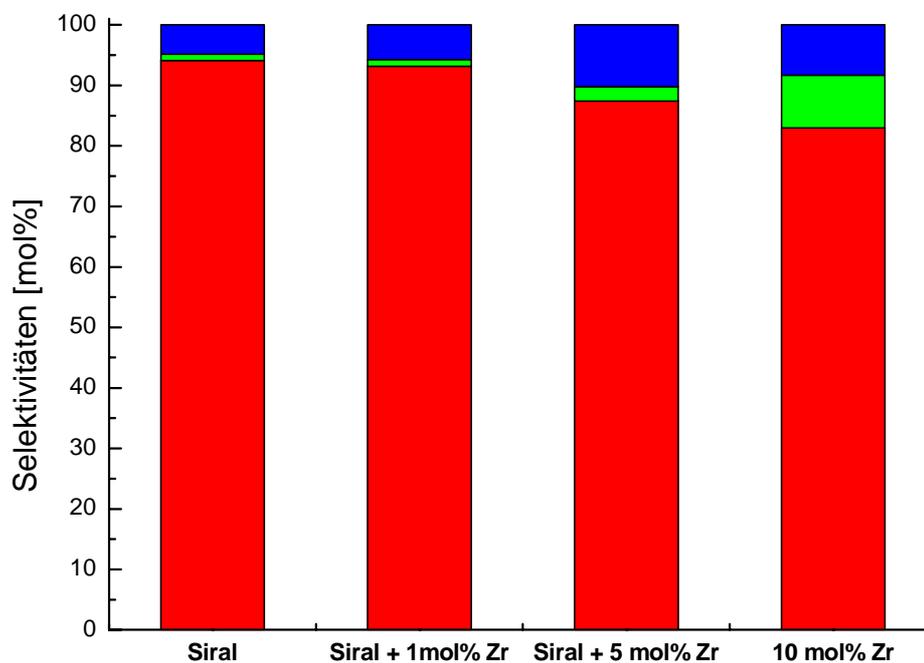


Abbildung 4.9: Selektivitäten der sauren (rot), amphoteren (grün) und basischen Produkte (blau) nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ an Siral und Siral modifiziert mit jeweils 1, 5 und 10 mol% Zirkonylchlorid.

4.3.2 Tetraethylorthotitanat

Bei der Imprägnierung von Siral mit Tetraethylorthotitanat mit unterschiedlichen Anteilen ist wie bei der Imprägnierung mit Zirkonylchlorid (siehe Abschnitt 4.3.1) eine Abnahme des Umsatzes mit Zunahme des Titangehalts zu erkennen. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes von MBOH an den titanmodifizierten Trägern ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Eine Ausnahme bildet hier Siral modifiziert mit 1 mol% Tetraethylorthotitanat, welches einen MBOH-Umsatz von mehr als 90% zeigt. Jedoch ist hier nicht sicher, ob dieser erhöhte Umsatz auf eine Erhöhung der Aktivität beruht oder ob hier der in Abschnitt 3.4.4 beschriebene interne Bypass die Messreihe verfälscht hat.

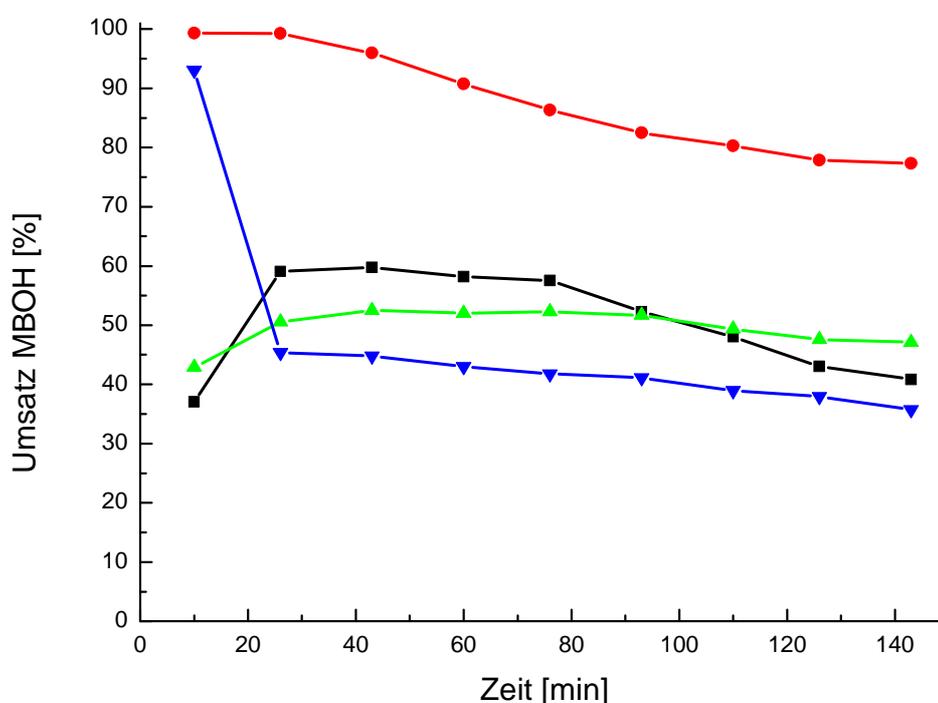


Abbildung 4.10: Umsatz von MBOH bei $T = 120^\circ\text{C}$ an unbehandeltem Siral (schwarz, ■) und Siral mod. mit 1 (rot, ●), 5 (grün, ▲) und 10 mol% Tetraethylorthotitanat (blau, ▼).

In Abbildung 4.11 ist zu erkennen, dass alle titanmodifizierten Trägermaterialien mit einer Selektivität von 85 bis 95% saure Produkte bilden. Wie auch bei der Verwendung von Zirkonylchlorid bewirkt die Modifizierung von Siral mit 1 und 5 mol% Tetraethylorthotitanat keine merkliche Änderung der Selektivitätsverteilung gegenüber unbehandeltem Siral. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich die aktive Komponente an der Oberfläche ablagert, ohne dass sie mit den

sauren Zentren des Trägermaterials in Wechselwirkung treten. Diese Aussage steht jedoch mit der in Abschnitt 4.3.1 gemachten Aussage im Widerspruch, dass der Umsatzrückgang durch Blockierung der aktiven Zentren mit der aktiven Komponente verursacht wird.

Wie bei der Modifizierung mit 10 mol% Zirkonylchlorid führt die Modifizierung mit 10 mol% Tetraethylorthotitanat zu einer Erhöhung der Selektivität gegenüber MIPK und HMB auf 10%.

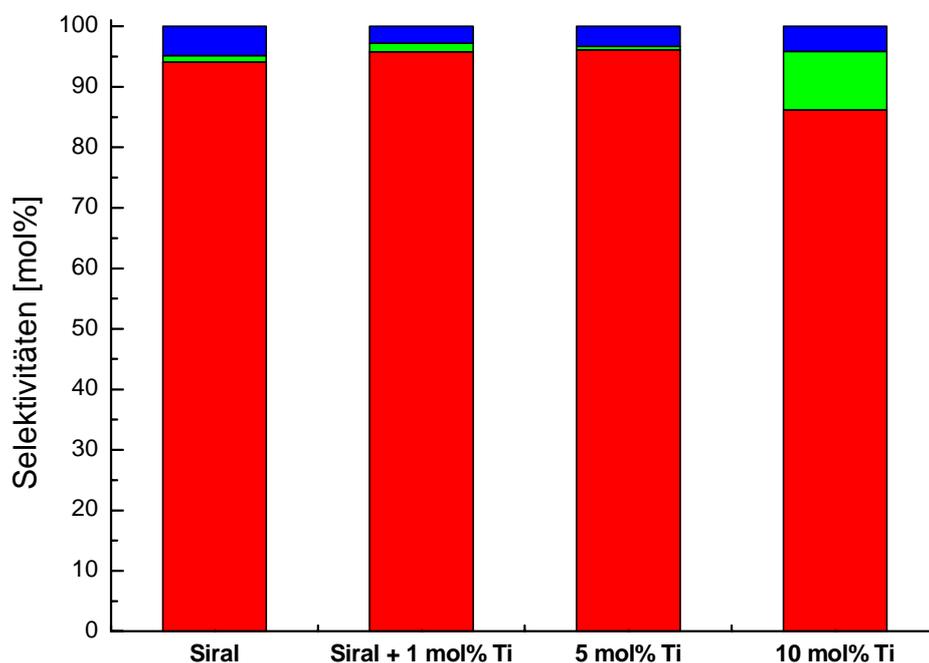


Abbildung 4.11: Selektivitäten der sauren (rot), amphoteren (grün) und basischen Produkte (blau) nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min bei $T = 120^\circ\text{C}$ an Siral und Siral modifiziert mit jeweils 1, 5 und 10 mol% Tetraethylorthotitanat.

Um diese Selektivitätserhöhung gegenüber der amphoteren Produkte näher zu ergründen, wurden mittels Temperaturprogrammierte Desorptionmessungen von Ammoniak die sauren Zentren von unmodifiziertem Siral und die titanmodifizierten Träger näher untersucht. In Abbildung 2.1 sind die Ammoniak-Desorptionskurven der vier Katalysatoren abgebildet. Alle Katalysatoren haben ein Desorptionsmaximum bei 320°C , was darauf schließen lässt, dass alle vier Katalysatoren saure Zentren mit gleicher Stärke besitzen.

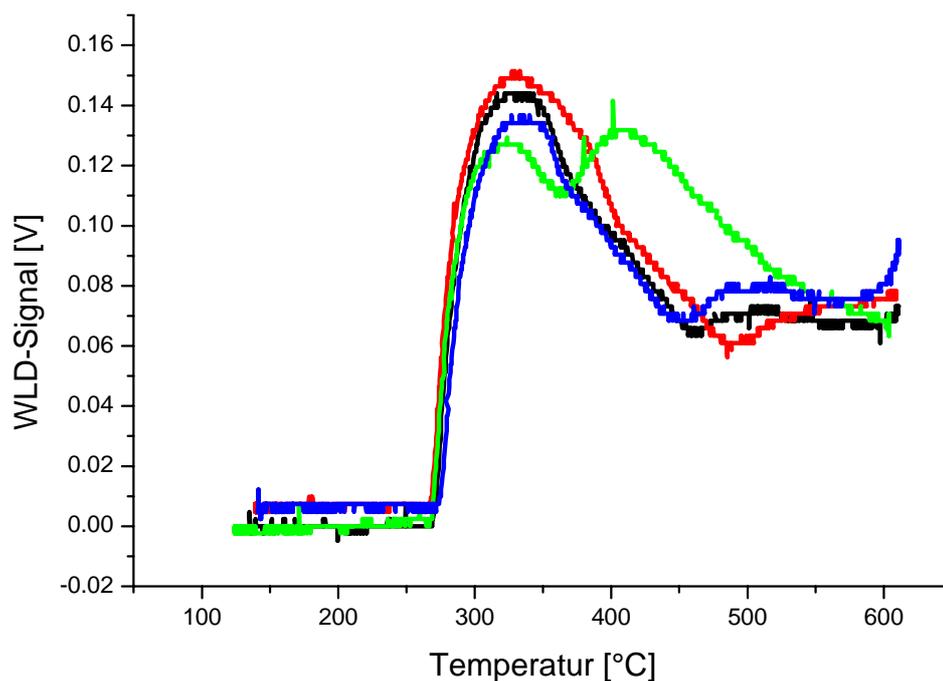


Abbildung 4.12: Ammoniak-Desorptionsmessung von Siral (blau), Siral mod. mit 1 (rot), 5 (schwarz) und 10 mol% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (grün).

