

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
Lehrstuhl I für Technische Chemie

Direkte Umsetzung von Ethen zu Propen mit Nickelkatalysatoren

Annemarie Sabine Henkel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen
2. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Die Dissertation wurde am 29.11.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 12.03.2013 angenommen.

Für meine Eltern

Conquérir sa joie vaut mieux que de s'abandonner à sa tristesse.
André Gide (1869-1951)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2009 bis September 2012 unter Anleitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen am Lehrstuhl I für Technische Chemie der Technischen Universität München.

Danksagung

Nach langer Arbeit ist es nun an der Zeit Danke all jenen zu sagen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Kai-Olaf Hinrichsen für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Michael Schuster danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Der UniBayern e.V. möchte ich danken für die zweijährige Förderung meiner Arbeit.

Ich möchte mich zudem bei allen Studenten bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben und durch ihre Ideen und Anregungen geholfen haben so weit zu kommen. Besonders gilt mein Dank Moritz Herbrich, Florian Barnikel, Martin Mehrl, Konrad Schindler und Waldemar Faber.

Für die Durchführung der Physisorptions-Messungen möchte ich mich bei Ursula Herrmann, für die Hilfe bei der Thermogravimetrie Matthias Fichtl und für die ICP-OES-Messungen bei Cornelia Ablasser und Dr. Georg Simson bedanken.

Für die gute Atmosphäre im Büro danke ich Matthias Fichtl, David Schlereth und Franz Koschany.

Für die schöne Zeit am Lehrstuhl möchte ich mich bedanken bei Cornelia Ablasser, Astrid Mahrla, Franz Haseidl, Matthias Fichtl, Maximilian Peter, Robert Mornhinweg, Florian Habla, David Schlereth, Nikolas Jacobsen, Thomas Michel, Tassilo von Aretin, Yefei Liu und Franz Koschany.

Patrick, dir möchte ich danken für deine Unterstützung, diese Arbeit noch zum Abschluss zu bringen und mich auch in Tiefpunkten immer aufzubauen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und mich immer in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Als Katalysatoren für die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen wurden in dieser Arbeit mit Nickel und Aluminium funktionalisierte mesoporöse Silica eingesetzt. Es wurden MCM-41/48 und SBA-15 nach unterschiedlichen Synthesevorschriften hergestellt, bei denen die Silicaquelle, der pH-Wert, das Tensid und die hydrothermale Nachbehandlung variiert wurden. In das Silica-Material wurden auch Phosphor und Cer erfolgreich eingebaut. Mittels Imprägnierung und Templat-Ionenaustausch wurden Nickel und Aluminium auf das Trägermaterial aufgebracht. Diese Feststoffe wurden eingehend mittels N_2 -Physisorption, XRD, ICP-OES und Thermogravimetrie charakterisiert.

Die präparierten Katalysatoren waren nur aktiv in der ETP-Reaktion, wenn diese neben Nickel auch Aluminium beinhalteten. Neben Propen wurden größtenteils Butene (1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten) und im geringem Umfang C_5 - und C_6 -Produkte gebildet.

Mit imprägnierten Katalysatoren konnten Propenausbeuten von über 20% mit Propenselektivitäten von über 55% nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb erzielt werden. Ausschlaggebend für eine hohe ETP-Aktivität war bei diesen Materialien das richtige Verhältnis von Aluminium zu Nickel. Bei SBA-15-basierten Materialien war ein Al/Ni-Verhältnis von 1 oder 0,75 vorteilhaft, bei MCM-Katalysatoren ein Verhältnis von 0,5. Auch der Syntheseweg der Trägermaterialien beeinflusste die spätere Reaktivität, was am Beispiel MCM-48 gezeigt wurde. Mit Nickelnitrat als Nickelprecursor konnten wesentlich bessere Aktivitäten erzielt werden als mit Nickelcitrat oder Nickel/EDTA, wobei diese Precursor erheblich geringere Nickeloxidpartikel auf der Trägeroberfläche erzielten. Die geordnete Porenstruktur wurde durch Imprägnieren nicht zerstört.

Der Templat-Ionenaustausch wurde bei unkalzinierten MCM-41 und MCM-48 angewendet, wodurch zumindest in Teilen die geordnete Porenstruktur des Trägers zerstört wurde. Die Oberfläche nahm stark ab, wohingegen die Porenverteilung wesentlich breiter und zu höheren Porenweiten verschoben wurde. Je stärker aber das Trägermaterial angegriffen wurde, desto aktiver waren diese in der ETP-Reaktion. Mit MCM-48 basierten Materialien konnten Propenausbeuten von 28% und Propenselektivitäten von knapp 60% nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb erreicht werden. Diese Materialien wurden mit einer 0,025 M $Ni(NO_3)_2$ und einer 0,04 M $Al(NO_3)_3$ -Lösung ausgetauscht. Im Röntgendiffraktogramm dieser Materialien zeigte sich ein Reflex bei $2\theta = 61^\circ$, der keiner kristallinen Verbindung zugeordnet werden konnte.

Die optimale Reaktionstemperatur für beide Katalysatorsysteme war $350^\circ C$ und diese konnten zudem mehrmals vollständig regeneriert werden. Durch die Zugabe von Wasserdampf konnte der Ethenumsatz zwar gesteigert werden, aber die Desaktivierung wurde dadurch eher beschleunigt. Auch Propen wurde als Edukt eingesetzt, wobei hauptsächlich Ethen und Butene gebildet wurden.

Die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren konnten auch für die direkte Umsetzung von Ethanol zu Propen eingesetzt werden. Es wurde mit imprägnierten Katalysatoren eine Propenausbeute von 17% bei einem vollständigen Ethanolumsatz erzielt.

Abstract

Mesoporous silica functionalized with nickel and aluminum were applied as catalysts in the direct conversion of ethene to propene. MCM-41/48 and SBA-15 were prepared after different synthesis methods, where the silica source, the pH value, the surfactant and the hydrothermal treatment were varied. Phosphor and cerium were also inserted into the silica structure. Incipient wetness impregnation and template ion exchange were used to load the support with nickel and aluminum. The as-synthesized materials were characterized by N₂-physisorption, XRD, ICP-OES and thermogravimetry.

The prepared catalysts were only active in the ETP reaction, if they contain nickel and aluminum. Beside of propene, butenes (1-butene, *cis*- and *trans*-2-butene) and in small amounts C₅- and C₆-products were formed.

With impregnated catalysts, propene yields of up to 20% with selectivities of up to 55% could be reached after four hours time on stream. The ratio of aluminum to nickel was crucial for a high ETP activity. With SBA-15 based materials, aluminum to nickel ratio of 1 to 0.75 was advantageous, with MCM catalysts a ratio of 0.5. The preparation method of the support influenced the later reactivity, which could be shown with MCM-48. The activity in the ETP reaction was higher with nickel nitrate impregnated catalysts than with comparable nickel citrate or Nickel/EDTA impregnated ones, although smaller nickel oxide particles were formed after calcination with the later nickel precursors. The regular pore structure was not affected during impregnation.

The template ion exchange was applied with uncalcined MCM-41 and MCM-48, whereby the regular pore structure of the support was partly destroyed. The surface area of the catalysts increased, whereas the pore size distribution became broader and shifted to higher pore diameter. The more the support was affected, the more active were these materials in the ETP reaction. With MCM-48 based materials the propene yield amounted to 28% and the propene selectivity to almost 60% after four hours time on stream. These materials were exchanged with a 0.025 M Ni(NO₃)₂ and afterwards with a 0.04 M Al(NO₃)₃ solution. X-ray diffraction of the template exchanged catalysts showed a reflex at $2\theta = 61^\circ$, which could not be assigned to any crystalline compound.

The optimal reaction temperature for both catalyst systems was found at 350°C. Impregnated and template ion exchanged catalysts could be completely regenerated several times at 500°C in synthetic air. The addition of water vapor enhanced the ethene conversion, but the deactivation of the catalysts was also accelerated by this process. Direct propene conversion was carried out, leading to ethene and butenes.

The catalysts were also active in the direct conversion of ethanol to propene. With impregnated catalysts a propene yield of 17% (100% conversion of ethanol) could be reached.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Themenstellung	2
2 Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Katalysatorpräparation	4
2.1.1 Trägermaterial – Mesoporöses Silica	4
2.1.2 Funktionalisierung der Trägermaterialien	14
2.2 ETP-Reaktion	15
3 Experimenteller Teil	20
3.1 Charakterisierungsmethoden	20
3.2 Synthsevorschriften	21
3.3 Katalytische Versuchsdurchführung	27
4 Ergebnisse und Diskussion	30
4.1. Mesoporöse Silica als Trägermaterial	31
4.1.1 MCM-41	31
4.1.2 MCM-48	33
4.1.3 SBA-15	35
4.1.4 Phosphat-substituiertes MCM-48 und SBA-15	37
4.1.5 Cer-substituierte mesoporöse Silica	38
4.1.6 Validierung des Zhuravlev-Modells	44
4.2 Imprägnierung	47
4.2.1 Imprägnierung mit Al-getauschten mesoporösen Silica	48
4.2.2 Gleichzeitige Imprägnierung mit Nickel und Aluminium	51
4.2.2.1 IWI-MCM-48	51
4.2.2.2 IWI-SBA-15	55
4.2.2.3 IWI-MCM-41	65
4.2.2.4 Vergleich der Trägermaterialien	70
4.3 Templat-Ionenaustausch	70
4.3.1 TIE-MCM-48	70
4.3.2 TIE-MCM-41	78
4.3.3 Vergleich der Trägermaterialien	85
4.4 Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen	85
4.4.1 Desaktivierung innerhalb zweier Tage	85
4.4.2 Regeneration	86

4.4.3 Einfluss von Wasserdampf	87
4.4.4 Reaktionstemperatur	89
4.4.5 Katalysatorbelastung	90
4.4.6 Thermogravimetrie	91
4.4.7 Propen	96
4.5 Die direkte Umsetzung von Ethanol zu Propen	97
4.6 Fazit	98
5 Zusammenfassung	100
Literaturverzeichnis	102
Abkürzungsverzeichnis	106
Chemikalien	107
Abbildungsverzeichnis	109
Tabellenverzeichnis	114

1 Einleitung

1.1 Motivation

Propen gehört bezogen auf die Weltproduktion zu den Top Ten der Basischemikalien und ist nach Ethen der zweitwichtigste Rohstoff für organische Folgeprodukte. 2011 wurden in Nordamerika und Europa 35 Millionen Tonnen Propen verarbeitet. 2012 soll Propen im Wert von 90 Milliarden US\$ umgesetzt werden [1]. In den nächsten fünf Jahren soll die weltweite Nachfrage nach Propen um 20 Millionen Tonnen weltweit zunehmen [1]. Eingesetzt wird Propen als Ausgangsstoff für viele chemische Produkte (z.B. Polypropylen) sowie für nicht-chemische Zwecke (u.a. für Alkylat- und Polymerisatbenzin).

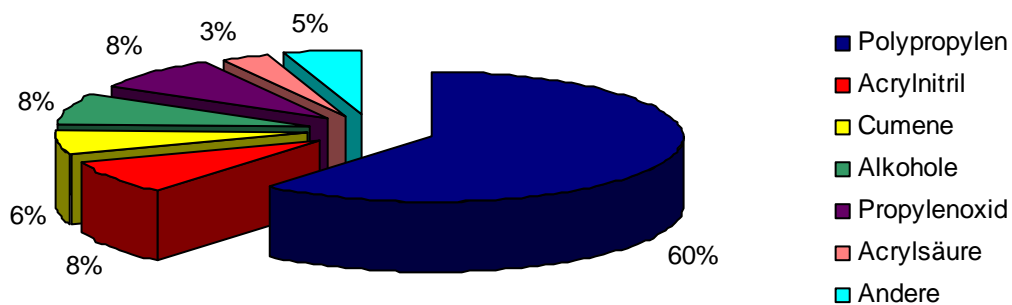


Abbildung 1: Produkte aus Propen [2].

Propen wird heutzutage hauptsächlich als Nebenprodukt beim Steam Cracking von Naphta zu Ethen sowie bei der Benzinherstellung durch katalytisches Cracken von Erdöl in Raffinerien erhalten. In geringem Umfang wird Propen gezielt durch Dehydrogenierung von Propan, in der FISCHER-TROPSCH-Synthese oder im ABB LUMMUS Prozess hergestellt.

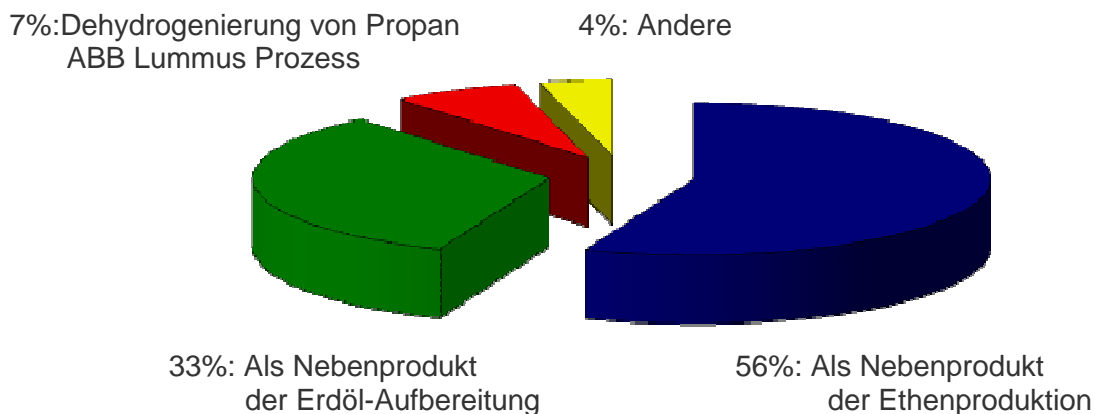


Abbildung 2: Herstellungswege von Propen [2].

Aufgrund des stetig steigenden Bedarfs an Propen und der absehbaren Knappheit an Erdöl wird intensiv nach einem neuen effizienten Syntheseweg für Propen gesucht. Ein vielversprechender Ansatz ist hierbei die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen (ETP (*ethene to propene*)-Reaktion) an einem heterogenen Katalysator (Abbildung 3).



Abbildung 3: Direkte Umsetzung von Ethen zu Propen (ETP-Reaktion).

Die Direktumwandlung von Ethen zu Propen hat großes strategisches Potential. In einer Ethenproduktionsanlage könnte mit der ETP-Reaktion bei Bedarf auf Propenproduktion umgeschaltet sowie flexibel und zeitnah auf Marktforderungen nach Ethen oder Propen reagiert werden.

Ethen kann über bekannte Synthesewege aus Biomasse, Erdöl oder Kohle hergestellt werden (Abbildung 4).

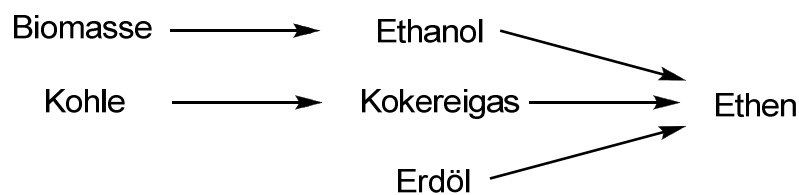


Abbildung 4: Synthesewege für die Herstellung von Ethen.

1.2 Themenstellung

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung selektiver und langlebiger Katalysatoren für die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen.

Als Trägermaterialien sollen verschiedene mesoporöse Silica wie MCM-41/48 und SBA-15 zum Einsatz kommen. Diese sollen über eine einfache und effektive Synthesemethode hergestellt werden. Die mesoporösen Silica sollen unter anderem mittels Templationenaustausch und Imprägnierung mit Nickel funktionalisiert werden. Hierbei sollen schonende und schnelle Verfahren entwickelt werden, die eine hohe Metallverteilung auf dem Träger hervorbringen.

Diese Materialien sollen eingehend mittels N_2 -Physisorption, Röntgendiffraktometrie, Thermogravimetrie und ICP-OES charakterisiert werden.

Anschließend sollen die Nickel-funktionalisierten Silica in der ETP-Reaktion eingesetzt werden. Hierbei sollen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Volumenstrom und Katalysatorbelastung variiert werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Katalysatorpräparation auf die Aktivität in der ETP-Reaktion näher untersucht und mit der

Charakterisierung verglichen werden. Es sollen zudem die Reaktionsparameter gefunden werden, die die Desaktivierung der Katalysatoren minimieren. Unter anderem soll der Einfluss von Wasserdampf in der Reaktion näher betrachtet werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Katalysatorpräparation

Als Katalysatoren für die ETP-Reaktion wurden mit Nickel und Aluminium funktionalisierte mesoporöse Silica angewendet.

2.1.1 Trägermaterial – Mesoporöses Silica

Mesoporöse Silica werden über den Sol-Gel-Prozess hergestellt, der schematisch in *Abbildung 5* dargestellt ist.

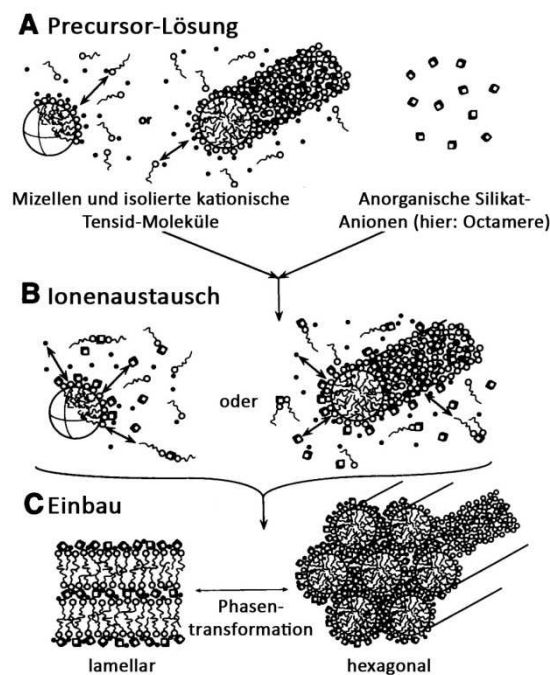


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildung von Silikat-Tensid-Mesophasen [38].

Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess beschreibt eine Suspension aus kleinsten Partikeln in Lösung, dem Sol, der durch Kondensation der Partikel ein Gel entstehen lässt. Zuerst wird hierbei der Precursor (z.B. die Silicaquelle TEOS) hydrolysiert, der anschließend zu Oligomeren kondensiert, die weiter zu makromolekularen Strukturen, die sich in Lösung befinden, kondensieren können. Je nachdem, wie die flüssige Phase entfernt wird, bildet sich entweder ein Aerogel oder ein Xerogel. Letzteres wird durch einfache Trocknung erhalten, verliert dabei allerdings einen großen Teil der Porosität. Nach Kalzinieren, wodurch auch Verunreinigungen entfernt werden, erhält man einen porösen Feststoff.

M41S-Materialien

Die bekanntesten mesoporösen Silica sind die M41S-Materialien, die 1992 von Mobil Oil entwickelt worden sind [54-55], hierbei haben vor allem MCM-41 (Mobile Composition of Matters No. 41) und MCM-48 weite Verbreitung als Trägermaterial oder Molekularsieb Anwendung gefunden. Beide Materialien unterscheiden sich in ihrer Porenstruktur. MCM-41 weist eine einheitliche eindimensionale hexagonale Porenstruktur auf (*Abbildung 6*), wohingegen MCM-48 eine dreidimensionale kubische Porenstruktur aufweist.

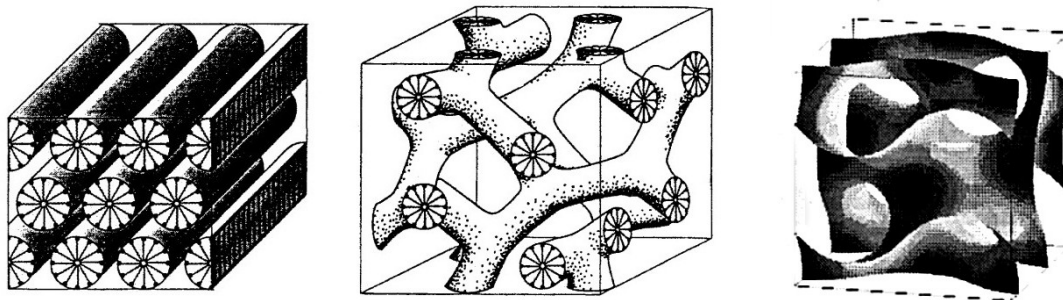


Abbildung 6: Porenstruktur von M41S-Materialien: hexagonales MCM-41 (links), kubisches MCM-48 (Mitte) und die Gyroid-Oberfläche von MCM-48 (rechts) [9].

Zur Präparation von MCM-Materialien werden meistens ionische Tenside wie *n*-Alkyltrimethylammoniumhalogenide als strukturdirigierende Agenzien eingesetzt. Von den Forschern der Mobil Oil wurde auch ein liquid crystal templating (LCT)-Mechanismus vorgeschlagen (*Abbildung 7*) [54].

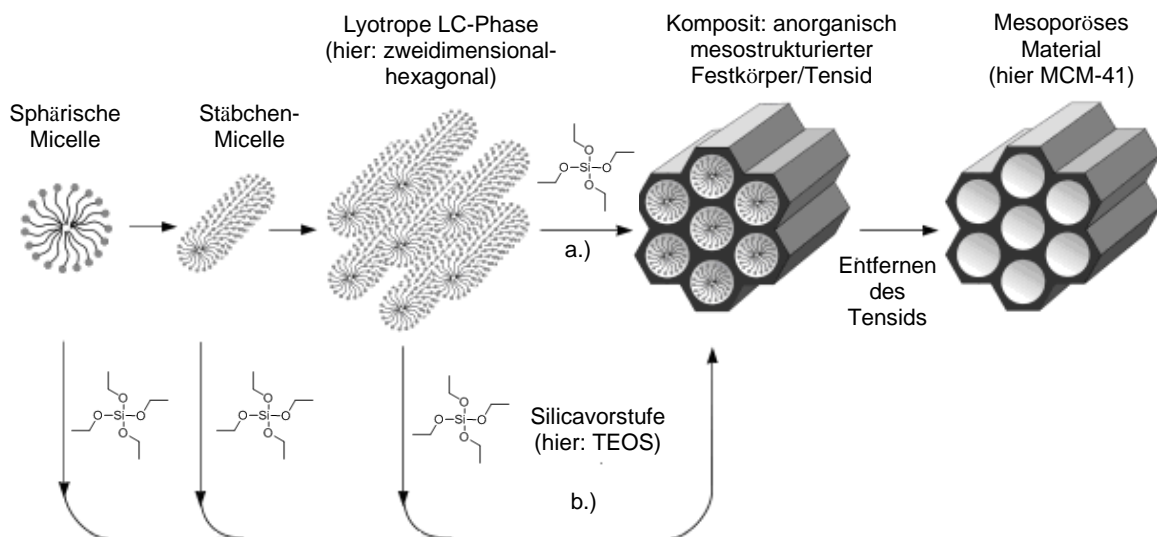


Abbildung 7: Bildung mesoporöser Materialien durch strukturdirigierende Template: a.) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b.) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus [59].

Hiernach gibt es prinzipiell zwei Pfade, nach dem die Präparation von M41S-Materialien ablaufen könnte. Bei der einen Route bilden sich zunächst stabförmige Mizellen, die sich im Falle von MCM-41 zu einer hexagonalen Anordnung zusammenlagern. Anschließend wird die Silicaquelle hinzugefügt, die sich um die Mizellen legt und dort kondensiert. Der

andere Weg wäre hingegen, dass sich die charakteristische dichteste Anordnung erst durch die Wechselwirkung zwischen dem Silicat und dem Tensid bilden. Der erste Reaktionspfad wurde unter anderem von Monnier et al. [52], Varutli et al. [27] und Firouzi et al. [38] bestätigt.

SBA-15

Der Nachteil der M41S-Materialien ist ihre hydrothermale Stabilität aufgrund sehr dünner Silica-Wände. Dickere Wände weist SBA-15 auf, das 1998 von der Arbeitsgruppe von Stucky et al. [61] entwickelt wurde. SBA-15 hat wie MCM-41 eine eindimensionale hexagonale Porenstruktur. SBA leitet sich von der Stadt Santa Barbara in Kalifornien ab, wo dieses Silica an der University of California entwickelt worden ist. Der Unterschied zwischen beiden Material-Typen ist das verwendete Tensid, das im Falle von MCM-Materialien ionisch und im Falle von SBA amphiphil sind. Als strukturdirektierende Agenzien werden hierbei nicht-ionische Triblockcopolymer wie Pluronic P123 bestehend aus Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol)-Einheiten eingesetzt.

Hydrolyse des Precursors

Die Hydrolyse der Silicaquelle TEOS kann durch Säuren oder Basen katalysiert werden. Dabei greift formal Wasser nucleophil in einem S_N2 -Mechanismus an und es wird Ethanol abgespalten. Dieser Schritt kann mehrmals ablaufen, sodass man $Si(OEt)_{4-n}(OH)_n$ (mit $n=0-4$) erhält. In *Abbildung 8* ist eine einfache Hydrolyse ($n=1$) dargestellt.

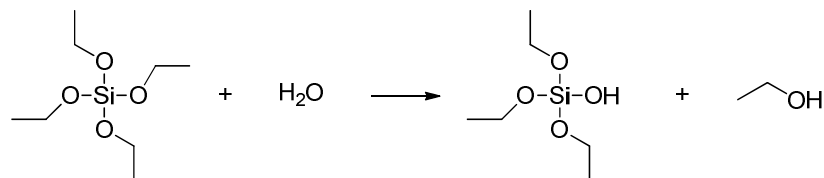


Abbildung 8: Hydrolyse von TEOS.

Basisch katalysierte Hydrolyse:

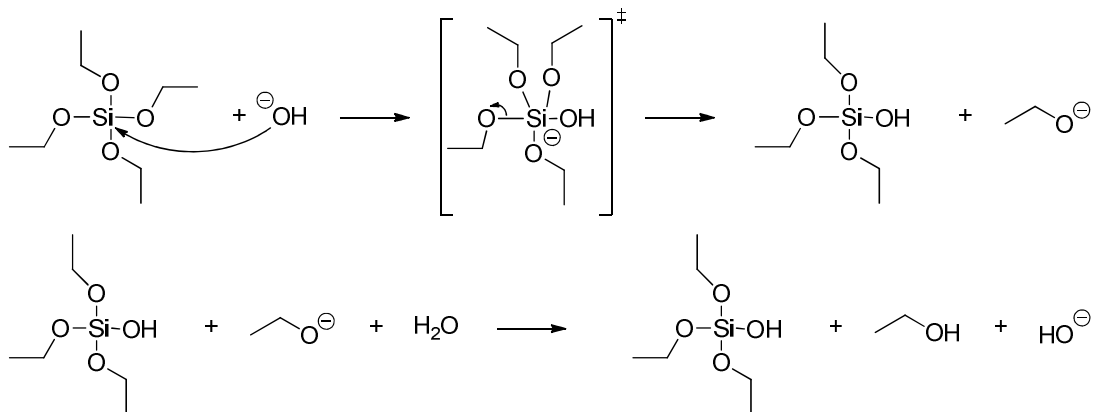


Abbildung 9: Basisch katalysierte Hydrolyse von TEOS.

Das Hydroxid-Ion greift am Silicium-Atom nucleophil an und es entsteht ein fünffach-koordinierter Übergangszustand, von dem ein Ethanolat-Ion abgespalten wird, das anschließend wieder protoniert wird und dabei ein Hydroxid-Ion entsteht (Abbildung 9).

Sauer katalysierte Hydrolyse:

TEOS wird an einem Sauerstoff-Atom zuerst durch ein Oxonium-Ion protoniert, das entstandene Wasser kann nun an dem Silicium-Atom nucleophil angreifen. Aus dem fünffach-koordinierten Übergangszustand wird Ethanol abgespalten und das Silikat-Ion wird deprotoniert (Abbildung 10).

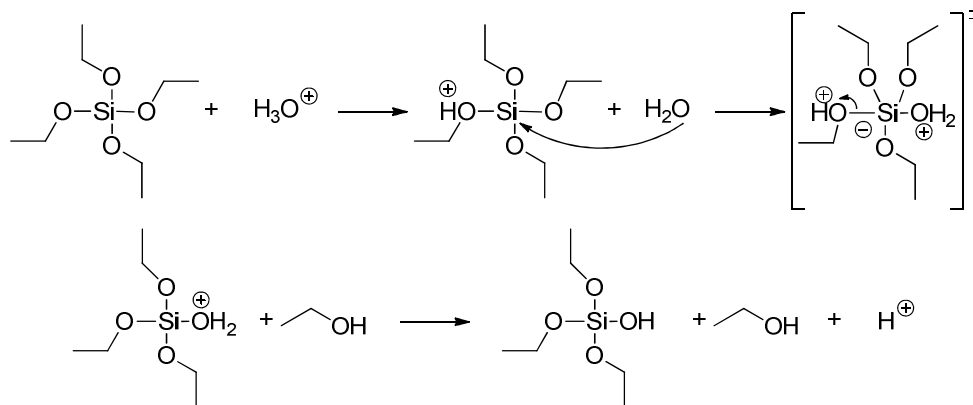


Abbildung 10: Sauer katalysierte Hydrolyse von TEOS.

Nucleophil katalysierte Hydrolyse [50]:

Das Hilfsnucleophil (Fluorid) und anschließend Wasser addieren an das Silicium-Atom, wodurch ein sechsfach-koordinierter Übergangszustand gebildet wird. Diese hohe Koordination schwächt alle Bindungen, sodass eine Abspaltung eines Ethanolats stark erleichtert wird. Nach Protonierung des Ethanolats wird das Hilfsnucleophil aus der Koordinationssphäre gedrängt und steht für weitere Hydrolyse zur Verfügung.

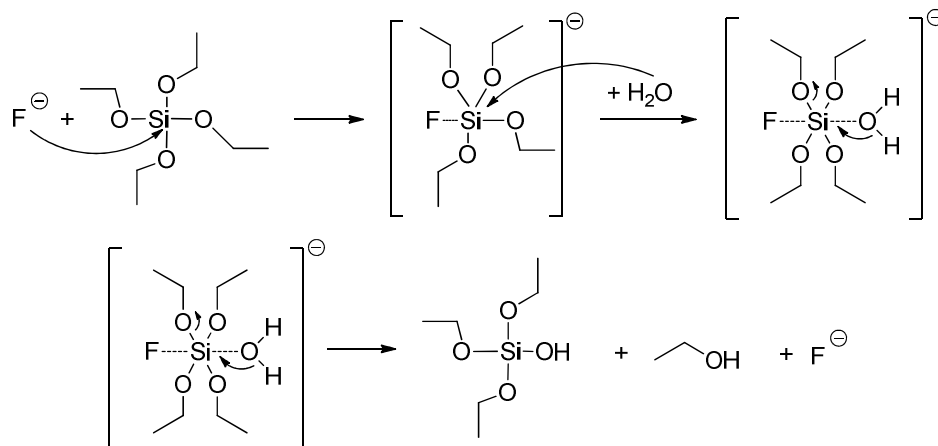


Abbildung 11: Nucleophil katalysierte Hydrolyse von TEOS mit einem Fluorid als Hilfsnucleophil.

Kondensation der Monomere [51]

In *Abbildung 12* wird die Kondensation der Monomere, entstanden nach der Hydrolyse, dargestellt, wobei entweder Wasser oder Ethanol (im Falle von TEOS) freigesetzt werden. Dabei handelt es sich um eine S_N2 -Reaktion, die sauer oder basisch katalysiert werden kann. Diese Reaktion läuft mehrfach ab, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird.

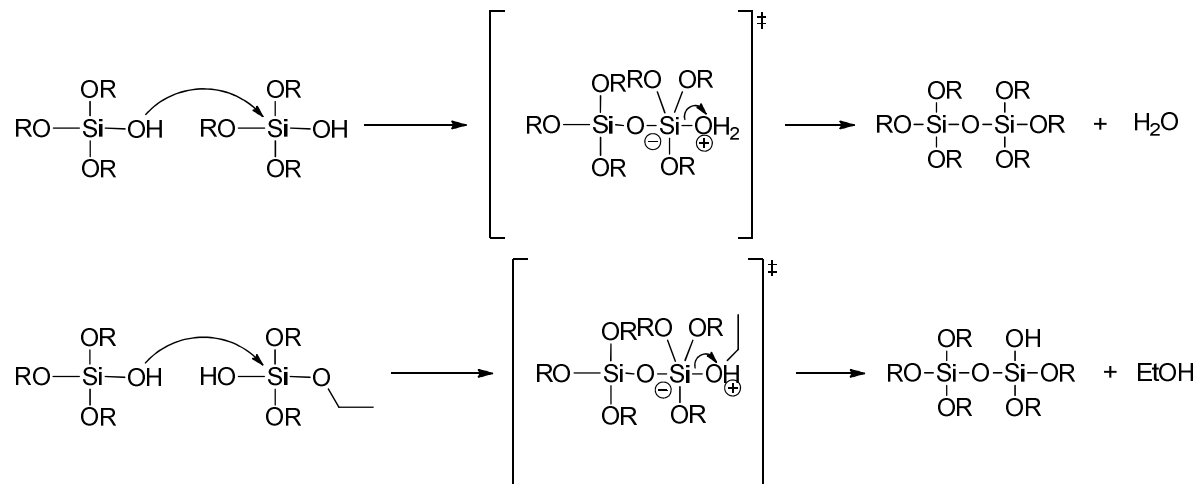


Abbildung 12: Kondensationsschritt, bei dem Wasser (oben) bzw. Ethanol (unten) frei wird ($R=H, Et$).

Je nach pH-Wert liegen die kondensierten Polysilikat-Einheiten unterschiedlich vor. Es gibt allerdings zwei wichtige Grenzen: Etwa bei pH 2 liegt der isoelektrische Punkt von Silica und ab pH 7 steigt die Löslichkeit von Silica stark an. Am isoelektrischen Punkt liegt das Silica ungeladen vor, was die Löslichkeit herabsetzt. Da bei diesen Bedingungen keine elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln vorhanden ist, finden sowohl Aggregation als auch Wachstum der Partikel statt, die allerdings von der niedrigen Löslichkeit begrenzt werden. Im Bereich von pH 2-7 liegen die Silikat-Ionen teilweise deprotoniert vor, wodurch die Löslichkeit erhöht wird, allerdings stoßen sich die negativen Silikat-Ionen auch ab. Dadurch findet die Kondensation bevorzugt zwischen geladenen stark kondensierten Oligomeren und schwach geladenen Monomeren und kleinen Oligomeren statt. Um die Abstoßung der geladenen Sauerstoff-Atome untereinander möglichst klein zu halten, bilden sich vor allem ab den Tetrameren ringförmige Strukturen aus. Trimere Ringe sind aufgrund des Bindungswinkels nicht sehr stabil. Liegt der pH-Wert über 7, findet Wachstum ausschließlich über die Addition von Monomeren statt, weil alle Oligomere deprotoniert vorliegen und die hohe elektrostatische Abstoßung ein Aggregieren der Partikel verhindert. Dadurch lassen sich zwar Lösungen mit Nanopartikeln herstellen, um allerdings ein Gel zu erhalten, muss eine Vernetzung der Partikel stattfinden. Der große Abstand der Partikel untereinander kann durch Zugabe von Salzen verkleinert werden, was zu kürzeren Gelbildungszeiten führt. Der pH-Wert spielt folglich eine große Rolle in der Partikelbildung. Die Ostwald-Reifung ermöglicht die Bildung größerer Partikel, allerdings darf hier die Löslichkeit nicht zu gering sein, was nur bei hohen pH-Werten und höheren Temperaturen

der Fall ist. Folglich kann die hohe elektrostatische Abstoßung bei hohen pH-Werten durch die Ostwald-Reifung ausgeglichen werden.

Tensid

Die Länge des hydrophoben Restes des Tensids beeinflusst die Porengröße des späteren Silica. Grün et al. [3] variierten bei der Präparation von MCM-41 die Kettenlänge des Tensids zwischen C_{12} bis C_{20} und erzielten damit durchschnittliche Porendurchmesser zwischen 1,76 – 5,04 nm. Des Weiteren spielt das Verhältnis von Tensid zur Silicaquelle eine wichtige Rolle bei der Synthese. So konnte Schumacher et al. [9] zeigen, dass MCM-48 nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches bezüglich des Tensids entsteht. Auch sind die Oberfläche und das Porenvolumen stark vom Anteil des Tensids abhängig. Die Wechselwirkungen zwischen Silikat-Oligomeren und Tensid-Molekülen hängen vom pH-Wert ab. Im sauren Bereich ($\text{pH} < 3$) können die Silikat-Oligomere protoniert sein, wodurch sich die folgende Wechselwirkung zwischen Tensid (T) und Silikat-Oligomer (S) ergibt: $(T^+X^-S^+)$, wobei X^- ein Halogenid darstellt und T^+ ein kationisches Tensid (z.B. ein Hexadecyltrimethylammonium-Ion).

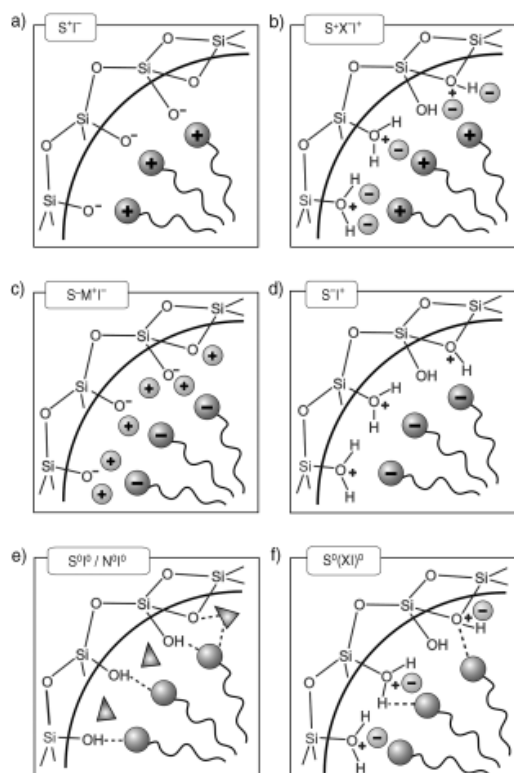


Abbildung 13: Wechselwirkungen zwischen der anorganischen Spezies und der Kopfgruppe des Tensids [59].

Tensid und Oligomer liegen hier protoniert vor und werden durch Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Halogenid-Ion zusammengehalten. Bei nicht-ionischen Tensiden wie zum Beispiel bei Pluronic P123 werden hingegen Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoff-Atomen des Polyethylenglykols und den Wassermolekülen beziehungsweise den Oxonium-Ionen ausgebildet, die mit dem Halogenid-Ion wechselwirken können: $(T^0H^+)(X^-S^+)$ [10]. Wenn der pH-Wert über dem isoelektrischen Punkt von Silica liegt, so ist dieses anionisch und die Wechselwirkung kann für nicht-ionische Tenside folgendermaßen beschrieben werden: $(T^0H^+S^-)$ [19]. Im Falle von ionischen Tensiden ergibt sich (T^+S^-) [37]. Im Basischen ist das Silica ein Anion und die Wechselwirkung wird beschrieben als (T^+S^-) .