Siral modifiziert mit 1 mol% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ zeigt das höchste Maximum, was auf die größte Anzahl an aktiven Zentren dieser Stärke hindeutet und den höheren Umsatz von MBOH erklären könnte. Die Höhe Maximum von unbehandeltem Siral und Siral modifiziert mit 5 und 10 mol% Tetraethylorthotitanat bei 320°C korreliert ebenfalls in etwa mit der Höhe der zugehörigen Umsätze von MBOH (siehe Abbildung 4.10), was vermuten lässt, dass mit steigendem Gehalt an aktiver Komponente die Anzahl der aktiven Zentren, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, doch abnimmt.

Siral modifiziert mit 10 mol% Tetraethylorthotitanat zeigt ein zweites Maximum bei 410°C, was auf weitere, stärker saure Zentren schließen lässt. Es wäre möglich, dass diese saure Zentren die Bildung von MIPK und HMB begünstigen.

4.3.3 Praseodymoxid

Wie in Abschnitt 4.2 bereits erwähnt wurde, ist die poröse Struktur des Trägermaterials bei der Modifizierung mit 10 mol% Praseodymoxid durch konzentrierte Salzsäure zerstört worden. Bei der Modifizierung mit 1 mol% wurde die Salzsäure verdünnt. Hier ist die spezifische Oberfläche größtenteils erhalten

geblieben (siehe Tabelle 11). Das Porenvolumen hat nur geringfügig abgenommen.

Tabelle 11: Ergebnisse der BET-Messungen von Siral, Siral mod. mit 1 mol% Pr_6O_{11} und SIRAL mod. mit 10 mol% Pr_6O_{11} .

Probe	Oberfläche [m^2/g]	Porenvolumen [cm^3/g]
SIRAL	408	0,20
SIRAL mod. mit 1 mol% Pr_6O_{11}	264	0,13
SIRAL mod. mit 10 mol% Pr_6O_{11}	14,1	< 0,01

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes von Siral und Siral modifiziert mit 10 mol% Praseodymoxid wurde bereits in Abschnitt 4.2 verglichen. Siral modifiziert mit 1 mol% Praseodymoxid zeigt weniger Umsatz als der Träger mit einem Gehalt von 10 mol%, obwohl die spezifische Oberfläche von 1 mol%igem Siral 19-mal größer ist.

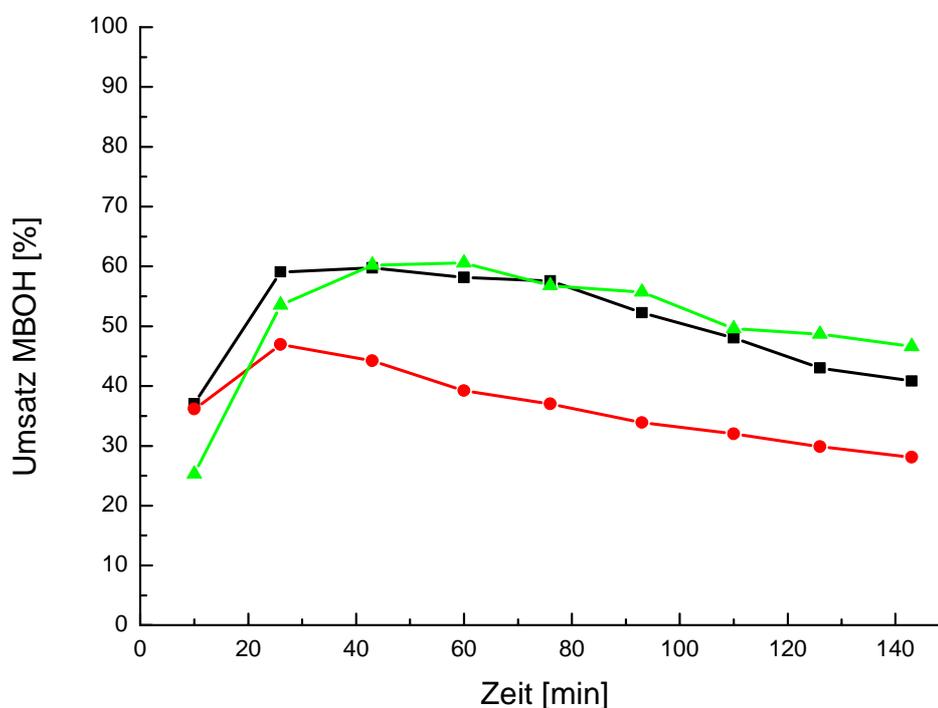


Abbildung 4.13: Umsatz von MBOH bei $T = 120^\circ\text{C}$ an unbehandeltem Siral (schwarz, ■) und Siral mod. mit 1 (rot, ●) und 10 mol% Praseodymoxid (grün, ▲).

In Abbildung 4. sind die Selektivitäten von Siral und Siral modifiziert mit 1 bzw. 10 mol% Praseodymoxid bei 120°C nach 93 Minuten dargestellt. Wie bei der Verwendung von Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat als aktive Komponente hat die Imprägnierung mit 1 mol% Praseodymoxid keinen Einfluss auf das Produktspektrum von Siral. Als Hauptprodukt mit 95% wird MBYNE gebildet. Der Imprägnierung mit 10 mol% Praseodymoxid führte jedoch mit einer Selektivität von 99% zu einem basischen Produktspektrum bestehend aus Aceton und Acetylen. Durch die Salzsäure wurde das Trägermaterial aufgelöst und damit die sauren Zentren des Trägers zerstört. Die saure Aktivität des Trägers wurde stark vermindert. Die basische Selektivität des modifizierten Trägers scheint durch das Praseodymoxid generiert zu werden.

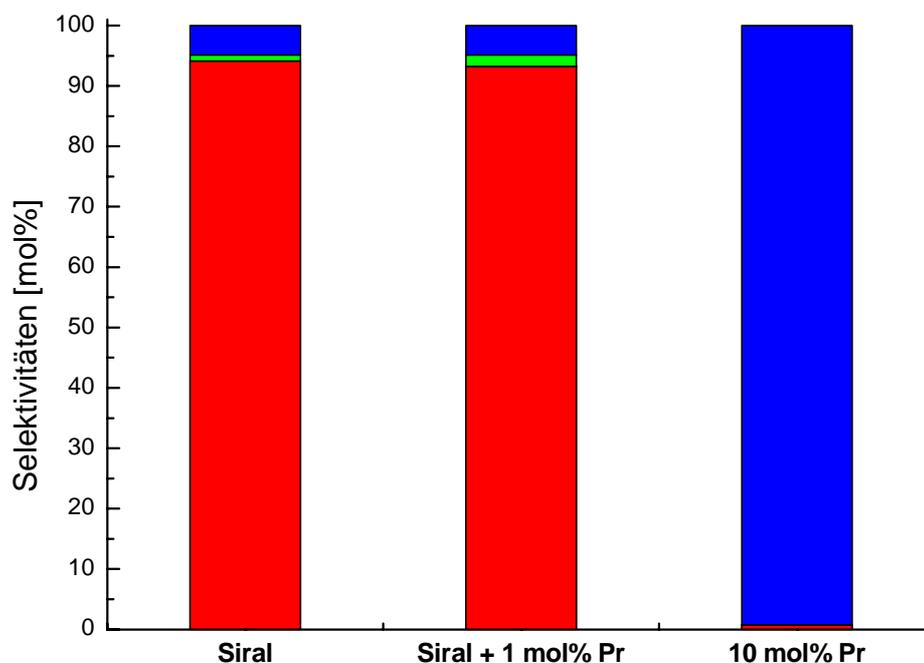


Abbildung 4.14: Selektivitäten der sauren (rot), amphoterer (grün) und basischen Produkte (blau) nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min bei $T = 120^\circ\text{C}$ an Siral und Siral modifiziert mit jeweils 1 und 10 mol% Praseodymoxid.

4.4 Einfluss von Wasser auf Umsatz und Selektivität

Durch den Einsatz von Wasser im MBOH-Strom sollten, wie von Sawalha [4] und Audrey *et al.* [24] beschrieben, die Selektivitäten der amphoterer Produkte MIPK und HMB an Übergangsmetallen der vierten Nebengruppe und

übergangsmetallmodifizierten Katalysatoren erhöht werden. Dazu wurde zum MBOH-Strom 2 vol% Wasser gegeben. Der Gehalt an Übergangsmetall in den modifizierten Katalysatoren lag bei 10mol%.

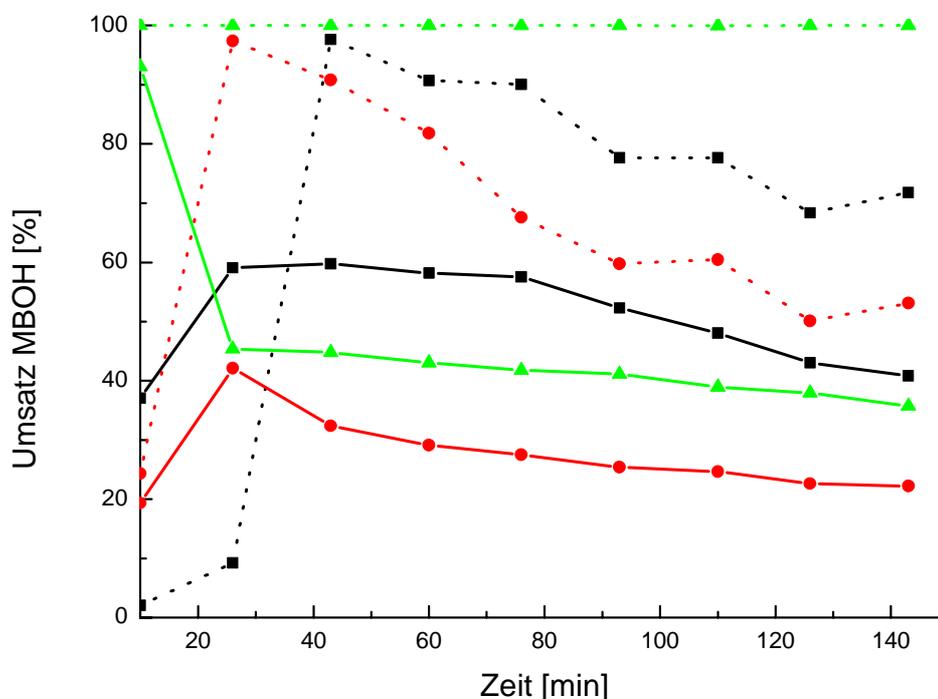


Abbildung 4.15: Umsatz von MBOH bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ an unbehandeltem Siral (schwarz, ■) und Siral modifiziert mit jeweils 10 mol% Zirkonylchlorid (rot, ●) bzw. Tetraethylorthotitanat (grün, ▲), wasserfreier MBOH-Strom (durchgehende Linie), H_2O im MBOH-Strom (gestrichelte Linie).

In Abbildung 4.15 sind die Umsätze von Siral und Siral modifiziert mit Zirkonium und Titan ohne und mit H_2O im MBOH-Strom wiedergegeben. Die Umsätze in Anwesenheit von Wasser liegen höher als in Abwesenheit von Wasser. Die Umsätze in Gegenwart von Wasser zeigen bezogen auf den zeitlichen Verlauf stärkere Schwankungen als die in Abwesenheit von Wasser gemessenen Umsätze.

In Abbildung 4.16 sind die Selektivitäten von Siral und Siral modifiziert mit Zirkonylchlorid und Tetraethylorthotitanat ohne und mit H_2O im MBOH-Strom dargestellt. Die Katalysatoren bilden unabhängig vom Wassergehalt MBYNE als Hauptprodukt. Die Selektivität der amphoteren Produkte MIPK und HMB geht in Anwesenheit von Wasser zurück.

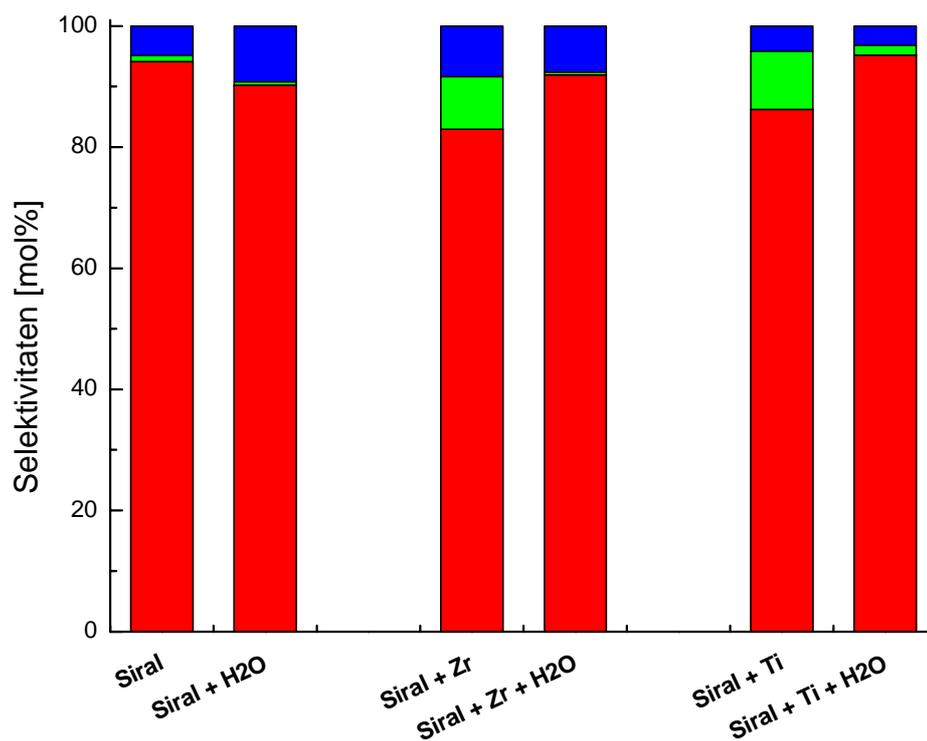


Abbildung 4.16: Selektivitäten der sauren (rot), amphoterer (grün) und basischen Produkte (blau) bei $T = 120^\circ\text{C}$ nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min von Siral und Siral modifiziert mit jeweils 10 mol% Zirkonylchlorid bzw. Tetraethylorthotitanat.

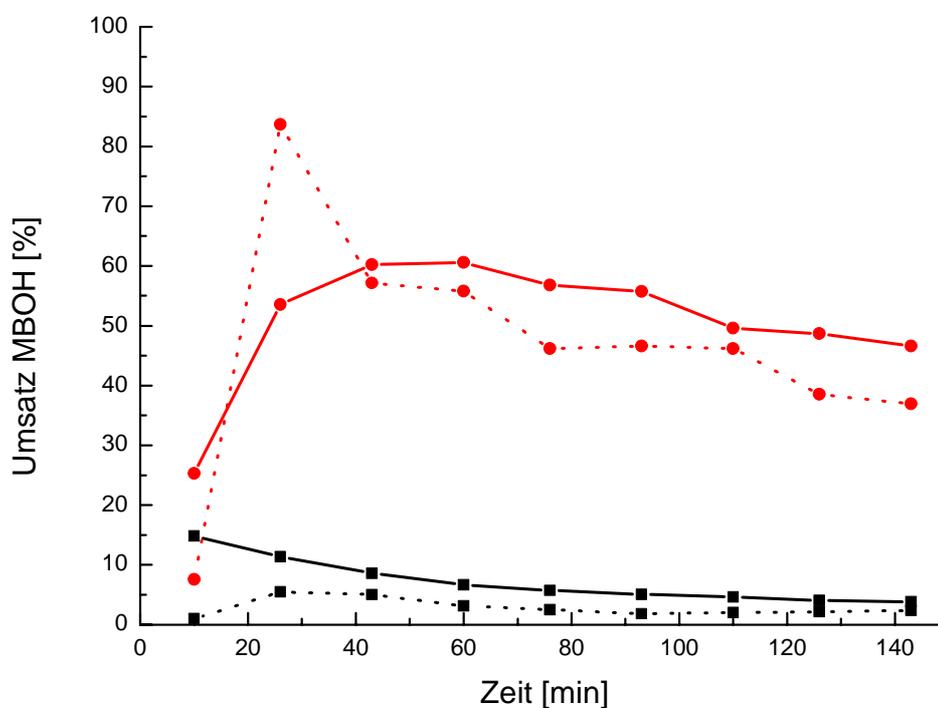


Abbildung 4.17: Umsatz von MBOH bei $T = 120^\circ\text{C}$ an Hafniumoxid (schwarz, ■) und Siral modifiziert mit 10 mol% Praseodymium (rot, ●), wasserfreier MBOH-Strom (durchgehende Linie), H₂O im MBOH-Strom (gestrichelte Linie).

Wie die Abbildung 4.17 zeigt, gehen der Umsatz von MBOH in Gegenwart von Wasser im Eduktstrom sowohl bei Hafniumoxid als auch bei Siral modifiziert mit Praseodymoxid im Vergleich zu den wasserfreien Messungen zurück. Wie bereits für Siral und Siral modifiziert mit Tetraethylorthotitanat und Zirkonylchlorid beschrieben wurde, unterliegt auch der Umsatz von MBOH an Siral modifiziert mit Praseodymoxid in Gegenwart von Wasser Schwankungen.

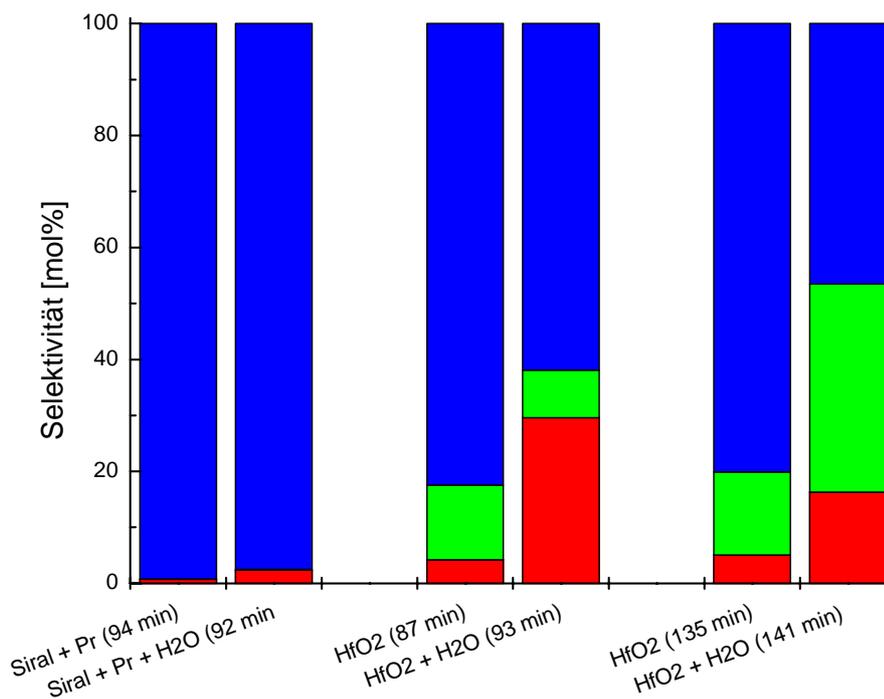


Abbildung 4.18: Selektivitäten der sauren (rot), amphoteren (grün) und basischen Produkte (blau) bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ nach angegebener Reaktionszeit von Siral modifiziert mit 10 mol% Praseodymoxid und Hafniumoxid.

Sowohl Hafniumoxid als auch Siral modifiziert mit Praseodymoxid geben unabhängig von der Anwesenheit von Wasser ein hauptsächlich basisches Produktspektrum (siehe Abbildung 4.18). Bei dem praseodymoxidhaltigen Siral ist durch die Zugabe von Wasser so gut wie keine Veränderung der Selektivitäten zu beobachten. Nach etwa 90 Minuten wird HBM an Hafniumoxid mit einer Selektivität von 10% und MBYNE mit einer Selektivität 2% gebildet. In Anwesenheit von Wasser erhöht sich der Anteil an sauren Produkten auf 30%, die Selektivität der amphoteren Produkte nimmt jedoch ab. Anwesenheit von Wasser führt erst nach einer Reaktionszeit von über zwei Stunden zu einer Erhöhung der Selektivität gegenüber HMB. Diese Erhöhung der Selektivität gegenüber HMB

gegen Ende der Reaktionszeit wurde in dieser Arbeit ausschließlich bei Hafniumoxid beobachtet. Möglicherweise muss, bevor das HMB nach dem in Abschnitt 2.6.3 beschriebenen Mechanismus gebildet werden kann, Wasser am Katalysator adsorbiert werden.

Die Verwendung von Wasser im MBOH-Strom brachte nur bei Hafniumoxid nach langer Reaktionszeit den von Sawalha [4] und Audrey *et al.* [24] beschriebenen Effekt der Erhöhung der Selektivität der amphoteren Produkte MIPK bzw. HMB.

4.5 Alkali-Faujasite

Es wurden drei Alkali-Faujasite mit niedrigem Silikatgehalt (Low Silica) vermessen. Der Ionenaustausch erfolgte mit Lithium-, Natrium- und Rubidiumionen. Aus den verwendeten Ionen, dem niedrigen Silikatgehalt und der Form des Zeolithen setzen sich die Namen der Katalysatoren zusammen: Li-LSX, Na-LSX, Rb-LSX.

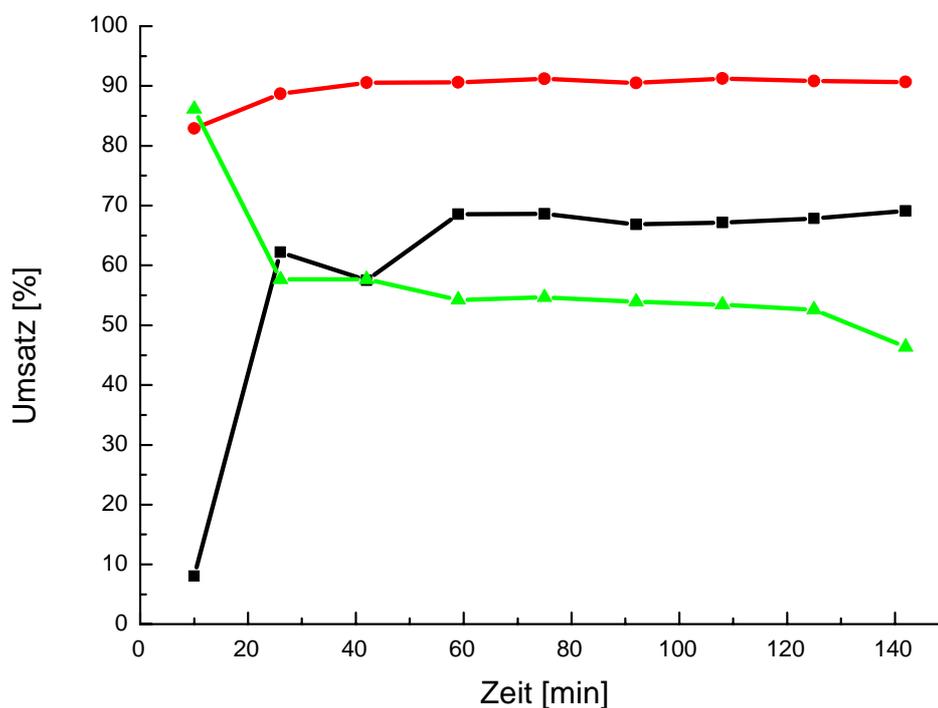


Abbildung 4.19: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von MBOH bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ an den Alkali-Faujasiten Li-LSX (schwarz, ■), Na-LSX (rot, ●) und Rb-LSX (grün, ▲).

Wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist haben alle drei LSX-Katalysatoren einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf des Umsatzes. Na-LSX zeigt einen zeitlich

konstanten Verlauf mit einem Umsatz von 90% MBOH. Li-LSX unterliegt zum Reaktionsbeginn starken Umsatzschwankungen. Der Umsatz zeigt erst nach 60 Minuten einen annähernd konstanten Verlauf, und beträgt dann 70%. Auch Rb-LSX zeigt Schwankungen des Umsatzes in der Anfangsphase. Der Umsatz an Rb-LSX erreicht nach 20 Minuten einen Wert von 55%.

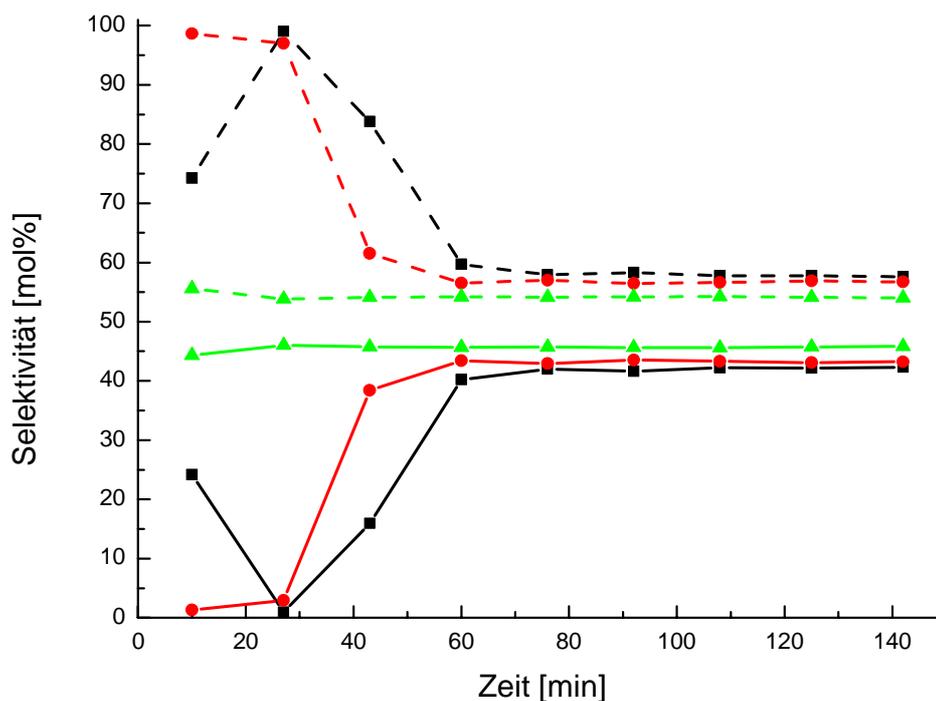


Abbildung 4.20: Zeitlicher Verlauf der Selektivitätsverteilung von Aceton (durchgehende Linie) und Acetylen (gestrichelte Linie) der Alkali-Faujasite Li-LSX (schwarz, ■), Na-LSX (rot, ●) und Rb-LSX (grün, ▲) bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min.

Alle drei LSX-Katalysatoren zeigen ein rein basisches Produktspektrum. Abbildung 4.20 gibt den zeitlichen Verlauf der Selektivitätsverteilung von Aceton und Acetylen wieder. Bei allen Katalysatoren ist die Selektivität von Acetylen höher als von Aceton. Beide Produkte müssten theoretisch, da sie die direkten Spaltungsprodukte von MBOH sind, im Verhältnis 1:1 vorliegen. Wie in Abschnitt 2.6.4 bereits erwähnt wurde, neigt Aceton zu Polykondensationsreaktionen, und die Selektivität von Aceton ist deshalb immer etwas geringer als von Acetylen. Groust *et al.* [26] berichteten, dass ionenausgetauschte Katalysatoren mit Alkalimetallen der frühen Perioden besonders stark in der Anfangsphase deaktivieren. Dieses Phänomen ist auch bei den Alkali-Faujasiten Li-LSX und Na-LSX zu beobachten. In den ersten 30 Minuten ist die Selektivität

von Aceton unter 5%, da ein Großteil auf der Katalysatoroberfläche polykondensiert und die Polymere adsorbieren. Nach 60 Minuten beginnt sich ein konstantes Aceton-Acetylenverhältnis einzustellen, da viele Zentren auf der Katalysatoroberfläche bereits durch die Polymere inhibiert sind. Jedoch wird das Aceton-Acetylenverhältnis von 1:1 bei allen drei Alkali-Faujasiten nicht erreicht, da weiterhin ein geringer Anteil an Aceton polymerisiert.

4.6 Katalysatordeaktivierung

In diesem Abschnitt soll die von Groust *et al.* [26] beschriebene Deaktivierung in der Anfangsphase am Beispiel des in Abschnitt 4.5 getesteten Alkali-Faujasits Li-LSX untersucht werden. Um dieses Phänomen zu untersuchen wurde der deaktivierte Katalysator ein zweites Mal aktiviert und gemessen. Ziel dieses Experiment war es herauszufinden, ob in einer zweiten Messung die initiale Deaktivierung weniger stark ausgeprägt ist, als in der ersten Messung. Die Anfangsdeaktivierung in der zweiten Messung setzt weniger stark ein, da die sauren Zentren an denen die Deaktivierung erfolgt, in der ersten Messung bereits irreversibel belegt wurden.

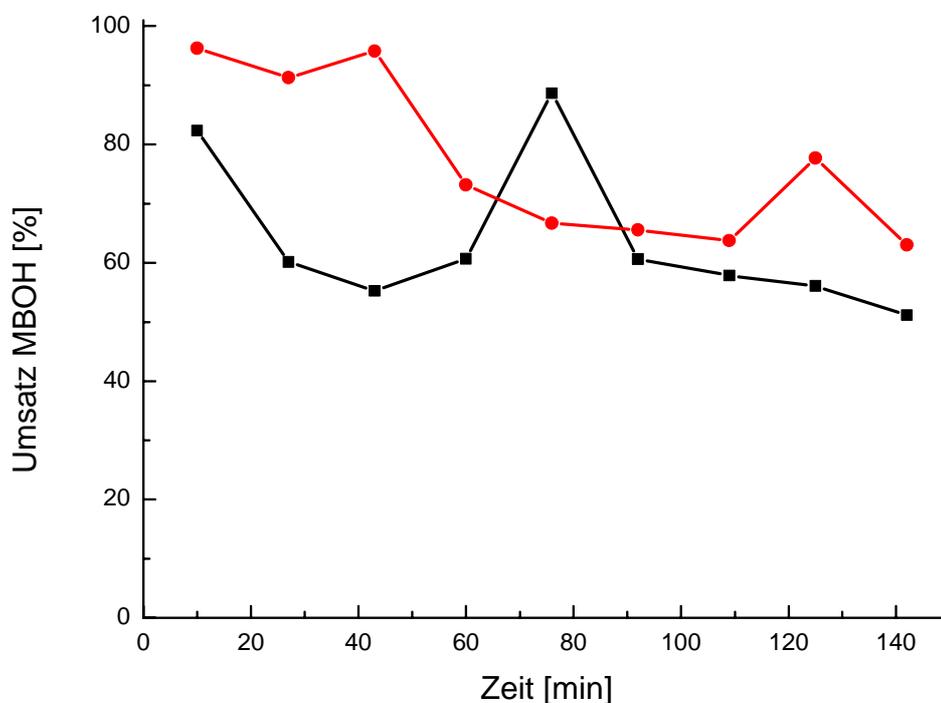


Abbildung 4.21: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von MBOH bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ an Li-LSX, 1. Messung (schwarz, ■), 2. Messung (rot, ●).

In Abbildung 4.21 sind die zeitlichen Verläufe des Umsatzes von MBOH in der ersten und zweiten Messung wiedergegeben. Der Umsatz nach 76 Minuten in der ersten Messung und die Umsätze nach 43 und 125 Minuten scheinen Streuungswerte zu sein. Dennoch ist erkennbar dass der Umsatz der zweiten Messung etwa 10 bis 20% höher liegen als in der ersten Messung, was auf eine höhere Aktivität (im Sinne von weniger deaktiviert) hindeutet.

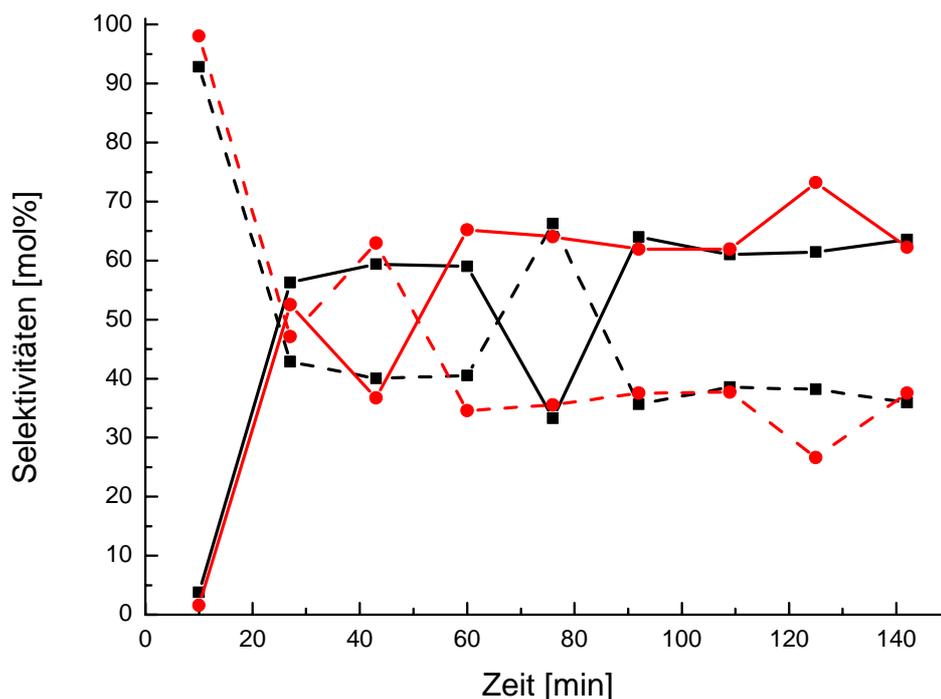


Abbildung 4.22: Zeitlicher Verlauf der Selektivitätsverteilung von Aceton (durchgehende Linie) und Acetylen (gestrichelte Linie) von Li-LSX bei $T=120^{\circ}\text{C}$ nach $t_{\text{Reaktion}} = 93$ min, 1. Messung (schwarz, ■), 2. Messung (rot, ●).

In Abbildung 4.22 sind die Selektivitäten von Aceton und Acetylen in der ersten und zweiten Messung wiedergegeben. In beiden Messungen besonders in der zweiten unterliegen die Selektivitäten starken Schwankungen, was eine Interpretation schwierig macht, da unklar ist, ob es sich um Streuungswerte handelt oder ob diese Werte reell sind. Jedoch ist die Selektivitätsverteilung zu Beginn mit einer Selektivität von Aceton unter 5% in beiden Messungen nahezu identisch. Dies zeigt, dass der Katalysator nach einer zweiten Aktivierung genauso zur Anfangsdeaktivierung neigt wie in der ersten Messung und die sauren Zentren möglicherweise nicht vergiftet wurden. Die Ergebnisse von Groust *et al.* [26] können somit nicht bestätigt werden.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein röntgenamorphes Alumosilikat (Siral) mit Übergangsmetallverbindungen der vierten Nebengruppe modifiziert. Ziel war es, zu untersuchen, ob die Modifizierung eines Trägers mit diesen Übergangsmetallen eine Erhöhung der Selektivität gegenüber MIPK und HMB bewirkt, wie es in der Literatur von Sawalha [4] beschrieben wurde. Dazu wurde ebenfalls mittels MBOH-Testreaktion eine Reihe von modifizierten Alumosilikaten in Bezug auf ihren Umsatz und Produktspektrum untersucht, um mehr Informationen über die Natur des in der Literatur als „amphoter“ beschriebenen Reaktionsweges zu erhalten. Dabei wurden die Trägermaterialien, die aktive Komponente und die Präparierungsmethoden variiert. Als Trägermaterialien wurden die Katalysatoren Siral (80 Gew.-% Aluminiumoxid und 20 Gew.-% Siliziumoxid) und Puralox (100% Al_2O_3) verwendet. Als aktive Komponente kamen die Übergangsmetallverbindungen der vierten Nebengruppe (Zirkonium, Titan und Hafnium) und das Oxid des Seltenerdmetalls Praseodym zum Einsatz. Als Präparationsverfahren wurden die Incipient-Wetness-Methode und die Imprägnierung durch Fällungsreaktionen angewendet. Weiterhin wurden Alkali-Faujasite mit geringem Siliziumgehalt der Firma Tricat untersucht, anhand derer ein Deaktivierungstest zur Untersuchung der initialen Deaktivierung des Katalysators in der Anfangsphase der Testreaktion durchgeführt wurde.