Wird eine kritische Mizellenbildungskonzentration erreicht, ordnen sich die Tensid-Moleküle in wässriger Lösung spontan zu Mizellen an. Dabei lagern sich die hydrophoben Ketten im Inneren der Mizelle zusammen. Erhöht man die Tensidkonzentration weiter, bilden sich

zunächst kugelförmige, dann zylindrische Mizellen, die sich zu flüssigkristallinen Phasen mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Überstruktur zusammenlagern [60].



Abbildung 14: Ausbildung verschiedener Überstrukturen bei Erhöhung der Tensidkonzentration [60].

Self-assembly der silikatischen Meso-Phasen [38] am Beispiel von MCM-41

Für die Präparation der mesoporösen Silica wurden Tenside eingesetzt. Tenside wechselwirken bei Zugabe mit kleinen Oligomeren, wodurch die Bildung von Silica-Nanopartikeln verhindert wird und ein anderer Mechanismus zum Tragen kommt. Die Monomere kondensieren zu Oligomeren, die miteinander im Gleichgewicht stehen.

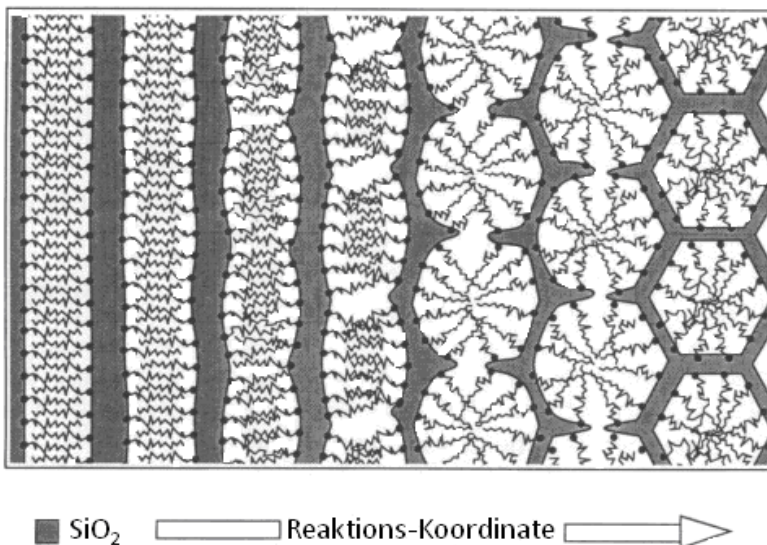


Abbildung 15: Phasenformation im Reaktionsverlauf. Während der Polymerisation sinkt die Ladungsdichte der Silica-Oligomere. Dies vergrößert die Fläche, die mit den Kopfgruppen des Tensids in Wechselwirkung stehen muss und führt zur hexagonalen Struktur [52].

Sowohl Dimere und Hexamere (Q³), in Form eines trigonalen Prismas, als auch Octamere (Q⁴) in Form eines tetragonalen Prismas konnten von Firouzi et al. [38] mittels ²⁹Si-NMR nachgewiesen werden. Allerdings treten bevorzugt die Octamere mit HDTMA⁺ in Wechselwirkung, was nicht nur an der höheren Ladung liegt, sondern auch durch die mehrzählige Koordination zwischen den anionischen Sauerstoff-Atomen und den kationischen Kopfgruppen stark begünstigt wird. Dies beschleunigt den Ionenaustausch derart, dass im Festkörper-NMR-Spektrum der synthetisierten Silica-Materialien ausschließlich das Signal des Octamers auftaucht. Diese Octamere kondensieren untereinander nach dem bekannten Mechanismus, allerdings ist eine gewisse Fixierung

durch die Mizellen bedingt, wobei Änderungen in der räumlichen Struktur nicht ausgeschlossen sind. So können sich zum Beispiel aus lamellaren Doppelschichten durch elektrostatische Abstoßung hexagonale Strukturen bilden (*Abbildung 15*).

Weiterbehandlung des Gels

Alterung/hydrothermale Nachbehandlung

Durch Alterung (hydrothermale Nachbehandlung) ändert sich noch einmal die Struktur des präparierten Silica. Gewöhnlich wird dafür das Gel über mehrere Tage höheren Temperaturen ausgesetzt. Dabei werden nach López et al. [53] zwei Abschnitte unterschieden. Zu Beginn verkleinern sich die Poren, da die kleineren Silica-Partikel miteinander in Wechselwirkung treten. Konkurrierend dazu lösen sich gerade die kleinen Silica-Partikel auf und werden auf den größeren wieder angelagert. Hierbei handelt es sich um die Ostwald-Reifung. Dies hat zur Folge, dass sich die Poren wieder weiten und annähernd die gleiche Größe haben wie zu Beginn. In *Abbildung 16* wird dieser Prozess schematisch dargestellt.

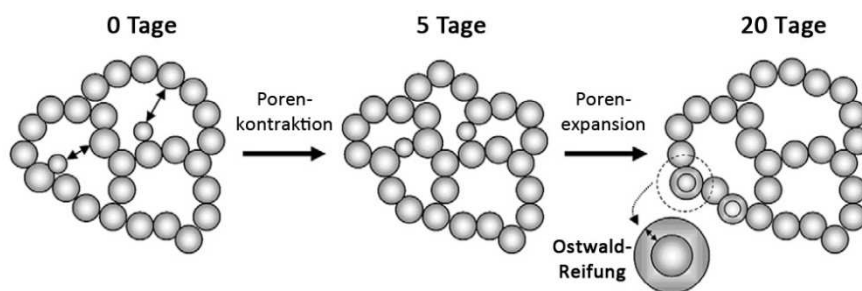


Abbildung 16: Möglicher Mechanismus der Alterung [53].

Trocknung

Bei der Trocknung des Gels wird die flüssige Phase von der festen Phase entfernt. Dabei verdunstet die Flüssigkeit von der Oberfläche. Aufgrund von Kapillarkräften in den Poren der festen Phase wird diese fortlaufend kontrahiert, solange die flüssige Phase an die äußere Oberfläche gezogen wird. Durch die erhöhte Temperatur können Hydroxylgruppen untereinander reagieren, die aufgrund der Kontraktion in räumliche Nähe gebracht werden. Diese weiteren Kondensationen führen zur irreversiblen Kontraktion der Poren.

Kalzinieren

Um das Tensid zu entfernen, wird der getrocknete Feststoff kalziniert. Hierdurch erhält der Feststoff seine hohe Porosität und damit eine große Oberfläche. Wichtige Parameter sind Temperatur, Dauer und Aufheizrate. Die Temperatur muss hoch genug sein, um das Tensid bzw. die Zersetzungsprodukte zu verdampfen. Allerdings steigt mit der Temperatur auch der Porositätsverlust, weshalb die hohe Temperatur nur so lange wie nötig gehalten werden sollte. Auch schnelle Temperaturwechsel sind zu vermeiden, da diese Risse in der porösen Struktur verursachen können und somit die Qualität des Silica herabsetzen würde.

Phosphor-modifiziertes Silica

Durch die Modifizierung mit Phosphor soll die Brønsted-Acidität des Trägermaterials und damit auch des späteren Katalysators erhöht werden. Damit kann auch die Kapazität des Ionenaustauschs und die hydrothermale Stabilität erhöht werden. Das silicatische Material soll so synthetisiert werden, dass eine einheitliche mesoporöse Struktur und eine hohe Anzahl an sauren Brønsted-Zentren entstehen.

Eine Möglichkeit stellt die Zugabe von Phosphorsäure nach der eigentlichen Präparation des Silicas dar. Dabei wird die Phosphorspezies nicht mehr direkt in das Gerüst des silicatischen Materials eingebaut, wodurch die Porenwände geschwächt werden könnten, sondern vielmehr diese durch die Wechselwirkungen zwischen den Si-OH-Gruppen der Silica-Oberfläche und P-OH-Gruppen der durch Grafting an die Oberfläche gebundenen Phosphorsäure stabilisiert werden.

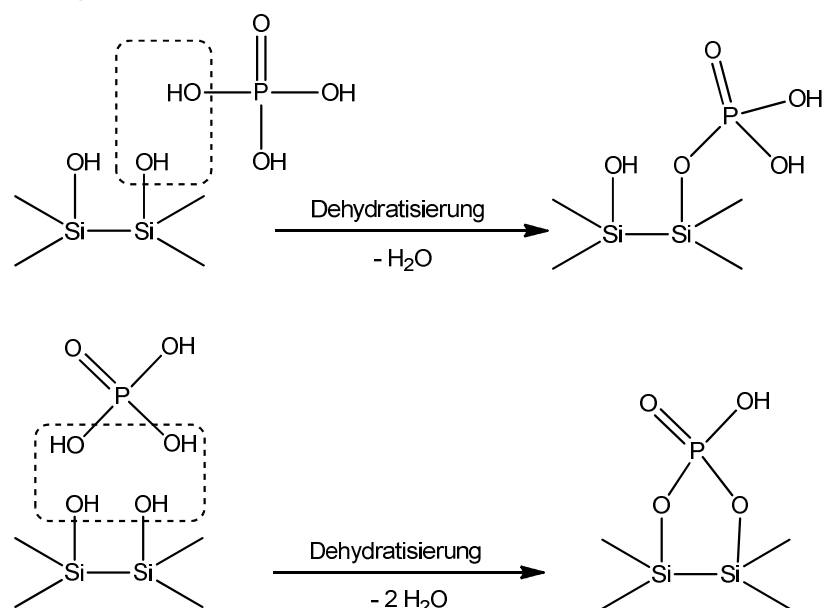


Abbildung 17: Zwei mögliche Reaktionswege zur Erzeugung saurer Brønsted-Zentren durch gepfropfte Phosphorsäure, gebildet durch Abspaltung von Wasser [26].

In *Abbildung 17* werden zwei mögliche Reaktionswege zur Bildung saurer Brønsted-Zentren dargestellt. Entweder liegt eine Wechselwirkung zwischen einer isolierten Silanolgruppe mit der Phosphorsäure (1) oder Wechselwirkungen zweier benachbarter Silanolgruppe mit der Phosphorsäure vor (2). Nach Kalzinieren bei hohen Temperaturen entstehen durch Abspaltung von Wasser kovalente P-O-Si-Bindungen (1) oder p-(O-Si)₂-Bindungen (2).

Die Verbesserung der hydrothermalen Stabilität des mesoporösen Gerüsts kann als Folge der Minimierung der Silanolgruppenhydrolyse durch die Wechselwirkungen mit H₃PO₄ bzw. der Bildung der P-haltigen Bindungen beschrieben werden [26].

Die Phosphormodifikation kann bei SBA-15 schon während dessen Präparation stattfinden. Hierbei wird anstelle der üblichen Salzsäure Phosphorsäure eingesetzt. Dabei ändert sich die Grenzflächenchemie zwischen Silica und oberflächenaktiver Substanz, wodurch die Oberflächeneigenschaften des fertigen Materials verbessert werden. Durch die Natur der Wechselwirkungen mit den oberflächenaktiven Molekülen wird das anorganische Gerüst beeinflusst.

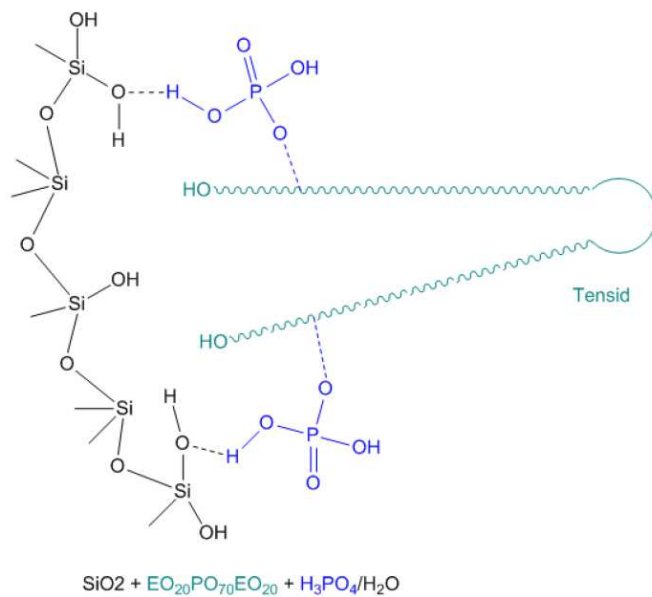


Abbildung 18: Postulierter Mechanismus zur Bildung mesoporöser Strukturen bei SBA-15 unter Verwendung von Pluronic P123 und Phosphorsäure [49].

Der Einbau der Phosphorspezies als saure Zentren führt zu einer Reihe neuer Anwendungen, insbesondere der Verbesserung des Adsorptionsverhaltens geordneter, mesoporöser Materialien. In wissenschaftlichen Studien konnte ein Anstieg des Gesamtporenvolumens und der spezifischen Oberfläche Phosphor-haltiger Proben gegenüber gewöhnlichem SBA-15 registriert werden. Darüber hinaus modifizieren Phosphatmoleküle, welche sich in den Mizellen befinden, die Ionenstärke und den pH-Wert der Umgebung [49]. *Abbildung 18* zeigt den möglichen dirigierenden Einfluss der Phosphorsäure.

Silanolgruppenkonzentration auf silikatischen Materialien

Silanolgruppen werden folgendermaßen unterschieden (*Abbildung 19*):

- isolierte, freie Silanolgruppen: eine OH-Gruppe an einem Si-Atom
- vicinale Silanolgruppen: über H-Brücken verbundene isolierte Silanolgruppen
- geminale Silanolgruppen: zwei Hydroxylgruppen pro Si-Atom
- Siloxanbrücken: kondensierte Silanole

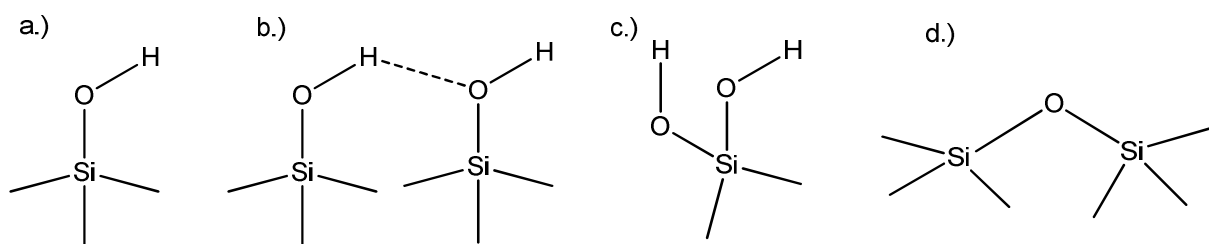


Abbildung 19: Schematische Darstellung von a) freien, b) vicinalen und c) geminalen Silanolgruppen sowie von d) Siloxanbrücken.

Durch thermisch induzierte oder säurekatalytische Vorbehandlung können Silanolgruppen kondensieren und nach Wasserabgabe Siloxanbrücken bilden.

Die Silanolnummer α_{OH} stellt die Konzentration an Silanolgruppen auf der Silica-Oberfläche als Zahl der OH-Gruppen pro nm^2 dar. Nach Zhuravlev [28] liegt die Obergrenze von α_{OH} bei dehydrierten, aber voll hydroxylierten, amorphen, kolloidalen Silica bei 4,6. Zudem schätzt er die Temperaturgrenze, an welcher physisorbiertes Wasser vollständig von der Silica-Oberfläche entfernt ist, auf $190 \pm 10^\circ\text{C}$ in Vakuum. Die Konzentration an OH-Gruppen an der Oberfläche nimmt monoton mit ansteigender Temperatur ab. Bei $150\text{-}200^\circ\text{C}$ verschwindet das physisorbierte Wasser von der Oberfläche, bei weiterer Temperaturerhöhung über 500°C bis hin zu $800\text{-}1100^\circ\text{C}$ verschwinden nacheinander auch vicinale und geminale Silanolgruppen sowie stabile Siloxanbrücken. Liegen die OH-Gruppen in ausreichender Oberflächenkonzentration vor, ist die Silica-Oberfläche hydrophil, herrschen hauptsächlich Siloxangruppen vor, reagiert die Oberfläche hydrophob.

Mithilfe der Thermogravimetrie kann die Anzahl der verbleibenden OH-Gruppen bestimmt werden. Der durch das Abspalten von Wasser verursachte Massenverlust korreliert dabei mit der linear ansteigenden Temperatur.

2.1.2 Funktionalisierung der Trägermaterialien

Trägerkatalysatoren werden meist mittels Imprägnierung, Ionenaustausch, Gleichgewichtsadsorption, Fällung auf die Oberfläche des Trägers und Gasphasenabscheidung hergestellt. Besonders im industriellen Umfeld werden kostengünstige und unkomplizierte Verfahren bevorzugt, wie u.a. die Imprägnierung und der Ionenaustausch.

Imprägnierung

Die Imprägnierung eines Trägermaterials mit einer wässrigen Metallsalzlösung stellt die wichtigste Methode zur Herstellung von Edelmetallkatalysatoren dar. Es wird dabei zwischen Diffusions- und Kapillarimprägnierung unterschieden. Im Falle der Diffusionsimprägnierung diffundieren die Metallionen in die Poren des Trägermaterials, welche mit Flüssigkeit gefüllt sind. Bei der weitaus bedeutenderen Kapillarimprägnierung wird die Lösung des Metallsalzes durch Kapillarkräfte in die Poren des Trägers eingebracht. Eine besondere Form der Kapillarimprägnierung stellt die *incipient wetness impregnation* (IWI) dar. Das Trägermaterial wird dabei mit gerade der Menge an Flüssigkeit in Kontakt gebracht, das dem Porenvolumen entspricht. Der Träger erscheint nach dieser Imprägnierung nahezu trocken. Um die Metallionen letztendlich abzuscheiden, muss das Lösungsmittel verdampft werden [62].

Templat-Ionenaustausch

Beim Templat-Ionenaustausch (*template ion exchange* TIE) werden unkalzinierte Trägermaterialien, die mit einem ionischen Templat hergestellt wurden, eingesetzt und diese mit einer Salzlösung ausgetauscht. Schematisch kann man sich diesen Austausch wie in *Abbildung 20* dargestellt vorstellen.

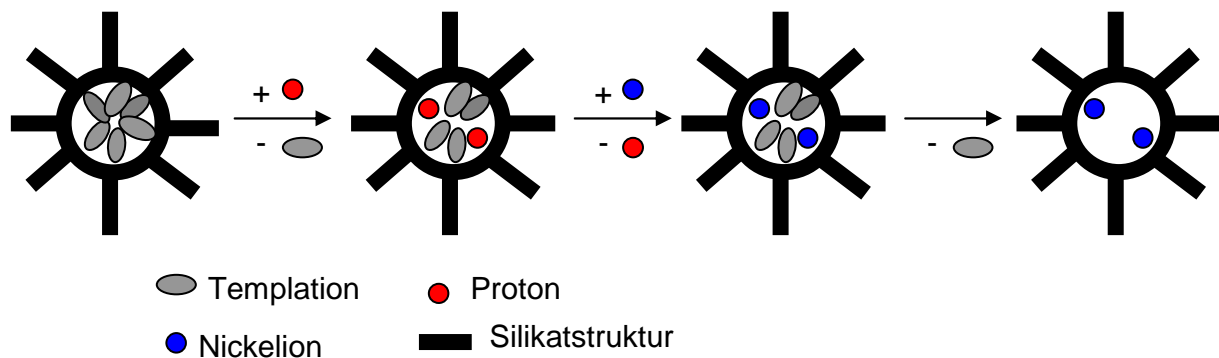


Abbildung 20: Schematischer Ablauf des Templatenaustauschs mit Nickelionen [11].

Yonemitsu et al. [11] vermuten bei Verwendung von unkalziniertem MCM-41 und einer Nickelnitratlösung, dass zunächst ein Proton mit einem Templation den Platz tauscht. Anschließend wird ein Ni^{2+} -Ion gegen zwei Protonen ausgetauscht. Verbleibendes Templat wird durch anschließendes Kalzinieren entfernt. Tanaka et al. [45] fanden u.a. mit FT-IR-Messungen heraus, dass sich dabei drei- und vierfachkoordinierte Ni^{2+} -Ionen stabilisiert in fünf- oder sechsgliedrigen SiO-Ringen des Trägers entstehen. Lehmann et al. [46] zeigten, dass bei der Reaktion von Nickelnitrat mit unkalzinierten MCM-41 kein wirklicher Ionenaustausch stattfindet, sondern eher eine Templat-geschützte Fällung (*deposition-precipitation*). Dabei löst sich der Silica-Träger in geringen Mengen auf und Nickelsilikat bildet sich an der äußeren Oberfläche des Trägers.

2.2 ETP-Reaktion

Propen ausgehend von Biomasse über Ethanol und Ethen herzustellen, ist ein wichtiger Schritt, um die Abhängigkeit von Erdöl zu minimieren. Der herausfordernde Schritt hierbei ist die Ethen-zu-Propen-Reaktion (ETP). Für diese Reaktion sind verschiedene heterogene Katalysatorsysteme bekannt.

Die Arbeitsgruppe von Basset veröffentlichte 2007 einen heterogenisierten Wolframkomplex auf Aluminiumoxid, welcher selektiv Ethen zu Propen (95%) über die Zwischenstufen 1- und 2-Buten umsetzt [63]. Der Nachteil dieses Katalysatorsystems ist die Instabilität des Wolframkomplexes an Luft, wodurch dieser Katalysator für eine großtechnische Nutzung ausscheidet.

Eine weitere Klasse von Katalysatoren für die ETP-Reaktion sind Zeolithe, alleine oder auch mit Nickel funktionalisiert, wie zum Beispiel ZSM-5 [68] oder SAPO-34 [64-67].

Die Arbeitsgruppe von Iwamoto entwickelte einen ETP-Katalysator basierend auf MCM-41 funktionalisiert mit Nickel [12]. Die Präparation dieses Katalysators erfolgt mittels Templat-Ionenaustausch.

Reaktionsmechanismus der ETP-Reaktion

Iwamoto und Kosugi [12] entwickelten für diese Reaktion einen Reaktionspfad über zwei Zwischenschritte. Zunächst dimerisiert Ethen zu 1-Buten, katalysiert durch Nickel. Anschließend isomerisiert 1-Buten zu *cis*- und *trans*-2-Buten an den sauren Zentren des MCM-41. Diesem Schritt folgt die Umsetzung von noch nicht dimerisierten Ethen und 2-Buten zu Propen (Abbildung 21). Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Olefin-Metathese katalysiert durch das Metallzentrum.

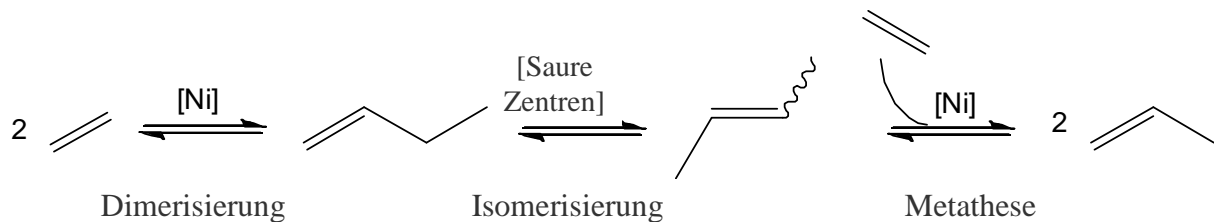


Abbildung 21: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Ethen-zu-Propen-Reaktion [12].

Ethendimerisierung

Dass nickelhaltige Katalysatoren die Dimerisierung von Ethen katalysieren, ist schon seit mehr als 50 Jahre bekannt [70]. Neben einer Vielzahl an homogenen Nickelkatalysatoren eignen sich vor allem auch heterogene Nickelkatalysatoren, da diese wesentlich einfacher synthetisiert und gehandhabt werden können. Verschiedenste Trägermaterialien wie Zeolithe, MCM-41, Titanoxid oder Zirkoniumoxid wurden hierfür eingesetzt und diese wurden durch unterschiedliche Synthesemethoden (u.a. Ionenaustausch und Imprägnierung) funktionalisiert [81,82].

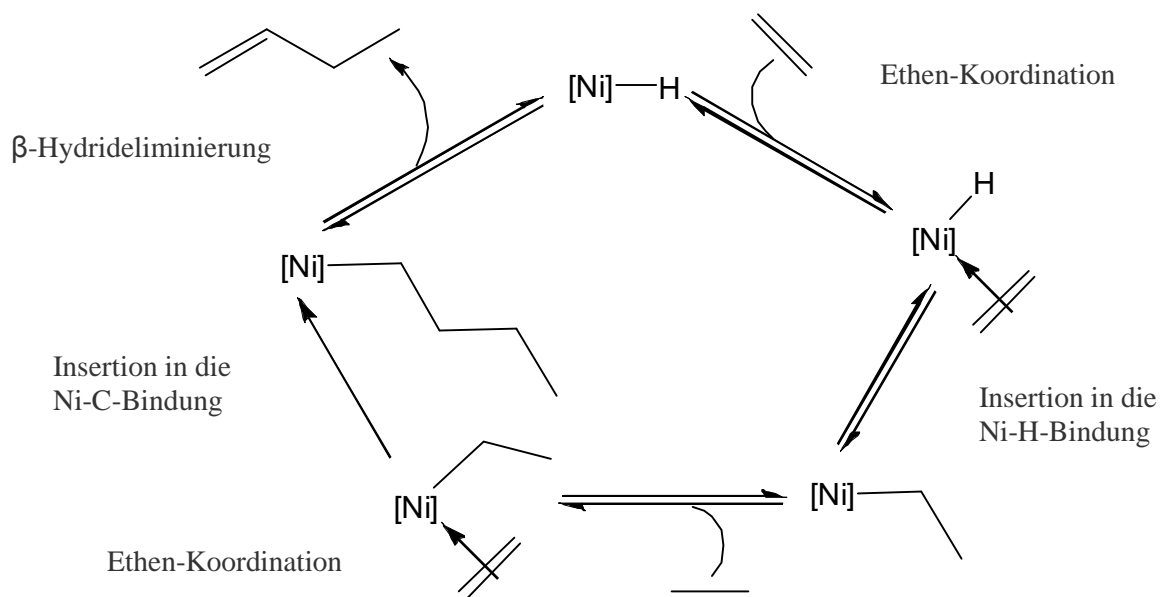


Abbildung 22: Insertionsmechanismus der Ethendimerisierung an homogenen Nickelkomplexen [71].

Die Ethendimerisierung an homogenen Nickelkomplexen erfolgt vermutlich über einen Insertionsmechanismus (*Abbildung 22*). Man nimmt an, dass die Ausgangsverbindung eine Nickelhydridspezies ist, an die Ethen koordiniert und anschließend insertiert wird. Es erfolgt eine weitere Insertion eines Ethenmoleküls, wodurch ein Nickelbutylkomplex gebildet wird. Schließlich spaltet sich 1-Buten unter einer β -Hydrideleminierung ab [72]. Abhängig von der Wahl des Katalysators, des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen lässt sich die Kettenlänge des sich abspaltenden Olefins einstellen.

Isomerisierung

Die Doppelbindungs-Isomerisierung von 1-Buten zu *cis*- und *trans*-2-Buten katalysiert durch Brønsted-saure Zentren eines festen Katalysators ist in *Abbildung 23* gezeigt. Zunächst wird die Doppelbindung des 1-Butens protoniert, wodurch ein Carbenium-Ion gebildet wird. Unter Abspaltung eines Protons geht es in *cis*- oder *trans*-2-Buten über [73]. Da eine Rotation um die C₂-C₃-Achse des Carbeniumions möglich ist, kann sowohl das *cis*- wie das *trans*-Produkt gebildet werden, aus sterischen Gründen wird das Entstehen von *trans*-2-Buten begünstigt.

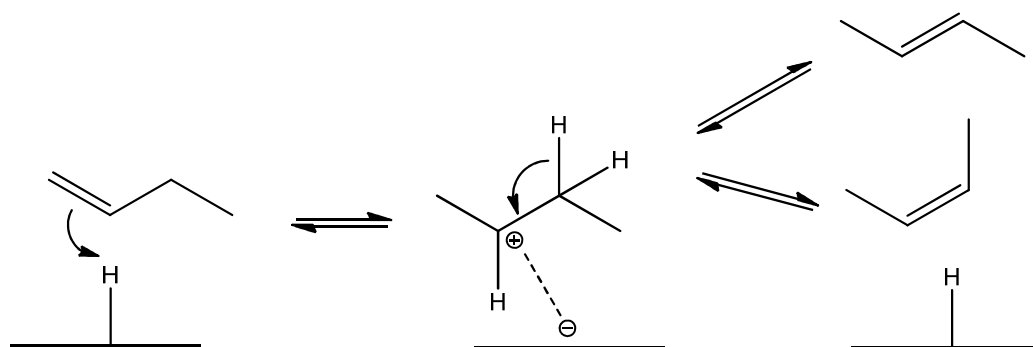


Abbildung 23: Mechanismus der Isomerisierung von 1-Buten an sauren Zentren.

Olefin-Kreuzmetathese-Reaktion

Metathesereaktionen stehen seit längerem im Blickpunkt diverser Forschergruppen [58], allerdings wurde Nickel als aktive Metallkomponente bisher in diesem Zusammenhang kaum erforscht. Sato et al. beschrieben einen Nickel(0)-Komplex als vermutlich aktiv [56]. Weitere Untersuchungen von Baker et al. belegten allerdings keine Aktivitäten von Nickel in einer Metathesereaktion [57]. Die Arbeitsgruppe von Iwamoto veröffentlichte als erste Ergebnisse über eine nennenswerte Aktivität von Nickel in einer Olefinmetathese [12]. Es scheint, dass einwertiges Nickel auf silikatischen Trägermaterial ein geeigneter Katalysator für diese Reaktion ist, welcher während der Reaktion ein Nickel(III)carben als aktive Spezies bildet [12].

Oligomerisierung/Cracken

Neben den oben beschriebenen Reaktionsmechanismus kann man sich auch einen Reaktionsweg über die Ethen-Oligomerisierung mit anschließendem Cracken vorstellen. Die Oligomerisierung kann über Nickel oder saure Zentren katalysiert werden (*Abbildung 24*).

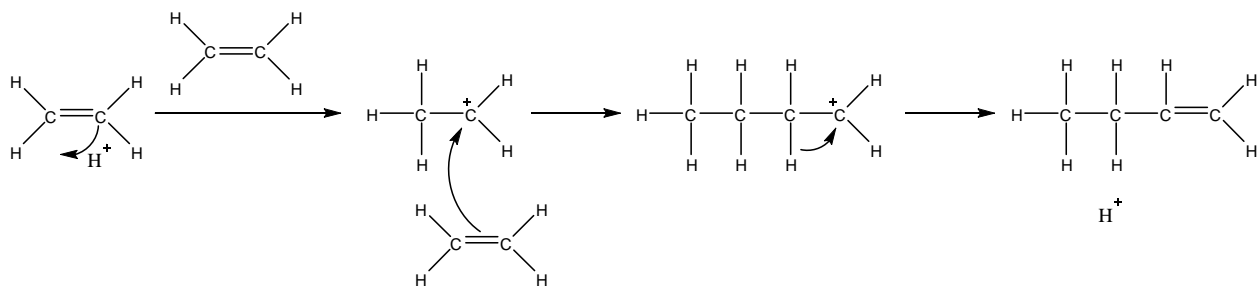


Abbildung 24: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Oligomerisierung.

Die Oligomerisierung ist eine C-C-Verknüpfung ungesättigter aliphatischer Verbindungen unter Bildung linearer bzw. verzweigter Alkylketten. Im Prinzip kann sich nahezu jede ungesättigte Verbindung mit jeder anderen verknüpfen. Aus Ethen lassen sich dadurch Dimere (Butene), Trimere (Hexene) und Tetramere (Octene) herstellen. Bei weiterer Anlagerung wird von Polymerisation gesprochen [69].

Der Reaktionsmechanismus der Oligomerisierung, die mittels Brønsted-saure Zentren katalysiert wird, ist in (Abbildung 24) dargestellt. Durch ein Proton wird die Doppelbindung des Ethens durch die Bildung eines Carbenium-Ions aufgebrochen. Ein weiteres Ethen addiert sich, wodurch ein längerkettiges Carbeniumion entsteht. Diese Kettenreaktion wird durch die Abspaltung eines Protons oder durch die Anlagerung eines Anions abgebrochen, wodurch die Doppelbindung regeneriert wird.

Das anschließende säurekatalysierte Cracken bricht die längeren Kohlenwasserstoffketten wieder in kleinere Olefine wie zum Beispiel Propen. Zuerst wird hierbei ein Carbeniumion gebildet, wie in Abbildung 25 am Beispiel von 1-Hexen dargestellt ist.

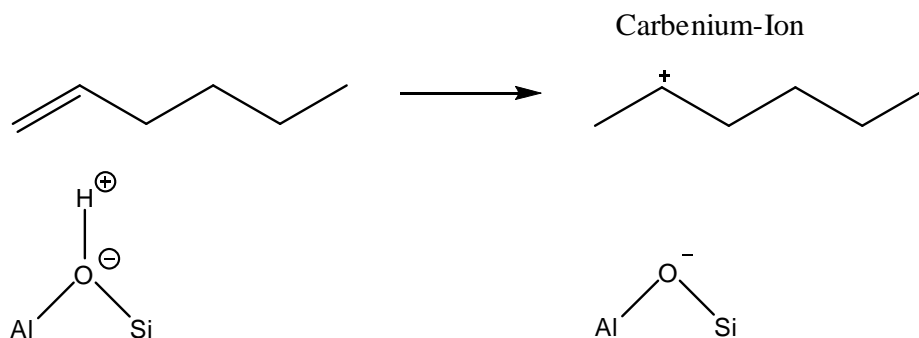


Abbildung 25: Bildung des Carbenium-Ions.

Das eigentliche Cracken ist die β -Hydrideleminierung, wodurch der C_6 -Baustein gespalten wird (Abbildung 26).

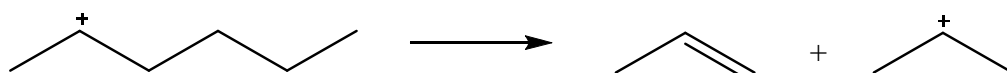


Abbildung 26: β -Hydrideleminierung.

Ethanol zu Propen

Eine Erweiterung der ETP-Reaktion wäre die direkte Umsetzung von Ethanol zu Propen. Als Katalysatoren basierend auf mesoporösen Silica sind hierbei Templat-ionenausgetauschte Nickel-MCM-41 [34] und Nickel-FSM-16 [36] Materialien bekannt. Haishi et al. [35] zeigten, dass man mit reinem MCM-41 verschiedene Alkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol schnell und quantitativ zum korrespondierenden Olefin umsetzen kann. Für die Dehydrierung von Alkoholen benötigt man einen Katalysator mit aciden Zentren. Dabei gibt es zwei plausible Reaktionswege: die intermolekulare Dehydrierung von Alkoholen unter Bildung von Ethern und die anschließende Zersetzung oder die direkte Dehydrierung von Alkoholen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Charakterisierungsmethoden

Stickstoff-Physisorption

Oberflächen- und Porenstrukturmessungen wurden mit einem *NOVA 4000e Surface Area & Pore Size Analyzer* von *Quantachrome Instruments* durchgeführt.

Es wurde soviel Menge der zu analysierenden Probe abgewogen, dass sich durch Abschätzung der spezifischen Oberfläche eine Oberfläche von 25-50 m² ergab. Die Probe wurde bei 250°C unter Vakuum ausgeheizt und die Messung erfolgte bei -195,79°C (Kühlung durch flüssigen Stickstoff) und verschiedenen Druckverhältnissen. Die spezifische Oberfläche wurde durch die BET-Methode bestimmt und das Porenvolumen sowie die Porengrößenverteilung nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ausgewertet.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) wurde mit einem *Philips* Gerät des Typs *X'Pert 3040 MPD Pro DY 1467* durchgeführt. Cu-K_α Strahlung der Wellenlänge 1,54 Å wurde als Röntgenstrahlung verwendet.

Nahwinkelmessungen wurden in einem Bereich von 2θ = 2-8° mit einer Messrate von 0,1°/min durchgeführt. Für Fernwinkelmessungen wurde ein Winkelbereich von 2θ = 5-90° mit einer Winkelrate von 3,7°/min durchlaufen.

Die NiO-Partikelgröße wurde mithilfe der Scherrer-Gleichung (1) berechnet.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta_0} \quad (1)$$

Δ(2θ): volle Halbwertsbreite des Reflexes; K: Scherrer-Formfaktor; λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung; θ: Beugungswinkel gemessen im Bogenmaß; L: Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes.

Thermogravimetrie

Die Anlage zur thermogravimetrischen Analyse der Proben bestand aus Einheiten von *Netzsch, Thermische Analyse*, die aus einer *STA 409 cell*, einer *PU 1.851.01* Powerunit und einem *TASC 414/3* Controller zusammengesetzt ist. Zur Charakterisierung der austretenden Gase war ein *Pfeiffer Vacuum OmnistarTM* Massenspektrometer angeschlossen. Eine *Varian* Vakuumpumpe erzeugte das nötige Vakuum.

Für die Messung wurden ~60 mg der Probe in den Messtiegel gefüllt und auf die Mikrowaage aufgebracht. Nach zweistündigem Spülen der Messkammer mit 50 cm³/min Argon wurde das Messprogramm mit demselben Argonstrom gestartet. Die Starttemperatur betrug

Raumtemperatur, danach wurde mit einer Aufheizrate von 2°C/min auf 300°C aufgeheizt, anschließend wurde die Probe mit einer Aufheizrate von 4°C/min auf 800°C erhitzt und abschließend folgte eine isotherme Phase von 60 min.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Quantitative Messungen zum tatsächlichen Nickelgehalt wurden an einem *SpectroFlame* des Typs *FTMOA81A* der Firma *Spectro Analytical Instruments* durchgeführt. Dazu wurden die nickelhaltigen Katalysatoren in 33 %-iger Salpetersäure 4 h bei 120°C unter Rückfluss aufgeschlossen.

3.2 Synthesevorschriften

G-MCM-41 nach Grün et al. [3]

2,0 g HDTMABr wurden in 120 g Wasser und 10,4 ml 25 %-igem Ammoniak suspendiert. 10,6 ml TEOS wurden langsam unter Rühren hinzugefügt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Kalziniert wurde bei 550°C für 6 h mit einer Aufheizrate von 1°C/min in synthetischer Luft. Die Synthese wurde mit und ohne Alterung durchgeführt.

W-MCM-41 nach Witt [8]

19,8 g HDTMABr wurden in eine Mischung aus 45,1 ml Wasser und 12,0 ml 25 %-igen Ammoniak gegeben. 5,0 ml TEOS wurden hinzugefügt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Silica wurde bei 90°C für 16 h getrocknet und bei 550°C mit einer Heizrate von 1°C/min in synthetischer Luft kalziniert.