Es zeigte sich, dass sich Siral als Trägermaterial besser eignete als Puralox, da Siral mit 95%iger Selektivität gegenüber MBYNE ein einfaches Produktspektrum hat. Puralox gibt MIPK als Hauptprodukt und eine Vielzahl an Nebenprodukten. Daher ist eine Erhöhung der Selektivität der amphoteren Produkte schlecht festzustellen.

Das Modifizierungsverfahren hatte keinen Einfluss auf das Produktspektrum. Die Incipient-Wetness-Methode wurde der Fällungsreaktion vorgezogen, da sie einfacher durchzuführen ist.

Die Modifizierung mit Übergangsmetallenverbindungen von Titan und Zirkonium führte zu einer Erniedrigung des Umsatzes im Vergleich zum unbehandelten Siral. Sowohl das unbehandelte Trägermaterial als auch das tetraethylorthotitanat- bzw.

zirkonylchloridmodifizierte Trägermaterial reagierten sauer und bildeten MBYNE als Hauptprodukt. Die mit Tetraethylorthotitanat und Zirkonylchlorid modifizierten Trägermaterialien hatten im Vergleich zum unbehandelten Trägermaterial jedoch eine erhöhte Selektivität gegenüber den amphoteren Produkten MIPK und HMB. Siral, das mit 10mol% des Seltenerdmetalls Praseodymoxid modifiziert wurde, reagierte basisch und bildete Aceton und Acetylen als Hauptprodukte. Siral modifiziert mit 1mol% Praseodymoxid war sauer und gab MBYNE als Hauptprodukt.

Eine Veränderung des Produktspektrums in Abhängigkeit des Anteils an Tetraethylorthotitanat bzw. Zirkonylchlorid wurde erst ab einem Gehalt an aktiver Komponente von 10 mol% erreicht. Es war jedoch nicht möglich, zwischen einer Veränderung der Selektivitäten durch Modifizierung oder aber durch Abweichungen im Rahmen der Messgenauigkeiten zu unterscheiden. Mit zunehmendem Gehalt an Übergangsmetall sinkt der Umsatz von MBOH.

Hafniumoxid konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht auf ein Trägermaterial aufgebracht werden, sondern wurde mit Quarzsand vermischt gemessen. Hafniumoxid gab Aceton und Acetylen als Hauptprodukte. Die Selektivität zu den amphoteren Produkten MIPK und HMB war im Vergleich zu den Übergangsmetallmodifizierten Alumosilikaten höher. Jedoch ist der Umsatz aufgrund der kleineren spezifischen Oberfläche geringer.

Die Anwesenheit von Wasser im MBOH-Strom brachte nur bei HfO_2 eine Erhöhung der Selektivität gegenüber HMB. Alle modifizierten Trägermaterialien zeigten ein von der Gegenwart von Wasser unabhängiges Spektrum.

Alkali-Faujasite zeigten ein zeitlich konstantes, basisches Produktspektrum mit den Produkten Aceton und Acetylen. Na-LSX konnte einen zeitlich konstanten Umsatz vorweisen, neigte somit wenig zur Deaktivierung. Li-LSX und Rb-LSX zeigten starke Umsatzenschwankungen in der Anfangsphase, die auf initiale Deaktivierung zurückzuführen waren.

In einem von Groust *et al.* [26] beschriebenen Deaktivierungstest wurde am Beispiel des Alkali-Faujasits Li-LSX untersucht, ob nach einer zweiten

Aktivierung die Deaktivierung in der Anfangsphase abnimmt. Der Umsatz von MBOH an Li-LSX war in der zweiten Messung höher, was zwar auf eine höhere Aktivität des Katalysators hindeutete. Die Selektivitäten unterlagen jedoch starken zeitliche Schwankungen und ließen damit keine klare Aussagen zu. Einen Rückgang der initialen Deaktivierung, wie von Groust *et al.* [26] beschreiben, konnte nicht eindeutig beobachtet werden.

Mit der MBOH-Testreaktion lassen sich Katalysatoren aufgrund der Selektivitätsverteilung gut als sauer, basisch oder amphoter charakterisieren. Der Umsatz von MBOH ist nur bedingt reproduzierbar vermutlich aufgrund von anlagenbedingten Abweichungen. Diese anlagenbedingten Abweichungen gilt es durch Umbau des Reaktors auszuschließen. Weitere Arbeiten sind nötig, um zu klären, wie die Übergangsmetalle auf der Katalysatoroberfläche koordiniert sind. Außerdem könnten weitere Trägermaterialien untersucht werden, um zu testen, ob der Einfluss der aktiven Komponenten auf das Produktspektrum dort größer ist.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Hattori, H., Heterogenous Basic Catalysis. *Chem. Rev.* **95** (1995), 537.
- [2] Lauron-Pernot, H., Luck, F., Popa, J. M., Methylbutynol: A New and Simple Diagnostic Tool for Acidic and Basic Sites of Solids. *Appl. Catal.* **78** (1991), 213.
- [3] Aramendía, M. A., Boráu, V., García, I. M., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J. M., Porras, A., Orbano, F. J., Comparison of Different Organic Test Reactions over Acid-base Catalysts. *Appl. Catal. A* **184** (1999), 115.
- [4] Sawalha, M., Characterisation of acidic and basic properties of heterogenous catalysts by test reactions. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, (2004).
- [5] Pines, H., Pillai, C. N., Dehydration of Alcohols over Alumina Modified by Ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960), 2401.
- [6] Ackermann, J., Reaktionstechnische Untersuchungen zur Synthese von Ethylbenzol aus 1,3-Butadien unter Verwendung basischer Feststoffkatalysatoren. Doktorarbeit, Universität Erlangen, (2001).
- [7] Zeccina, A., Lamberti, C., Bordiga, S., Surface Acidity and Basicity: General Concepts. *Catal. Today* **41** (1998), 169.
- [8] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 10834.
- [9] Puppe, L., Zeolite – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit.* **65** (1986), 116.
- [10] Martens, J. A., Souverijes, W., Van Rhijn, W., Jacobs, P. A., Acidity and Basicity in Zeolithes. in Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997), Vol.1, 324.
- [11] Hammett, L. P., Deyrup, A. J., A Series of Simple Basic Indicators: I The Acidity Functions of Mixtures of Sulfuric and Perchloric Acids with Water. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), 2721.

- [12] Karge, H. G., Comparative Measurements on Acidity of Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **65** (1991), 133.
- [13] Di Cosimo, J. I., Diez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguia, C. R., Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *J. Catal.* **178** (1998), 499.
- [14] Fukuda, Y., Tanabe, K., Infrared Study of Carbon Dioxide Adsorbed on Magnesium and Calcium Oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973), 1616.
- [15] Knötzinger, H., Huber, S., IR Spectroscopy of Small and Weakly Interacting Molecular Probes for Acidic and Basic Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998), 2047.
- [16] Aramendía, M. A., Boráu, V., García, I. M., Jiménez, C., Marinas, J. M., Porras, A., Orbano, F. J., Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes. *J. Catal.* **161** (1996), 829.
- [17] Ai, M., The Oxidation Activity and Acid-Base Properties of SnO₂-Based Binary Catalysts. *J. Catal.* **40** (1975), 318.
- [18] Lahousse, C., Bachelier, J., Lavalley, J. C., Validity of Using Isopropanol Decomposition as a Test-reaction for the Characterisation of Metal Oxides Basicity; Comparison with Results Obtained from Methylbutynol Decomposition. *J. Mol. Catal.* **87** (1994), 329.
- [19] Thomasson, P., Tyagi, O. S., Knötzinger, H., Characterisation of the Basicity of Modified MgO-catalysts. *Appl. Catal., A* **181** (1999), 181.
- [20] Connell, A., Dumesic, J. A., The Generation of Bronsted and Lewis Acid Sites on the Surface of Silica by Addition of Dopant Cations. *J. Catal.* **105** (1987), 285.
- [21] Matsumura, Y., Hasimoto, H., Yoshida, S., Selective Dehydrogenation of Ethanol over Highly Dehydrated Silica. *J. Catal.* **117** (1989), 135.
- [22] Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E., Organische Chemie. 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (2000).
- [23] Lahousse, C., Bachelier, J., Lavelley, J. C., Lauron-Pernot, H., Le Govic, A. M., Validity of Using Isopropanol Decomposition as a Test-Reaction for the Characterisation of Metal Oxides Basicity; Comparison with Results Obtained from Methylbutynol Decomposition. *J. Mol. Catal.* **87** (1994), 329.

- [24] Audry, F., Hoggan, P. E., Saussey, J., Lavelley, J. C., Lauron-Pernot, H., Le Govic, A. M., Infrared Study and Quantum Calculations of the Conversion of Methylbutynol into Hydroxymethylbutanone on Zirkonia. *J. Catal.* **168** (1997), 471.
- [25] Iglesia, I., Barton, D. G., Biscardi, J. A., Gines, M. J. L., Soled, S. L., Bifunctional Pathways in Catalysis by Solid Acids and Bases. *Catal. Today* **38** (1997), 339.
- [26] Groust, J. F., Teyssier, L., Costentin, G., Massiani, P., A MicroGC Study of the Deactivation Process During Conversion of Methylbutynol on Basic Zeolites. *Book of Extended Abstracts for the 10th International Symposium on Catalyst Deactivation*. Dechema e.V., Frankfurt (2006).
- [27] Nielsen, R., Wah Chang, T., Zirconium and Zirconium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition on CD-ROM, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH & Co. KgaA, Weinheim (2002).
- [28] Titan-organische Verbindungen und Alkoholate, CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [29] McGill, I., Rare Earth Elements. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition on CD-ROM, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH & Co. KgaA, Weinheim (2002).
- [30] Hauffe, K., Morrison, S. R., Adsorption – Eine Einführung in die Probleme der Adsorption. *Walter de Gruyter*, Berlin/ New York (1974).

7 Anhang

7.1 Berechnungen zu Incipient Wetness

Am Beispiel von Puralox modifiziert mit 5 mol% Zirkonylchlorid soll die Berechnung der Konzentration der Übergangsmetallsalzlösung erklärt werden.

Das Trägermaterial Puralox hat ein Porenvolumen von 0,44 ml/g. So haben 2,5g (24,52 mmol) Trägermaterial ein Porenvolumen von 1,1 ml. In dieses 1,1 ml sollen 5 mol% Zirkonylchlorid (0,4 g; 1,23 mmol) gelöst werden. Dazu werden 50 ml einer 1,1 molaren Lösung (55,5 mmol, 17,88g $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$) angesetzt.

7.2 Siedepunkte einiger verwendeter Chemikalien

In Tabelle 12 sind die Siedepunkte von MBOH, den Reaktionsprodukten und dem internen Standard angegeben.

Tabelle 12: Siedepunkte in °C von MBOH, dem internen Standard und den Reaktionsprodukten.

Substanz	Siedepunkt [°C]
MBOH	102 - 105
MBYNE	32
Aceton	56,2
HMB	140-141
Prenal	132 - 133
Toluol	111
MIPK	96 - 99

7.3 Probenaktivierung

Die Tabelle 13 gibt die Temperaturen, die Heizraten und die Gasströme der einzelnen Phasen der Probenaktivierung an.

Tabelle 13: Übersicht über die einzelnen Phasen der Aktivierung.

Bezeichnung	Ofenprogramm	Gasstrom
Aufheizphase	Heizrate: 8°C/min in 1 h auf 500°C	synth. Luft (13 ml/min)
Abbrennen	Temperatur: 500°C t = 4 h	synth. Luft (13 ml/min)
Inertisierung	Temperatur: 500°C t = 4 h	Stickstoff (13 ml/min)
Abkühlen	auf Reaktionstemperatur	Stickstoff (13 ml/min)
Reaktion	Temperatur: 120°C oder 180°C	Stickstoff (13 ml/min)

7.4 Verwendete Substanzen

In Tabelle 14 sind die Herkunft und die Reinheit aller in dieser Arbeit verwendeten Substanzen angegeben.

Tabelle 14: Übersicht über die Herkunft und Reinheit aller verwendeter Reinsubstanzen.

Substanz	Reinheit [%]	Herkunft
Zirkonylchlorid Oktahydrat	≥ 99,0	Fluka
Tetraethylorthotitanat	≈ 95	Merck
Hafnium(IV)-oxid	= 98	Aldrich
Praseodym(III,IV)-oxid	≥ 99,9	Sigma
2-Methy-3-butin-2-ol	≥ 99	Fluka
Toluol	≥ 99,5	Roth
Aceton	≥ 99,5	Merck
2-Hydroxy-2-methyl-3-butanon	≈ 95	Fluka
Prenal	> 97	Fluka

7.5 Gerätespezifikation

Die Gerätespezifikationen des zur Analyse des Produktspektrums verwendeten Gaschromatographen sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Übersicht über die Gerätespezifikationen und die Trennbedingungen.

Parameter	Einstellungen
Trärgas	H ₂
Durchfluss	1,8 ml/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	180°C
Brenngase	H ₂ / Druckluft
Vordruck H ₂	120 kPa
Durchfluss H ₂	33 ml/min
Vordruck Druckluft	270 kPa
Durchfluss Druckluft	280 ml/min
Make-up Gas (Aux)	H ₂
Durchfluss Make-up Gas	44 ml/min
Temperatur Aux	180°C
Injektor	Splitless
Injektortemperatur	180°C
Säule	Optima Wax
Säulenlänge	60 m
Säulendurchmesser	0,25 mm
Stationäre Phase	Fused Silica
Filmdicke	0.25 µm
Säulenvordruck	320 kPa

7.6 Chromatogramme

In diesem Abschnitt ist jeweils ein Beispielchromatogramm für die sequenzielle und der isothermen gaschromatographischen Messung gezeigt.

In Abbildung 7.1 ist ein Chromatogramm der sequenziellen Messung des MBOH-Umsatzes an Siralox dargestellt. Der erste Peak nach 3.04 Minuten ist Acetylen zuzuordnen, gefolgt von MBYNE, Aceton, HMB, Toluol (interner Standard) und MBOH.

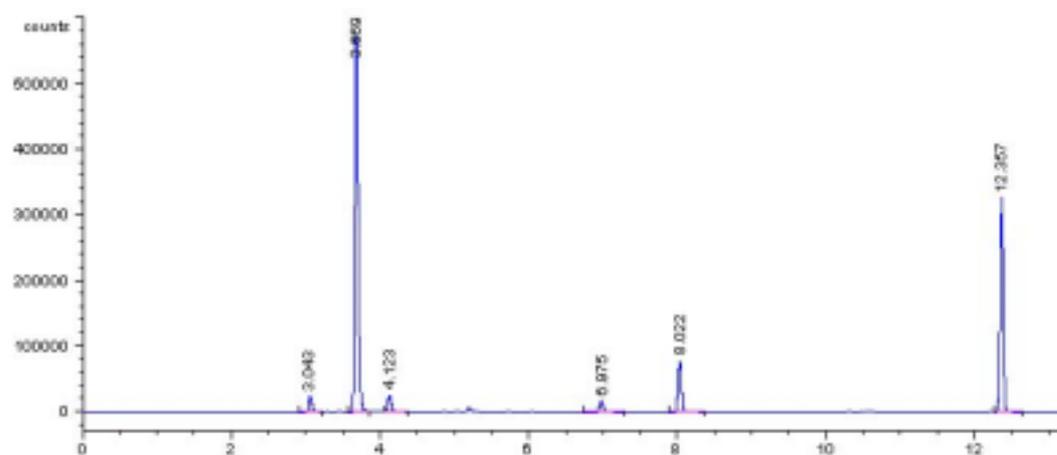


Abbildung 7.1: Chromatogramm vom MBOH-Umsatz nach $t_{\text{Reaktion}} = 65$ min bei $T = 180^\circ\text{C}$ an Siralox (sequenziellen Messung).

Abbildung 7.2 gibt ein Chromatogramm der isothermen GC-Messung wieder. Die vier kleinen Peaks sind Toluol zuzuordnen, die vier darauffolgenden großen Peaks gehören zum MBOH.

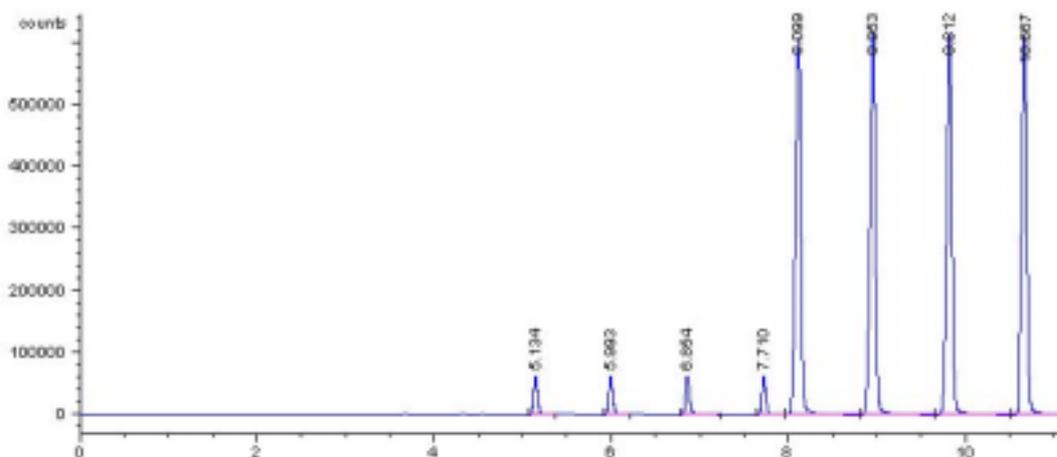


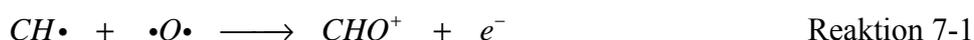
Abbildung 7.2: Chromatogramm von MBOH und Toluol (isotherme Messung).

Bei dieser Messung erfolgen vier Probennahmen im Abstand von 50 Sekunden, was zu dieser charakteristischen Anordnung der Peaks führt. So lässt sich leicht erkennen, ob alle MBOH-Peaks gleich groß sind, was auf einen gleichmäßigen MBOH-Strom hindeutet.

7.7 Berechnung der Responsefaktoren

Die gaschromatographische Analyse der Substanzen erfolgte mittels Flammenionisationsdetektor (FID). Beim Flammenionisationsdetektor wird das Trägergas

am Ende der Säule mit Wasserstoff und synthetische Luft vermischt. Alle organischen Substanzen, welche die Säule verlassen, werden mit der Luft in der Wasserstoffflamme des Detektors verbrannt. Bei der Verbrennung entstehen Ionen, die ein Detektorsignal verursachen. Die Wasserstoffflamme selbst neigt kaum zur Ionisierung. Wie in Reaktion 7-1 gezeigt, entstehen aus den organischen Verbindungen, die in die H₂-Flamme gelangen, zunächst Radikale, aus denen sich dann die detektierbaren Ionen und Elektronen bilden.



Die Menge der gebildeten Ionen und Elektronen ist nicht für jede Verbindung gleich. Neben der Menge der eingespritzten Substanz ist das Signal auch vom atomaren Aufbau der Substanz abhängig. So gibt es für jedes einzelne Kohlenstoffatom ein Signal, dessen Intensität wiederum auch davon abhängt, ob und wie ein Sauerstoffatom an diesem Kohlenstoffatom gebunden ist. Daher werden Korrekturfaktoren, die sogenannten Responsefaktoren, eingeführt. Sie überführen die tatsächlichen Peakflächen in relative Peakflächen. Die relativen Peakflächen der einzelnen Substanzen können nun miteinander verglichen und somit die Stoffmengenverhältnisse der Verbindungen bestimmt werden.

Für organische Verbindungen, die, wie die hier zu untersuchenden Substanzen, nur die Elemente C, H, O und N enthalten, können die Responsefaktoren für den FID rechnerisch bestimmt werden. Der molare Responsefaktor ist Kehrwert der Anzahl der effektiv detektierten Kohlenstoffatome. Jedes Kohlenstoffatom fließt in die Berechnung mit einem Faktor, welcher die koordinative Umgebung des Kohlenstoffatoms wiedergibt, ein. Die Faktoren für die jeweilige Umgebung sind im Folgenden angegeben:

Anzahl der vollständig angezeigten C-Atome: (C-Atome, die nur an C, H oder N binden)	Faktor 1
C-Atome mit einer C-O-Einfachbindung:	Faktor 0,55
C-Atome mit zwei C-O-Einfachbindungen oder mit einer C=O-Doppelbindung	Faktor 0

Die erhaltenen Responsefaktoren können auf einen beliebigen Wert normiert werden. In dieser Arbeit wurden alle Responsefaktoren auf Toluol, das als interner Standard eingesetzt wurde, normiert. Dazu wird der molare Responsefaktor des internen Standards durch den molaren Responsefaktor der jeweiligen Substanz geteilt. Tabelle 16 gibt die Berechnung der Responsefaktoren wieder:

Tabelle 16: Berechnung der Responsefaktoren.

	C₂H₄	MBYNE	Aceton	MIPK	Toluol	Prenal	MBOH	HMB
C (Faktor 1)	2	5	2	4	7	4	4	3
C-O (Faktor 0,55)	0	0	0	0	0	0	1	1
O-C-O C=O (Faktor 0)	0	0	1	1	0	1	0	1
effektiv detektierte C-Atome	2	5	2	4	7	4	4,55	3,55
molarer Responsefaktor	0,5	0,2	0,5	0,25	0,143	0,25	0,22	0,282
Normierung auf Toluol	3,5	1,4	3,5	1,75	1	1,75	1,54	1,97

7.8 Tabellen

In diesem Abschnitt sind für alle in dieser Arbeit diskutierten Testreaktionen jeweils tabellarisch der Umsatz an MBOH sowie die Ausbeuten und Selektivitäten der Produkte MBYNE, Prenal, HMB, MIPK, Aceton und Acetylen in Abhängigkeit der Zeit aufgelistet.