A-MCM-41 nach Abe et al. [5]

Ein Gemisch, bestehend aus 112 ml Wasser, 1,0 g NaOH und 25,5 g HDTMABr, wurde mit 6,0 g SiO₂ versetzt und homogenisiert. Die Suspension wurde bei 120°C 44 h ohne Rühren gealtert und anschließend filtriert. Der Feststoff wurde nochmals mit Wasser versetzt und 24 h bei 80°C gealtert, filtriert und schließlich bei 80°C getrocknet. Das Kalzinieren erfolgte bei 550°C über 6 h (Heizrate 1°C/min) in synthetischer Luft.

P-MCM-41 nach Pauly et al. [4]

37,1 g Natriumsilikat wurden zu 200 ml Wasser gegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. In einer zweiten Lösung wurden 100 ml Wasser mit 15,9 g HDTMABr versetzt und bei 45°C solange gerührt, bis sich das Tensid vollständig gelöst hat. Anschließend wurde die Templat- zur Silikatlösung gegeben und für 30 min gerührt. Durch Zugabe einer Lösung

bestehend aus 4,0 g konzentrierter Schwefelsäure und 30 ml Wasser über 30 min wurde der pH-Wert der Suspension auf ca. 11 eingestellt, bevor das Gemisch für 24 h bei 100°C gealtert wurde. Anschließend erfolgte eine erneute pH-Anpassung auf einen Wert von ca. 10 durch Zugabe einer Lösung aus 1,0 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 ml Wasser. Nach Alterung über 24 h bei 100°C wurde die Suspension gefiltert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur für 24 h getrocknet. Das Kalzinieren erfolgte bei 600°C über 4 h in synthetischer Luft.

V-MCM-48 nach Vrålstad et al. [6]

Eine Lösung aus 21,1 g HDTMABr, 0,3 g Natriumchlorid und 67,5 g Wasser wurde mit 17 g Ethanol und 1,0 g konzentrierter Salzsäure versetzt und für 30 min gerührt. Zu dieser Lösung wurde eine zweite Lösung bestehend aus 20,5 g Natriumsilikat und 20,5 g Wasser gegeben und für 15 bis 30 min gerührt. Das resultierende Gel wurde für 72 h bei 100°C gealtert, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Entfernung des Templats wurde das Material bei 550°C über 7 h in synthetischer Luft kalziniert.

D-MCM-48 und H-MCM-48 Institutsvorschrift Universität Leipzig [8]

9,3 g Kaliumhydroxid wurden in 372 ml Wasser gelöst und 74 ml TEOS hinzugefügt. Die Lösung wurde für 10 min gerührt und dann wurden 78,8 g HDTMABr oder CTMABr zugegeben und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde für 72 h bei 95°C gealtert, anschließend filtriert und mit Wasser gewaschen. In synthetischer Luft wurde 6 h bei 550°C mit einer Aufheizrate von 1°C/min kalziniert.

S-MCM-48 nach Schumacher et al. [9]

2,6 g HDTMABr wurden zu einer Mischung aus 50 ml technischem Ethanol, 15 ml 25%-igem Ammoniak und 120 g Wasser gegeben und diese Suspension wurde für 10 min stark gerührt. 3,4 g TEOS wurden hinzugefügt und 6 oder 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Kalziniert wurde in synthetischer Luft für 6 h bei 550°C mit einer Aufheizrate von 1°C/min.

MCM-48 nach Shao [18]

10 g TEOS wurden in 50 g Wasser gegeben und bei 35°C für 40 min stark gerührt. Danach wurden 287,6 mg Natriumhydroxid und 202 mg Natriumfluorid hinzugefügt und die Lösung wurde für 1 h gerührt. Anschließend wurde 10,6 g HDTMABr zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die Suspension wurde für 24 h bei 120°C gealtert, dann filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht getrocknet. Kalziniert wurde der Feststoff bei 550°C in synthetischer Luft für 4 h bei einer Aufheizrate von 1°C/min.

Einführung von Oberflächen-Phosphorgruppen [26 abgewandelt]

Es wurde die Vorschrift von Kawi et al. [26] angewendet, jedoch mit MCM-48 statt MCM-41 gearbeitet.

1 g unkalziniertes MCM-48 wurde in 4,5 ml einer Phosphorsäurelösung, welche sich aus beliebigen Teilen an Wasser und reiner 85%tigen Phosphorsäure zusammensetzte, gegeben. Der Anteil an H_3PO_4 bestimmte dabei die Säurestärke und den Gehalt an Phosphaten in der Lösung. Die mit der Säure imprägnierte Probe wurde für 8 h bei 100°C getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte für 6 h bei 500°C mit einer Heizrate von 1°C/min.

Z-SBA-15 nach Zhao et al. [10]

4,0 g Pluronic P123 wurden in eine Mischung aus 30 g Wasser und 120 g 2 M Salzsäure gegeben und für 1 h bei 35°C gerührt. 8,5 g TEOS wurden langsam hinzugefügt. Die Suspension wurde 20 h bei 35°C gerührt und anschließend bei 80°C für 24 h gealtert, filtriert, mit Wasser gewaschen und für 16 h bei Raumtemperatur getrocknet. Der Feststoff wurde bei 500°C für 6 h mit einer Aufheizrate von 1/min in synthetischer Luft kalziniert.

G-SBA-15 nach Gómez-Cazalilla et al. [23]

5,0 g Pluronic P123 wurden mit 200 ml einer 0,4 M Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wurde für einige Stunden gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,2 g NaOH und 13,3 ml Natriumsilikat unter Rühren. Das resultierende Gel wurde für fünf Tage bei niedriger Drehzahlgeschwindigkeit stehen gelassen. Das feste Produkt wurde durch Filtration gewonnen, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 60°C getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei einer Heizrate von 10°C/min in synthetischer Luft bei 550°C für 6 h.

C-SBA-15 nach Chao et al. [24]

2,0 g Pluronic P123 wurden in 50-200 g Wasser bei 30°C unter Rühren gelöst. Des Weiteren wurde eine Mischung aus 8,3 g Natriumsilikat und 50,0 g Wasser schnell in 150 g einer 0,5 M Schwefelsäure geschüttet. Der pH-Wert wurde durch Zugabe mit einer 0,1 M NaOH-Lösung vorsichtig auf Werte zwischen 1,0 und 3,0 eingestellt. Die Pluronic-Lösung wurde daraufhin in die Silikat-Lösung gegeben und für 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C für 2-4 Tage stehen gelassen. Nach Filtration und mehrmaligem Waschen wurde der Feststoff bei 60°C über Nacht getrocknet. Die Entfernung des Templats wurde durch Kalzinierung in synthetischer Luft bei 560°C für 6 h und einer Heizrate von 1°C/min realisiert.

Phosphorhaltiges SBA-15 nach Pitchumani et al. [25]

3,0 g Pluronic P123 wurden in 5,0 g 85%tiger Phosphorsäure und 60 ml Wasser bei 40°C unter Rühren gelöst. Folgend wurden schnell 8,0 g TEOS in die Mischung gegeben und das Reaktionsgefäß mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 80 ml aufgefüllt. Die

Weiterbehandlung kann auf drei Arten erfolgen. Dabei wurde zum einen der Rührvorgang kurz nach der TEOS-Zugabe abgebrochen und die Lösung 48 h bei 40°C gehalten. Bei den beiden anderen Methoden wurde langsam (ca. 130 rpm) oder schnell (ca. 420 rpm) für 24 h bei 40°C weitergerührt. Die Feststoffe wurden bei 100°C für 24 h gealtert. Die resultierenden Produkte wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und im Ofen bei 80°C getrocknet. Zuletzt erfolgte die Kalzinierung bei 250°C für 3 h und anschließend 550°C für 7 h bei einer Heizrate von 5°C/min.

Ce-L-MCM-41 nach Laha et al. [17]

3,0 g Siliciumdioxid wurden mit 2,2 g 25%iger Ammoniumhydroxid-Lösung und 68,4 g Wasser vermischt. Anschließend wurde eine Lösung aus 0,54 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat (Si/Ce=40) in 10 g Wasser, sowie eine Lösung aus 4,6 g HDTMABr (12,5 mmol) in 30 g Wasser zugegeben und 15 min gerührt. Die Suspension wurde 48 h bei 100°C unter Rückfluss gealtert, filtriert und der Feststoff wurde mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen bei 80°C über Nacht wurde der Feststoff bei 550°C für 6 h mit einer Aufheizrate von 1°C/min in synthetischer Luft kalziniert.

Ce-SHAO-MCM-48 [18]

10 mL TEOS wurden in 50 ml Wasser bei 35°C 40 min gerührt. Anschließend wurden 0,9 g Natriumhydroxid und 0,17 g Ammoniumfluorid zugegeben. Sobald alles gelöst war, wurden 0,49 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat zugefügt. Nach 60 min Rühren wurden 10,6 g HDTMABr zugegeben und es wurde erneut 60 min gerührt. Gealtert wurde für 24 h bei 120°C, danach wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C über Nacht getrocknet. Abschließend wurde bei 550°C für 4 h bei einer Aufheizrate von 1°C/min kalziniert.

Ce-H-MCM-48 modifiziert von Institutsvorschrift Leipzig

24,7 ml TEOS wurden 5 min bei Raumtemperatur in 124 ml Wasser mit 3,7 g KOH gerührt. Nach Zugabe von 1,2 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat wurde weitere 10 min gerührt, danach wurden 26,3 g HDTMABr dazugegeben. Dieses Gemisch wurde für 30 min gerührt. Bei 100°C wurde die hellbraune Suspension 66 h ohne Rühren gealtert, anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Abschließend wurde kalziniert bei 550°C 6 h mit einer Aufheizrate von 1°C/min.

Ce-HF-MCM-48 modifiziert von Institutsvorschrift Leipzig

Zu 125 ml Wasser wurden 25 ml TEOS (23,4 g), 2,7 g Natriumhydroxid und 0,42 g Ammoniumfluorid gegeben. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 1,2 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat zugegeben und weitere 10 min gerührt. Nach Zugabe von 26,6 g HDTMABr wurde 30 min gerührt, anschließend wurde bei 95°C für 3 Tage ohne Rühren gealtert. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde der Feststoff bei 550°C 6 h kalziniert, wobei die Aufheizrate 1°C/min betrug.

Ce-S-MCM-48

In eine Lösung aus 120 g bidestilliertem Wasser, 50 ml technischem Ethanol und 45 ml 25%igem Ammoniak wurden 2,6 g HDTMABr gegeben und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 0,18 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat und 3,4 g TEOS dazu gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 550°C 6 h mit einer Aufheizrate von 1°C/min kalziniert.

Ce-SBA-15 [19]

1,0 g Pluronic P123 wurden in 35 ml wässriger HCl-Lösung (pH 2,5) gelöst. Anschließend wurden 23,97 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat und 2,3 g TEOS hinzugefügt (Ce/Si = 5) sowie 12,3 mg Ammoniumfluorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst 2 h bei Raumtemperatur, dann 24 h bei 35°C gerührt. Die Alterung wurde bei 100°C für 48 h durchgeführt, der Feststoff abfiltriert, gewaschen und bei 100°C für 24 h getrocknet. Abschließend wurde in synthetischer Luft bei 550°C für 6 h kalziniert (Aufheizrate 1°C/min).

Cer(IV)-oxid [20]

6,3 g HDTMABr und 8,7 g Cer(II)-nitrat-Hexahydrat wurden in 367 ml Wasser unter Rühren gelöst. Anschließend wurde der pH-Wert mit Ammoniak (25%) tropfenweise über 2,5 h auf den Wert von 11,4 gebracht. Dabei ergab sich nach wenigen Millilitern ein rascher Farbumschlag von weiß nach braun, im weiteren Verlauf fand ein langsamer Übergang von braun nach gelb statt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt, danach 90 h bei 90°C ohne Rühren gealtert und danach filtriert. Der gelbe Feststoff wurde mit Wasser und Aceton mehrmals gewaschen und bei 60°C für 24 h getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei 450°C für 20 h in synthetischer Luft (Aufheizrate 1°C/min).

Cer(IV)-oxid [21]

Zu einer Lösung aus 6,3 g HDTMABr in 172 ml Wasser wurde eine Lösung aus 8,5 g Cer(III)-nitrat-Hexahydrat in 195 ml Wasser gegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Ammoniak (25%) tropfenweise zugegeben, bis der pH-Wert 11,4 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 Tage bei 90°C gealtert, danach filtriert, der gelbe Feststoff mit Wasser und Aceton mehrmals gewaschen und bei 60°C für 24 h getrocknet. Die Kalzinierung erfolgte bei 450°C für 20 h in synthetischer Luft (Aufheizrate 1°C/min).

Imprägnierung**Aluminiumnitrat_Nachbehandlung**

Das kalzinierte Silica wurde mit 25 ml/g einer 0,1 M Aluminiumnitrat-Lösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde bei 110°C über Nacht getrocknet.

Imprägnierung mit Nickelnitrat und Aluminiumnitrat

Die Salze Nickelnitrat-Hexahydrat und Aluminiumnitrat-Nonhydrat wurden in 2,73 ml/g_{Silica} Wasser gelöst und auf das Trägermaterial aufgebracht. Die Flüssigkeit wurde mit einem Glasstab gleichmäßig verrührt und bei 120°C über Nacht getrocknet. Die Kalzinierung wurde 6 h bei 550°C in synthetischer Luft durchgeführt.

Imprägnierung mit EDTA/Zitronensäure [15]

Bei der Imprägnierung mit Nickelcitrat und Nickel/EDTA wurde Nickelcarbonat in 3,0 ml/g_{Silica} Wasser gegeben und unter Rückfluss auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde der Komplexbildner – Zitronensäure bzw. EDTA – im molaren Verhältnis zu Nickelcarbonat von 3:2 hinzugefügt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und auf das Trägermaterial aufgebracht. Die Flüssigkeit wurde mit einem Glasstab gleichmäßig verrührt und bei 120°C über Nacht getrocknet. Die Kalzinierung wurde 6 h bei 450°C in synthetischer Luft durchgeführt.

Templat-Ionenaustausch

Die *Template Ion Exchange* Methode wurde mit unkalzinierten MCM-Materialien durchgeführt, dabei wurde eine von Yonemitsu *et al.* [11] entlehnte Vorschrift verwendet und verändert.

Zu unkalziniertem MCM-41 und MCM-48 wurden zwischen 13 und 20 ml/g_{Silica} einer zwischen 0,05 und 0,4 M Nickelnitrat-Lösung hinzugefügt. Die Suspension wurde 1 h bei 80°C unter Rückfluss gerührt und 24 h bei 100°C gealtert. Die Suspension wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zu dem Feststoff wurden 6 ml/g_{Silica} einer zwischen 0,01 und 0,5 M Aluminiumnitrat-Lösung gegeben, 1 h bei 80°C unter Rückfluss gerührt und 24 h bei 105°C gealtert. Die Suspension wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde bei 550°C in synthetischer Luft kalziniert (Heizrate 1°C/min).

Templat-Ionenaustausch mit Ammoniumdihydrogenphosphat

Der Alterungsschritt wurde hierbei statt mit einer Al(NO₃)₃-Lösung mit einer NH₄H₂PO₄-Lösung durchgeführt.

Manipulation der Hydroxygruppenkonzentration

Um die Konzentration der Hydroxygruppen auf der Oberfläche der Katalysatoren zu erhöhen, wurden zwei verschiedene Prozeduren angewendet.

Zum einen wurden 28 ml/g_{Silica} einer volumetrischen Mischung aus 1 H₂O₂ : 1 NH₄OH : 5 H₂O zu dem jeweiligen Silica gegeben. Unter Rühren wurde die Temperatur 10 min auf 50°C gehalten. Die Suspension wurde zentrifugiert, bis sich der Feststoff deutlich am Boden des Glases abgesetzt hat. Die Flüssigkeit wurde abdekantiert und der gewonnene Feststoff bei 180°C getrocknet.

Zum Anderen wurden 20 ml/g_{Silica} Wasser dem Silica hinzugefügt und stark gerührt. Die Suspension wurde solange auf 120°C erhitzt, bis das gesamte Wasser verdampft war. Der Feststoff wurde bei 105°C über Nacht getrocknet.

Fällungskatalysatoren [79][80]

Nickelnitrat, Aluminiumnitrat und hochdisperses Siliciumdioxid wurden je nach gewünschtem Mischungsverhältnis in 150 ml Wasser gelöst bzw. suspendiert. Nach ungefähr 10 min Rühren wurden Nickel- und Aluminiumhydroxid unter Zugabe einer gesättigten Ammoniumcarbonat-Lösung bis Erreichen eines pH-Wertes von 8,5 ausgefällt. Die Suspension wurde für 2 h bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Danach wurde der Feststoff filtriert und zweimal mit 200 ml heißem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde für 24 h bei 110°C getrocknet und folgend bei 500°C für 3 h in synthetischer Luft kalziniert.

3.3 Katalytische Versuchsdurchführung

Versuchsanlage

Die für die Untersuchung der katalytischen Aktivitäten der synthetisierten Materialien verwendete Versuchsanlage ist in *Abbildung 27* dargestellt.

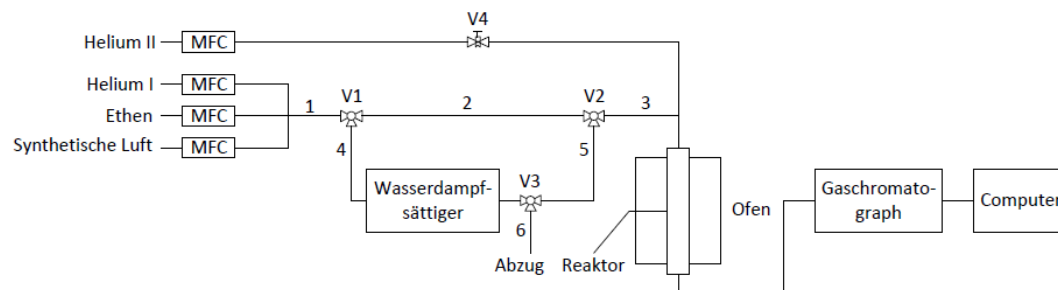


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Versuchsanlage.

Helium I, Ethen und synthetische Luft können einzeln oder in Mischungen entweder direkt in den Reaktor oder erst durch einen Wasserdampfsättiger in den Reaktor geleitet werden. Die Volumenströme werden dabei durch Massendurchflussregler (MFC) eingestellt und kontrolliert. Die Edukte werden anschließend durch einen Gaschromatographen des Typs 14-B von der Firma Shimadzu mit Flammenionisationsdetektor untersucht und die Daten an einem Computer mit dem Programm GCsolution analysiert. Der Reaktor wird mit Helium II durchströmt, wenn das Reaktionsgemisch aus Helium I und Ethen durch den Wasserdampfsättiger in den Abzug geleitet wird, um eine konstante Zusammensetzung des Eduktgemisches zu gewährleisten.

Es ist des Weiteren möglich anstelle von Ethen Propen und 1-Buten über den gleichen MFC in das Reaktorsystem einzuleiten.

Zudem ist der Wasserdampfsättiger auch für die Zuführung von Ethandampf in den Reaktor umgebaut worden. Hierfür wird der Sättiger mit reinem Ethanol anstelle von Wasser befüllt und über die Temperatur des Sättigers kann die Menge an Ethanol im Feed-Strom eingestellt werden.

Genauere Beschreibung der Katalyse-Durchführung

Die kalzinierten Katalysatoren wurden mit einem Druck zwischen 1 und 2 Tonnen gepresst und in Fraktionen zu 300 bis 500 μm gesiebt. Der Reaktor wurde mit 400 mg gesiebten Katalysatormaterial befüllt. Während der Aufheizphase wurde der Reaktor mit einem Heliumstrom von $0,627 \text{ cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$ durchströmt. Für das Ausheizen des Katalysators wurde der Reaktor auf 500°C erwärmt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten. Anschließend wurde der Reaktor auf 350°C (Reaktionstemperatur) abgekühlt. Nach einer isothermen Phase von mindestens 30 min wurde der Reaktor mit einem Gesamtstrom von $0,142 \text{ cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$, der sich aus 97% Helium und 3% Ethen (bzw. Propen, 1-Buten oder Ethanol) zusammensetzte, durchströmt. Die Produkte wurden sowohl qualitativ wie quantitativ in Abständen von 15 min analysiert.

Alternativ wurde das Reaktionsgemisch wasserdampfgesättigt zugeleitet. Eine Mischung aus Helium und Ethen wurde durch einen Wasserdampfsättiger mit einer Temperatur zwischen 3 und 30°C mit einem Gesamtvolumenstrom von $0,142 \text{ cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$ geströmt und erst dann in den Reaktor eingeleitet.

Die Regeneration der Katalysatoren erfolgte im Reaktor bei 500°C in synthetischer Luft (Volumenstrom: $0,510 \text{ cm}^3/(\text{s}\cdot\text{g})$) über Nacht.

Auswertung der Katalyse-Ergebnisse

Durch die spezifischen Retentionszeiten der entstehenden Produkte lässt sich dessen Zusammensetzung qualitativ bestimmen. Um quantitative Aussagen treffen zu können, müssen die Flächen der Signale im Chromatogramm auf die jeweiligen Stoffmengen umgerechnet werden. Die Kalibrierung der Messsignale erfolgte mittels Kalibriergase. In *Tabelle 1* sind die spezifischen Retentionszeiten der einzelnen Kohlenwasserstoffe zusammengefasst.

Tabelle 1: Retentionszeiten

Verbindung	Ethen	Propen	1-Buten	<i>trans</i> -2-Buten	<i>cis</i> -2-Buten
Retentionszeit [s]	6,33	6,55	7,08	7,27	7,42

Der Umsatz (X) und die jeweiligen Ausbeuten (Y) und Selektivitäten (S) wurden mit Gleichungen 2-4 berechnet.

$$X = \frac{\dot{n}_{\text{Ethen},0} - \dot{n}_{\text{Ethen}}}{\dot{n}_{\text{Ethen},0}} \quad (2)$$

$$Y = \frac{\dot{n}_{\text{Pr odukt}} - \dot{n}_{\text{Pr odukt},0}}{\dot{n}_{\text{Ethen},0}} \cdot \frac{|\vartheta_{\text{Ethen}}|}{|\vartheta_{\text{Pr odukt}}|} \quad (3)$$

$$S = \frac{\dot{n}_{\text{Pr odukt}} - \dot{n}_{\text{Pr odukt},0}}{\dot{n}_{\text{Ethen},0} - \dot{n}_{\text{Ethen}}} \cdot \frac{|\vartheta_{\text{Ethen}}|}{|\vartheta_{\text{Pr odukt}}|} = \frac{Y}{X} \quad (4)$$

Wobei \dot{n} der Stoffmenge in mol und ϑ dem stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion entsprechen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Als Katalysatoren für die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen eignen sich mesoporöse Silica, die mit Nickel funktionalisiert wurden. Bekannt war Nickel auf MCM-41, das über Templat-Ionenaustausch [12] oder Gleichgewichtsadsorption [14] hergestellt wurde. In der folgenden Arbeit wurden diese Katalysatorsysteme auf die mesoporösen Silica MCM-48 und SBA-15 erweitert sowie der Templat-Ionenaustausch modifiziert und weitere Funktionalisierungsmethoden wie *incipient wetness impregnation* angewendet. Des Weiteren wurden die Trägermaterialien mit Phosphor oder Cer modifiziert und die Silica-Träger auch mittels verschiedener Fällungsmethoden funktionalisiert. Die Charakterisierung der präparierten Materialien erfolgte über XRD, Stickstoff-Physisorption, Thermogravimetrie und ICP-OES. Alle synthetisierten Feststoffe wurden im Anschluss in einem Labortestreaktor auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Es wurden unter anderem verschiedene Volumenstromzusammensetzungen und Reaktionstemperaturen getestet.

Im Folgenden werden zunächst die Trägermaterialien vorgestellt. Anschließend werden nach Funktionalisierung die einzelnen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Charakterisierung und Aktivität beschrieben.

Nomenklatur der synthetisierten Materialien

Allen synthetisierten Materialien wird im Folgenden eine Nomenklatur zugeordnet, aus der die Präparationsmethode hervorgeht. Da die Trägermaterialien auch bei gleichem Namen wie z.B. MCM-41 nach unterschiedlichen Vorschriften hergestellt wurden, werden diese mit einem großen Buchstaben abgekürzt. Nach dem Trägermaterial wird die Funktionalisierung genannt.

Bei den IWI-Materialien werden vorangestellt die Beladungen in wt% angegeben, wobei erst der Anteil an Nickel und dann an Aluminium angegeben wird (*Abbildung 28*). Im Falle der Aluminium-nachbehandelten Proben wird anstelle des Zahlenwertes nur Al eingefügt.

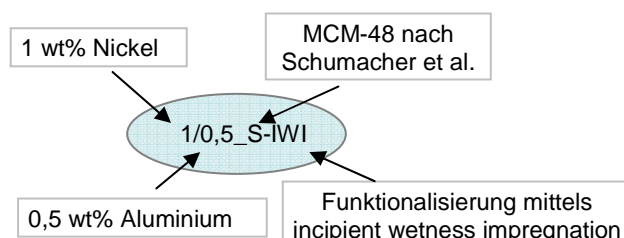


Abbildung 28: Nomenklaturerklärung für imprägnierte Materialien.

Bei den TIE-Materialien werden die Austauschkonzentrationen der Nickelnitrat- und Aluminiumnitrat-Lösungen vorangestellt (*Abbildung 29*).

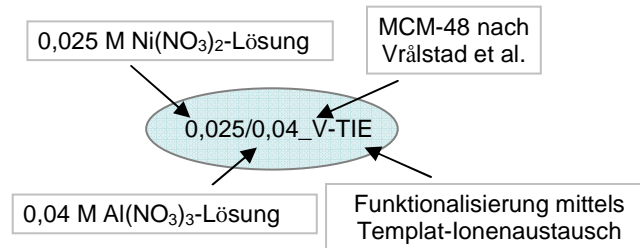


Abbildung 29: Nomenklaturerklärung für Templat-ionenausgetauschte Materialien.

Wenn es allgemein um die Differenzierung von Materialien geht, wird eine Bezeichnung verwendet, bei der zuerst die Funktionalisierung genannt wird und dann der Name des Trägermaterials wie z.B. TIE-MCM-48.

4.1 Mesoporöse Silica als Trägermaterial

4.1.1 MCM-41

MCM-41 wurde nach vier verschiedenen Präparationsmethoden synthetisiert. Sie unterscheiden sich vor allem in den verwendeten Silicaquellen. Zwei Methoden (nach Grün et al. [3] und Witt [8]) gehen von TEOS aus, eine von Siliciumdioxid (Abe et al. [5]) und eine von Natriumsilikat (Pauly et al. [4]). Auch die Alterungsbedingungen wurden stark variiert. Zusammenfassend ist dies in *Tabelle 2* aufgelistet.

Tabelle 2: Präparationsbedingungen für MCM-41

Material	Silicaquelle	Medium	Alterung
G-MCM-41	TEOS	NH ₃	-
W-MCM-41	TEOS	NH ₃	-
P-MCM-41	Natriumsilikat	H ₂ SO ₄ (basisch)	+
A-MCM-41	amorphes SiO ₂	NaOH	+

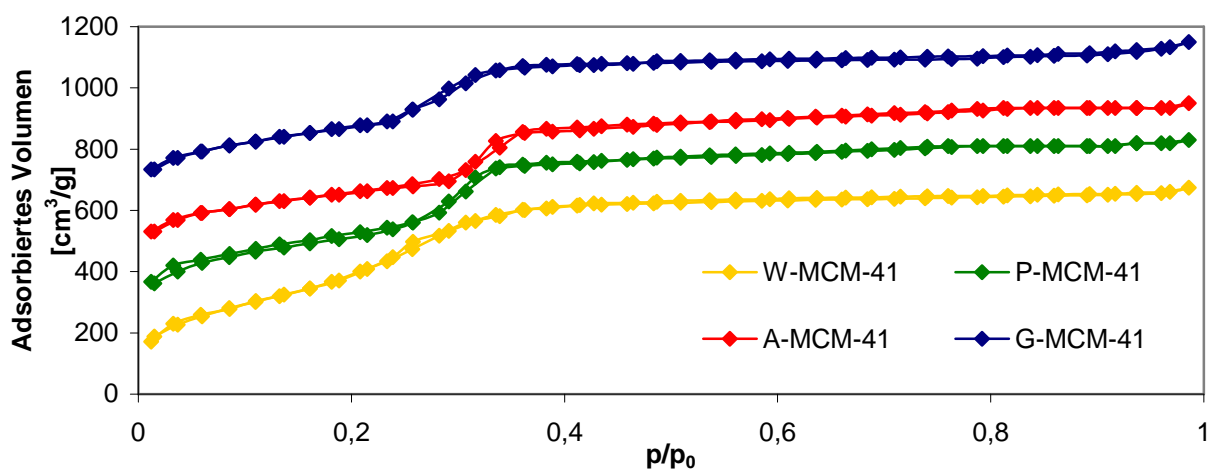


Abbildung 30: Sorptionsisothermen von verschieden präparierten MCM-41 (jeweils um 200 cm³/g entlang der y-Achse übereinandergelegt).

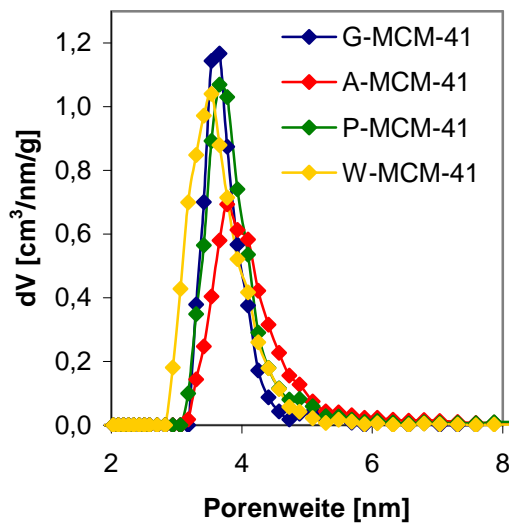


Abbildung 31: Porenweiteverteilung von MCM-41.

In *Abbildung 30* sind die Sorptionsisothermen der verschiedenen synthetisierten MCM-41-Proben dargestellt. Alle vier Isothermen zeigen den charakteristischen Verlauf für MCM-41 mit einer Stufe bei einem relativen Druck von etwa 0,3. Die Porenweiteverteilung ist in *Abbildung 31* gezeigt, deren Maxima jeweils knapp unterhalb von 4 nm liegen. In *Tabelle 3* sind die N_2 -Physisorptionsergebnisse zusammengefasst. Die größte Oberfläche weist W-MCM-41 auf, das aber aufgrund der benötigten Templatkonzentration bezogen auf die der Silicaquelle das teuerste Material ist.

Tabelle 3: N_2 -Physisorptionsergebnisse von MCM-41

Name	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
G-MCM-41	1048	3,7	0,8
A-MCM-41	952	3,8	1,4
P-MCM-41	1184	3,7	1,2
W-MCM-41	1343	3,5	1,0

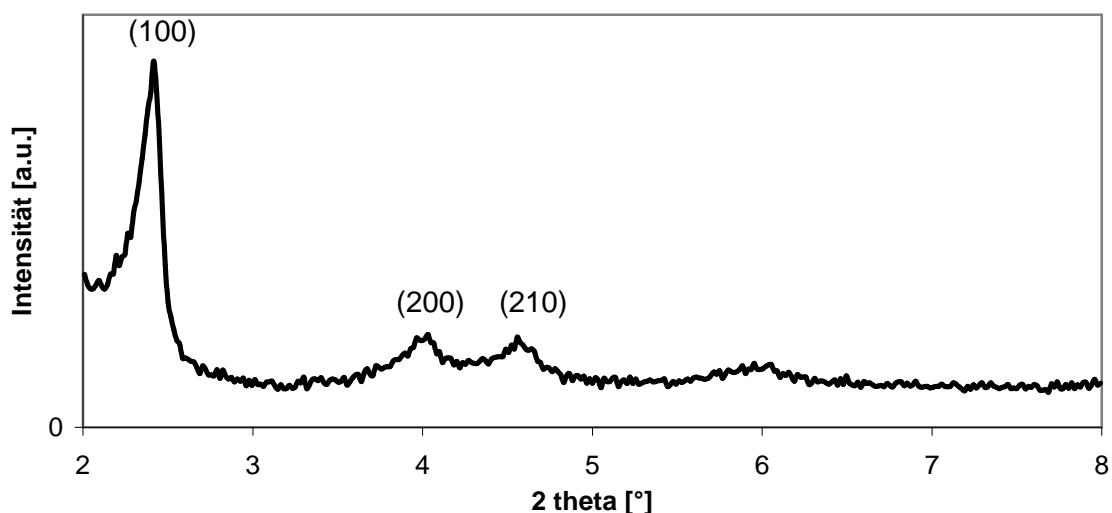


Abbildung 32: Nahwinkel-Röntgendiffraktogramm von MCM-41.

Am schnellsten und mit geringem Templateinsatz lässt sich mit guten Ergebnissen G-MCM-41 herstellen, das nach einem Tag fast fertig synthetisiert werden kann. Das Porenvolumen ist bei diesem Material aber von allen vier Feststoffen das niedrigste. A-MCM-41 weist die geringste BET-Oberfläche auf. Dies könnte auch daran liegen, dass anstelle von kolloidalen

Siliciumdioxid, wie in der Originalsynthেসevorschrift angegeben, nur amorphes angewendet worden ist. Es ist zudem durch die hohen Temperaturen bei der Alterung relativ aufwendig zu präparieren.

Der endgültige Strukturbeweis erfolgte durch Nahwinkel-Röntgendiffraktometrie. Es konnten für alle vier Methoden die charakteristischen Reflexe der Kristallebenen (100), (200) und (210) bei $2\theta = 2,4^\circ$; $4,2^\circ$ und $5,0^\circ$ beobachtet werden.

4.1.2 MCM-48

MCM-48 wurde nach vier verschiedenen Synthesevorschriften präpariert. Hierbei wurden im Einzelnen das Tensidmolekül, die Silicaquelle, der pH-Wert und die thermale Nachbehandlung variiert. In *Tabelle 4* sind die Präparationsbedingungen kurz zusammengefasst sind.

Tabelle 4: *Präparationsbedingungen für die verschieden synthetisierten MCM-48*

Silica	Tensid	Silicaquelle	pH, Medium	Hydrotherm. Behandlung
H-MCM-48	$(\text{H}_{33}\text{C}_{16})(\text{H}_3\text{C})_3\text{NBr}$	TEOS	basisch	+
D-MCM-48	$(\text{H}_{25}\text{C}_{12})(\text{H}_3\text{C})_3\text{NBr}$	TEOS	basisch	+
V-MCM-48	$(\text{H}_{33}\text{C}_{16})(\text{H}_3\text{C})_3\text{NBr}$	Natriumsilikat	sauer/Ethanol	+
S-MCM-48	$(\text{H}_{33}\text{C}_{16})(\text{H}_3\text{C})_3\text{NBr}$	TEOS	basisch/Ethanol	-

Jede Methode führte zu hoch geordnetem MCM-48. Der Strukturnachweis erfolgte mittels Nahwinkel-Röntgendiffraktometrie (*Abbildung 33*). Es sind deutlich folgende Reflexe ersichtlich: (211), (220), (420) und (332) [27].

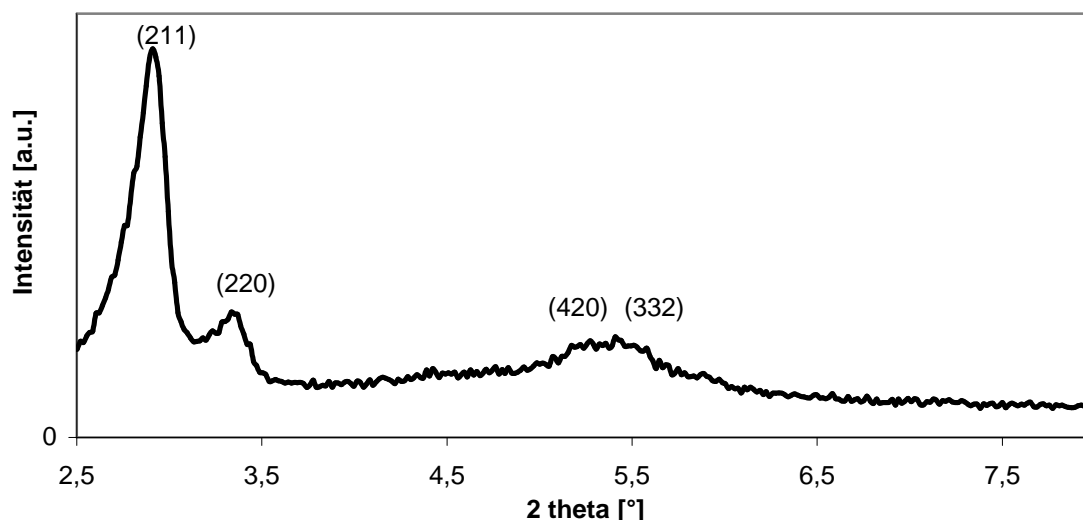


Abbildung 33: *Nahwinkel-Röntgendiffraktogramm von MCM-48.*

Die Sorptionsisothermen sind in *Abbildung 34* dargestellt sowie in *Abbildung 35* die Porengrößenverteilung nach DFT. Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorptionsanalyse sind in *Tabelle 5* zusammengefasst. Die Oberflächen aller MCM-48 Proben waren größer als

1000 m²/g und der durchschnittliche Porendurchmesser belief sich zwischen 3,4 – 3,6 nm. Diese Werte entsprechen den in der Literatur angegebenen.

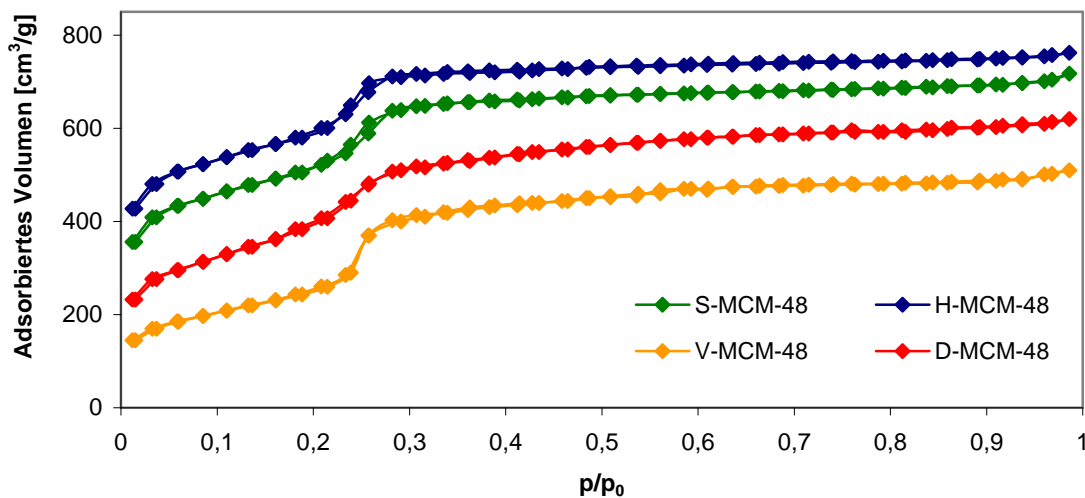
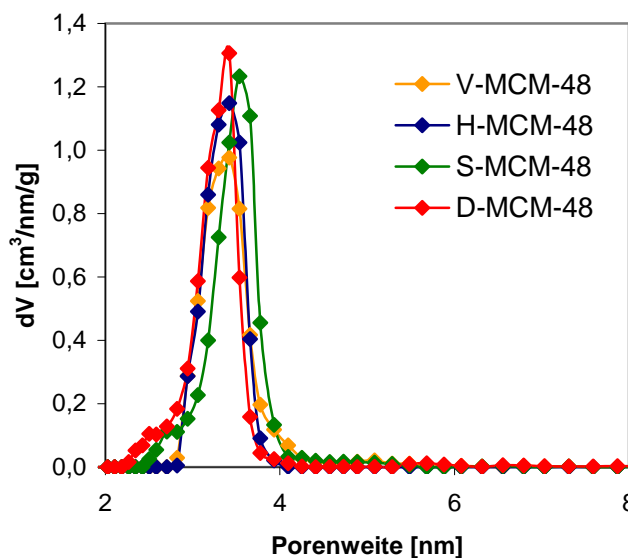


Abbildung 34: Sorptionsisothermen von S-, H-, V- und D-MCM-48, die Isothermen wurden entlang der y-Achse um jeweils 100 cm³/g nach oben verschoben.