Tabelle 17: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 180°C an Siralox (1. Messung), X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
0	25,0	1,6	6,5	0,2	0,8	0,0	0,1	0,2	0,8	6,2	24,7	16,7	67,1
17	58,8	36,3	61,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	6,4	10,9	15,9	27,1
33	58,2	38,4	66,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	6,5	11,1	13,2	22,6
49	57,7	39,2	68,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	6,6	11,4	11,8	20,4
65	57,9	40,3	69,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	6,6	11,4	10,9	18,8
82	58,5	41,7	71,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,6	6,6	11,2	9,9	16,9
98	57,6	41,5	72,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,5	0,8	6,4	11,2	9,2	15,9
114	58,3	42,5	72,9	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	6,4	10,9	9,1	15,6
131	57,9	42,6	73,7	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	6,3	10,9	8,7	15,0

Tabelle 18: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 180°C an Siralox (1. Messung), X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
0	66,2	36,3	54,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	11,9	17,9	17,9	27,0
16	68,9	48,8	70,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	9,5	13,8	10,0	14,5
33	69,1	52,1	75,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	1,8	8,1	11,7	7,7	11,1
49	68,9	53,2	77,3	0,0	0,1	0,0	0,0	1,8	2,6	7,2	10,4	6,7	9,7
66	68,7	53,8	78,3	0,1	0,1	0,0	0,0	2,3	3,3	6,6	9,6	6,0	8,7
82	68,1	54,0	79,2	0,1	0,2	0,0	0,0	2,4	3,5	6,1	8,9	5,5	8,1
99	68,6	55,2	80,4	0,2	0,3	0,0	0,0	2,4	3,5	5,7	8,3	5,1	7,4
115	67,6	54,7	80,9	0,3	0,4	0,0	0,1	2,4	3,5	5,4	8,0	4,8	7,1
131	68,0	55,4	81,5	0,3	0,5	0,0	0,0	2,4	3,5	5,2	7,7	4,6	6,8

Tabelle 19: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Puralox, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
0	28,6	0,8	2,8	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	0,1	1,9	6,6	25,8	90,0
17	25,9	3,7	14,1	0,1	0,5	0,1	0,3	7,6	29,5	7,0	26,9	7,4	28,7
33	23,3	3,0	12,9	0,1	0,6	0,2	0,7	8,3	35,5	5,8	24,8	5,9	25,5
50	21,8	2,8	12,9	0,3	1,2	0,1	0,6	8,3	38,1	5,1	23,3	5,2	23,9
66	19,5	2,5	13,1	0,1	0,6	0,1	0,7	7,9	40,5	4,3	22,3	4,4	22,8
83	18,4	2,4	13,1	0,1	0,7	0,1	0,8	7,6	41,7	4,0	21,7	4,1	22,1
99	17,3	2,3	13,2	0,2	1,0	0,2	0,9	7,3	42,4	3,7	21,1	3,7	21,3
115	16,6	2,2	13,3	0,2	1,1	0,2	1,2	7,0	42,6	3,4	20,7	3,5	21,1
132	15,6	2,1	13,4	0,2	1,1	0,2	1,0	6,8	43,7	3,2	20,2	3,2	20,5

Tabelle 20: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Puralox modifiziert mit 5 mol% Zirkonylchlorid durch Fällung, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
0	44,8	2,2	4,9	0,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2	1,3	2,9	41,0	91,6
17	19,9	2,7	13,6	0,1	0,5	0,5	2,6	6,7	33,5	5,2	26,0	4,7	23,8
33	16,3	1,9	11,5	0,2	0,9	1,0	5,8	6,7	41,3	3,6	21,8	3,0	18,7
50	14,6	1,7	11,9	0,1	1,0	0,9	6,4	6,1	42,0	3,0	20,2	2,7	18,6
66	14,0	1,7	12,3	0,1	1,0	0,8	5,8	5,9	42,0	2,8	19,9	2,7	19,0
82	13,1	1,6	12,3	0,2	1,2	0,9	6,7	5,5	41,8	2,6	19,6	2,4	18,5
99	12,2	1,5	12,6	0,2	1,3	0,7	6,1	5,2	42,3	2,4	19,3	2,3	18,5
116	11,4	1,4	12,7	0,1	1,3	0,7	6,0	4,9	42,6	2,1	18,8	2,1	18,5
132	10,8	1,3	12,4	0,2	1,5	0,7	6,7	4,7	43,6	2,0	18,2	1,9	17,6

Tabelle 21: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Puralox modifiziert mit 5 mol% Zirkonylchlorid durch Incipient Wetness, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
0	14,1	0,4	2,7	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,1	1,9	13,4	11,7	83,3
16	20,1	5,8	29,0	0,2	1,0	0,1	0,4	7,1	35,2	3,7	18,6	3,2	15,7
33	16,3	3,7	22,6	0,2	1,1	0,2	1,4	6,8	41,7	3,0	18,5	2,4	14,7
49	16,2	3,3	20,5	0,3	1,8	0,5	3,3	6,8	41,8	2,9	18,1	2,3	14,5
66	14,0	2,7	19,2	0,4	2,8	0,5	3,5	6,4	45,7	2,3	16,2	1,8	12,6
83	13,1	2,5	19,1	0,2	1,4	0,6	4,7	6,3	47,8	2,0	15,4	1,5	11,6
99	11,9	2,2	18,9	0,2	1,4	0,6	5,1	5,8	49,1	1,7	14,2	1,3	11,3
116	11,1	2,0	18,4	0,2	1,5	0,6	5,4	5,6	50,8	1,5	13,3	1,2	10,7
133	11,1	2,1	18,5	0,1	1,2	0,6	5,0	5,8	51,7	1,4	12,9	1,2	10,7

Tabelle 22: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	37,0	34,7	93,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,8	1,6	4,4
26	59,1	55,8	94,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,0	3,3	1,3	2,1
43	59,8	56,3	94,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,0	3,4	1,3	2,1
60	58,2	54,7	94,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	2,0	3,4	1,2	2,1
76	57,6	54,3	94,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,6	1,8	3,1	1,1	2,0
93	52,3	49,1	94,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,5	1,0	1,5	2,9	1,0	1,9
110	48,1	45,0	93,7	0,1	0,3	0,0	0,0	0,6	1,3	1,4	2,8	0,9	1,9
126	43,0	40,2	93,4	0,2	0,4	0,0	0,0	0,7	1,6	1,2	2,9	0,8	1,8
143	40,8	38,1	93,2	0,2	0,5	0,0	0,0	0,8	1,9	1,1	2,7	0,7	1,8

Tabelle 23: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral mit H₂O im Feed, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	2,1	0,8	41,0	0,1	4,2	0,1	6,9	0,0	1,0	0,3	14,2	0,7	32,7
27	9,3	5,7	61,3	0,2	2,6	0,2	1,6	0,1	0,6	0,3	2,8	2,9	31,1
43	97,6	95,3	97,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	1,0	1,1	1,1	1,1
60	90,7	84,2	92,8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	5,2	5,8	0,7	0,7
76	90,0	82,9	92,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	6,1	6,8	0,7	0,7
92	77,7	70,0	90,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	6,6	8,5	0,6	0,7
109	77,6	70,9	91,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	5,7	7,3	0,6	0,7
126	68,4	62,2	91,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	5,1	7,4	0,5	0,7
142	71,8	66,4	92,4	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	4,4	6,1	0,5	0,7

Tabelle 24: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 1 mol% Zirkonylchlorid, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	27,0	11,4	42,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	6,7	24,8	8,8	32,8
26	62,7	55,8	89,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	3,7	5,9	3,1	4,9
42	61,7	56,5	91,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,8	4,5	2,3	3,8
59	59,9	55,5	92,6	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	2,4	4,0	1,9	3,1
76	60,2	56,0	93,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4	2,2	3,6	1,7	2,8
92	55,2	51,3	93,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,6	1,1	1,8	3,3	1,3	2,4
108	52,3	48,6	92,9	0,2	0,3	0,0	0,0	0,8	1,6	1,6	3,0	1,2	2,2
125	49,1	45,7	93,0	0,2	0,4	0,0	0,1	0,9	1,8	1,4	2,8	1,0	2,0
142	46,3	42,9	92,6	0,3	0,5	0,1	0,1	1,0	2,1	1,2	2,7	0,9	1,9

Tabelle 25: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 5 mol% Zirkonylchlorid, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	5,3	0,7	12,8	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	0,1	2,1	39,1	2,5	47,1
26	42,5	38,8	91,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	4,5	1,8	4,2
43	41,5	36,9	88,9	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	2,5	6,0	2,0	4,9
59	40,3	35,4	87,9	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,5	2,4	6,1	2,1	5,3
76	36,9	32,3	87,5	0,1	0,2	0,0	0,1	0,5	1,5	2,1	5,6	1,9	5,0
93	34,5	30,0	87,0	0,1	0,4	0,1	0,2	0,7	2,1	1,9	5,4	1,7	4,8
109	30,6	26,4	86,3	0,2	0,5	0,1	0,4	0,9	2,8	1,6	5,3	1,4	4,6
126	30,3	26,1	86,1	0,2	0,6	0,2	0,5	1,0	3,2	1,5	5,0	1,4	4,5
143	28,6	24,5	85,8	0,2	0,7	0,2	0,6	1,0	3,5	1,4	4,8	1,3	4,5

Tabelle 26: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Zirkonylchlorid, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	19,3	13,7	71,1	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1	2,0	10,5	3,5	18,0
26	42,1	38,2	90,7	0,1	0,3	0,0	0,1	0,7	1,6	2,0	4,8	1,1	2,5
43	32,4	28,3	87,3	0,2	0,5	0,1	0,4	1,3	3,9	1,5	4,7	1,1	3,3
59	29,1	24,8	85,1	0,2	0,6	0,3	1,0	1,5	5,0	1,4	4,7	1,0	3,5
75	27,5	22,6	82,2	0,5	1,9	0,5	1,8	1,6	5,7	1,3	4,7	1,0	3,7
92	25,4	20,7	81,5	0,4	1,4	0,6	2,4	1,6	6,3	1,2	4,7	0,9	3,6
108	24,7	19,9	80,7	0,4	1,6	0,7	2,7	1,6	6,7	1,2	4,7	0,9	3,6
124	22,6	18,2	80,4	0,3	1,3	0,6	2,7	1,6	7,2	1,1	4,8	0,8	3,7
141	22,2	17,8	80,0	0,3	1,3	0,6	2,7	1,6	7,4	1,1	4,7	0,8	3,8

Tabelle 27: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Zirkonylchlorid und H₂O im Feed, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	24,3	2,4	10,1	4,2	17,4	0,6	2,6	0,5	1,9	3,8	15,7	12,7	52,3
27	97,4	92,3	94,8	0,2	0,2	0,2	0,2	1,2	1,3	2,1	2,1	1,4	1,4
44	90,8	84,3	92,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,6	0,7	4,7	5,2	1,1	1,2
60	81,8	75,7	92,6	0,1	0,2	0,0	0,1	0,6	0,7	4,2	5,2	1,1	1,3
77	67,6	61,8	91,4	0,3	0,5	0,0	0,1	0,3	0,4	4,2	6,3	0,9	1,3
93	59,8	54,4	91,1	0,5	0,8	0,0	0,1	0,2	0,4	3,7	6,2	0,8	1,4
109	60,5	55,4	91,5	0,7	1,2	0,1	0,1	0,2	0,4	3,2	5,3	0,9	1,4
126	50,1	46,2	92,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,5	2,9	5,8	0,7	1,5
142	53,1	48,3	90,9	0,8	1,4	0,1	0,2	0,2	0,4	2,9	5,5	0,8	1,5

Tabelle 28: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 1 mol% Tetraethylorthotitanat, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	99,3	94,2	94,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	3,4	3,5	1,5	1,5
26	99,3	94,2	94,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,8	3,2	3,2	1,0	1,0
43	95,9	90,9	94,8	0,5	0,6	0,0	0,0	1,1	1,1	2,6	2,8	0,8	0,8
59	90,7	85,1	93,8	1,6	1,8	0,0	0,0	1,1	1,2	2,2	2,5	0,7	0,7
75	86,3	80,3	93,1	2,3	2,7	0,1	0,1	1,1	1,2	1,9	2,2	0,6	0,7
92	82,5	76,3	92,5	2,7	3,3	0,2	0,2	1,0	1,2	1,7	2,1	0,6	0,7
109	80,3	74,2	92,4	2,9	3,6	0,2	0,2	1,0	1,2	1,6	2,0	0,5	0,6
125	77,8	71,5	91,9	3,2	4,1	0,2	0,2	1,0	1,2	1,5	1,9	0,5	0,6
142	77,3	71,0	91,9	3,3	4,2	0,2	0,2	0,9	1,2	1,4	1,8	0,5	0,6