Tabelle 5: N₂-Physisorptionsergebnisse von MCM-48

Silica	BET Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
D-MCM-48	1179	3,4	0,7
H-MCM-48	1188	3,5	0,8
V-MCM-48	1096	3,5	0,7
S-MCM-48	1131	3,6	0,8



Neben den oben beschriebenen MCM-48-Proben wurde auch eine Vorschrift nach Shao et al. [18] angewendet. Das resultierende Silica wies eine BET-Oberfläche von 842 m²/g auf mit einer einheitlichen Porenverteilung (4,6 nm). Im Röntgendiffraktogramm konnte die kubische MCM-48 nicht nachgewiesen werden, so dass im Weiteren auf dieses Material nicht eingegangen wird.

Abbildung 35: Porenweiteverteilung von MCM-48.

4.1.3 SBA-15

SBA-15 wurde nach der Vorschrift von Zhao et al. [10] synthetisiert. Bei der Präparation wurde vor allem der Einfluss der Alterungsbedingungen auf die Struktur des SBA-15 untersucht. So wurden vier identische Ansätze unterschiedlichen Alterungsbedingungen ausgesetzt: 24 h bei 80°C statisch (ohne Rühren, geschlossenes System), 24 h bei 80°C dynamisch (unter Rühren, offenes System), 24 h bei 100°C statisch und einmal wurde auf die Alterung verzichtet.

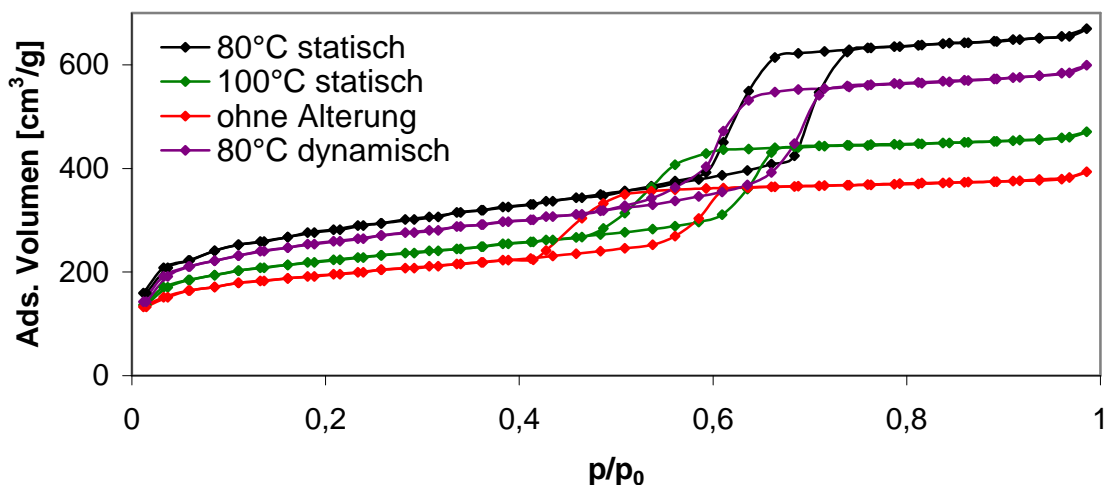


Abbildung 36: Sorptionsisothermen von unterschiedlich gealtertem SBA-15.

Mit den kalzinierten Proben wurden N_2 -Physisorptionsmessungen durchgeführt, um die Oberfläche und den durchschnittlichen Porendurchmesser zu bestimmen (Abbildung 36 und Tabelle 6).

Tabelle 6: N_2 -Physisorptionsergebnisse von SBA-15 mit unterschiedlichen Alterungsbedingungen

SBA-15	BET-Oberfläche [m ² /g]	Poren- durchmesser [nm]	Poren- volumen [cm ³ /g]
80°C statisch	961	7,0	0,97
100°C statisch	777	5,9	0,68
ohne Alterung	686	5,1	0,57
80°C dynamisch	911	7,0	0,87

Sowohl die Sorptionsisothermen als auch die Verteilung des Porenvolumens auf die Porengrößen waren sehr ähnlich. Für jede hydrothermale Nachbehandlung ist die charakteristische Sorptionsisotherme mit der ausgeprägten Hystereseschleife, aufgrund der Kapillarkondensation in den Mesoporen, ersichtlich. Die Struktur wird sehr stark von der Alterungstemperatur beeinflusst (Tabelle 6), jedoch kaum davon, ob statische oder dynamische Bedingungen vorliegen. Im Vergleich zu den Proben, die bei 80°C gealtert wurden, besitzt das bei 100°C gealterte Silica eine kleinere Oberfläche, kleinere Poren und ein kleineres Porenvolumen.

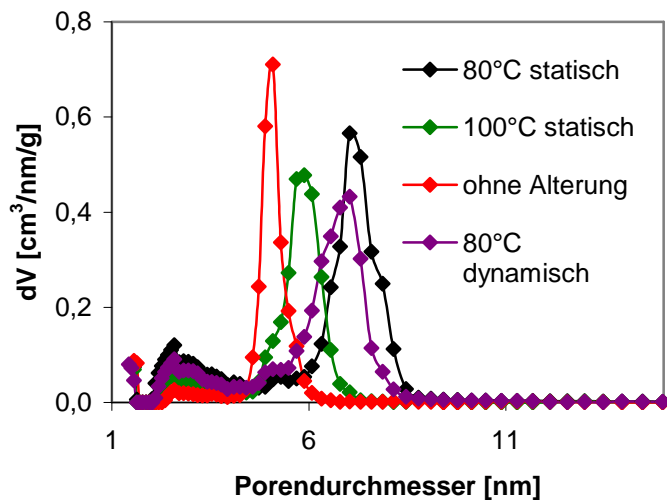


Abbildung 37: Porenweiteverteilung nach DFT von unterschiedlich gealtertem SBA-15.

Die erhöhte Temperatur führte wahrscheinlich zu einer erhöhten Löslichkeit, weshalb die mesoporöse Struktur stärker angegriffen wurde, die infolgedessen schneller kollabierte. Während der Alterung wurden diese Poren vergrößert beziehungsweise durch die Ostwald-Reifung verkleinert. Das ungealterte SBA-15 besitzt im Vergleich die kleinste Oberfläche.

Die Porenverteilung ist aber bei diesem Material sehr scharf definiert, da es zur Porenaufweitung erst durch den Alterungsschritt kommt.

Neben TEOS wurde auch Natriumsilikat als Silicaquelle eingesetzt. Es wurde auf Synthesevorschriften von Gómez-Cazalilla et al. [23] und Chao et al. [24] zurückgegriffen. Die Sorptionsisothermen mit der charakteristischen Hystereseschleife sind auch bei diesen Materialien zu sehen, die Oberflächen und Porendurchmesser sind aber geringer.

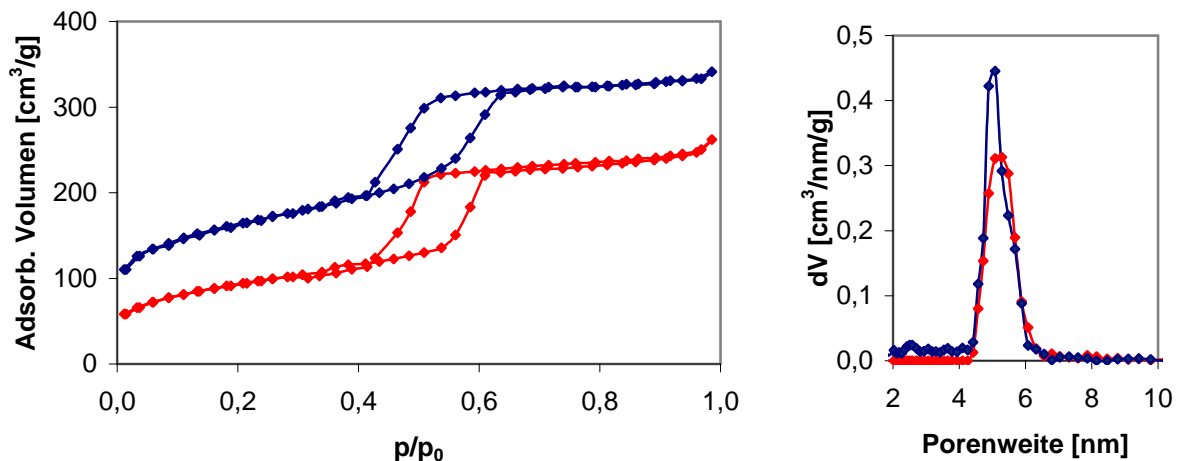


Abbildung 38: N_2 -Physisorption; rechts: Sorptionsisotherme; links: Porenweiteverteilung von SBA-15 synthetisiert mit Natriumsilikat nach Gomez-Cazalilla et al. [23] (rot) und Chao et al. [24] (blau).

Für G-SBA-15 wurde eine BET-Oberfläche von $324\text{ m}^2/\text{g}$ bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser von $5,3\text{ nm}$ erreicht. Für C-SBA-15 betrug die Oberfläche $563\text{ m}^2/\text{g}$ und der Porendurchmesser $5,1\text{ nm}$.

4.1.4 Phosphat-substituiertes MCM-48 und SBA-15

Ziel der Modifikation mit Phosphor ist die Steigerung der Acidität des Katalysators durch den Einbau von Brønsted-Zentren. Dadurch soll die hydrothermale Stabilität des Trägermaterials erhöht und die Isomerisierungsreaktion der ETP-Reaktion gesteigert werden. Das Phosphat kann sowohl während der Synthese des Trägermaterials zugegeben werden oder danach aber vor der Nickelfunktionalisierung.

MCM-48 wurde nachträglich mit Phosphorsäure in Anlehnung an die Vorschrift von Kawi et al. [26] für MCM-41 behandelt. Der Vorteil hierbei ist, dass das Phosphat nicht direkt ins Trägermaterial eingebaut und das Silica-Gerüst dadurch geschwächt wird, sondern das Phosphat durch Grafting über die Wechselwirkung von Si-OH-Gruppen und P-OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials gebunden wird.

Die Modifizierung wurde mit verschiedenen Phosphorsäure-Konzentrationen durchgeführt. Die Präparation wurde mit einer Lösung aus drei Teilen konzentrierter Phosphorsäure und einem Teil Wasser sowie mit einer Lösung aus gleichen Anteilen realisiert. Die Untersuchung mittels N_2 -Physisorption zeigte, dass die Säurebehandlung die spezifische Oberfläche beider MCM-48-Proben auf unter $50 \text{ m}^2/\text{g}$ senkte und somit diese Modifikationsreaktion die geordnete Struktur zerstörte. Die Durchführung wurde aus Vorschriften ausgehend von MCM-41 auf MCM-48 übertragen, aber das Silicagerüst des MCM-48 ist schwächer und empfindlicher gegenüber Säuren als MCM-41.

Bei SBA-15 wurde der Phosphor schon während der Präparation unter Verwendung von Phosphorsäure anstelle von Salzsäure zugegeben. Durch die schwächer saure Phosphorsäure kann man noch kontrollierter Einfluss auf die Silica-Bildung nehmen. Wie in der Literatur [25] beschrieben, wurde derselbe Synthesansatz nach Zugabe von TEOS auf drei verschiedene Arten weiterbehandelt. Langsames Rühren soll hierbei zu Faserbündeln und schnelles Rühren zu vereinzelt Fasern führen. Bei ruhenden Bedingungen sollen sich charakteristische Silicafilme und sogenannte Kuchenstrukturen bilden.

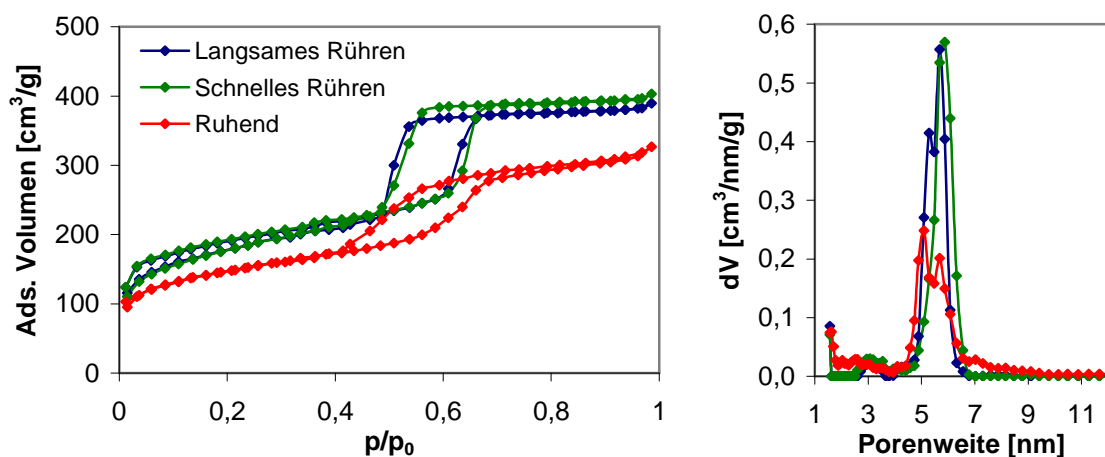


Abbildung 39: N_2 -Physisorption; links: Sorptionsisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von SBA-15 substituiert mit Phosphat.

In *Abbildung 39* sind die Sorptionsisothermen und die Porenweiteverteilungen der synthetisierten Proben dargestellt. In *Tabelle 7* sind die BET-Oberflächen zusammengefasst.

Tabelle 7: N_2 -Physisorptionsergebnisse von P-modifiziertem SBA-15

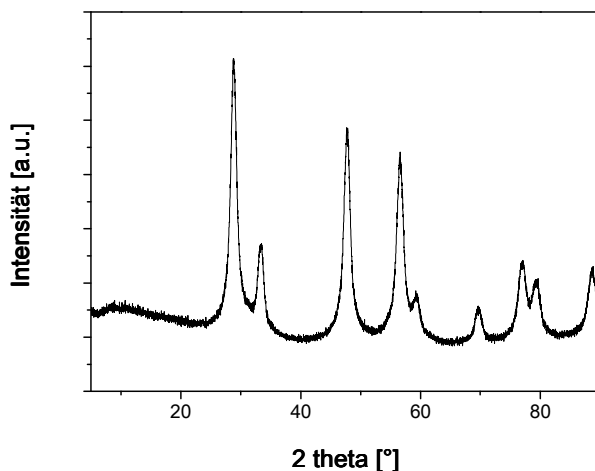
Phosphor-SBA-15	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
Langsames Rühren	639	5,7	0,57
Schnelles Rühren	647	5,9	0,59
Ruhend	695	5,1	0,48

Die Oberflächen und durchschnittlichen Porendurchmesser sind geringer als von Z-SBA-15. Die Sorptionsisothermen der gerührten Proben zeigen die typische steile Hystereseschleife von SBA-15. Das unter ruhenden Bedingungen weist eine etwas längergestreckte Schleife auf.

4.1.5 Cer-substituierte mesoporöse Silica

Cer(IV)-oxid

Für eine bessere Charakterisierung von Cer-substituierten mesoporösen Silica wurde auch reines mesoporöses Cer(IV)-oxid nach den Synthesevorschriften von Terribile et al. präpariert [20,21,48]. Cer(IV)-oxid hat keine geordnete Struktur, die sich über größere Bereiche erstreckt, sondern weist nur kleinste Kristalle auf. Dort bilden die Ce^{4+} -Kationen eine kubisch-dichteste Kugelpackung, während die O^{2-} -Anionen alle Tetraederlücken besetzen. Es handelt sich um die Kalziumfluorid-Kristallstruktur.

**Abbildung 40:** Fernwinkel-XRD von CeO_2 .

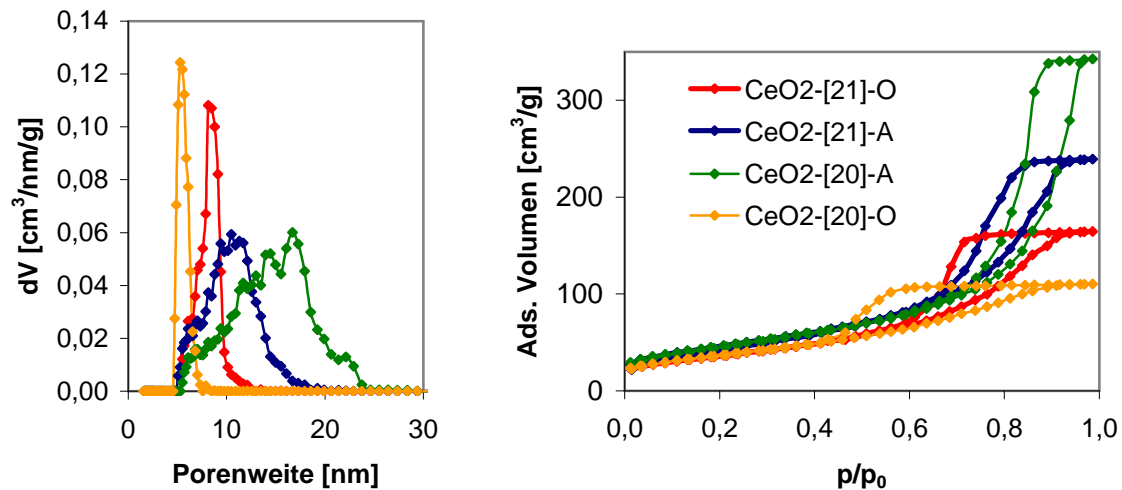
In Abbildung 40 ist das Pulverröntgendiffraktogramm von Ceroxid dargestellt mit den charakteristischen Reflexen der Netzebenen von (200) bei $33,28^\circ 2\theta$, (220) bei $47,83^\circ 2\theta$, (311) bei $56,79^\circ 2\theta$.

In Tabelle 8 und in Abbildung 41 sind die N_2 -Physisorptionsergebnisse zusammengefasst. Die Oberflächen sind für beide Synthesevorschriften relativ zu den oben beschriebenen Silica gering.

Die gealterten Materialien haben jeweils eine etwas höhere Oberfläche sowie einen größeren Porendurchmesser sowie ein größeres Porenvolumen. Die Sorptionsisothermen weisen jeweils eine Hystereseschleife auf und die Stufe in der Isotherme erfolgt bei relativ hohen p/p_0 -Verhältnissen. Die Porenweiteverteilung ist bei den ungealterten Proben diskret, bei den gealterten Materialien ist die Verteilung sehr breit, undefiniert und bei höheren Werten angesiedelt.

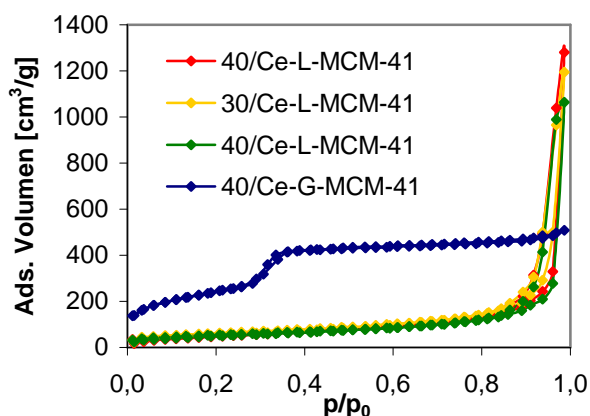
Tabelle 8: N_2 -Physisorptionsergebnisse von Cer(IV)-oxid je nach Vorschrift und Alterung

Material [Vorschrift]	Alterung	BET-Oberfläche [m^2/g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm^3/g]
CeO ₂ -[20]-A	ja	165	16,7	0,52
CeO ₂ -[20]-O	nein	131	5,3	0,16
CeO ₂ -[21]-A	ja	164	10,5	0,36
CeO ₂ -[21]-O	nein	130	8,2	0,25

**Abbildung 41:** N_2 -Physisorption; links: Porenweiteverteilung; rechts: Sorptionsisothermen von Cer(IV)-oxid.

Cer-MCM-41

Um Ce-MCM-41 zu synthetisieren, wurde auf die Vorschrift von Laha et al. [17] zurückgegriffen sowie die Synthesevorschrift nach Grün et al. [3] modifiziert.

**Abbildung 42:** Sorptionsisothermen von Ce-MCM-41.

Nach Laha et al. [17] wurden eine Probe mit einem Silicium/Cer-Verhältnis von 30:1 (30/Ce-L-MCM-41) und zwei mit einem Verhältnis von 40:1 (40/Ce-L-MCM-41) präpariert. Das nach der Grundvorschrift nach Grün et al. [3] synthetisierte wies ein Silicium/Cer-Verhältnis von 40:1 (40/Ce-G-MCM-41) auf. Alle besaßen eine Gelbfärbung. In *Abbildung 42* sind die Sorptionsisothermen der Ce-MCM-41-Materialien dargestellt.

Auffallend ist der flache Verlauf der nach Laha et al. [17] synthetisierten Proben im Bereich von $p/p_0 = 0,00 - 0,85$, der dann in eine steile Hysterese mündet. Wertet man die Ergebnisse der N_2 -Physisorptionsmessung aus, erhält man eine Oberfläche von 190 – 218 m^2/g bei 0,28 – 0,38 cm^3/g Porenvolumen. Dabei ist im Gegensatz zu Si-MCM-41 keine definierte

Porengröße vorhanden, sondern eine fast gleichmäßige Verteilung des Porenvolumens auf Poren mit 1,5 – 31,5 nm Durchmesser. Entgegengesetzt der Erwartungen besitzt Ce-MCM-41 nicht ähnliche strukturelle Eigenschaften von Si-MCM-41, sondern gleicht eher mesoporösem Cer(IV)-oxid. Auch die Oberfläche und das Porenvolumen entsprechen denen von Cer(IV)-oxid.

Betrachtet man die Röntgen-Diffraktogramme (*Abbildung 43*), so sind bei beiden 40/Ce-L-MCM-41-Materialien keine Reflexe von Cer(IV)-oxid beobachtbar, was darauf schließen lässt, dass Cer in das Silica-Gerüst eingebaut wurde. Bei 30/Ce-L-MCM-41 sind die Reflexe von Cer(IV)-oxid sichtbar, obwohl sich das Adsorptions-Desorptions-Verhalten nicht von 40/Ce-L-MCM-41 unterscheidet und auch die Verteilung der Porengrößen fast identisch ist. Da bei 30/Ce-L-MCM-41 statt 2,5% Cer 3,3% Cer verwendet wurden, könnte es sein, dass bei den 40/Ce-L-MCM-41-Proben einfach die Ceroxidkonzentration zu gering für die charakteristischen Reflexe ist. Bei dieser Synthesemethode konnte kein MCM-41-ähnliches Material nachgestellt und die in der Literatur [17] angegebenen Oberflächen von über 1000 m²/g nicht erreicht werden.

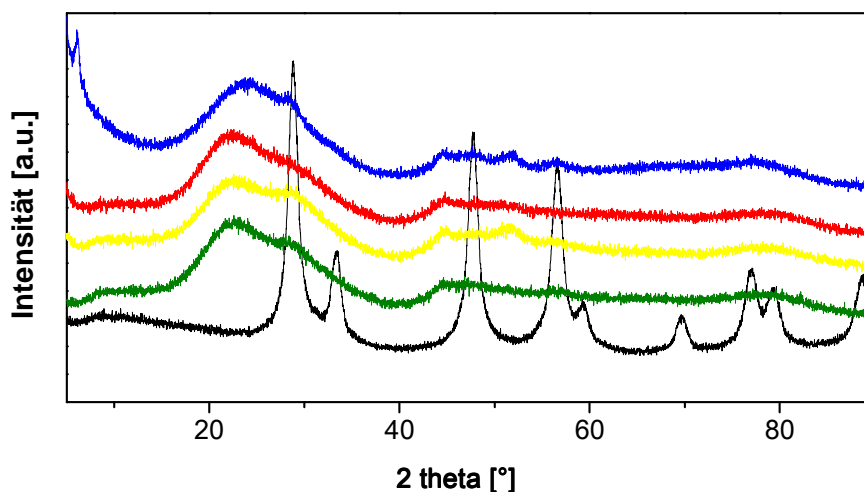


Abbildung 43: XRD-Diffraktogramme; schwarz: Cer(IV)oxid, grün: 40/Ce-L-MCM-41; gelb: 30/Ce-L-MCM-41; rot: 40/Ce-L-MCM-41; blau: 40/Ce-G-MCM-41.

Die modifizierte Synthese nach Grün et al. [3] brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis. Bei dieser Präparation wurde zur gewohnten Synthesemethode von MCM-41 noch Cernitrat hinzugegeben. Zwar besitzt das 40/Ce-G-MCM-41 eine Sorptionsisotherme entsprechend Si-MCM-41 und auch die Werte für die Oberfläche (870 m²/g), den Porendurchmesser (3,8 nm) und dessen Verteilung sowie das Porenvolumen (0,73 cm³/g) liegen in der gleichen Größenordnung, jedoch zeigt sich im Röntgendiffraktogramm der Grund dafür: Das Cer(IV)-oxid liegt als Nanopartikel auf der Oberfläche vor und wurde zumindest nicht vollständig eingebaut. Da allerdings nur 2,5 % Cer eingesetzt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass der Teil, der eingebaut wurde, marginal ist gegenüber dem Teil, der als Nanopartikel vorliegt, da dessen Reflexe sonst nicht so deutlich sichtbar wären. Mit dieser Syntheseroute wurde nur das Si-MCM-41 mit Cer(IV)-oxid-Nanopartikeln geträgert.

Ce-MCM-48

Bei der Synthese von Ce-MCM-48 wurde sowohl eigenständig die Präparationsmethoden von H- und S-MCM-48 modifiziert sowie auf eine Vorschrift für Ce-MCM-48 von Shao *et al.* [18] (Ce-SHAO-MCM-48) zurückgegriffen. Es wurden vier verschiedene Präparate synthetisiert und charakterisiert, die sich zumindest optisch aufgrund ihrer hellgelben beziehungsweise beigen Färbung ähnelten. In *Tabelle 9* und *Abbildung 44* sind die N₂-Physisorptionsergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 9: N₂-Physisorptionsergebnisse von Ce-MCM-48

Material	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
Ce-H-MCM-48	719	4,9	0,64
Ce-S-MCM-48	1193	3,5	0,96
Ce-SHAO-MCM-48	949	3,7	0,73
Ce-HF-MCM-48	974	3,5	0,86

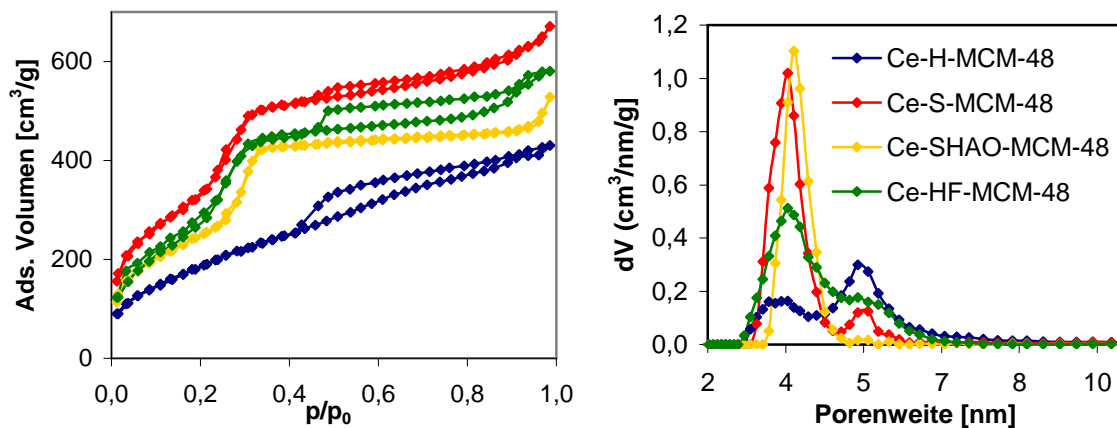


Abbildung 44: N₂-Physisorption; links: Sorptionsisotherme, rechts: Porenweiteverteilung von Ce-MCM-48.

Für die Synthese von Ce-H-MCM-48 wurde die Vorschrift für H-MCM-48 als Grundlage für Ce-MCM-48 verwendet. Hierbei wurde nach der Zugabe von TEOS aber vor dem Zuführen des Templats Cer(III)nitrat-Hexahydrat beigemischt. Betrachtet man das Röntgendiffraktogramm (*Abbildung 45*), ist sofort erkennbar, dass das Cer nicht in das Silica-Gerüst eingebaut wurde, sondern als Cer(IV)-oxid-Nanopartikel vorliegt, da deutlich die Ceroxid-Reflexe ersichtlich sind. Dies hat auch unmittelbar eine Reduktion der Oberfläche von 1188 m²/g auf 719 m²/g und eine Verringerung des Porenvolumens von 0,8 cm³/g auf 0,6 cm³/g zur Folge, obwohl nur 2,5 % Cer eingesetzt wurden.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Ce-S-MCM-48 beobachtet. Hierbei wurde die Synthesevorschrift von Schumacher *et al.* [9] so verändert, dass gleichzeitig mit TEOS auch Cernitrat zugegeben wurde. Im Röntgendiffraktogramm (*Abbildung 45*) sind ebenfalls deutlich die Reflexe von Cer(IV)-oxid erkennbar, so dass vermutlich das Cer nicht in die Silica-Gerüststruktur eingebaut worden ist. Auffallend ist, dass sich die Werte für die Oberfläche und für das Porenvolumen keinesfalls verringert haben, wie zu erwarten

gewesen wäre, sondern eher gestiegen sind. Da sich die Präparation von reinem S-MCM-48 nur durch die Zugabe von Cernitrat und die verwendete Menge an Ammoniak unterscheidet, liegt die Vermutung nahe, dass ein höherer pH-Wert die Porosität von S-MCM-48 erhöht.

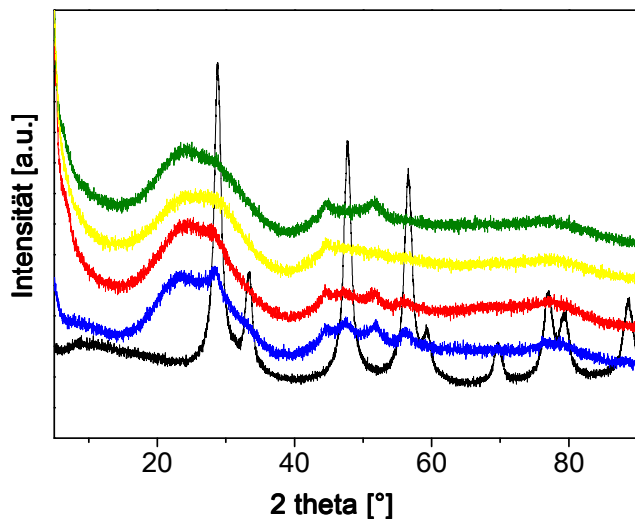


Abbildung 45: Fernwinkel-XRD; schwarz: Ceroxid; blau: Ce-H-MCM-48, rot: Ce-S-MCM-48; gelb: Ce-HF-MCM-48; grün: Ce-SHAO-MCM-48.

Die Synthese von Ce-SHAO-MCM-48 scheint hingegen erfolgreich gewesen zu sein. Im Röntgendiffraktogramm sind keine Reflexe von Ceroxid ersichtlich, was bedeutet, dass höchstens ein kleiner Teil des eingesetzten Cer-Precursors zu Ceroxid-Partikeln reagierte. Eine weitere Bestätigung ergibt sich aus der Sorptionsisothermen, die reinem MCM-48 gleicht. Mit einer Oberfläche von $949 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer stark definierten Porenverteilung ist die Qualität des synthetisierten Materials gut.

Bei der Synthese von Ce-SHAO-MCM-48 wurde Ammoniumfluorid und Natriumhydroxid eingesetzt, so dass in einem nächsten Versuch die Synthesevorschrift von H-MCM-48 so verändert wurde, dass anstelle von Kaliumhydroxid Natriumhydroxid verwendet wurde und anteilig Ammoniumfluorid hinzugefügt wurde (Ce-HF-MCM-48). Es scheint, dass auch diese Präparationsmethode zum Erfolg führte. Die Ergebnisse aus dem Röntgendiffraktogramm sprechen für einen Einbau von Cer ins Silica-Gerüst, da auch hier keine Ceroxid-Reflexe ersichtlich sind. Die Daten aus den N_2 -Physisorptionsmessungen gleichen denen von Ce-SHAO-MCM-48. So besitzt Ce-HF-MCM-48 eine BET-Oberfläche von $974 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$. Lediglich die Porenweiteverteilung ist weniger definiert.

So ist vermutlich für eine erfolgreiche Synthese von Ce-MCM-48 der Einsatz von Fluorid-Ionen erforderlich und begünstigt erheblich den Einbau von Cer ins Silica-Gerüst.

Cer-SBA-15

Bei der Synthese von Cer-substituiertem SBA-15 wurde auf die Vorschrift von Mu et al. [19] zurückgegriffen, bei der auch Fluorid-Ionen zugegeben werden. Betrachtet man die Cer-substituierten SBA-15-Materialien 5_Ce-SBA-15 (5% Cer) und 10_Ce-SBA-15 (10% Cer) und vergleicht diese mit Si-SBA-15, das etwa gleiche Alterungsbedingungen hatte, so stellt man fest, dass der Einbau von Cer kaum Einfluss auf Oberfläche, Porenvolumen und Porenweite hat. Auch das Adsorptions-Desorptions-Verhalten weicht nicht von dem der unsubstituierten Si-SBA-15-Materialien ab, wie an der identischen Form der Sorptionsisothermen sichtbar ist (Abbildung 46).

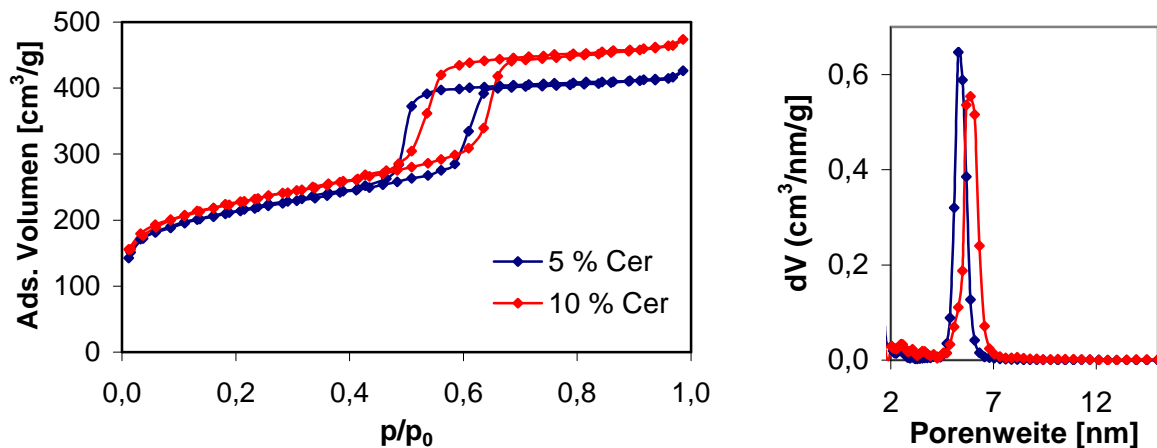


Abbildung 46: N₂-Physisorption; links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung.

Da im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe von Ceroxid erkennbar sind, wie in *Abbildung 47* dargestellt, kann davon ausgegangen werden, dass der Einbau von Cer erfolgreich war, auch wenn die Materialien sich optisch nicht von unsubstituiertem SBA-15 unterscheiden.

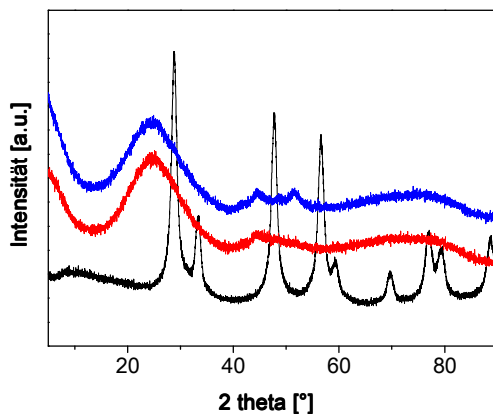


Abbildung 47: Fernwinkel-XRD, schwarz: Ceroxid, rot: 10_Ce-SBA-15; blau: 5_Ce-SBA-15.

Tabelle 10: N₂-Physisorptionsergebnisse von Ce-SBA-15

Cer-Anteil	BET-Oberfläche [m ² /g]	Durchmesser [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]
5%	732	5,2	0,62
10%	787	5,8	0,62

Die Präparation von Ce-SBA-15 erfolgt im sauren Milieu. Um dennoch Cer einzubauen, ist es notwendig, den pH-Wert zu erhöhen, was allerdings die Synthese von SBA-15 erschwert. Sobald der pH-Wert über 3 steigt, bildet sich keine geordnete Struktur aus, da jedoch unter einem pH-Wert von 2,5 kaum Cer eingebaut wird, ist der sinnvoll einsetzbare Arbeitsbereich sehr eng.

4.1.6 Validierung des Zhuravlev-Modells

Um die Konzentration der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Trägermaterialien bestimmen zu können, wurde das Zhuravlev-Modell [28] verwendet. Zuerst wurde amorphes Siliciumdioxid mit Wasserstoffperoxid, Ammoniumhydroxid und Wasser vollständig

hydroxiliert. Dies führt zu der maximalen Konzentration an OH-Gruppen auf silikatischen Materialien von $4,6 \text{ OH nm}^{-2}$. Das auf diese Weise behandelte Material wurde anschließend durch eine thermogravimetrische Analyse untersucht. In *Abbildung 48* ist der Massenverlust der Probe bis zu einer Temperatur von 800°C unter Argonstrom ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) gezeigt.

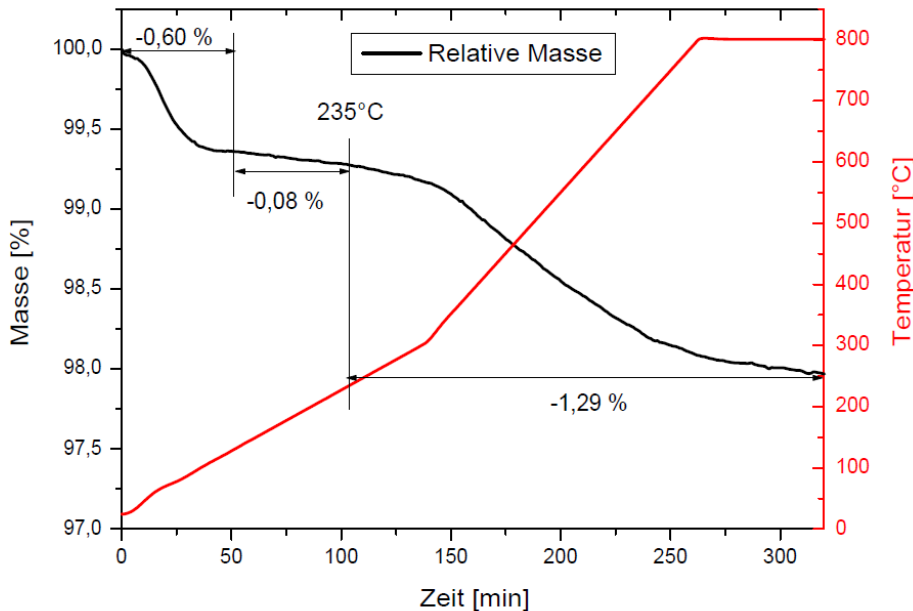


Abbildung 48: Massenverlust bei steigender Temperatur eines vollkommen hydroxilierten Silica.

Zu Beginn der Messung nimmt die Masse der Probe durch Desorption von Wasser aufgrund des großen Wasserkonzentrationsgradienten zwischen dem sehr reinen Argongas und der Probe schnell ab. Da Adsorption und Desorption im Gleichgewicht stehen und das desorbierte Wasser mit dem Argonstrom entfernt wird, desorbiert immer mehr Wasser. Dieses Gleichgewicht wird bei steigenden Temperaturen noch zusätzlich auf die Seite der Desorption verschoben. Der Massenverlust zwischen 100° und 300°C ist gering. Erst ab 300°C beginnt ein Großteil der Silanole zu kondensieren und Wasser freizusetzen, was durch die stärkere negative Steigung der relativen Masse sichtbar ist. Eine klare Trennung zwischen der Entfernung von adsorbiertem Wasser und dem Beginn der Dehydroxylierung ist bei 235°C möglich. Daher wird nur der Masseverlust ab dieser Temperatur für die Berechnung berücksichtigt. Die spezifische Oberfläche wurde zu $183 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt und daraus eine Konzentration der Silanolgruppen von $4,7 \text{ OH nm}^{-2}$ errechnet.

Die Messung wurde bis zu einer Temperatur von 800°C durchgeführt. Zhuravlev sagt bei dieser Temperatur noch eine Konzentration von $0,7 \text{ OH nm}^{-2}$ voraus [28]. Addiert man diese verbleibende Konzentration zu dem gemessenen Wert, erhält man einen Wert, der deutlich über dem von $4,6 \text{ OH nm}^{-2}$ liegt. Um eine große zufällige Abweichung auszuschließen, wurde die Messung mit einem analog hergestellten Material wiederholt. Der Verlauf des Massenverlusts ist in *Abbildung 49* dargestellt.

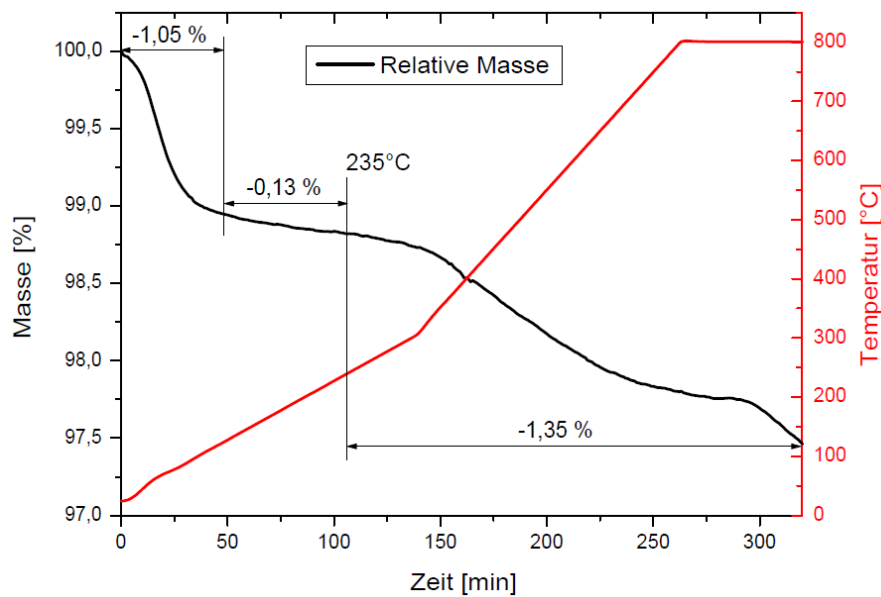


Abbildung 49: Massenverlust bei steigender Temperatur eines vollkommen hydroxilierten Silica.

Der Kurvenverlauf ist dem in *Abbildung 48* qualitativ nahezu identisch. Ab einer Temperatur von 235°C ist der Massenverlust etwas größer. Die Berechnung ergibt $4,9 \text{ OH nm}^{-2}$ mit einer spezifischen Oberfläche von $183 \text{ m}^2/\text{g}$. Da der Wert dem der ersten Messung sehr ähnlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass der zufällige Fehler bei der Messung nicht groß ist und die Abweichung von dem in der Literatur beschriebenen Wert ein systematischer Fehler ist, der gerätespezifisch bedingt ist und durch die Messmethode hervorgerufen wird. Um dies zu unterstützen, wurde ein Material mit mittlerer Konzentration an OH-Gruppen untersucht.

Die später synthetisierten Materialien wurden bei 550°C kalziniert. Deshalb wurde das amorphe Silica zunächst vollkommen hydroxiliert und anschließend bei einer Temperatur von 550°C vor der Messung behandelt. Diese Probe verhält sich ähnlich zu der in den in *Abbildung 48* und *Abbildung 49* gezeigten Messungen. Zu Beginn wird adsorbiertes Wasser entfernt. Allerdings ist der prozentuale Massenverlust deutlich kleiner verglichen mit dem der bereits dargestellten Proben. Da sich weniger OH-Gruppen an der Oberfläche des Materials befinden, ist die Probe weniger hydrophil und somit ist die Menge des adsorbierten Wassers kleiner. Zwischen 100° und 600°C verliert das Silica langsam aber stetig an Masse, obwohl OH-Gruppen bis zu einer Temperatur von 550°C vollständig entfernt sein sollten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Wasser aus der Umgebungsluft adsorbiert ist und bei Raumtemperatur die Oberfläche leicht rehydroxiliert wird. Auch hier wird der Massenverlust erst ab einer Temperatur von 235°C in die Berechnung einbezogen. Durch eine spezifische Oberfläche von $183 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde die Konzentration der OH-Gruppen zu $2,0 \text{ OH nm}^{-2}$ bestimmt.

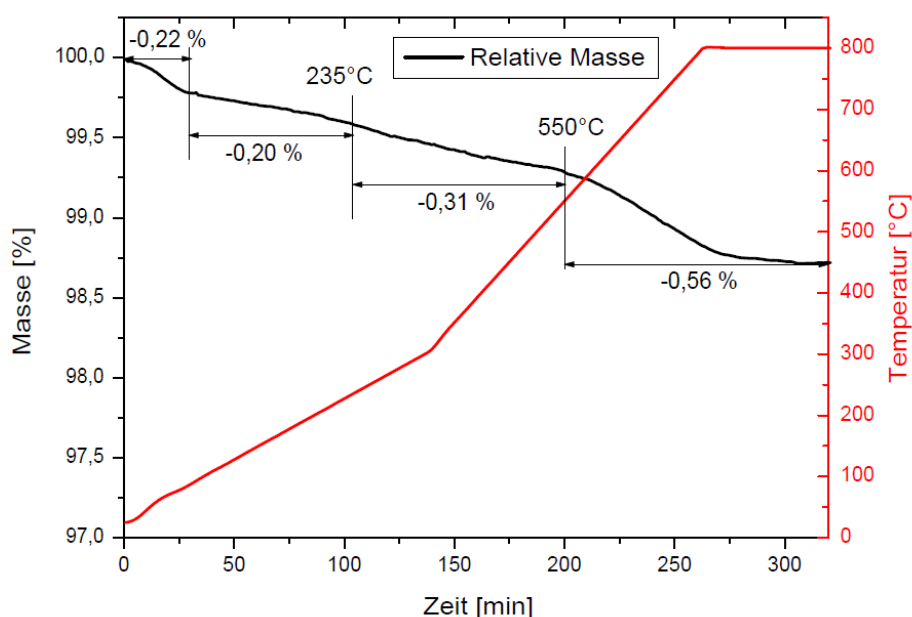


Abbildung 50: Massenverlust bei steigender Temperatur eines Silica, das bei 550°C behandelt wurde.

Die beiden vollkommen hydroxilierten Silica hatten gemessene Silanolgruppenkonzentrationen von 4,7 und 4,9 OH nm⁻². Die Konzentration des bei 550°C behandelten Silica lag bei 2,0 OH nm⁻². Durch Subtraktion von 0,2 OH nm⁻² werden die Werte von Zhuravlev sehr gut reproduziert, weshalb in dieser Arbeit -0,2 OH nm⁻² als Korrektur verwendet wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Prozedur, die für die bisherigen Proben verwendet wurde, die Struktur und Oberfläche eines Katalysators beschädigt. Die Untersuchung der Probe, die vor der Messung auf 550°C erhitzt wurde, legt die Vermutung nahe, dass Wasser alleine, ohne Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid, in der Lage ist, die Oberfläche zu rehydroxilieren. Bei Raumtemperatur geschieht dies sehr langsam, weshalb das Silica in Wasser gekocht und anschließend bei 100°C über drei Tage getrocknet wurde. Der Verlauf der Massenabnahme ist denen in der *Abbildung 48* und *Abbildung 49* sehr ähnlich. Klar erkennbar sind die Bereiche, in denen zuerst das adsorbierte Wasser entfernt wird, dann bis ungefähr 300°C sehr wenig Masse verloren geht und schließlich die negative Steigung der relativen Masse aufgrund der Kondensation von Silanolgruppen an der Oberfläche zunimmt. Der Massenverlust ab 235°C ist verglichen mit dem aus *Abbildung 48* geringer. 4,2 OH nm⁻² wurden mit einer spezifischen Oberfläche von 183 m²/g bestimmt. Unter Anwendung der oben bestimmten Korrektur kommt man auf 4,0 OH nm⁻².

Die Konzentration der mit Wasser behandelten Proben liegt etwas unterhalb des maximal erreichbaren Wertes. Trotzdem wird dieses Verfahren zur späteren Katalysatorbehandlung verwendet. Verglichen mit dem Verfahren, das Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid benötigt, ist das, für das nur Wasser verwendet wird, deutlich milder hinsichtlich der Zerstörung der Trägermaterialstruktur und liefert dennoch gute Ergebnisse.

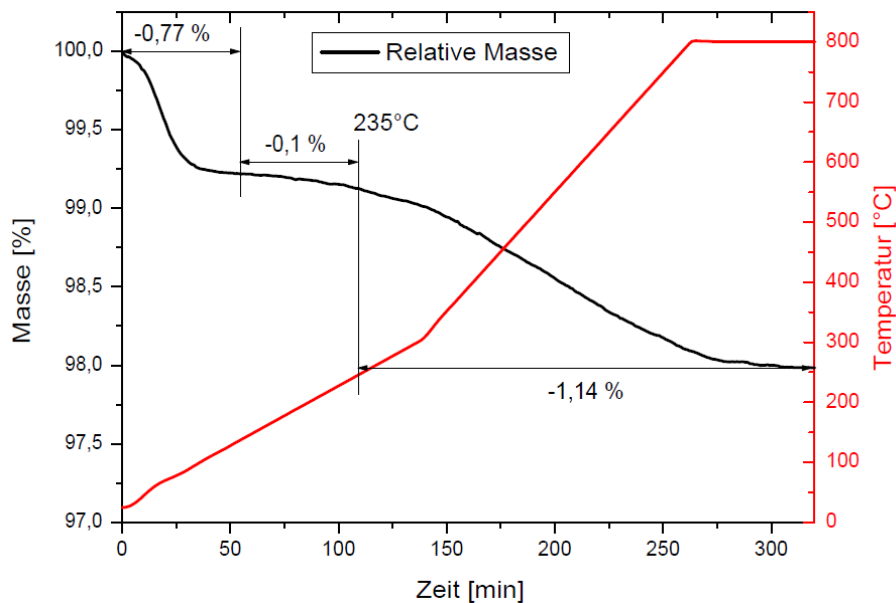


Abbildung 51: Massenverlust bei steigender Temperatur eines Silica, das in Wasser gekocht wurde.

4.2 Imprägnierung

Die kalzinierten Silica (MCM-41/48 und SBA-15) wurden nach der *incipient wetness* Methode imprägniert. Dies ist eine einfache Möglichkeit, um geringe Mengen eines Salzes (einer Metallkomponente) auf eine Trägeroberfläche aufzubringen. Erwünscht ist hierbei ein hoher Verteilungsgrad der Metallverbindung auf der Trägeroberfläche. Durch Imprägnieren ist dies auf mesoporösen Silica bis zu einer Metallbeladung von etwa 10 wt% gut möglich. Bei höheren Konzentrationen kann es zur Zusammenlagerung größerer Metallpartikel kommen. Es wurde auf zwei unterschiedlichen Weisen gearbeitet. Einerseits wurde das Silica mit einer Aluminiumnitrat-Lösung ausgetauscht und andererseits wurde das reine Silica mit einer Nickelnitrat- und einer Aluminiumnitrat-Lösung gleichzeitig imprägniert. Die Aktivität hinsichtlich der ETP-Reaktion war nur gegeben, wenn neben Nickel auch Aluminium beteiligt war.

4.2.1 Imprägnierung mit Al-getauschten mesoporösen Silica

Nickelnitrat als Nickelprecursor

Zu Beginn wurden die kalzinierten Silica mit einer 0,1 M Aluminiumnitrat-Lösung bei Raumtemperatur für drei Tage gealtert. Dadurch wurden verschiedene Silica mit etwa 0,2 wt% Aluminiumanteil präpariert. Nach Trocknung wurden diese Materialien mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitrat-Lösungen funktionalisiert. Nach Kalzinieren bei 500°C entstanden kleine Nickeloxid-Partikel auf der Trägeroberfläche. Das Nickeloxid kann

durch XRD-Messungen nachgewiesen werden, dessen Reflexe beispielhaft für MCM-48 in *Abbildung 52* dargestellt sind.

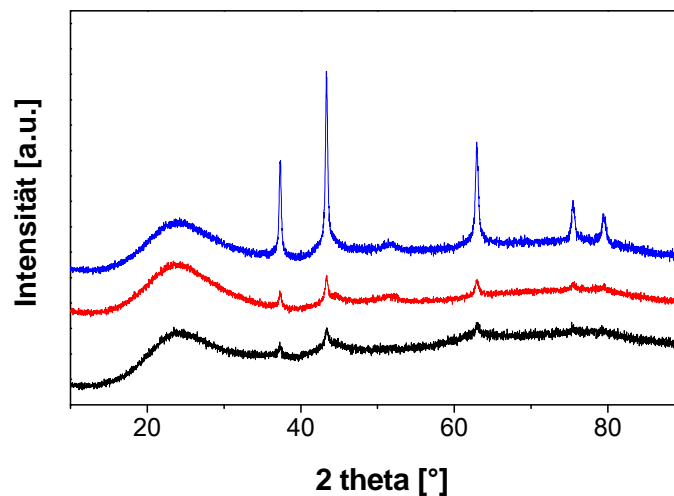


Abbildung 52: Fernwinkel-Röntgendiffraktogramme von H-MCM-48 imprägniert mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitrat-Lösungen; blau: 5,62 wt% Ni; rot: 2,91 wt% Ni; schwarz: 1,36 wt% Ni.

Hierbei können mithilfe der Scherrer-Gleichung über die Breite der Reflexe die NiO-Partikeldurchmesser bestimmt werden. Die spezifischen Reflexe für Nickeloxid liegen bei $2\theta = 37^\circ$, 44° , 63° und 77° . Zur Auswertung der Partikeldurchmesser wurde der Reflex bei $2\theta = 63^\circ$ herangezogen. Bei einer Beladung von 5,6 wt% Nickel (blaue Linie in *Abbildung 52*) ergibt sich ein Durchmesser von 30 nm. Das bedeutet, dass diese NiO-Partikel größtenteils nicht in den Poren (Durchmesser kleiner 10 nm) sondern sich vielmehr auf der äußeren Oberfläche des Silica-Trägers befinden. Für eine Nickelbeladung von 2,9 wt% (rote Linie) ergibt sich noch ein NiO-Partikeldurchmesser von 22 nm und erst bei einem Nickelanteil von 1,3 wt% erhält man einen Durchmesser von 9 nm.

Diese Materialien wurden in der ETP-Reaktion eingesetzt und es zeigte sich, dass die besten Umsätze und Propenausbeuten bei Beladungen von etwa 0,7 bis 1,0 wt% Nickel erzielt werden können. In *Abbildung 53* sind für alle drei Al-getauschten Trägermaterialien (G-MCM-41, H-MCM-48 und Z-SBA-15) imprägniert mit 1 wt% Nickel die jeweiligen Ethenumsätze, die Propenausbeuten und Propenselektivitäten nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb dargestellt. Das eingesetzte Trägermaterial ist von entscheidender Bedeutung. Man kann folgende Reihenfolge der Aktivität zu Propen erkennen: MCM-41 > SBA-15 > MCM-48. Der Umsatz sowie die Ausbeute von IWI-MCM-41 sind sehr gering (28% und 10% nach 4 h). Für SBA-15 liegen diese Werte bei 36% und 13% sowie für H-MCM-48 bei 39% und 17%. Nach 24 h im kontinuierlichen Betrieb sinkt der Umsatz um etwa 25% und die Ausbeute an Propen um ungefähr 15%.

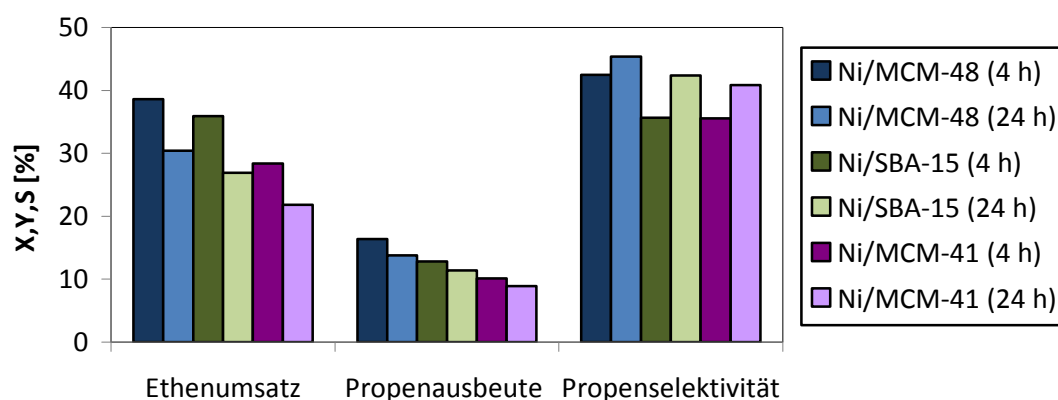


Abbildung 53: Ethenumsatz, Propenausbeute und Propenselektivität von G-MCM-41, H-MCM-48 und Z-SBA-15, die mit Aluminiumnitrat-Lösung ausgetauscht und mit 1 wt% Nickel imprägniert wurden (400 mg Katalysator; 350°C; 14 ml/min mit 3% Ethen).

Nickel-Chelatkomplexe als Nickelprecursoren

Bildung von Nickelcitrat und Ni/EDTA

Nickelcitrat und Ni/EDTA wurden ausgehend von Nickelcarbonat, das nicht wasserlöslich ist, unter Zugabe von Zitronensäure oder EDTA bei 100°C hergestellt (Abbildung 54).

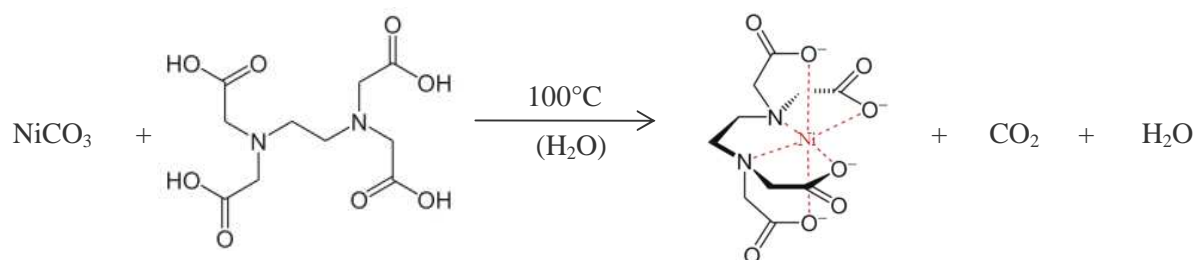


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Bildung des Nickel/EDTA-Komplexes ausgehend von Nickelcarbonat und EDTA unter Erhitzen auf 100°C.

Diese Lösungen wurden für die *incipient wetness impregnation* genutzt. Dabei ergeben sich folgende Vorteile gegenüber konventionellen Nickelsalzlösungen:

1. Bei Verdampfen des Lösungsmittels steigt die Viskosität der Precursor-Lösung rasch an.
2. Metall-Chelat-Komplexe bilden keine kristalline sondern eine gelartige Phase, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Trägermaterial wechselwirken kann [15].

Durch beide Effekte wird verhindert, dass beim Trocknen die Nickelkomponente in den Poren an die äußere Oberfläche des Trägers transportiert wird. Diese Effekte führen zu einer hohen Nickelverteilung auf dem Trägermaterial, auch bei höheren Metallbeladungen.

In *Abbildung 55* sind die Pulver-XRD-Diagramme für G-MCM-41 imprägniert mit unterschiedlich konzentrierten Nickelcitrat-Lösungen dargestellt. Mit ansteigendem Nickelgehalt kann man die spezifischen Reflexe für Nickeloxid, die bei $2\theta = 37^\circ$, 44° , 63° und 77° liegen, erkennen. Der Durchmesser der Nickeloxidpartikel blieb aber in allen Fällen unter 10 nm (*Tabelle 11*).

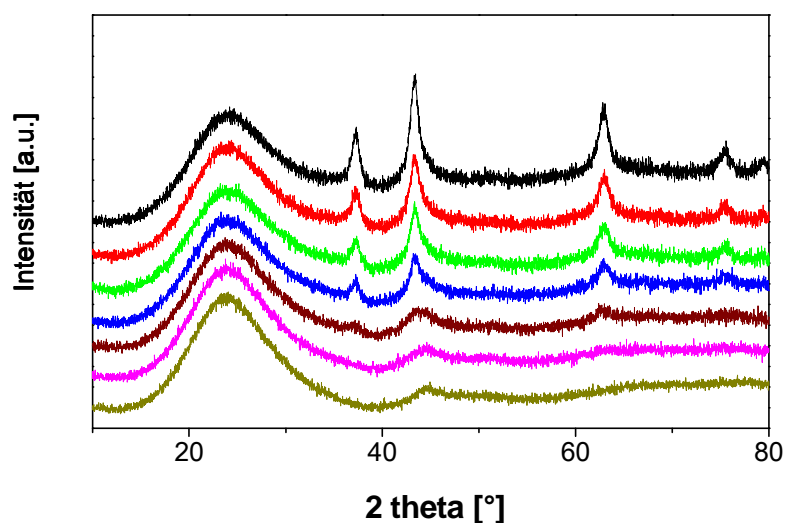


Abbildung 55: Fernwinkel-XRD von G-MCM-41 imprägniert mit verschiedenen konzentrierten Nickelcitrat-Lösungen (Erläuterungen in Tabelle 11).

Tabelle 11: G-MCM-41 imprägniert mit Nickelcitrat

Linienfarbe	Ni [wt%]	NiO-Durchmesser [nm]
schwarz	7,2	8,8
rot	6,5	6,8
blau	5,4	6,3
hellgrün	4,2	5,5
blau	3,0	-
braun	1,9	-
oliv	0,9	-

Z-SBA-15 wurde mit verschiedenen konzentrierten Nickel/EDTA-Lösungen imprägniert und die Pulver-XRD-Diffraktogramme sind in *Abbildung 56* dargestellt. In diesem Fall sind nur bei den höheren Nickelbeladungen sehr breite niedrige Reflexe für Nickeloxid ersichtlich, was für eine sehr hohe und gute Verteilung der Metallkomponente auf SBA-15 spricht und dies trotz der geringeren Oberfläche von SBA-15 im Bezug zu MCM-41.

Aus diesen sehr breiten Reflexen bei den höheren Nickelbeladungen kann man keinen Durchmesser bestimmen. Er sollte aber kleiner 5 nm sein. Bei dieser Größe können sich die Metalloxidpartikel in dem Porensystem befinden. Dies spricht dafür, dass man mit Ni/EDTA-Precursoren noch kleinere Metallpartikel und dadurch höhere Verteilung als mit Nickelcitrat nach Kalzinierung der Materialien erzielen kann.

Die Materialien, die mit Nickelcitrat und Nickel/EDTA imprägniert wurden, wiesen eine geringe Reaktivität in der ETP-Reaktion als äquivalente Nickelnitrat-Materialien auf. Al-getaushtes MCM-41 imprägniert mit Nickelcitrat oder Ni/EDTA war nahezu inaktiv. Mit MCM-48 war das beste Ergebnis ein Umsatz von 35% und eine Ausbeute von 13% nach einer Stunde im kontinuierlichen Betrieb. Mit IWI-SBA-15-Materialien konnten nur noch Propenausbeuten unter 10% und mit IWI-MCM-41-Materialien unter 5% erzielt werden. Ein höherer gut verteilter Nickeloxid-Anteil auf dem Silica erhöhte die Reaktivität folglich nicht.

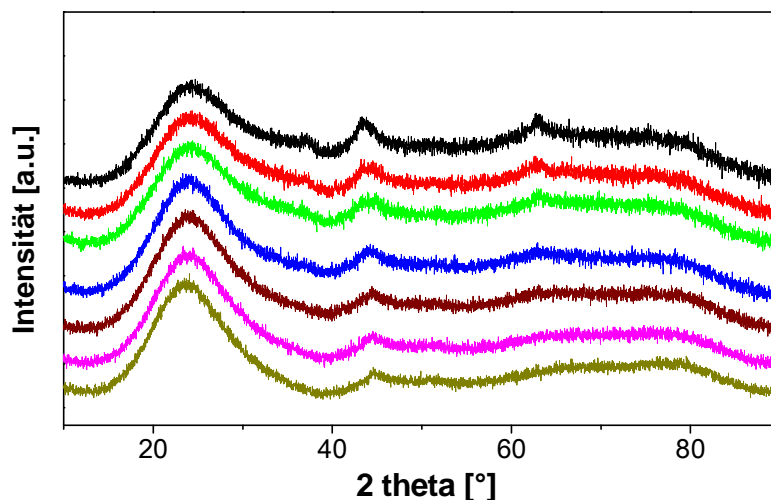


Abbildung 56: XRD-Diagramme von SBA-15 imprägniert mit Ni/EDTA; schwarz: 7,2 wt% Ni; rot: 6,1 wt% Ni; hellgrün: 5,6 wt% Ni; blau: 4,3 wt% Ni; braun: 2,9 wt% Ni; rosa: 2,0 wt% Ni; olivgrün: 0,8 wt% Ni.

Es könnte sein, dass Nickeloxid nicht die aktive Nickelspezies der ETP-Reaktion ist bzw. aus NiO gebildet werden kann. Vielleicht entsteht bei geringen Metallbeladungen mit Nickelnitrat durch Kalzinieren noch eine andere Verbindung auf dem Silica-Träger wie Nickelsilicate oder Spinelle. Bei sehr geringen Metallbeladungen bis zu 1 wt% kann man davon ausgehen, dass die Verteilung relativ hoch ist. Aufgrund des geringen mengenmäßigen Anteils kann man dies nicht mittels XRD bestimmen.

4.2.2 Gleichzeitige Imprägnierung mit Nickel und Aluminium

Im Folgenden wird die gleichzeitige Imprägnierung von MCM-41/48 und SBA-15 mit Nickelnitrat- und Aluminiumnitrat-Lösungen betrachtet. Nickelcitrat und Nickel/EDTA wurden nicht mehr eingesetzt, da diese sich schon bei den Al-getauschten Trägern nicht bewährt haben. Der Anteil an Aluminium im Bezug zum Nickelanteil beeinflusste die Reaktivität der Katalysatoren.

4.2.2.1 IWI-MCM-48

Es wurden H-, D-, V und S-MCM-48 mit Nickel und Aluminium imprägniert. In Abbildung 18 sind beispielhaft die Sorptionsisothermen von H-IWI dargestellt, das mit unterschiedlichen Anteilen an Nickel und 0,5 wt% Aluminium imprägniert wurde. Der Verlauf der Isothermen veränderte sich nicht, nur die Stufenhöhe wurde mit höherer Beladung aufgrund der Verringerung der Oberflächen kleiner. Die charakteristische Struktur wurde durch den Imprägnierungsvorgang nicht angegriffen. Das Porenvolumen und die BET-Oberfläche nehmen mit steigendem Nickelanteil ab (Tabelle 12).

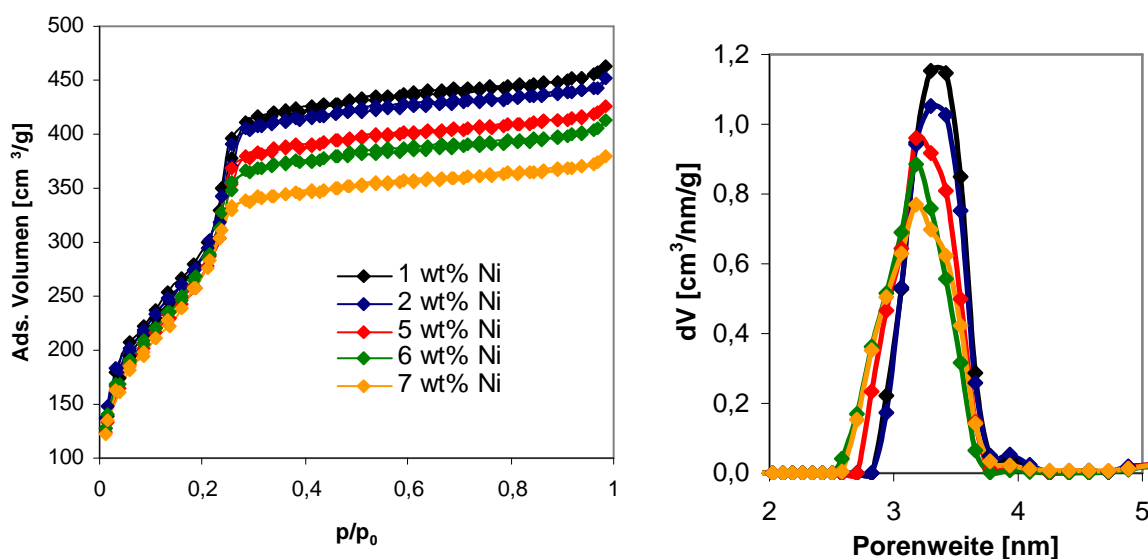


Abbildung 57: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) von H-IWI mit 0,5 wt% Al und unterschiedlichen Anteilen an Nickel.

Tabelle 12: N_2 -Physisorption; H-IWI imprägniert mit 0,5 wt% Al und variierenden Anteilen an Nickel

	1 wt% Ni	2 wt% Ni	5 wt% Ni	6 wt% Ni	7 wt% Ni
BET-Oberfläche [m^2/g]	1049	1015	992	973	955
Porendurchmesser [nm]	3,4	3,3	3,3	3,3	3,2
Porenvolumen [cm^3/g]	0,67	0,65	0,62	0,59	0,55

Die imprägnierten MCM-48-Materialien wurden in der ETP-Reaktion eingesetzt. In *Abbildung 58* sind der Ethenumsatz und die Propenausbeute gegen die Anteile an Aluminium und Nickel beispielhaft für H-IWI aufgetragen. Bei einem festen Aluminiumanteil von 0,5 wt% ist der Ethenumsatz mit 46% bei einem Nickelanteil von 1,5 wt% am größten. Mit weiter steigendem Nickelanteil nimmt der Umsatz stark ab, so dass man bei 7 wt% Nickel nur noch Umsätze von 18% erhält. Die höchste Propenausbeute ist hingegen mit 1,0 wt% Nickel erreicht, weshalb bei vielen katalytischen Untersuchungen diese Beladung angewendet wurde. Mit höheren Nickelanteilen werden diese Katalysatoren nahezu inaktiv. Einen ähnlichen Verlauf kann man erkennen, wenn man den Aluminiumanteil bei einer festen Nickelbeladung von 1,0 wt% variiert. Die höchste Propenausbeute wird mit einem Aluminiumanteil von 0,5 wt% erzielt, also der halben Beladung im Bezug auf Nickel. Bei einem doppelten Aluminiumanteil sinken der Ethenumsatz (10%) und die Propenausbeute (2%) erheblich ab. Diese Materialien sind nicht mehr aktiv bezüglich der ETP-Reaktion. Da Materialien, die mit 1 wt% Nickel und 0,5 wt% Aluminium beladen sind, für die ETP-Reaktion günstig zu sein scheinen, beziehen sich die Ergebnisse im Folgenden für alle MCM-48 auf diese Beladungen. Der Ethenumsatz und die Propenausbeute nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb sind in *Abbildung 59* und *Tabelle 13* dargestellt.

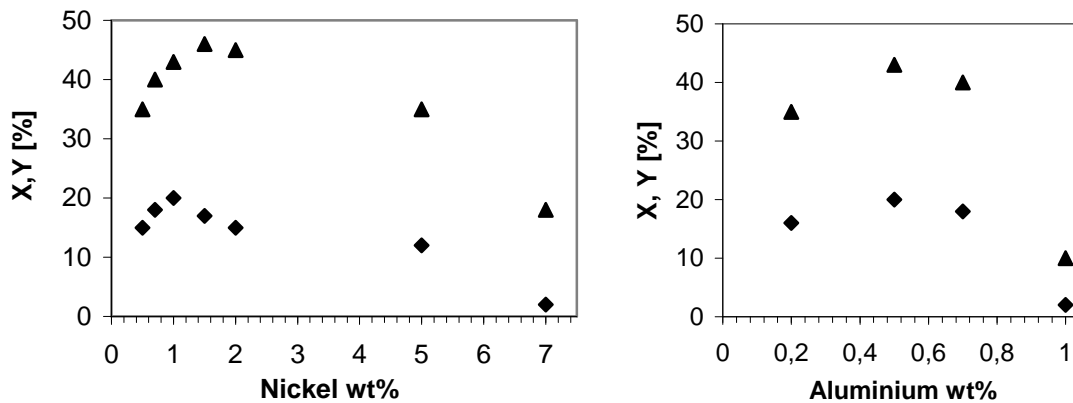


Abbildung 58: H-IWI (MCM-48) jeweils Ethenumsatz (▲) und Propenausbeute (◆) nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb; links: 0,5 wt% Al mit variierendem Nickelanteil; rechts: 1,0 wt% Ni mit variierendem Aluminiumanteil (jeweils 400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

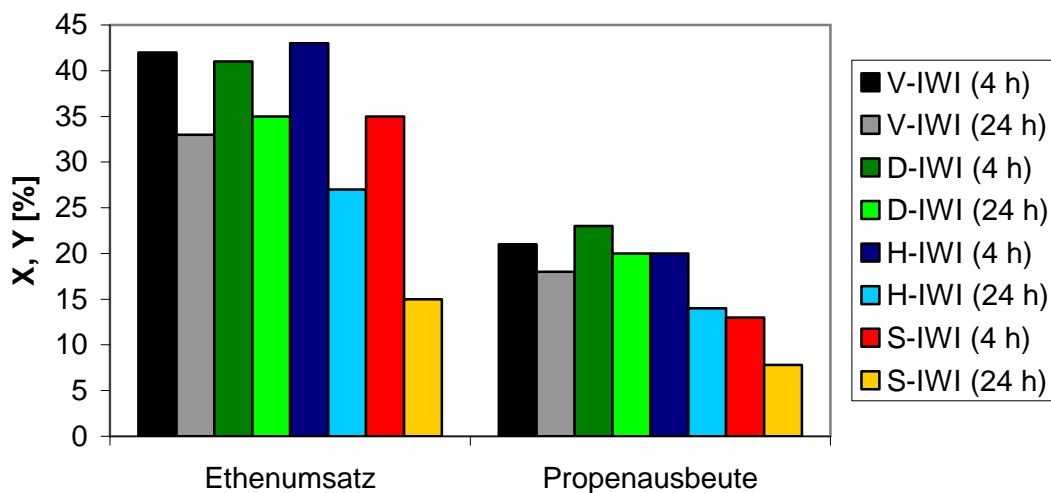


Abbildung 59: Ethenumsatz und Propenausbeute von 1/0,5_IWI-MCM-48 nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die besten Ergebnisse wurden mit D-IWI-Katalysatoren erreicht. Dieses Material erzielte eine Propenausbeute von 23% und eine Propenselektivität von 52% nach 4 h. Auch V- und H-MCM-48 zeigten Propenausbeuten von 21 und 20%. S-IWI war wesentlich weniger selektiv und aktiv.

Tabelle 13: ETP-Katalyseergebnis der IWI-MCM-48-Katalysatoren

	X Ethen [%] (4 h)	X Ethen [%] (24 h)	Y Propen [%] (4 h)	Y Propen [%] (24 h)	Y Buten [%] (4 h)	Y Buten [%] (24 h)
V-IWI	42	33	21	18	10	11
D-IWI	41	35	23	20	13	12
H-IWI	43	27	20	14	11	9
S-IWI	35	15	13	8	9	5

Neben dem Ethenumsatz mit 35% (nach 4 h) war aber vor allem die Propenausbeute von 13% mit Abstand am niedrigsten. Nach 24 h nahm der Ethenumsatz bei allen vier Materialien stärker ab als die Propenausbeute, wodurch die Katalysatoren mit der Betriebszeit selektiver wurden. Der Umsatz sank für D-IWI innerhalb von 20 h am wenigsten.