Tabelle 29: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 5 mol% Tetraethylorthotitanat, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	42,9	38,1	88,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	4,3	2,9	6,8
27	50,5	46,8	92,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	2,0	3,9	1,5	3,0
43	52,5	49,6	94,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,6	1,5	2,8	1,1	2,1
60	52,0	49,5	95,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5	1,3	2,4	0,9	1,8
77	52,3	50,0	95,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,5	1,1	2,2	0,8	1,6
93	51,7	49,5	95,7	0,2	0,4	0,0	0,0	0,3	0,5	1,0	1,9	0,7	1,4
110	49,4	47,1	95,4	0,4	0,8	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	1,8	0,6	1,3
126	47,6	45,3	95,2	0,7	1,4	0,2	0,3	0,2	0,5	0,7	1,5	0,5	1,1
142	47,1	44,6	94,7	0,7	1,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,7	1,5	0,6	1,3

Tabelle 30: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Tetraethylorthotitanat, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	93,0	84,8	91,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	3,2	3,4	4,7	5,0
26	45,4	39,2	86,5	0,5	1,1	2,8	6,2	0,6	1,3	1,4	3,1	0,9	1,9
43	44,8	37,8	84,5	0,5	1,2	3,5	7,9	0,8	1,9	1,3	2,8	0,8	1,8
60	43,0	35,5	82,6	1,2	2,9	3,4	7,8	1,0	2,3	1,2	2,7	0,8	1,8
77	41,8	33,9	81,1	2,0	4,9	3,1	7,3	1,0	2,4	1,1	2,6	0,7	1,7
93	41,1	33,3	81,0	2,2	5,3	2,9	7,0	1,1	2,6	1,0	2,5	0,7	1,6
110	38,9	31,7	81,3	2,1	5,4	2,6	6,6	1,0	2,7	1,0	2,5	0,6	1,6
127	38,0	30,8	81,1	2,2	5,8	2,4	6,4	1,1	2,8	0,9	2,4	0,6	1,6
143	35,7	29,1	81,4	2,0	5,5	2,2	6,2	1,0	2,9	0,8	2,2	0,6	1,7

Tabelle 31: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Tetraethylorthotitanat mit H₂O im Feed, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	100,0	98,4	98,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,4	0,4	1,0	1,0
26	100,0	89,3	89,3	0,2	0,2	0,1	0,1	4,4	4,4	5,2	5,2	0,8	0,8
43	100,0	90,3	90,3	2,9	2,9	0,1	0,1	2,2	2,2	3,8	3,8	0,7	0,7
59	100,0	88,5	88,5	6,0	6,0	0,1	0,1	1,6	1,6	3,2	3,2	0,7	0,7
75	100,0	86,8	86,8	8,0	8,0	0,3	0,3	1,4	1,4	2,8	2,8	0,7	0,7
92	100,0	86,2	86,2	9,0	9,0	0,4	0,4	1,3	1,3	2,5	2,5	0,6	0,6
108	100,0	85,2	85,2	10,0	10,0	0,5	0,5	1,3	1,3	2,4	2,4	0,6	0,6
124	100,0	84,4	84,4	10,9	10,9	0,5	0,5	1,2	1,2	2,3	2,3	0,7	0,7
141	100,0	84,4	84,4	11,2	11,2	0,4	0,4	1,2	1,2	2,2	2,2	0,6	0,6

Tabelle 32: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 1 mol% Praseodymoxid, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	36,1	34,2	94,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,4	1,3	3,7
26	46,9	43,3	92,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	2,6	5,6	0,9	1,9
42	44,2	41,1	92,9	0,1	0,2	0,0	0,1	0,4	1,0	1,8	4,1	0,8	1,8
58	39,2	36,4	92,7	0,2	0,5	0,0	0,1	0,5	1,4	1,5	3,7	0,6	1,7
75	37,0	34,2	92,3	0,3	0,8	0,0	0,1	0,6	1,6	1,3	3,5	0,6	1,6
92	33,9	31,2	92,1	0,4	1,2	0,0	0,1	0,6	1,8	1,2	3,4	0,5	1,5
108	32,0	29,4	91,8	0,5	1,6	0,0	0,1	0,6	1,8	1,1	3,3	0,5	1,4
124	29,8	27,3	91,6	0,6	1,9	0,0	0,1	0,6	1,8	0,9	3,2	0,4	1,4
141	28,1	25,6	91,0	0,7	2,3	0,0	0,1	0,6	2,0	0,9	3,3	0,4	1,3

Tabelle 33: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Praseodymoxid, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	25,3	0,5	2,1	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	13,3	52,5	11,4	45,0
27	53,6	0,4	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	24,9	46,5	28,2	52,6
43	60,2	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	27,4	45,4	32,4	53,8
60	60,6	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	27,4	45,2	32,7	54,0
77	56,8	0,4	0,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	26,5	46,6	29,9	52,6
94	55,7	0,4	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	24,8	44,5	30,5	54,7
110	49,6	0,4	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	22,2	44,9	26,9	54,2
126	48,7	0,4	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	21,6	44,5	26,6	54,7
143	46,6	0,4	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	20,9	44,8	25,3	54,3

Tabelle 34: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Siral modifiziert mit 10 mol% Praseodymoxid und H₂O im Feed, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	2,1	0,8	41,0	0,1	4,2	0,1	6,9	0,0	1,0	0,3	14,2	0,7	32,7
27	9,3	5,7	61,3	0,2	2,6	0,2	1,6	0,1	0,6	0,3	2,8	2,9	31,1
43	97,6	95,3	97,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	1,0	1,1	1,1	1,1
60	90,7	84,2	92,8	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	5,2	5,8	0,7	0,7
76	90,0	82,9	92,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	6,1	6,8	0,7	0,7
92	77,7	70,0	90,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,5	6,6	8,5	0,6	0,7
109	77,6	70,9	91,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	5,7	7,3	0,6	0,7
126	68,4	62,2	91,0	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	5,1	7,4	0,5	0,7
142	71,8	66,4	92,4	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	4,4	6,1	0,5	0,7

Tabelle 35: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Hafniumoxid + Quarzsand, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
4	14,8	0,3	1,9	0,0	0,3	1,1	7,2	0,3	1,9	6,4	42,9	6,8	45,8
21	11,3	0,2	1,7	0,1	0,9	0,9	7,8	0,2	1,6	4,9	42,9	5,1	45,1
37	8,6	0,2	1,9	0,1	1,4	0,8	9,5	0,1	1,7	3,6	41,9	3,7	43,5
54	6,7	0,2	2,3	0,1	1,2	0,7	9,9	0,1	1,8	2,8	41,7	2,9	43,1
71	5,7	0,1	2,4	0,1	1,3	0,6	10,6	0,1	1,8	2,4	41,3	2,4	42,5
87	5,0	0,1	2,8	0,1	1,5	0,6	11,4	0,1	2,0	2,1	41,0	2,1	41,4
103	4,6	0,1	2,9	0,1	1,6	0,5	11,8	0,1	1,9	1,9	40,8	1,9	41,0
119	4,0	0,1	3,1	0,1	1,7	0,5	12,4	0,1	1,9	1,6	40,4	1,6	40,4
135	3,8	0,1	3,3	0,1	1,8	0,5	12,8	0,1	2,0	1,5	40,3	1,5	39,8

Tabelle 36: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Hafniumoxid + Quarzsand und H₂O im Feed, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	1,0	0,7	68,4	0,0	0,0	0,1	6,4	0,0	0,9	0,2	24,2	0,0	0,0
26	5,5	2,4	43,7	0,0	0,0	0,1	2,2	0,0	0,6	1,9	34,8	1,0	18,6
43	5,0	2,5	49,6	0,0	0,4	0,1	1,6	0,1	1,3	1,6	32,7	0,7	14,4
59	3,1	1,6	50,8	0,0	0,0	0,1	1,6	0,0	1,4	0,9	29,7	0,5	16,5
76	2,5	1,1	42,6	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	1,2	0,8	33,2	0,5	21,8
93	1,8	0,5	29,6	0,0	0,0	0,1	7,1	0,0	1,4	0,7	39,3	0,4	22,6
109	2,0	0,5	26,4	0,0	0,0	0,3	14,9	0,0	1,1	0,7	34,0	0,5	23,6
125	2,2	0,4	19,2	0,0	0,0	0,6	27,1	0,0	0,9	0,7	33,1	0,4	19,6
141	2,4	0,4	16,3	0,0	0,0	0,9	36,3	0,0	0,8	0,7	29,2	0,4	17,3

Tabelle 37: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Li-LSX, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	8,0	0,1	1,2	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	1,9	24,2	6,0	74,3
27	62,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,9	61,6	99,0
43	57,5	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,2	16,0	48,2	83,8
60	68,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,6	40,3	40,9	59,7
76	68,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,8	42,0	39,7	57,9
92	66,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,8	41,6	39,0	58,3
108	67,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,3	42,2	38,8	57,7
125	67,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,6	42,2	39,2	57,8
142	69,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,2	42,3	39,8	57,6

Tabelle 38: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Na-LSX, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	82,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	1,3	81,8	98,7
26	88,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	2,9	86,0	97,0
42	90,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,8	38,4	55,7	61,6
59	90,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,3	43,4	51,2	56,5
75	91,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,2	43,0	52,0	57,0
92	90,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,4	43,5	51,1	56,4
108	91,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,5	43,3	51,7	56,6
125	90,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,1	43,1	51,7	56,9
142	90,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,2	43,2	51,4	56,7

Tabelle 39: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Rb-LSX, X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	86,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,2	44,3	47,9	55,6
27	57,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,5	46,0	31,0	53,8
44	57,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,4	45,8	31,2	54,1
60	54,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,8	45,7	29,4	54,2
76	54,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,0	45,7	29,6	54,1
93	53,9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,6	45,6	29,2	54,2
109	53,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,4	45,6	29,0	54,2
125	52,6	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,1	45,8	28,5	54,1
142	46,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,3	45,8	25,0	54,0

Tabelle 40: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Li-LSX (Deaktivierungstest 1. Messung), X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	82,4	2,6	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	3,1	3,8	76,5	92,8
27	60,1	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	33,9	56,3	25,8	42,9
43	55,2	0,3	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	32,8	59,4	22,1	40,1
60	60,7	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,8	59,0	24,6	40,5
76	88,6	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,5	33,3	58,8	66,3
92	60,6	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,8	64,0	21,6	35,6
109	57,9	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,3	61,0	22,3	38,6
125	56,1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,5	61,4	21,4	38,2
142	51,2	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,5	63,6	18,4	35,9

Tabelle 41: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von MBOH bei T = 120°C an Li-LSX (Deaktivierungstest 2. Messung), X: Umsatz [%], Y: Ausbeute [mol%], S: Selektivität [mol%].

Zeit [min]	MBOH	MBYNE		Prenal		HMB		MIPK		Aceton		Acetylen	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
10	96,3	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,6	94,4	98,1
27	91,3	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	48,0	52,5	43,0	47,1
43	95,8	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,2	36,7	60,3	63,0
60	73,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	47,7	65,2	25,3	34,6
77	66,7	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,7	64,0	23,7	35,5
93	65,6	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40,6	62,0	24,6	37,6
110	63,7	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,5	61,9	24,0	37,7
127	77,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,9	73,2	20,7	26,6
144	63,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	39,2	62,2	23,6	37,5

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 21. April 2006

Sarah Thiede