Neben Propen entstehen bei der ETP-Reaktion größtenteils Butene. Dies sind ausschließlich 1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten. Im Falle von IWI-MCM-48 ist *trans*-2-Buten mit Anteilen von 38-41% am stärksten unter den C₄-Produkten vertreten. *Cis*-2-Buten wurde bei allen Katalysatoren am wenigsten gebildet.

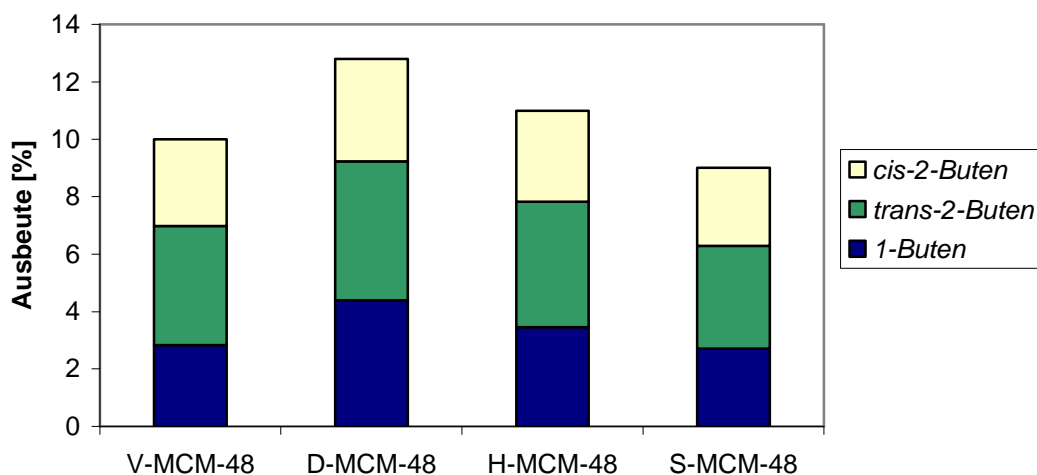


Abbildung 60: Butenausbeute von 1/0,5_IWI-MCM-48 nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 14: Selektivitätsverteilung von IWI-MCM48

	Propen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2-Buten [%]	<i>cis</i> -2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
V-IWI (4 h)	50,0	6,7	9,9	7,2	6,8	2,6	16,8
V-IWI (24 h)	54,5	9,1	13,2	9,6	5,1	1,9	6,6
D-IWI (4 h)	56,1	10,7	11,8	8,7	5,2	1,9	5,6
D-IWI (24 h)	57,1	11,4	12,6	9,2	4,8	1,7	3,2
H-IWI (4 h)	46,5	8,1	10,1	7,4	5,4	2,1	20,4
H-IWI (24 h)	51,9	11,0	13,8	10,1	5,1	2,0	6,1
S-IWI (4 h)	37,1	7,7	10,3	7,7	6,8	1,8	28,6
S-IWI (24 h)	52,3	10,1	13,3	10,0	5,2	1,2	7,9

Die Verteilung der Selektivitäten ist für alle IWI-MCM-58 Materialien nach 4 und 24 h in *Tabelle 14* angeführt. Die Bezeichnung „Rest“ bezieht sich hier auf alle Produkte mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen, was vermutlich größtenteils Koksablagerungen auf den Katalysatoren sind. Methan wurde nicht gebildet. Die Selektivität zu Propen stieg mit der Reaktionszeit an. Nach 4 h bzw. auch nach 24 h erwies sich der D-IWI-Katalysator als der selektivste Katalysator unter den angewendeten Katalysebedingungen. Bei diesem Material wurde am wenigsten „Rest“-anteil gebildet und der Umsatz sank mit der Betriebszeit auch am geringsten ab. Bei S-IWI war der Anteil an „Rest“-Produkten nach 4 h am höchsten. Dies dürfte auch der Grund für die starke Abnahme des Umsatzes mit der Betriebszeit sein. Nach 24 h wies auch dieser Katalysator eine Selektivität zu Propen von über 50% auf. Dieser

Katalysator war am schwärzesten nach der Reaktion, was darauf schließen lässt, dass der „Rest“-anteil größtenteils zu Koksablagerungen auf dem Trägermaterial reagiert wurde. H-IWI und V-IWI zeigten neben D-IWI auch noch passable Ergebnisse, wobei vor allem der Ethenumsatz bei H-IWI mit der Zeit wesentlich stärker abnahm als für V-IWI und D-IWI. Die anfängliche Propenselektivität war bei H-IWI nach 4 h unter 50%. Es wurden auch zu einem gewissen Anteil C₅- und C₆-Produkte gebildet, die leider nicht mehr den einzelnen Isomeren zuordbar waren.

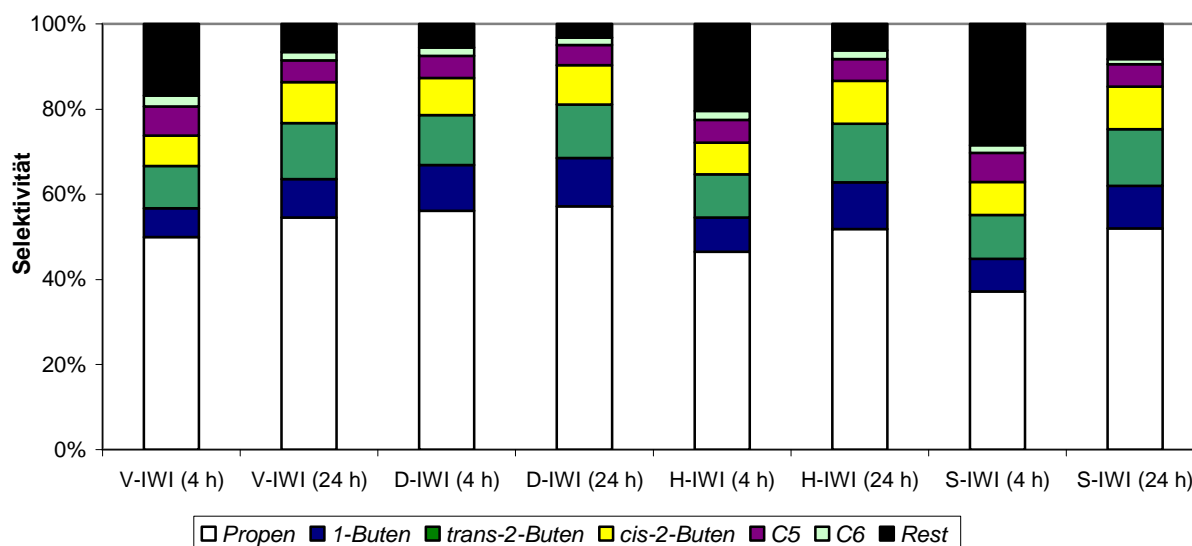


Abbildung 61: 1/0,5_IWI-MCM-48: Selektivität zu den einzelnen Produkten nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

4.2.2.2 IWI-SBA-15

In Abbildung 62 und *Tabelle 15* sind die Ergebnisse der ETP-Reaktion mit unterschiedlich hydrothermal behandelten SBA-15-Proben dargestellt. Ob statisch (geschlossen, ohne Rühren) oder dynamisch (offen, unter Rühren) weitergearbeitet wurde, spielte bei der späteren Aktivität in der ETP-Reaktion nur eine geringfügige Rolle. Statische Bedingungen waren leicht von Vorteil und einfacher durchzuführen. Die Temperatur der hydrothermalen Behandlung ist von größerer Bedeutung. 80°C ist auch laut Literatur [10] die bessere Synthesetemperatur als 100°C, was sich bei der katalytischen Aktivität widerspiegelt. Wie bei den MCM-48 basierten Katalysatoren ist das Material, das nicht hydrothermal behandelt wurde, katalytisch am wenigsten selektiv. Vergleicht man die verschiedenen Trägermaterialien, dann fällt ein Punkt auf: Die Aktivität korreliert mit der Oberfläche. Je größer die Oberfläche war, umso selektiver und aktiver waren die Katalysatoren. Die Porendurchmesser waren auch bei den aktivsten Katalysatoren am größten, aber auch am wenigsten definiert verteilt.

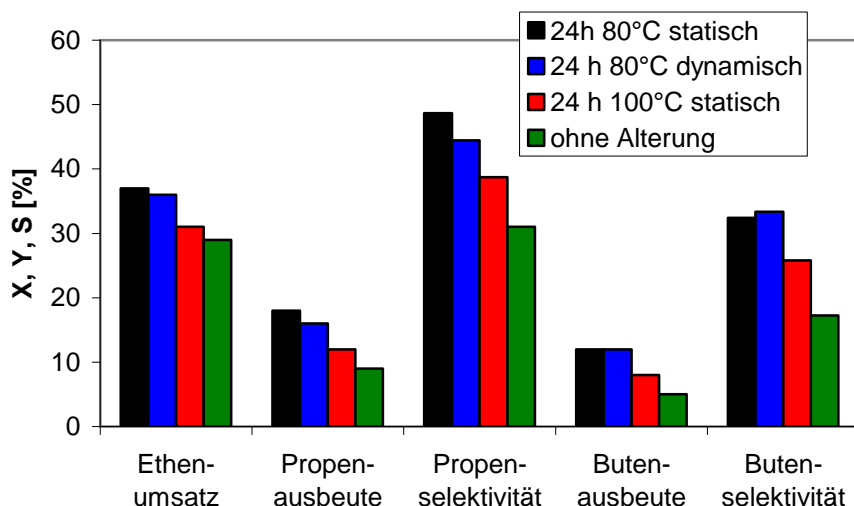


Abbildung 62: Ethenumsatz, Produktausbeuten und Selektivitäten von 1/0,5_IWI-SBA-15 nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 15: Katalyse-Ergebnisse von verschieden gealterten SBA-15 imprägniert mit 1 wt% Ni und 0,5 wt% Al nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb

	24 h 80°C statisch	24 h 80°C dynamisch	24 h 100°C statisch	ohne Alterung
Ethenumsatz [%]	37,3	36,2	31,6	29,7
Propenausbeute [%]	18,8	16,9	12,2	9,1
1-Butenausbeute [%]	4,1	4,0	2,9	1,7
trans-2-Butenausbeute [%]	4,4	4,4	3,4	2,2
cis-2-Butenausbeute [%]	3,6	3,6	2,5	1,4

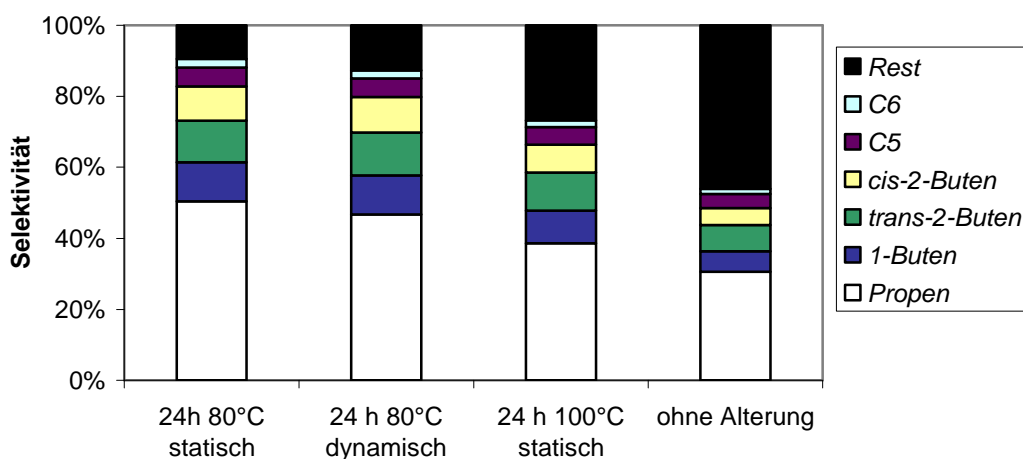


Abbildung 63: Selektivitätsverteilung zu den Produkten von 1/0,5_Z-IWI, das unterschiedlich gealtert wurde (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Table 16: Selektivität zu den einzelnen Produkten für verschieden gealterte SBA-15-Katalysatoren nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (1/0,5_Z-SBA-15)

SBA-15	Propen [%]	1-Buten [%]	trans-2-Buten [%]	cis-2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
24h 80°C statisch	50,4	11,0	11,8	9,7	5,3	2,4	9,5
24 h 80°C dynamisch	46,7	11,0	12,2	9,9	5,2	2,3	12,7
24 h 100°C statisch	38,6	9,2	10,8	7,9	4,9	1,9	26,7
ohne Alterung	30,6	5,7	7,4	4,7	4,0	1,4	46,1

Die Katalysatoren, die bei 80°C gealtert worden sind, zeigten nicht nur die höheren Ethenumsätze sondern auch die höchsten Selektivitäten zu Propen: Diese liegen bei 45-50% (Table 16 und Abbildung 63). Der nicht zuordbare Rest beträgt bei diesen Proben auch nur bei 10%. Das nicht gealterte Material hat hierbei einen „Rest“-anteil von fast 50% und war wesentlich weniger selektiv bezüglich Propen.

Die Abbildung 64 bis Abbildung 71 zeigen die Ergebnisse von Katalysatoren, die als Trägermaterial Z-SBA-15 enthalten, das bei 80°C unter statischen Bedingungen gealtert worden ist. Das so präparierte Trägermaterial wurde dann mit unterschiedlichen Anteilen an Nickelnitrat und Aluminiumnitrat imprägniert. Es wurden je vier Reihen mit 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 wt% Nickel aufgestellt und hierzu jeweils der Aluminiumanteil (zwischen 0,25 und 2,0 wt% Al) variiert. Alle Reihen durchlaufen ein Maximum an Propenausbeute, das bei etwa 20% liegt und mit höheren Nickelanteilen leicht abnimmt. Auch der Ethenumsatz durchläuft ein Maximum bei etwas unter 40% und sinkt mit höherem Aluminiumanteil wieder ab. Es scheint, dass außer bei der Reihe mit 0,5 wt% Nickel die höchsten Aktivitäten bei einem Aluminium- zu Nickel-Verhältnis von etwa 0,75 auftreten, was leicht höher als bei vergleichbaren MCM-48 basierten Katalysatoren ist. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass SBA-15-Materialien im Gegensatz zu MCM-48 keine nennenswerte Acidität aufweisen. Die Butenausbeuten liegen jeweils bei 10% und die Butenselektivitäten sind zwischen 20 und 30%.

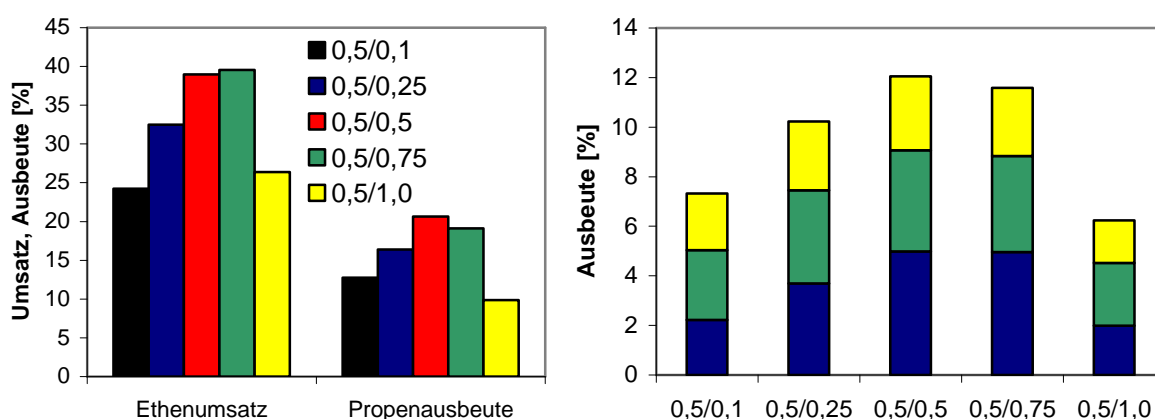


Abbildung 64: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 0,5_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

In Abbildung 64 sind für Materialien mit 0,5 wt% Nickel der Ethenumsatz und die Produktausbeuten dargestellt. Der Ethenumsatz ist bei einem Aluminium-Anteil von

0,75 wt% am höchsten, doch ist dieser bei 0,5 wt% nur geringfügig kleiner, wobei hier die Propenausbeute größer ist. Bei doppeltem Aluminiumanteil zu Nickelanteil sinken der Ethenumsatz und die Propenausbeute erheblich auf unter 10% ab. Bei niedrigen und hohen Aluminiumanteilen wurde *trans*-2-Buten am meisten von den C₄-Produkten gebildet. Bei den Katalysatoren, die ähnliche Anteile beider Metalle aufweisen, war 1-Buten das am stärksten produzierte C₄-Produkt. *Cis*-2-Buten wurde bei allen Katalysatoren am wenigsten gebildet.

Tabelle 17: Umsatz und Ausbeuten von 0,5_Z-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	0,5/0,1	0,5/0,25	0,5/0,5	0,5/0,75	0,5/1,0
Ethenumsatz [%]	24,2	32,5	39,0	39,6	26,4
Propenausbeute [%]	12,8	16,4	20,7	19,1	9,9
1-Butenausbeute [%]	2,2	3,7	5,0	5,0	2,0
<i>trans</i> -2-Butenausbeute [%]	2,8	3,8	4,1	3,9	2,5
<i>cis</i> -2-Butenausbeute [%]	2,3	2,8	3,0	2,6	1,7

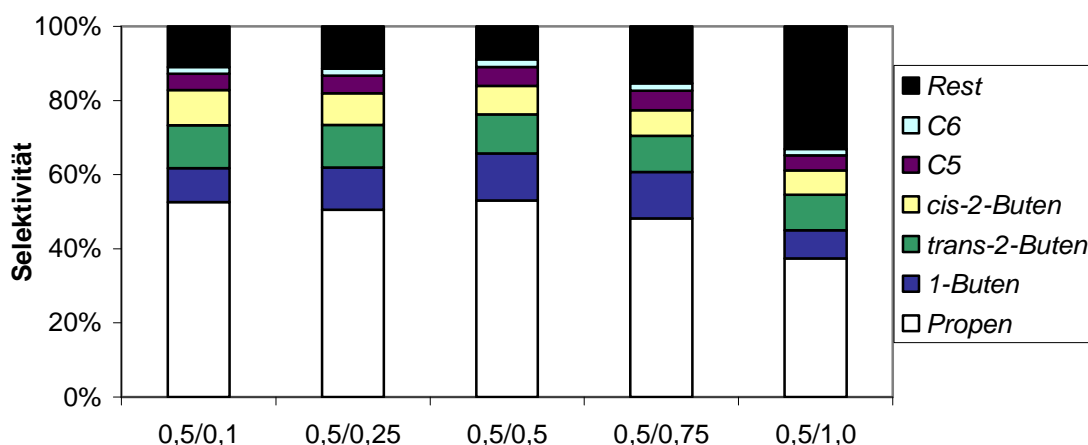


Abbildung 65: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

In Abbildung 65 und Tabelle 18 ist die Selektivitätsverteilung zu den einzelnen Produkten dargestellt. Der „Rest“-anteil ist beim aktivsten Katalysator (0,5/0,5_Z-IWI) am geringsten. Der „Rest“-anteil ist vor allem bei den höheren Aluminiumanteilen mit Werten über 30% groß.

Tabelle 18: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2-Buten [%]	<i>cis</i> -2-Buten [%]	C5 [%]	C6 [%]	Rest [%]
0,5/0,1	52,6	9,2	11,6	9,5	4,4	1,8	11,0
0,5/0,25	50,5	11,4	11,6	8,6	4,7	1,9	11,4
0,5/0,5	53,0	12,8	10,5	7,7	5,1	2,1	8,9
0,5/0,75	48,2	12,5	9,8	6,9	5,2	2,0	15,3
0,5/1,0	37,4	7,5	9,6	6,5	4,2	1,7	33,0

In *Tabelle 19* und *Abbildung 66* sind der Umsatz und die Propenausbeute der SBA-15-Katalysatorreihe mit 1 wt% Nickel und variierendem Aluminiumanteil aufgeführt. Hier war 1/0,75_Z-IWI der selektivste und aktivste Katalysator bezüglich der ETP-Reaktion.

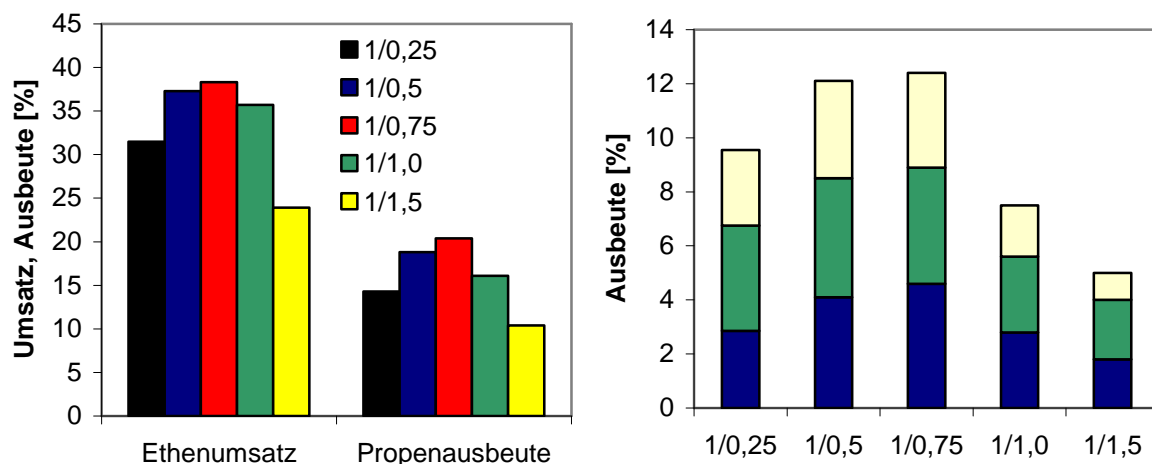


Abbildung 66: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: *trans*-2-Buten; gelb: *cis*-2-Buten) von 1_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 19: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 1,0 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	1/0,25	1/0,5	1/0,75	1/1,0	1/1,5
Ethenumsatz [%]	31,5	37,3	38,3	35,7	23,9
Propenausbeute [%]	14,3	18,8	20,4	16,1	10,4
1-Butenausbeute	2,9	4,1	4,6	2,8	1,8
<i>trans</i> -2-Butenausbeute [%]	3,9	4,4	4,3	2,8	2,2
<i>cis</i> -2-Butenausbeute [%]	2,8	3,6	3,5	1,9	1,0

Die maximale Propenselektivität (*Abbildung 67* und *Tabelle 20*) ist beim 0,5/0,5 und 1/0,75-Katalysator nahezu identisch.

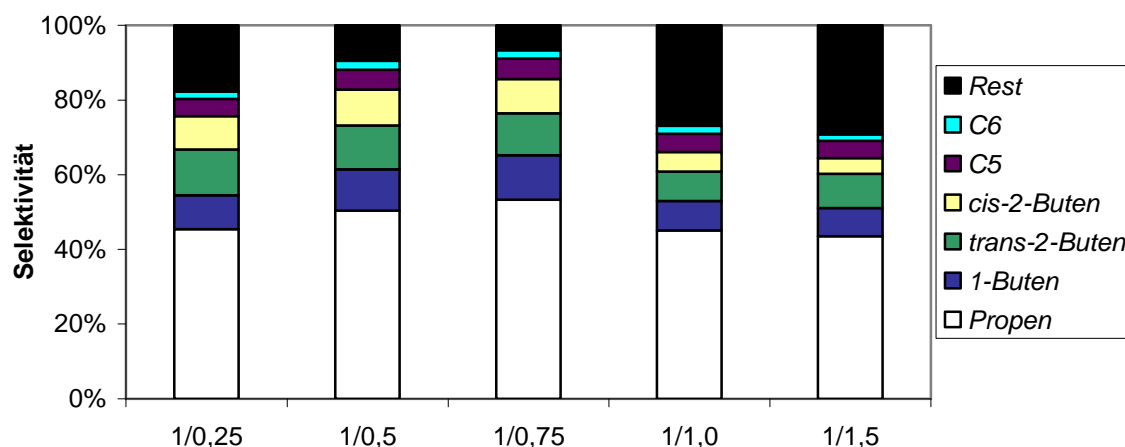


Abbildung 67: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 20: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C und 14 ml/min mit 3 % Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	trans-2-Buten [%]	cis-2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
1/0,25	45,4	9,1	12,3	8,9	4,6	2,0	17,7
1/0,5	50,4	11,0	11,8	9,7	5,3	2,4	9,5
1/0,75	53,3	12,0	11,2	9,1	5,5	2,2	6,7
1/1,0	45,1	7,8	7,8	5,3	4,9	2,1	26,9
1/1,5	43,5	7,5	9,2	4,2	4,7	1,7	29,2

Im Folgenden wird die 1,5 wt% Ni-SBA-15 Katalysatorreihe vorgestellt (Tabelle 21 und Abbildung 68). Die Propenausbeute und der Ethenumsatz waren trotz höheren Metallanteilen geringfügig kleiner als bei den 0,5 und 1 wt% Nickelkatalysatorreihen.

Tabelle 21: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 1,5 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	1,5/0,5	1,5/0,75	1,5/1,0	1,5/1,5	1,5/2,0
Ethenumsatz [%]	29,2	37,9	36,8	29,9	25,4
Propenausbeute [%]	15,1	18,4	19,6	14,3	10,9
1-Butenausbeute [%]	3,2	3,8	4,2	3,1	2,2
trans-2-Butenausbeute [%]	3,5	3,2	3,2	3,3	2,8
cis-2-Butenausbeute [%]	2,6	2,3	2,4	2,4	1,5

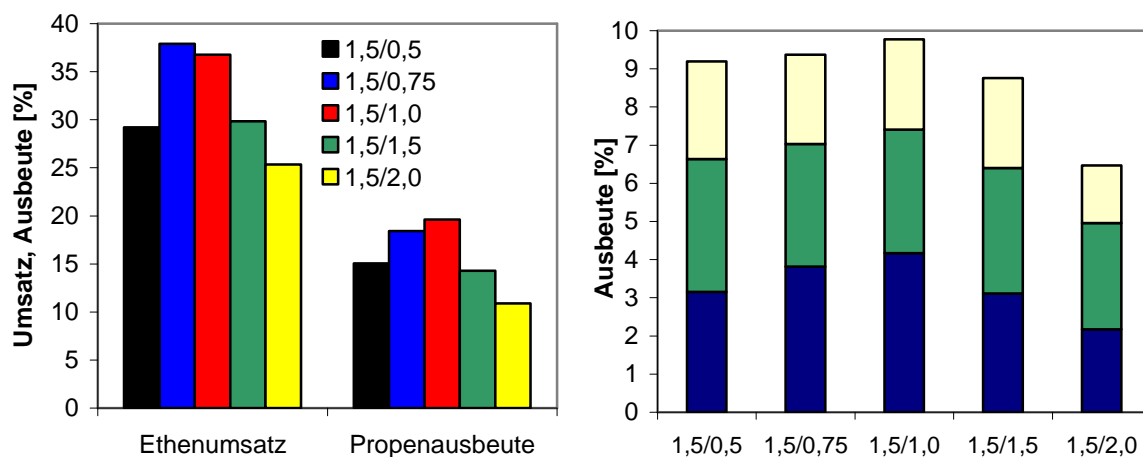


Abbildung 68: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1,5_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die Verteilung der Produktselektivitäten (Abbildung 69 und Tabelle 22) unterscheidet sich von den 0,5 und 1 wt% Nickelkatalysatorreihen. Der 1,5/0,5-Katalysator hatte eine ähnlich gute Propenselektivität und einen „Rest“-anteil wie der 1,5/1-Katalysator. Der Ethenumsatz des 1,5/0,5-Katalysator zeigte aber einen wesentlichen niedrigeren Wert. Interessant ist auch, dass die „Rest“-anteile der 1,5 und auch der 2 wt% Nickelreihe eine geringere Spannweite aufweisen als bei den Nickelkatalysatoren mit 0,5 und 1 wt% Beladung.

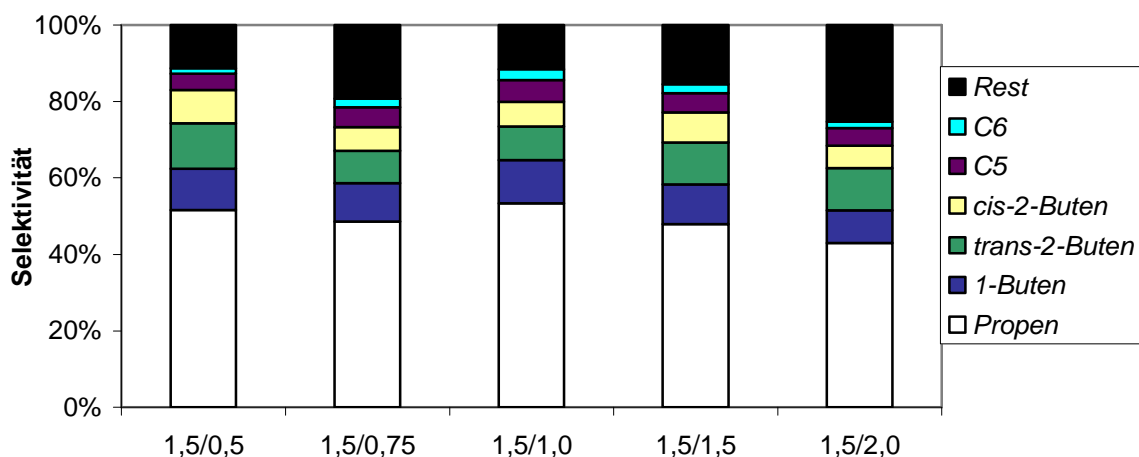


Abbildung 69: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 22: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	trans-2-Buten [%]	cis-2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
1,5/0,5	51,6	10,8	11,9	8,8	4,2	1,4	11,3
1,5/0,75	48,6	10,1	8,5	6,2	5,2	2,2	19,3
1,5/1,0	53,3	11,3	8,8	6,4	5,7	2,9	11,5
1,5/1,5	47,9	10,4	11,0	7,9	5,0	2,3	15,4
1,5/2,0	43,0	8,6	11,0	6,0	4,6	1,7	25,2

Auch bei der 2 wt% Nickelkatalysatorreihe stiegen Ethenumsatz und Propenausbeute nicht an, obwohl die Metallanteile nochmals gesteigert wurden (*Tabelle 27* und *Abbildung 70*). Die Propenausbeute ist geringer als bei den besten 0,5 wt% Nickelkatalysatoren, aber dafür sind diese auch bei höheren Aluminiumanteilen nicht so gering.

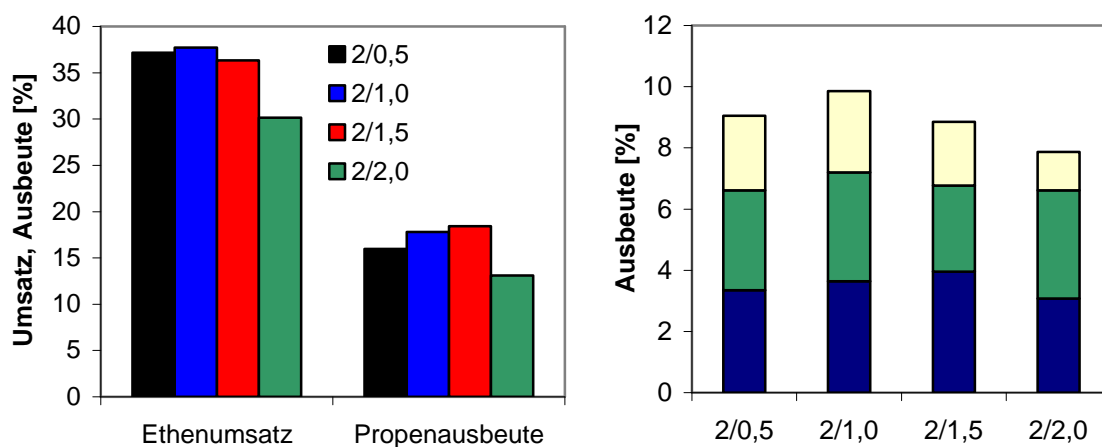


Abbildung 70: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 2_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 23: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 2 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	2/0,5	2/1,0	2/1,5	2/2,0
Ethenumsatz [%]	37,2	37,7	36,3	30,1
Propenausbeute [%]	16,0	17,8	18,4	13,1
1-Butenausbeute [%]	3,4	3,6	4,0	3,1
<i>trans</i> -2-Butenausbeute [%]	3,3	3,6	2,8	3,5
<i>cis</i> -2-Butenausbeute [%]	2,4	2,7	2,1	1,3

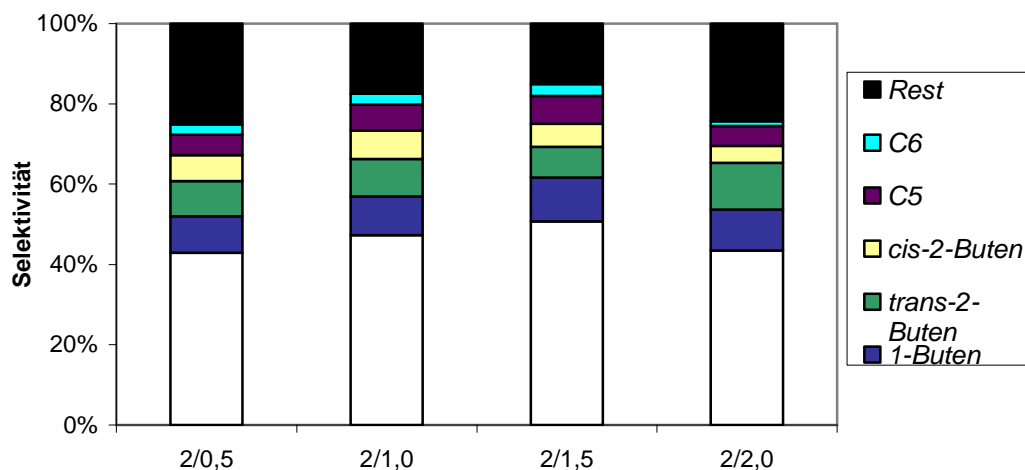


Abbildung 71: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 2_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 24: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 2_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2-Buten [%]	<i>cis</i> -2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
2/0,5	43,0	9,0	8,8	6,5	5,1	2,5	25,1
2/1,0	47,3	9,6	9,4	7,0	6,5	2,7	17,4
2/1,5	50,7	10,9	7,7	5,7	6,9	3,0	15,0
2/2,0	43,5	10,2	11,7	4,2	5,0	1,2	24,2

In den Abbildungen 26 bis 28 sind der Ethenumsatz, die Propenausbeute und die Propenselektivität in Abhängigkeit des Verhältnisses von Al zu Ni aufgetragen. Der Ethenumsatz erhöht sich anfänglich mit steigendem Al/Ni-Verhältnis (außer bei der Reihe 2,0 wt% Ni) und fällt dann stark ab. Der Scheitelpunkt ist bei der Reihe 0,5 wt% Ni bei höheren Al/Ni-Verhältnissen und fällt erst ab Werten von 1,5 ab. Bei den anderen Katalysatorsystemen erhält man bei Verhältnissen zwischen 0,5 und 0,8 den maximalen Ethenumsatz (zwischen 35-39%). Obwohl die 0,5 wt% Ni Katalysatorreihe die geringsten Metallanteile aufweist, zeigen sie die höchsten Ethenumsätze.

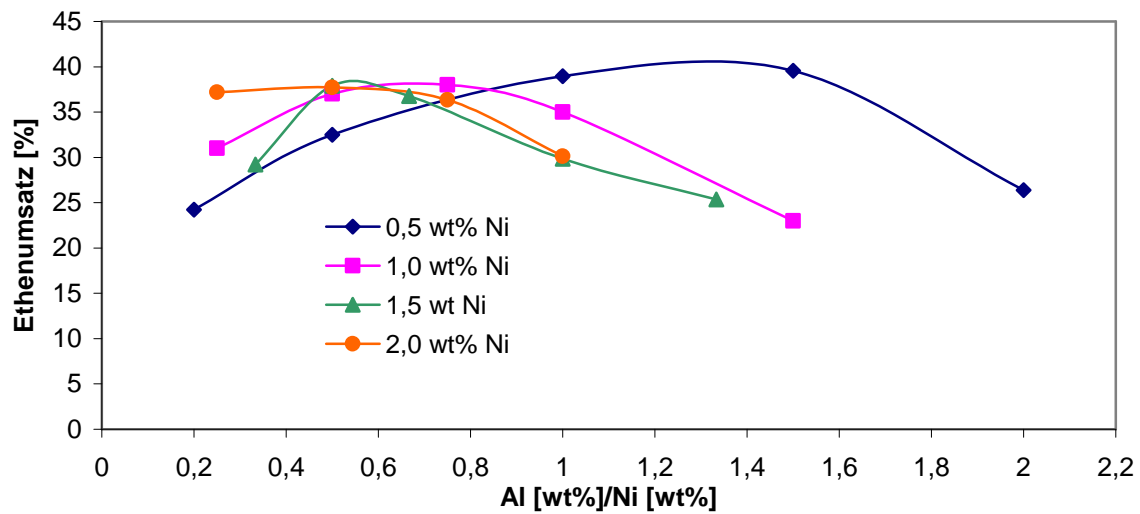


Abbildung 72: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf den Ethenumsatz.

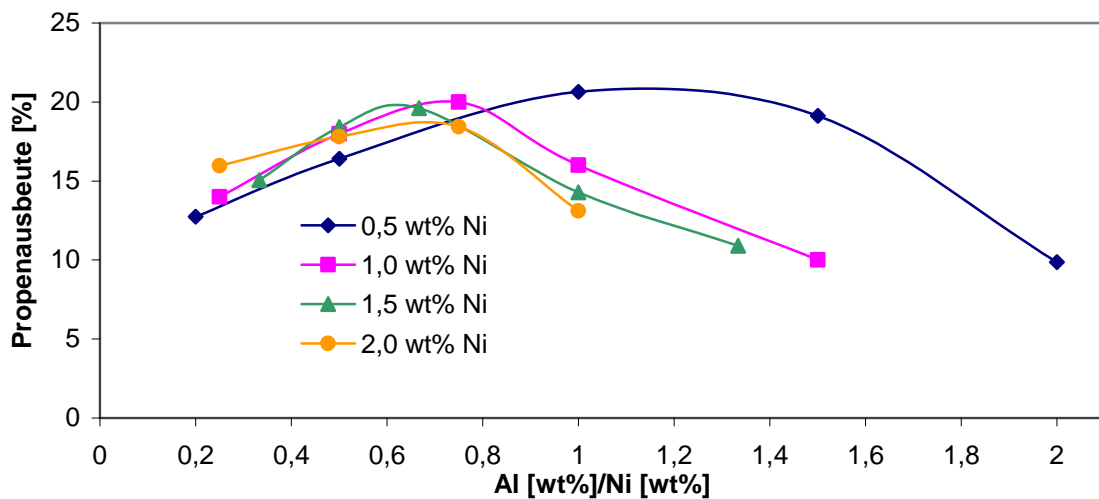


Abbildung 73: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf die Propenausbeute.

Vergleicht man die Propenausbeuten aller vier Katalysatorreihen, dann erreichen fast alle Systeme eine Propenausbeute von rund 20 % nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb. Um eine hohe Propenausbeute zu erhalten, zeigte sich außer für die 0,5 wt% Nickel-Reihe ein Al/Ni-Verhältnis von 0,75 als optimal. Am aktivsten stellte sich aber der 0,5/0,5-Katalysator heraus, der mit knapp 21% Propenausbeute nahezu an die Werte für imprägnierte MCM-48-Katalysatoren heranreicht. Interessant dabei ist, dass die doch sehr niedrigen Metallbeladungen auf etwas längere Sicht aktiver sind. Die Propenausbeute fällt auch bei den höheren Nickelbeladungen bei steigendem Aluminiumanteil schneller ab als bei niedrigeren Nickelanteilen.

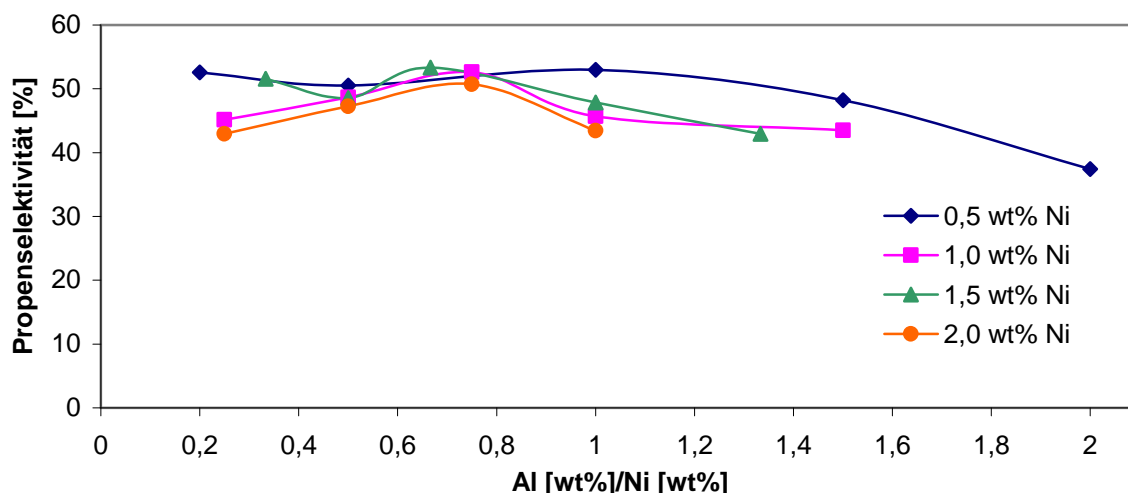


Abbildung 74: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf die Propenselektivität.

Die Selektivität wird nicht so stark von der Metallbeladung beeinflusst. Dies liegt aber nur daran, dass mit sinkender Propenausbeute auch der Ethenumsatz abnahm, wodurch die Selektivität auch bei Al/Ni-Verhältnissen von über eins noch Werte über 40% erreicht.

Auch die SBA-15-Trägermaterialien, die ausgehend von Natriumsilikat synthetisiert wurden, wurden mit Nickelnitrat und Aluminiumnitrat imprägniert. Die besten Werte wurden hierbei mit G-SBA-15 erhalten (Abbildung 75).

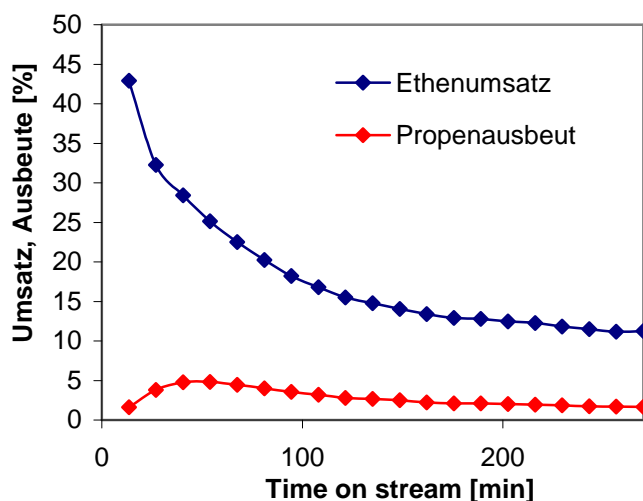


Abbildung 75: Ethenumsatz und Propenausbeute mit 1/0,5_G-SBA-15 in Abhängigkeit der Betriebszeit (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die Propenausbeute betrug im besten Fall 4,8%. Der anfängliche Ethenumsatz von 42,9% sank im Lauf der Reaktion kontinuierlich auf 15,5% ab. Nach der Reaktion waren diese Katalysatoren grau bis schwarz gefärbt, was dafür spricht, dass mit diesen Materialien der größte Teil des zugeführten Edukts zu Kohlenstoffablagerungen umgesetzt wurde und diese somit nicht selektiv bezüglich der ETP-Reaktion sind.

P-SBA-15

Die Phosphor-modifizierten SBA-15-Proben wurden auch mit Nickel und Aluminium imprägniert. Je nachdem wie die Synthese durchgeführt wurde, waren diese Materialien aktiv oder vollständig inaktiv.

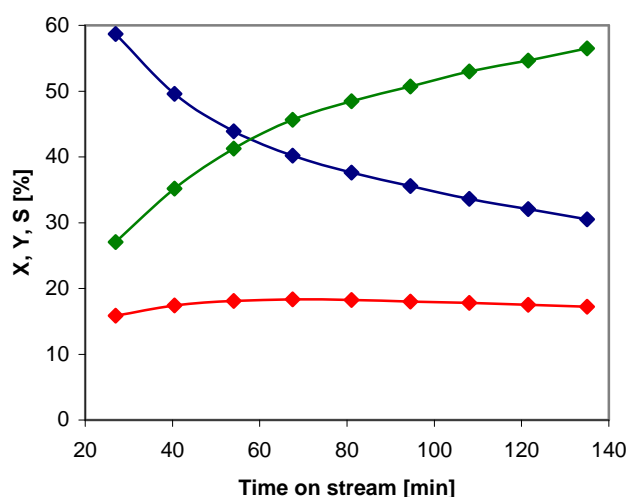


Abbildung 76: 1/0,5_P-SBA-15 (langsameres Rühren); blau: Ethenumsatz, rot: Propenausbeute, grün: Propenselektivität (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

In *Abbildung 76* sind der zeitliche Verlauf des Ethenumsatzes sowie der Propenausbeute und –selektivität von 1/0,5_P-SBA-15 (langsameres Rühren) dargestellt. Mit einer Propenausbeute von etwa 18% ist dieser Katalysator ähnlich aktiv wie der ohne Phosphormodifizierung. Der anfängliche Umsatz ist aber bei diesen Materialien etwas höher. Somit kann kein positiver Effekt des Phosphats festgestellt werden, da die Propenausbeute nicht gesteigert wurde.

Eine gesteigerte Brønsted-Acidität scheint folglich keinen positiven Einfluss auf die ETP-Reaktion zu haben.

Ohne Zugabe von Aluminium waren diese Trägermaterialien inaktiv. Auch das P-substituierte SBA-15, das ohne Rühren hergestellt worden ist und mit Nickel und Aluminium imprägniert wurde, zeigte keinerlei Aktivität bezüglich der ETP-Reaktion. Das vergleichbare Material, das durch schnelles Rühren synthetisiert wurde, führte nur zu einer Propenausbeute unter 10%.

4.2.2.3 IWI-MCM-41

P-MCM-41 (Natriumsilikat als Silicaquelle) wurde mit unterschiedlichen Nickel- und Aluminiumanteilen imprägniert. Es wurden 0,5, 1 und 1,5 wt% Nickel als Metallbeladung erzielt. In *Abbildung 77* und *Tabelle 25* sind die Ethenumsätze sowie die C₃- und C₄-Produktausbeuten der 0,5 wt% Nickel-Katalysatorreihe dargestellt.

Tabelle 25: Umsatz und Ausbeuten von 0,5_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	0,5/0,1	0,5/0,25	0,5/0,5	0,5/0,75
Ethenumsatz [%]	10,6	30,8	35,5	26,8
Propenausbeute [%]	5,4	16,2	19,3	12,8
1-Butenausbeute [%]	0,7	2,6	4,1	2,3
trans-2-Butenausbeute [%]	0,8	2,6	3,9	2,6
cis-2-Butenausbeute [%]	0,5	2,0	3,2	1,9

Der Umsatz und die Produktausbeuten hängen hier sehr stark von dem eingesetzten Aluminiumanteil ab. Die besten Ergebnisse bezüglich Umsatz und Propenausbeute wurden mit gleichen Anteilen von Nickel und Aluminium (0,5/0,5_P-IWI) erreicht.

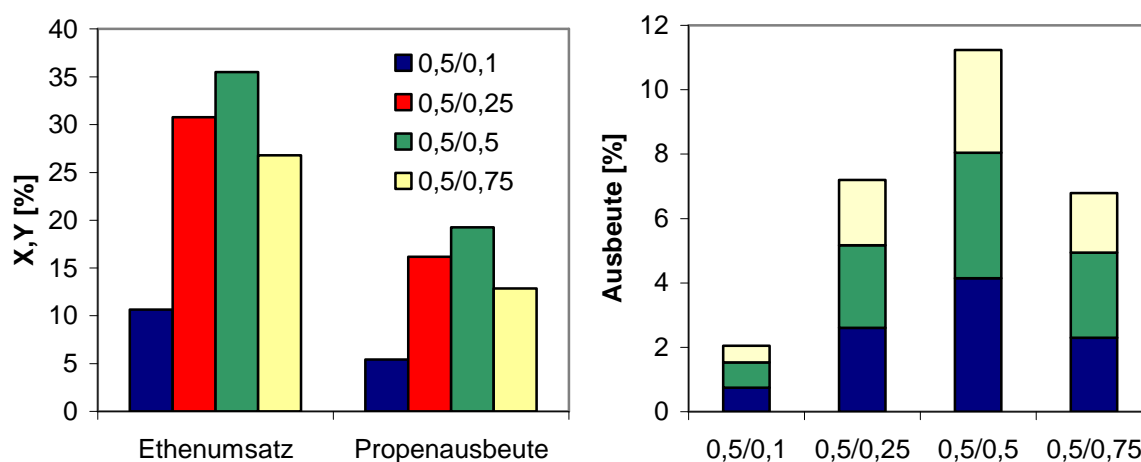


Abbildung 77: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: *trans*-2-Buten; gelb: *cis*-2-Buten) von 0,5_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Bei hohen und niedrigen Anteilen an Aluminium wurde bei den C₄-Produkten am häufigsten *trans*-2-Buten gebildet. Bei ähnlichen Anteilen beider Metalle war wie bei den IWI-SBA-15-Materialien 1-Buten am stärksten vertreten.

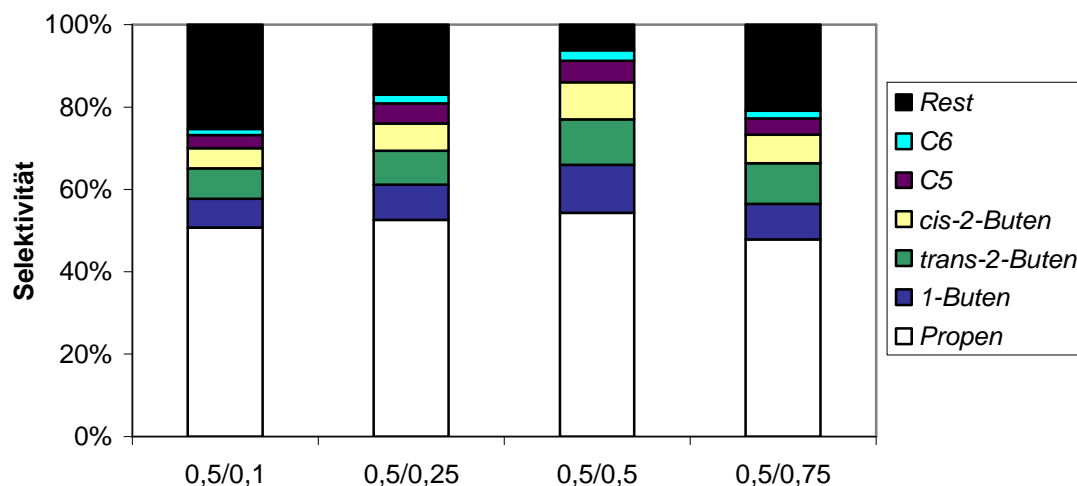


Abbildung 78: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 26: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2- Buten [%]	<i>cis</i> -2- Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
0,5/0,1	50,8	7	7,4	4,9	3,2	1,5	25,3
0,5/0,25	52,6	8,5	8,3	6,6	4,9	2,1	17
0,5/0,5	54,3	11,7	11	9	5,2	2,6	6,2
0,5/0,75	47,9	8,6	9,9	6,9	4	1,8	20,9

Mit den 0,5_P-IWI-Katalysatoren konnten Propenselektivitäten von fast 55% mit „Rest“-anteilen von nur gut 6% erreicht werden (*Tabelle 26* und *Abbildung 78*).

In *Tabelle 27* und *Abbildung 79* sind der Ethenumsatz und die Propen- und Butenausbeuten der 1_P-IWI-Katalysatorreihe dargestellt.

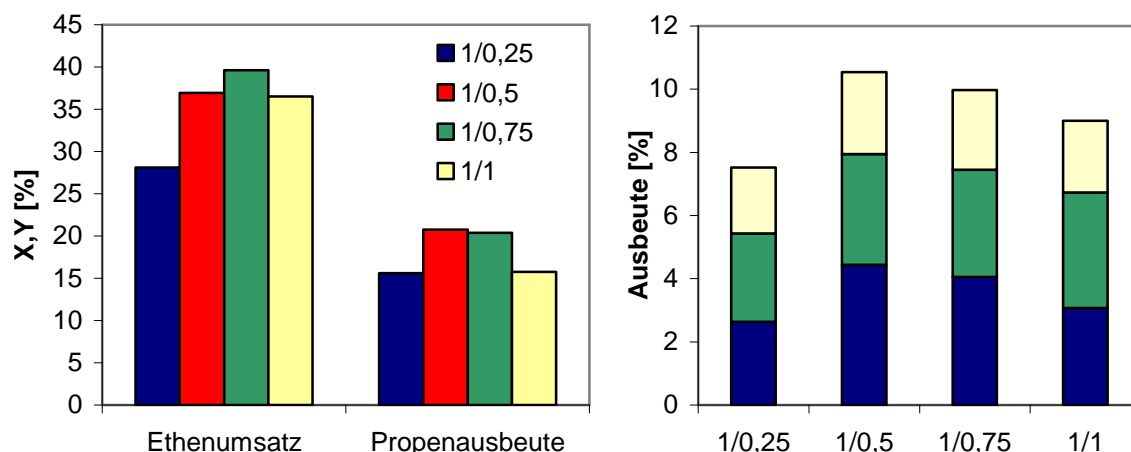


Abbildung 79: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die höchsten Propenausbeuten (etwas über 20%) wurden mit 1/0,5 und 1/0,75_P-IWI erhalten. Bei gleichen Nickel- und Aluminiumbeladungen sank der Umsatz und im stärkeren Umfang die Propenausbeute ab.

Tabelle 27: Umsatz und Ausbeuten von 1_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	1/0,25	1/0,5	1/0,75	1/1
Ethenumsatz [%]	28,1	36,9	39,6	36,5
Propenausbeute [%]	15,6	20,8	20,4	15,8
1-Butenausbeute [%]	2,6	4,4	4,1	3,1
trans-2-Butenausbeute [%]	2,8	3,5	3,4	3,7
cis-2-Butenausbeute [%]	2,1	2,6	2,5	2,3

Tabelle 28: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	trans-2-Buten [%]	cis-2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
1/0,25	55,6	9,4	10,0	7,4	4,3	1,8	11,5
1/0,5	56,3	12,0	9,5	7,0	5,8	2,7	6,7
1/0,75	51,5	10,2	8,6	6,4	5,9	2,8	14,7
1/1	43,2	8,4	10,0	6,2	5,2	2,0	24,0

Die Propenselektivitäten (*Tabelle 28* und *Abbildung 80*) dieser Katalysatorreihen war mit Ausnahme von 1/1_P-IWI über 50%. Der 1/0,5_P-IWI Katalysator war das selektivste und aktivste imprägnierte MCM-41-Material in der ETP-Reaktion mit den geringsten „Rest“-anteilen dieser Reihe.

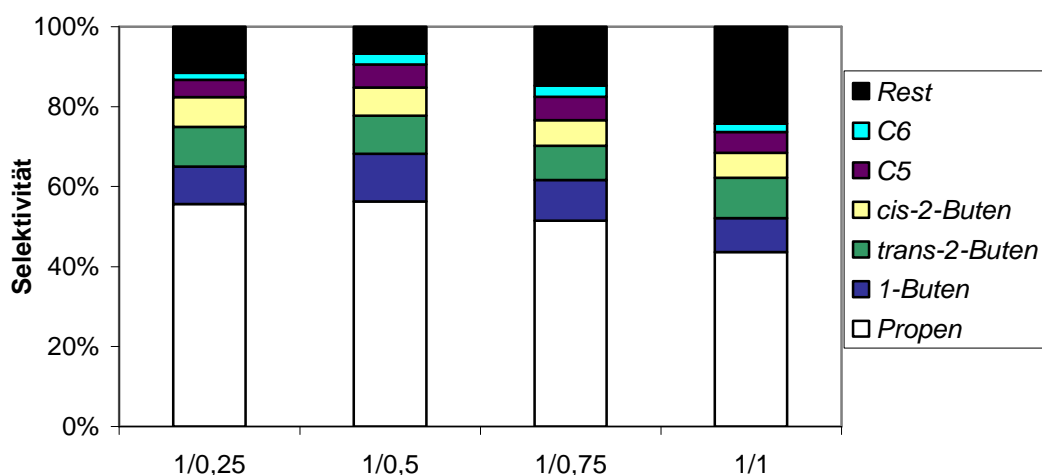


Abbildung 80: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die 1,5_P-IWI-Katalysatorreihe zeigte die höchsten Ethenumsätze und Propenausbeuten gegenüber den anderen IWI-MCM-41 (Abbildung 81 und Tabelle 29).

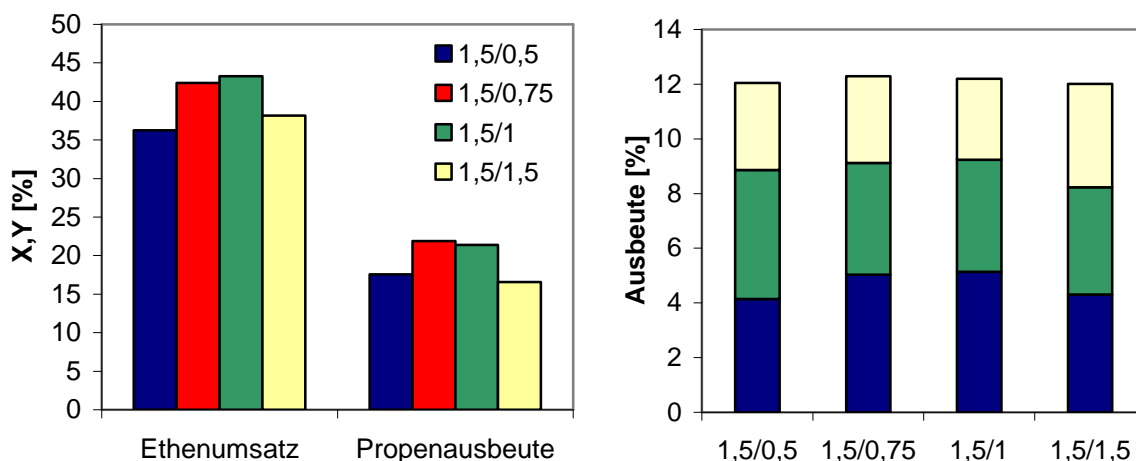


Abbildung 81: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts: blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1,5_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 29: Umsatz und Ausbeuten von 1,5_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	1,5/0,5	1,5/0,75	1,5/1	1,5/1,5
Ethenumsatz [%]	36,3	42,4	43,3	38,2
Propenausbeute [%]	17,6	21,9	21,4	16,6
1-Butenausbeute [%]	4,1	5,0	5,1	4,3
trans-2-Butenausbeute [%]	4,7	4,1	4,1	3,9
cis-2-Butenausbeute [%]	3,2	3,2	3,0	3,8

Bei den 1,5_P-IWI-Katalysatoren zeigte sich auch, dass ein doppelter Gewichtsanteil an Nickel im Bezug zum Aluminiumanteil von Vorteil für die ETP-Reaktion ist.

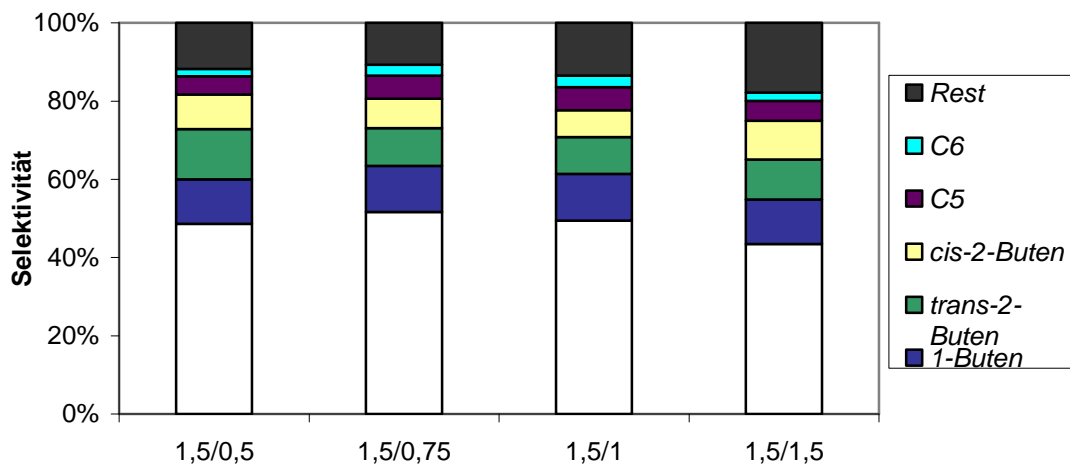


Abbildung 82: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 30: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Ni/Al [wt%]	Propen [%]	1-Buten [%]	trans-2-Buten [%]	cis-2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
1,5/0,5	48,8	11,4	13	8,8	4,7	1,9	11,8
1,5/0,75	51,6	11,9	9,6	7,5	5,9	2,8	10,7
1,5/1	49,5	11,9	9,5	6,9	5,9	2,9	13,5
1,5/1,5	43,5	11,3	10,3	9,9	5,1	2,1	17,8

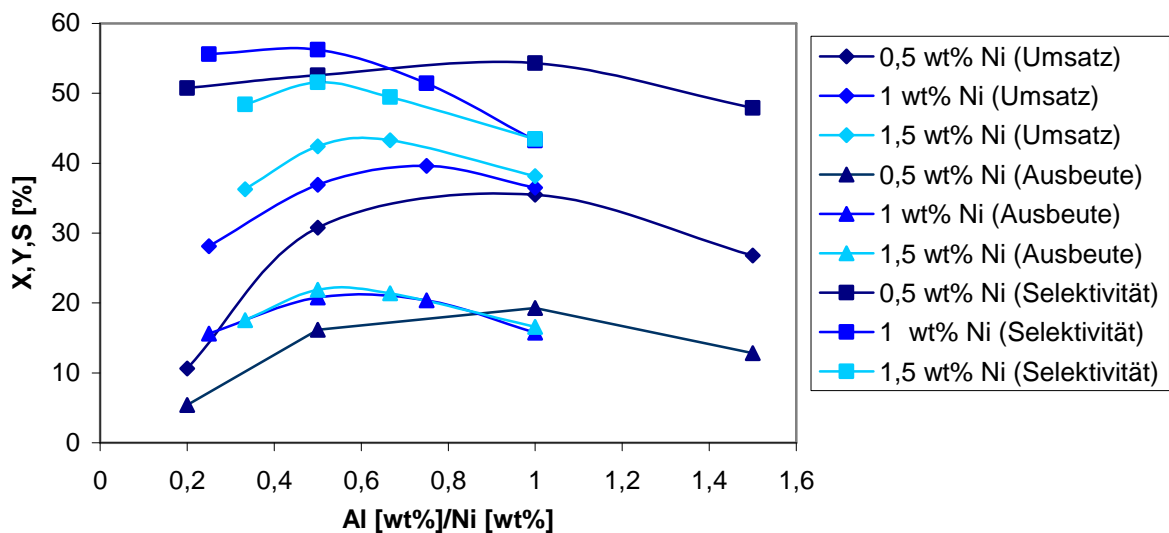


Abbildung 83: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf den Ethenumsatz, die Propenausbeute und Propenselektivität.

Es zeigte sich mit den IWI-MCM-41-Materialien wie bei den IWI-SBA-15-Katalysatoren, dass sich ein bestimmtes Metallverhältnis zwischen Nickel und Aluminium positiv auf die Katalyse-Aktivität auswirkt. Bei MCM-41 scheint es so, dass ein Al/Ni-Verhältnis von 0,5 (Abbildung

83) die höchsten Propenausbeuten und Propenselektivitäten liefert. Wie schon bei SBA-15 benötigte das Material mit nur 0,5 wt% Nickel mehr Aluminium, um die maximale Propenausbeute zu erreichen. Die Kurvenverläufe in *Abbildung 83* der 1_P-IWI- und 1,5_P-IWI-Katalysatoren sind hingegen sehr ähnlich.

4.2.2.4 Vergleich der Trägermaterialien

Mit imprägnierten MCM-41/48 und SBA-15 konnten ähnliche Ethenumsätze, Propenausbeuten (über 20%) und Propenselektivitäten (über 55%) erreicht werden. Bei allen drei Trägermaterialien war es wichtig, das optimale Aluminium zu Nickelverhältnis zu finden, dass bei den SBA-15-Materialien mit 0,75 etwas höher war als bei den MCM-Trägern (0,5). Dies könnte daran liegen, dass SBA-15 durch den größeren durchschnittlichen Porendurchmesser weniger Brønsted-acide ist als MCM-Materialien. Ein acides H-Atom entsteht bei mesoporösen Silica durch die Kombination mehrerer Silanolgruppen, die zueinander weisen [13].

Erst die Zugabe von Aluminium machte die imprägnierten Materialien aktiv in der ETP-Reaktion. Nur mit Nickel imprägnierte Feststoffe wurden auch in der Literatur [13] als nahezu inaktiv beschrieben (Ethenumsätze unter 10%).

4.3 Templat-Ionenaustausch

Der Templat-Ionenaustausch bzw. der Templat-geschützte deposition-precipitation Mechanismus ist wesentlich aufwendiger durchzuführen als das Imprägnieren der Trägermaterialien. Diese Methode ist auch nur mit solchen Trägermaterialien machbar, die mithilfe eines ionischen Templates synthetisiert wurden. In diesem Fall können nur MCM-Materialien angewendet werden.

4.3.1 TIE-MCM-48

Die Metallbeladung der Trägermaterialien ist mittels TIE nicht so einfach einzustellen wie bei den imprägnierten Silica. Die Beladung korreliert mit der Konzentration der verwendeten Salzlösung, welche in diesem Fall eine Nickelnitrat-Lösung war. Mit zunehmender Konzentration steigt auch die Metallbeladung bei niedrigen Werten an. Bei einer 0,02 M Nickelnitrat-Lösung erhielt man nach Kalzinierung einen Nickelanteil von 3-4 wt%, je nachdem, auf welcher Präparationsmethode das MCM-48 basierte. Bei S-MCM-48 war die mittels ICP-OES ermittelte Beladung durchschnittlich am geringsten, bei V-MCM-48 am größten. Im Konzentrationsbereich zwischen 0,02 und 0,05 M stieg die Nickelbeladung auf ungefähr jeweils das doppelte an. Erhöht man weiter die Nickelnitratkonzentration nahm die Beladungen nur noch schwach zu. Zu hohe Salzkonzentrationen sind auch nicht ratsam, da Nickelnitrat ein saures Salz ist. Bei zu sauren oder zu basischen Konditionen kann das

Trägermaterial unnötig stark beschädigt werden. Die Austauschbedingungen ergeben bei Konzentrationen von bis zu 0,1 M eine Metallbeladung von etwas unter 10 wt%.

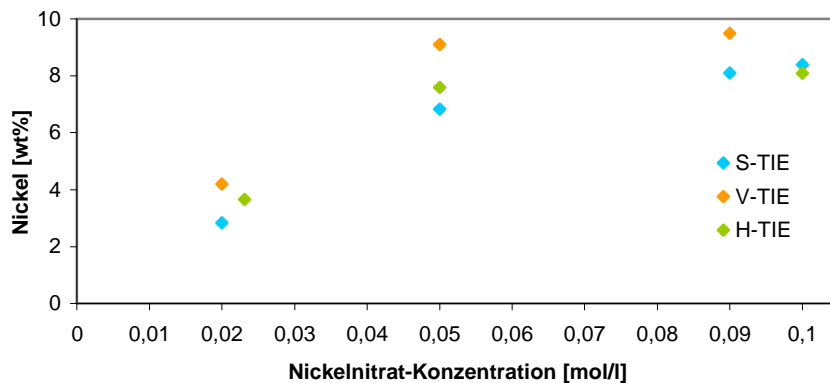


Abbildung 84: Abhängigkeit der beim Austauschprozess angewendeten Konzentration der Nickelnitrat-Lösung gegen die nach Kalzinierung erhaltene Nickelbeladung des MCM-48 synthetisiert nach S, V und H.

Die nur mit Nickelnitrat-ausgetauschten MCM-Materialien erwiesen sich in der ETP-Reaktion als nahezu inaktiv mit Propenausbeuten von unter 5% und Ethenumsätzen unter 10%. Dieses Ergebnis war unabhängig von der Endmetallbeladung und vom eingesetzten MCM-Material. Deshalb wurde an den Austausch mit einer Nickelnitrat-Lösung ein Ionenaustausch mit einer Aluminiumnitrat-Lösung angeschlossen. Um den Einfluss dieses Austauschs näher zu betrachten, werden im Folgenden vier H-TIE-Materialien (0,025/0,03; 0,025/0,04; 0,035/0,04; 0,035/0,05_H-TIE) näher betrachtet. Durch diesen weiteren Austauschprozess ist der Zusammenhang zwischen Austauschkonzentration und späterer Nickelbeladung nicht mehr eindeutig.

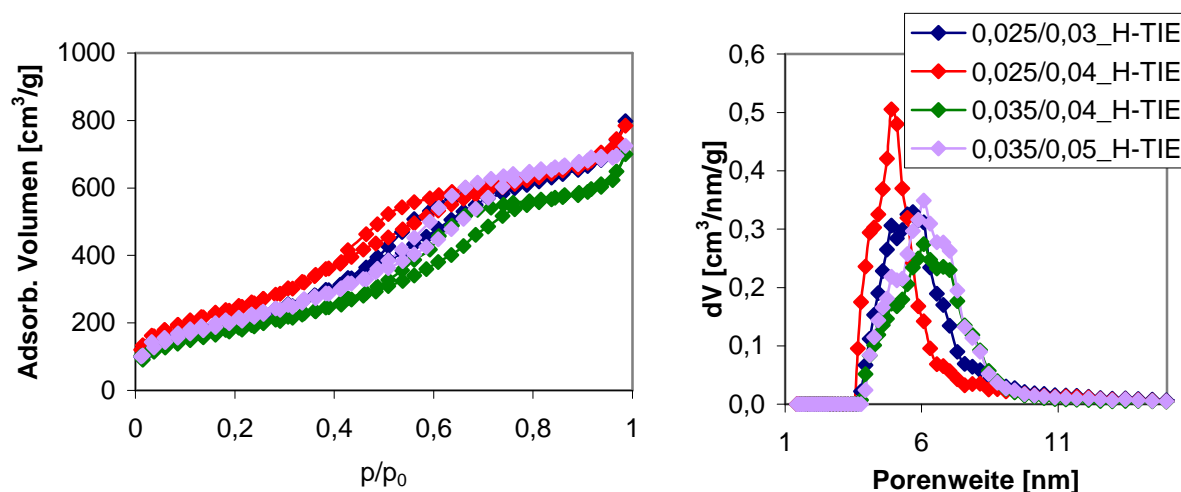


Abbildung 85: links: Sorptionisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von verschiedenen ausgetauschten H-TIE.

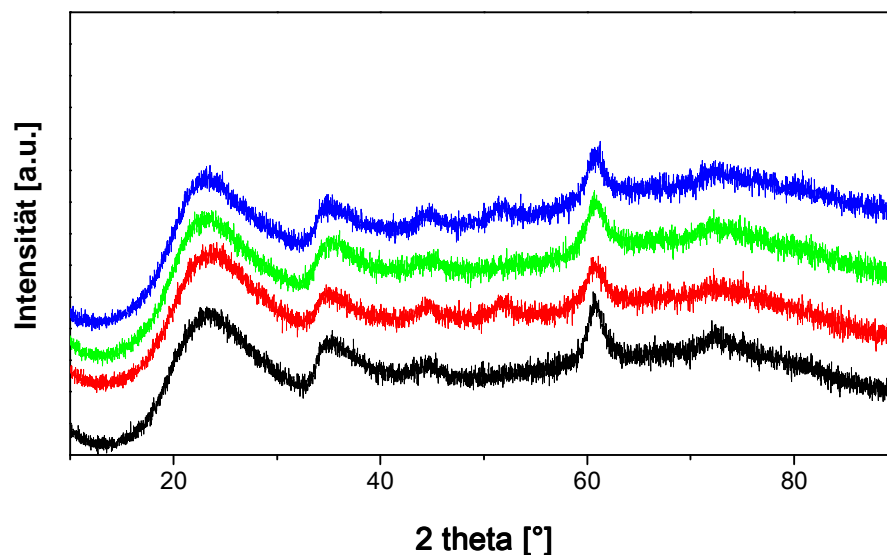
Die Nickelbeladung beläuft sich bei allen vier Proben zwischen 6-7 wt%, wobei dieser Wert des mit einer höheren Aluminiumnitrat-Konzentration ausgetauschten Materials immer ein wenig größer war.

Tabelle 31: N_2 -Physisorptionsergebnisse von H-TIE

	0,025/0,03_H-TIE	0,025/0,04_H-TIE	0,035/0,04_H-TIE	0,035/0,05_H-TIE
BET-Oberfläche [m^2/g]	767	901	668	773
Porenvolumen [cm^3/g]	1,1	1,1	1,0	1,0
Porendurchmesser [nm]	5,7	4,9	6,1	6,1

Vergleicht man die BET-Oberflächen der einzelnen Proben (*Tabelle 31*), ergibt sich, dass bei gleicher Nickelnitrat-Konzentration die Oberfläche bei derjenigen Probe größer ist, die mit einer höheren Konzentration an Aluminiumnitrat ausgetauscht worden ist. Bei der Nickelnitratkonzentration verhält es sich genau umgekehrt, so weist 0,025/0,04_H-TIE eine wesentlich größere BET-Oberfläche als 0,035/0,04_H-TIE auf. Durch den Austauschprozess wurden die durchschnittlichen Porendurchmesser größer und die Verteilung wurde wesentlich breiter. Auch das Porenvolumen nahm durch den TIE-Prozess verglichen mit reinem Trägermaterial zu.

Diese Materialien wurden auch mittels Fernwinkel-Röntgendiffraktometrie (*Abbildung 86*) näher untersucht. Auffällig ist hierbei der breite Reflex mit dem Maximum bei einem Winkel von $2\theta = 61^\circ$. Dieser Reflex kann nicht Nickeloxid oder einer anderen Nickel-kristallinen Verbindung zugeordnet werden. Dieser Reflex tritt auch bei einem Austausch nur mit Nickelnitrat-Lösung auf, so dass dieser Reflex nicht vom Aluminium-Anteil abhängt. Ikeda et al. [39] berichten, dass sich während des Austauschprozesses Nickelschichtsilikate bilden.

**Abbildung 86:** Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme; schwarz: 0,025/0,03_H-TIE; rot: 0,025/0,04_H-TIE, grün: 0,035/0,04_H-TIE, blau: 0,035/0,05_H-TIE.

Sie untersuchten hierbei TIE-MCM-41, bei dem sie hexa-koordinierte Ni^{2+} -Ionen mittels EXAFS und TPR nachweisen konnten. Kürzlich konnten Tanaka et al. [45] und Lehmann et al. [46] nachweisen, dass sich durch den Austausch Nickelphyllosilikate auf dem MCM-41-Träger bilden.

In *Abbildung 87* ist die Propenausbeute gegen die Austauschkonzentration von Nickelnitrat bzw. Aluminiumnitrat dargestellt.

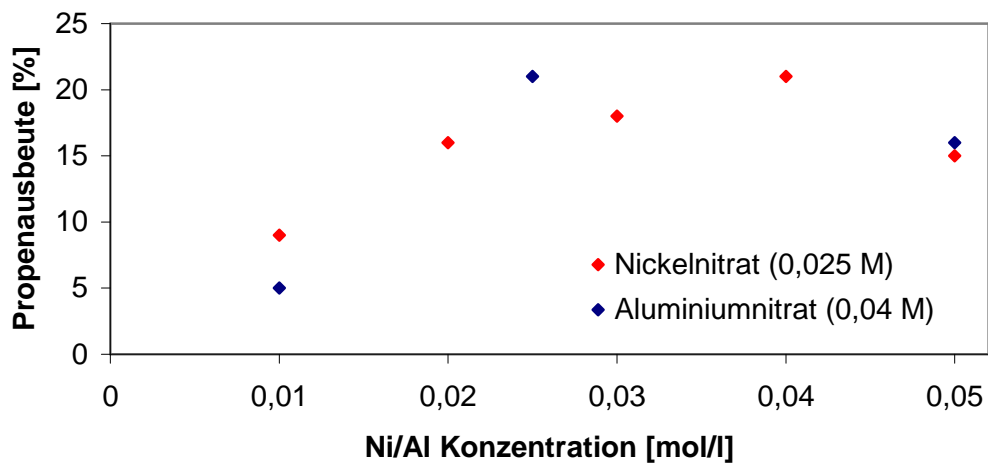


Abbildung 87: Einfluss der jeweiligen Metallsalzkonzentration auf die spätere Propenausbeute. Es wurde jeweils nur eine Konzentration variiert, die andere war konstant (400 mg Katalysator, 350°C, 4 h im kontinuierlichen Betrieb und 14 ml/min mit 3% Ethen).

Als gute Katalysatoren erwiesen sich MCM-48-Trägermaterialien, die zunächst mit einer 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und anschließend mit einer 0,04 M Aluminiumnitrat-Lösung ausgetauscht wurden (*Abbildung 87*). Dabei erhielt man Nickelbeladungen von 5-6 wt% und Aluminiumbeladungen von 1-2 wt%.

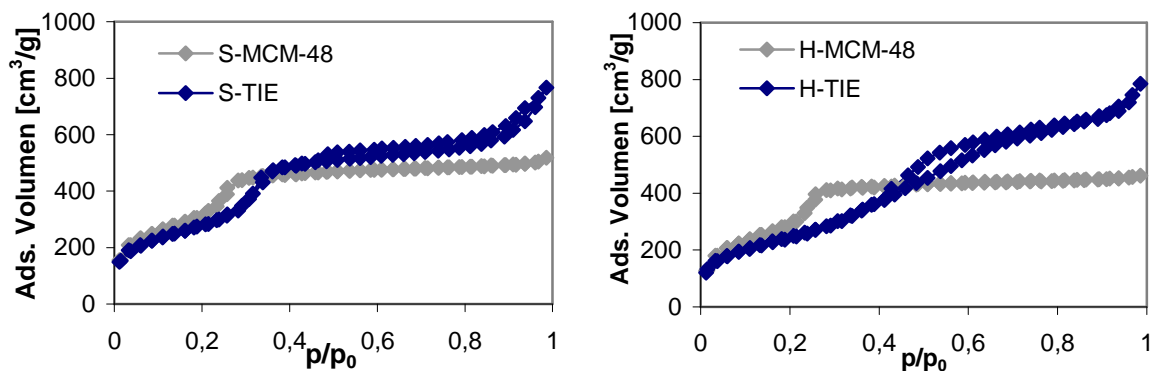


Abbildung 88: Sorptionsisotherme von reinem Trägermaterial (graue Linie) und dem Templationen-ausgetauschten Materialien (schwarze Linie). Austausch jeweils mit 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und 0,04 M Aluminiumnitrat-Lösung durchgeführt.

Die Charakterisierung der Materialien wurde mittels N₂-Physisorption, Nah- und Fernwinkel-Pulverdiffraktometrie durchgeführt. Die Sorptionsisothermen sind in der *Abbildung 88* und *Abbildung 89* dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die Sorptionsisothermen des reinen Trägermaterials auch abgebildet. Die Oberflächen, Porendurchmesser und Porenvolumen sind in *Tabelle 32* aufgelistet.

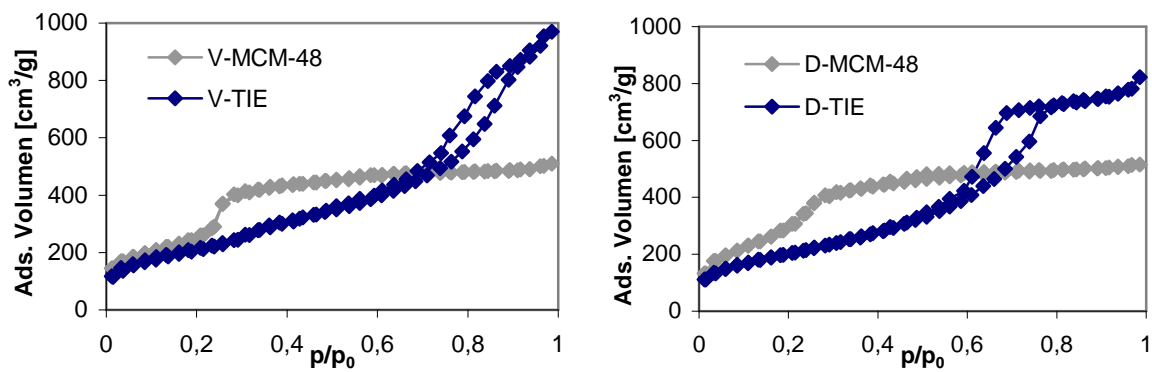


Abbildung 89: Sorptionsisotherme von reinem Trägermaterial (graue Linie) und dem Templationen-ausgetauschten Materialien (schwarze Linie). Austausch jeweils mit 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und 0,04 M Aluminiumnitrat-Lösung durchgeführt.

Die BET-Oberfläche verringerte sich durch den TIE-Prozess, wobei das Ausmaß der Abnahme von dem angewendeten MCM-48 abhing. Bei S-TIE änderte sich der Verlauf der Sorptionsisotherme nur marginal. Die Stufe in der Isotherme ist erst bei höheren p/p_0 -Verhältnissen ersichtlich und bei hohen Druckverhältnissen steigt diese Kurve auch stärker an.

Tabelle 32: Ergebnis der N_2 -Physisorption von reinem MCM-48 und TIE-MCM-48

Silica	BET-Oberfläche [m^2/g]	Porendurchmesser [nm]	Porenvolumen [cm^3/g]
D-MCM-48	1179	3,4	0,7
H-MCM-48	1188	3,5	0,8
V-MCM-48	1096	3,5	0,7
S-MCM-48	1131	3,6	0,8
D-TIE	720	3,9	1,0
H-TIE	901	4,8	1,1
V-TIE	770	3,8/12	1,4
S-TIE	1009	3,8	1,1

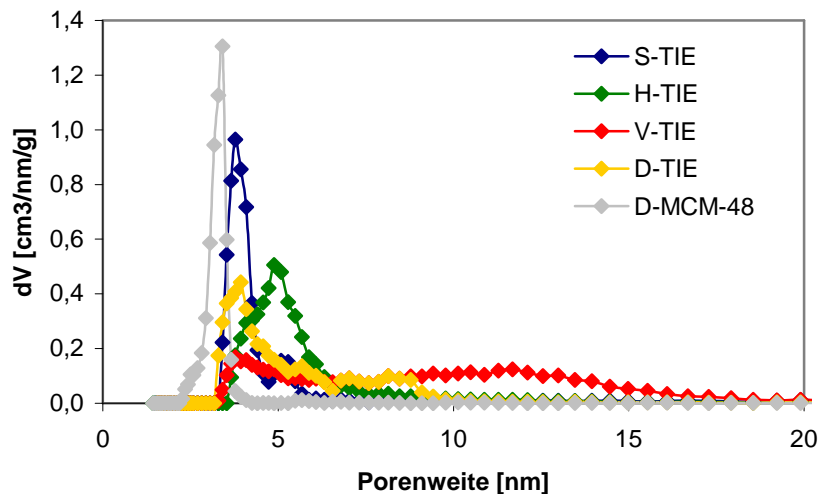


Abbildung 90: Porenweiteverteilung von TIE-MCM-48.

Bei D- und V-TIE sind die größten Veränderungen zu beobachten: Die Oberfläche sank auf knapp über $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ab. Die Sorptionsisothermen zeigten auch nicht mehr den klassischen Verlauf von mesoporösem Silica. Die Stufe in den Kurven ist bei wesentlich höheren Druckverhältnissen zu sehen, was an den größeren Porenradien liegt. Es ist auch eine deutliche Hystereseschleife zu sehen, die nach IUPAC eher nach H3 klassifiziert werden kann. Das Porenvolumen nimmt im Gegensatz zu den IWI-MCM-48 zu. Der durchschnittliche Porendurchmesser wurde auch größer, aber auch die Verteilung ist nicht mehr definiert, sondern wird sehr breit. Vermutlich wird durch die TIE-Methode das Trägermaterial teilweise aufgelöst und zerstört, da beide reinen Salzlösungen leicht sauer sind.

Die Nahwinkel-Röntgendiffraktogramme der TIE-Katalysatoren sind in *Abbildung 91* dargestellt. Bei der S-TIE-Probe sind noch alle charakteristischen Reflexe zu beobachten, die Intensität war aber um etwa die Hälfte geringer. Bei den H-, V- und S-TIE-Katalysatoren ist nur noch der (211)-Reflex mit geringer Intensität zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die charakteristische kubische Porenstruktur des MCM-48 bei diesen Materialien zum großen Teil nicht mehr vorhanden ist.

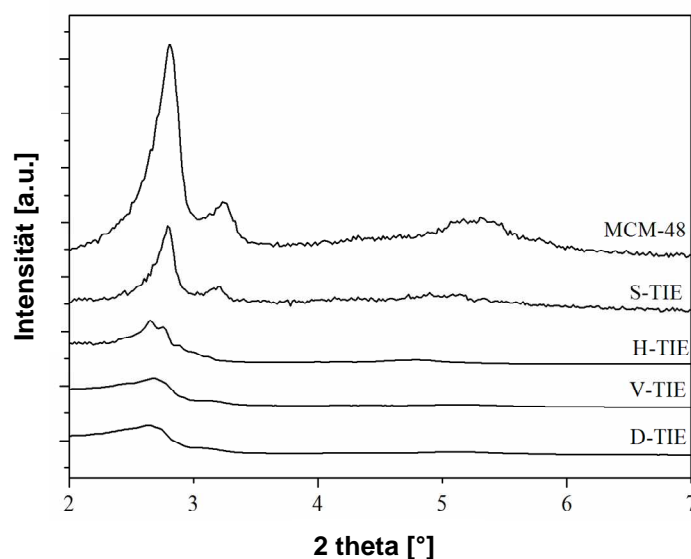


Abbildung 91: Nahwinkel-Pulverdiffraktogramme von reinem MCM-48 und den jeweiligen TIE-MCM-48. Die Diagramme wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse übereinander gesetzt.

Die unterschiedlichen Struktureigenschaften der TIE-MCM-48-Katalysatoren wirkten sich auch auf die Aktivität und Selektivität dieser Materialien in der direkten Umsetzung von Ethen zu Propen aus. 0,025/0,04_D-TIE zeigte nach 4 und 24 h die höchsten Ethenumsätze und Propenausbeuten (*Abbildung 92* und *Tabelle 33*). 0,025/0,04_V-TIE setzte weniger Ethen als 0,025/0,04_H-TIE um, produzierte aber mehr Propen. Die geringste Propenausbeute wies 0,025/0,04_S-TIE auf. Der Ethenumsatz nach 4 h war hingegen mit 41% vergleichbar mit den anderen TIE-MCM-48. Betrachtet man die Katalyse-Ergebnisse und die zugehörige Struktur, zeigt sich, dass die Träger, die am stärksten durch den TIE-Prozess angegriffen wurden (D-TIE und V-TIE), die höchsten Propenausbeuten sowohl nach 4 als auch nach

24 h aufwiesen. S-TIE, dessen Porenstruktur am geringsten zerstört wurde, bildete hingegen am wenigsten Propen.

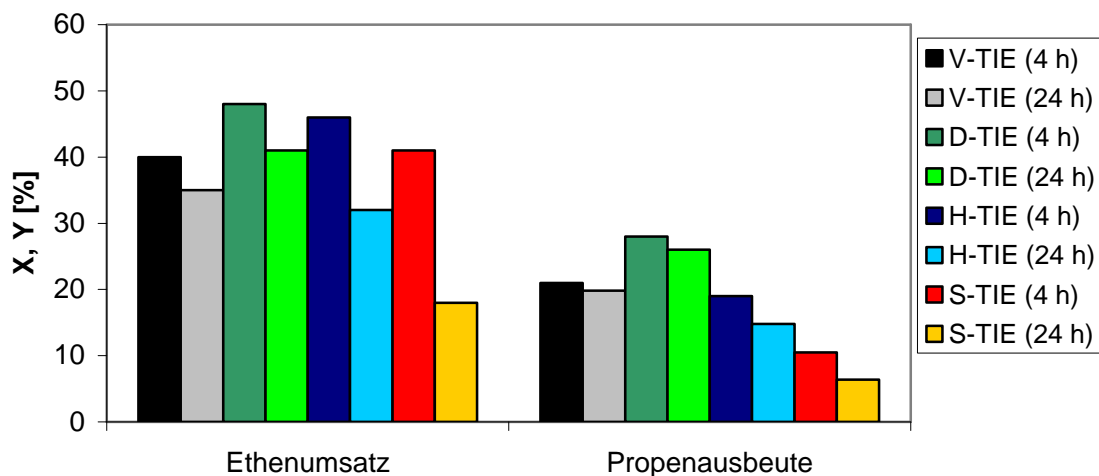


Abbildung 92: Ethenumsatz und Propenausbeute der unterschiedlich präparierten TIE-MCM-48-Katalysatoren nach 4 h und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 33: Ethenumsatz, Propen- und Butenausbeuten nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

	X (4 h)	X (24 h)	Y Propen (4 h)	Y Propen (24 h)	Y Butene (4 h)	Y Butene (24 h)
V-TIE	40	35	21	20	14	11
D-TIE	48	41	28	26	15	12
H-TIE	46	32	19	15	13	11
S-TIE	41	18	11	6	8	4

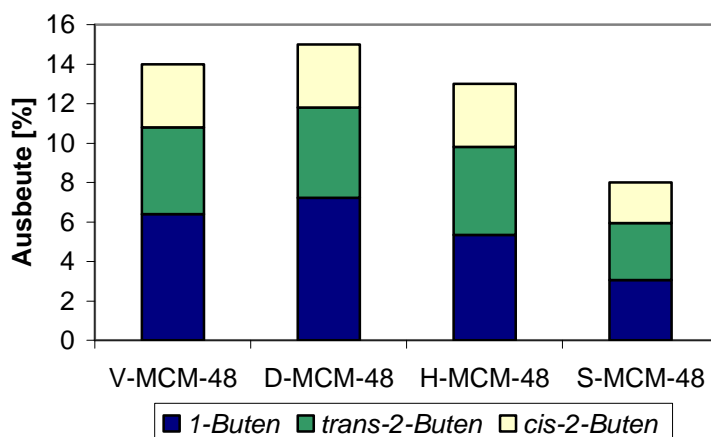


Abbildung 93: Anteile von 1-Buten, cis- und trans-2-Buten an der gesamten Ausbeute der Butene nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die Verteilung der Butene ist bei den Templat-ionenausgetauschten Materialien anders als für die imprägnierten MCM-48 (Abbildung 93). Bei den imprägnierten MCM-48 (1/0,5_MCM-48) ist der Anteil des 1-Butens jeweils am höchsten (38-48%), anschließend kommt trans-2-

Buten (30-36 %) und am geringsten vorhanden ist *cis*-2-Buten (21- 26%). Auffallend ist, dass der prozentuale Anteil von 1-Buten bei dem aktivsten Material D-TIE am höchsten ist und mit sinkender Propenausbeute auch der Anteil der 2-Butene ansteigt. Da das *trans*-Isomer das thermodynamisch stabilere Produkt als das *cis*-Isomer ist, wird dieses deshalb jeweils um den gleichen Anteil bevorzugt gebildet. Es werden weder Isobuten noch gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet.

Neben C₄-Produkten entstanden noch C₅- und C₆-Produkte. Bei D-TIE ist die Selektivität bezüglich Propen und den Butenen (1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten) 89,5% (nach 4 h kontinuierlichen Betriebs). Die C₅-Produkte sind zusammengefasst mit einer Selektivität von 5,3% vertreten und C₆-Produkte mit einer Selektivität von 1,6%. Dies ergibt eine zugeordnete Kohlenstoffbilanz von 96,4%. Die restlichen Anteile gehen über in höhere Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Koksablagerungen auf dem Katalysator. Bei V-TIE war die Selektivität zu C₃ und C₄ zusammengefasst 87,5%, der C₅-Anteil beträgt 5,7% und der C₆-Anteil 1,9%.

Tabelle 34: Selektivität zu den Produkten TIE-MCM-48 (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

Selektivität	Propen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2-Buten [%]	<i>cis</i> -2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
V-TIE (4 h)	52,5	16,0	11,0	8,0	5,7	1,9	4,9
V-TIE (24 h)	56,6	14,9	10,2	7,5	4,9	1,5	4,5
D-TIE (4 h)	58,3	15,0	9,6	6,7	5,3	1,6	3,5
D-TIE (24 h)	63,4	14,2	9,0	6,3	4,9	1,1	1,1
H-TIE (4 h)	41,3	11,6	9,7	6,9	5,9	2,0	22,5
H-TIE (24 h)	46,3	13,7	11,5	8,2	5,5	1,7	13,1
S-TIE (4 h)	25,6	7,5	7,0	5,0	6,1	2,2	46,6
S-TIE (24 h)	35,6	7,9	7,4	5,3	5,1	1,8	37,0

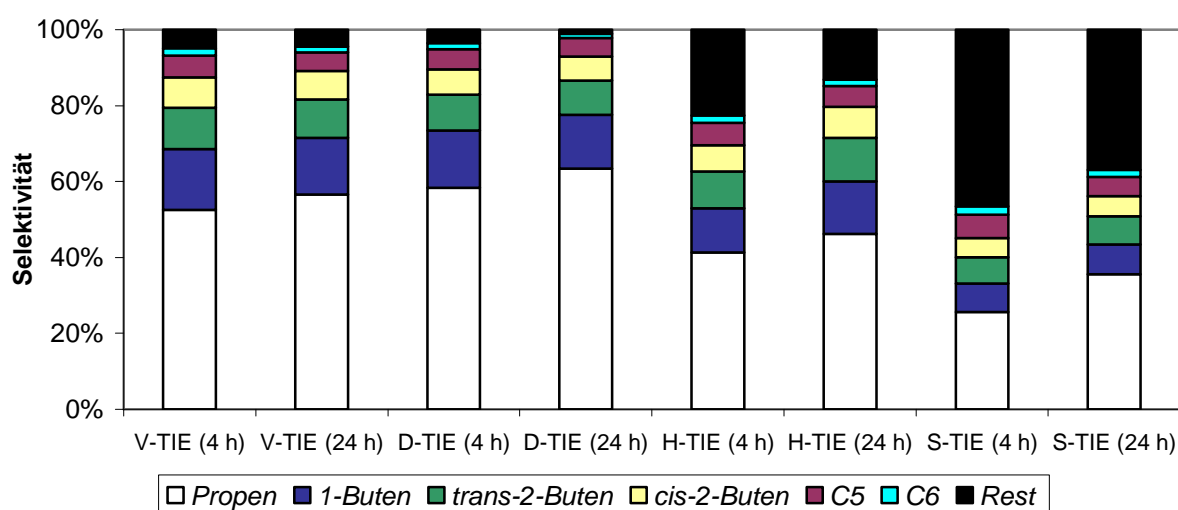


Abbildung 94: Selektivität nach den einzelnen Produkten aufgeschlüsselt.

Bei H-TIE und S-TIE sind die Selektivitätsanteile an C₅ etwa 6% und die von C₆ etwa 2%. Dadurch verbleibt bei H-TIE ein Fehlbetrag von 22% und bei S-TIE von 47%. S-TIE-

Katalysatoren verkoken sehr stark und sind nach 4 h ziemlich schwarz. Dies spricht allerdings für sehr aktive Zentren auf dem Katalysatormaterial, die aber nicht für die ETP-Reaktion genutzt werden. Nach 24 h steigen die Selektivitäten zu Propen und den Butenen an.

Modifizierung mit Ammoniumdihydrogenphosphat

Bei dieser Variante wird anstelle des Austauschs mit einer Aluminiumnitrat-Lösung eine Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung verwendet. Es soll damit erreicht werden, dass sich Phosphat auf der Trägeroberfläche bindet und so dessen Brønsted-Acidität ohne Zugabe von Aluminium erhöht wird. Hierzu wurde V-MCM-48 erst mit einer 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und anschließend mit einer 0,04 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung behandelt.

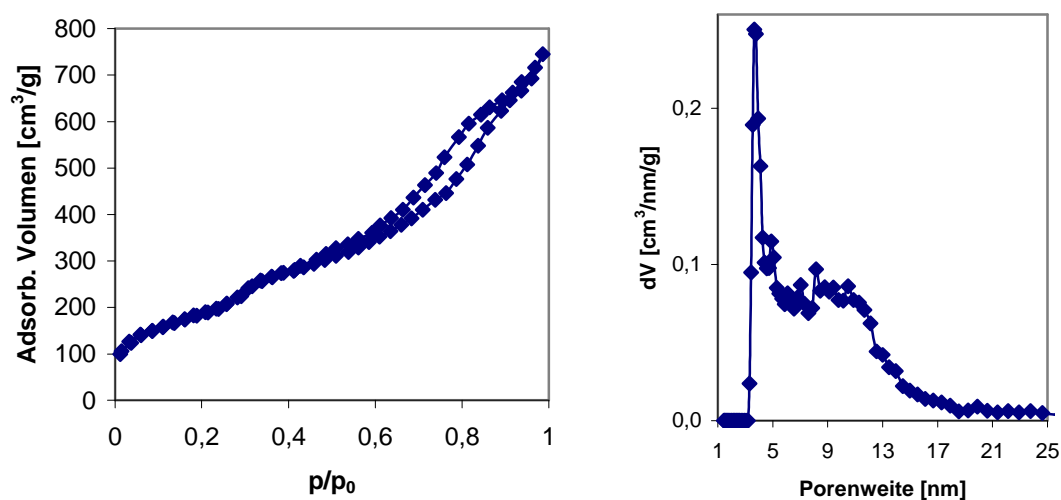


Abbildung 95: N_2 -Physisorption mit Phosphat-ausgetauschten V-MCM-48; links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung nach DFT.

Die BET-Oberfläche dieses Materials betrug $677 \text{ m}^2/\text{g}$, der durchschnittliche Porendurchmesser $3,7 \text{ nm}$ und das Porenvolumen $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Oberfläche nahm durch diesen Austausch-Prozess um etwa $100 \text{ m}^2/\text{g}$ mehr ab als bei der Behandlung mit Aluminiumnitrat. Die Änderung der Sorptionsisotherme ist aber sehr ähnlich denen mit Aluminiumnitrat-ausgetauschten Materialien. Diese Feststoffe waren vollständig inaktiv bezüglich der ETP-Reaktion.

4.3.2 TIE-MCM-41

Die verschieden präparierten MCM-41-Materialien wurden Templat-ionenausgetauscht. A- und P-MCM-41-Proben wurden nur mit Nickelnitrat, aber nicht mit Aluminiumnitrat ausgetauscht. Die Proben wurden jeweils mit 0,02, 0,04 und 0,1 M Nickelnitratlösungen behandelt. In *Abbildung 96* sind die Sorptionsisothermen und die Porenweiteverteilungen von P-TIE dargestellt und die daraus resultierenden N_2 -Physisorptionsergebnisse und deren Nickelgehalte sind in *Tabelle 35* aufgelistet.

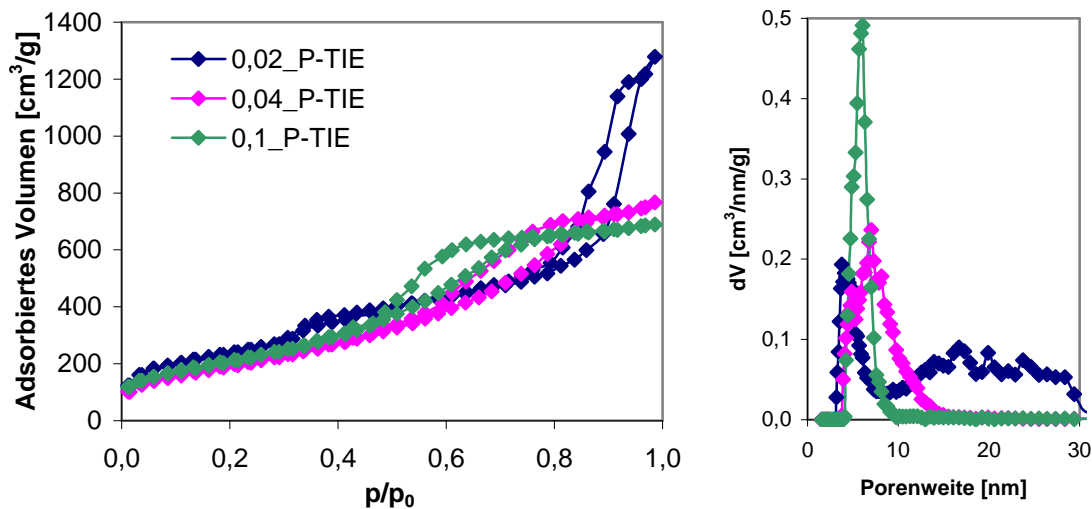


Abbildung 96: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) für P-MCM-41, das mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitratlösungen Templat-ionenausgetauscht wurde.

Tabelle 35: N_2 -Physisorptionsergebnisse und Nickelgehalt bestimmt durch ICP-OES

	Oberfläche [m ² /g]	Porenradius [nm]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Nickelgehalt [wt%]
0,02_P-TIE	850	3,8	1,85	6,8
0,04_P-TIE	709	7,0	1,13	9,2
0,1_P-TIE	769	6,1	1,03	9,5
0,02_A-TIE	748	4,6	1,92	6,1
0,04_A-TIE	666	4,9	1,27	6,6
0,1_A-TIE	702	4,9	1,18	6,9
0,1/0,04_A-TIE	714	4,9	1,57	5,0
0,04/0,04_P-TIE	702	7,0	1,03	7,4
0,02/0,04_A-TIE	712	4,1	1,63	2,8

0,02_P-TIE, das mit der geringsten Konzentration an Nickelnitrat ausgetauscht wurde, weist wie erwartet den geringsten Anteil an Nickel auf, wobei 0,04_P-TIE und 0,1_P-TIE fast identische Nickelbeladungen besitzen.

Die Sorptionsisotherme von 0,02_P-TIE zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen P-MCM-41-Proben noch die charakteristische Stufe bei Druckverhältnissen von 0,3 auf, wie das pure Trägermaterial. Dieses Material hat aber bei hohen Druckverhältnissen eine steile Hystereseschleife, die im unbehandelten Silica nicht vorkommt. Bei der Porenweiteverteilung zeigt sich ein schmales Maximum bei 4 nm, aber dieses Material besitzt auch viele Porendurchmesser im Bereich von 15 bis 30 nm, was darauf schließen lässt, dass bei der Präparation einerseits das ursprünglich Silicagerüst noch zu Teilen bestand hat, aber auch schon ein großer Teil davon verändert bzw. zerstört worden ist. Die Sorptionsisothermen von 0,04 und 0,1_P-TIE sind recht ähnlich ohne der Stufe bei 0,3 p/p_0 und einer ausgeprägten Hystereseschleife bei höheren Druckverhältnissen, wobei die Stufe der Schleife der 0,1-Probe bei niedrigeren Druckverhältnissen ersichtlich ist. Die Oberfläche ist bei diesem Material auch etwas höher und die Porenweiteverteilung ist bei dieser

Austauschkonzentration am schärfsten. Bei 0,04_P-TIE ist die Porenweiteverteilung schon stark verbreitet im Bezug zum reinem P-MCM-41.

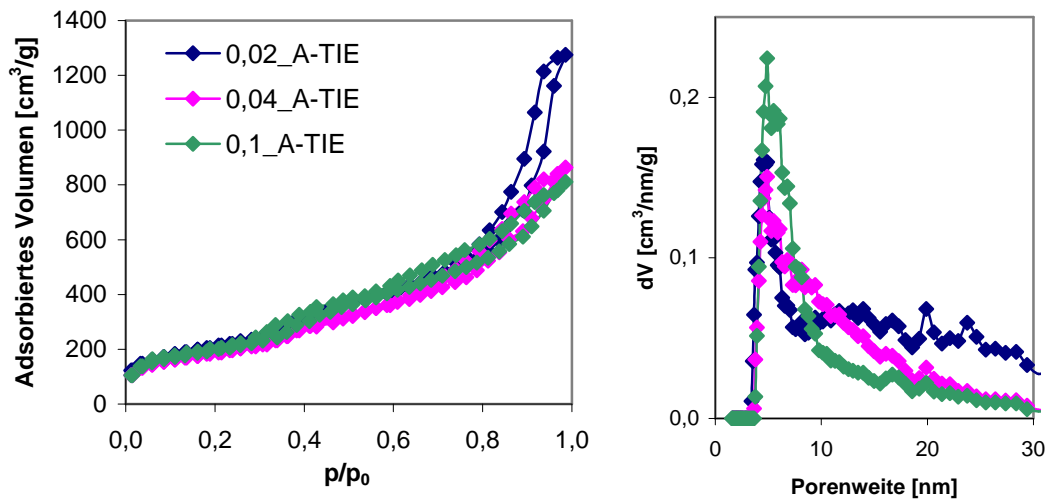


Abbildung 97: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) von A-MCM-41, das mit unterschiedlich konzentrierten Nickelnitratlösungen Templat-ionenausgetauscht wurde.

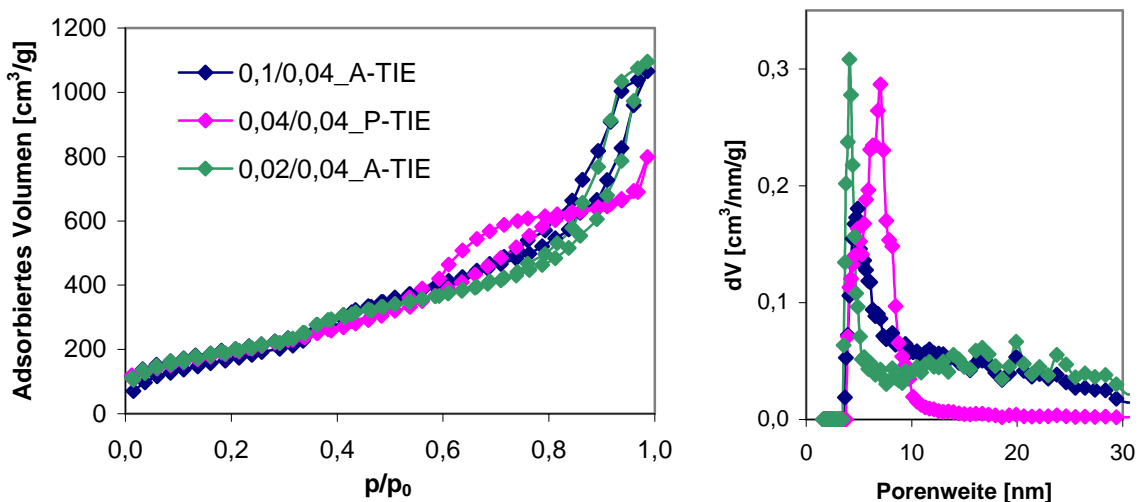


Abbildung 98: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung von A- und P-MCM-41 (Templat-ionenausgetauscht mit verschieden konzentrierten Nickelnitrat- und Aluminiumnitratlösungen).

In *Abbildung 97* sind die Sorptionsisothermen und Porenweiteverteilungen von A-TIE dargestellt. A-MCM-41 wurde aus amorphen SiO_2 hergestellt. Auch hier kann man das Phänomen feststellen, dass die Probe mit der mittleren Austauschkonzentration von 0,04 M die geringste Oberfläche aufweist. Die Sorptionsisothermen sind sehr ähnlich und alle drei Proben zeigen eine leichte Stufe bei $p/p_0 = 3$, die noch auf das ursprüngliche Trägermaterial hinweist. Die Proben zeigen auch bei hohen relativen Druckverhältnissen schmale und steile Hystereseschleifen auf, wobei die 0,02-Probe wiederum eine sehr hohe Schleife besitzt. Die

Nickelbeladung bei den A-TIE-Materialien sind vor allem bei den Austauschkonzentrationen von 0,04 und 0,1 M um etwa 3 wt% geringer als bei den P-TIE-Proben.

In *Abbildung 98* und *Tabelle 35* sind die N_2 -Physisorptionsergebnisse von A- und P-MCM-41 dargestellt, die mit Nickel- und Aluminiumnitrat ausgetauscht wurden. Die Konzentration der Aluminiumnitrat-Lösung war in allen drei Fällen 0,04 M. Die Aluminiumbehandlung hat kaum einen Einfluss auf die resultierende BET-Oberfläche der Proben. Die Sorptionsisothermen der A-TIE sind sehr ähnlich und haben auch die kleine Stufe bei 0,3 p/p_0 bewahrt. Die P-TIE-Probe zeigt noch eine schärfere Porendurchmesser-Verteilung und es gibt im Gegensatz zu den A-TIE-Proben keine Porendurchmesser größer 13 nm. Der Nickelgehalt ist im Vergleich zu den nicht Aluminiumnitrat-ausgetauschten Proben erheblich geringer.

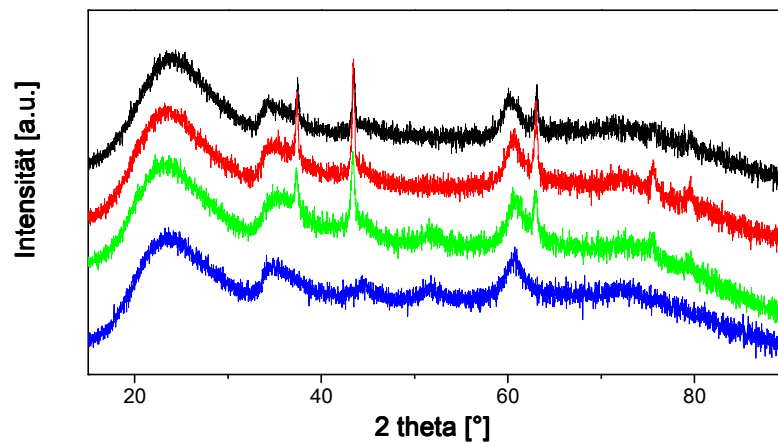


Abbildung 99: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme von P-MCM-41 (TIE): blau: 0,04/0,04_P-TIE, grün: 0,1_P-TIE, rot: 0,04_P-TIE, schwarz: 0,02_P-TIE (jeweils zur Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).

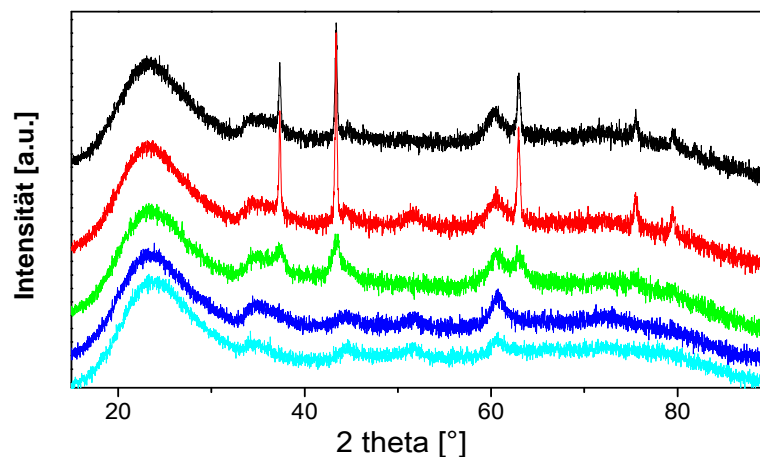


Abbildung 100: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme von A-MCM-41 (TIE); hellblau: 0,02/0,04_A-TIE; blau: 0,1/0,04_A-TIE, grün: 0,1_A-TIE, rot: 0,04_A-TIE, schwarz: 0,02_A-TIE (jeweils zur Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).

In *Abbildung 99* sind die Fernwinkel-Röntgendiffraktogramme von P-TIE dargestellt. Für die nur mit Nickelnitratlösung ausgetauschten Proben sind deutlich die NiO typischen Reflexe

bei $2\theta = 37^\circ$, 43° und 63° zu beobachten. Des Weiteren ist der für die TIE-Proben typische breite Reflex bei $2\theta = 61^\circ$ zu sehen, der für alle Proben unabhängig von der Nickelbeladung ungefähr gleich groß ist. Bei der Probe, die zusätzlich mit einer Aluminiumnitratlösung ausgetauscht wurde, sind die scharfen Reflexe für NiO verschwunden.

In *Abbildung 100* sind die Fernwinkel-Röntgendiffraktogramme der A-TIE-Proben dargestellt. Man kann wie bei den P-TIE Materialien feststellen, dass die am stärksten ausgeprägten NiO-Reflexe die Proben, die mit 0,04 M Nickelnitratlösungen ausgetauscht wurden, zeigen. Durch die Nachbehandlung mit einer Aluminiumnitrat-Lösung verschwinden auch hier wieder die NiO-Reflexe.

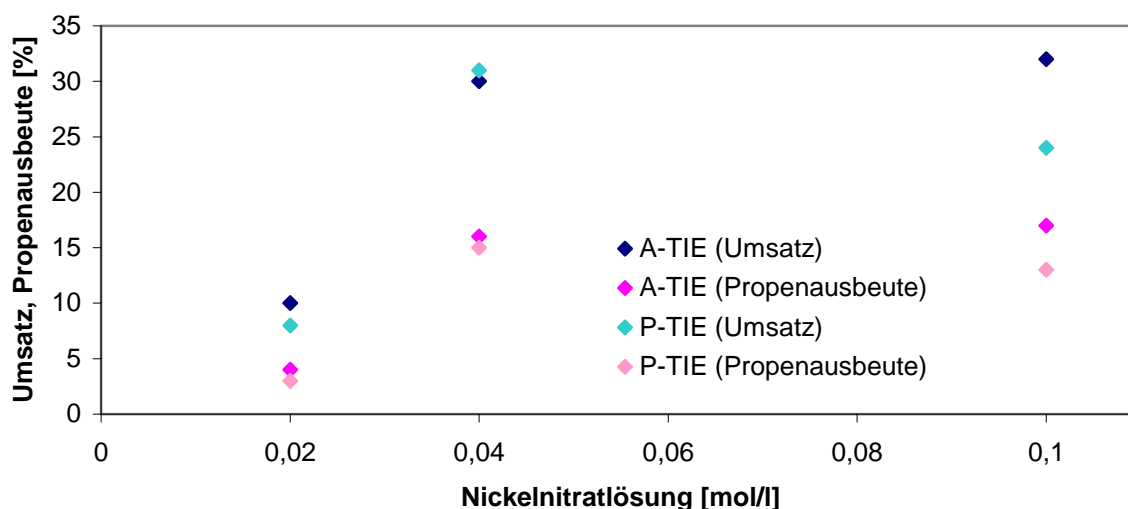


Abbildung 101: Ethenumsatz und Propenausbeute in Abhängigkeit der Austauschkonzentration der Nickelnitratlösung für P- und A-MCM-41 (0,04 M Aluminiumnitratlösung) nach einer Stunde im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C , 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die TIE-MCM-41-Materialien wurden in der ETP-Reaktion als Katalysatoren untersucht. Die Feststoffe, die nicht mit einer Aluminiumnitratlösung ausgetauscht worden sind, waren inaktiv für diese Reaktion. Hierbei sind auch keine nennenswerten Ethenumsätze zu sehen. Die Al-nachbehandelten Proben sind allerdings aktiv in der ETP-Reaktion.

Abbildung 101 zeigt die Ethenumsätze und Propenausbeuten der TIE-MCM-41-Proben je nach Austauschkonzentration der Nickelnitratlösung nach einer Stunde im kontinuierlichen Betrieb.

In *Abbildung 102* sind die einzelnen Selektivitätsverteilungen von TIE-MCM dargestellt. Die unterschiedlich synthetisierten Trägermaterialien zeigten vor allem bei der Verwendung von einer 0,1 M Nickelnitratlösung die größten Unterschiede in der Aktivität. Der A-TIE-Katalysator behielt auch bei diesen Austauschbedingungen seine Aktivität. Beim entsprechenden P-TIE sank hingegen der Umsatz ziemlich stark, die Ausbeute nahm geringfügiger ab. Kaum aktiv sind hingegen beide 0,02/0,04_MCM-41-Proben. Die 0,04/0,04_MCM-41-Katalysatoren sind hingegen für beide MCM-41-Materialien nahezu identisch aktiv.

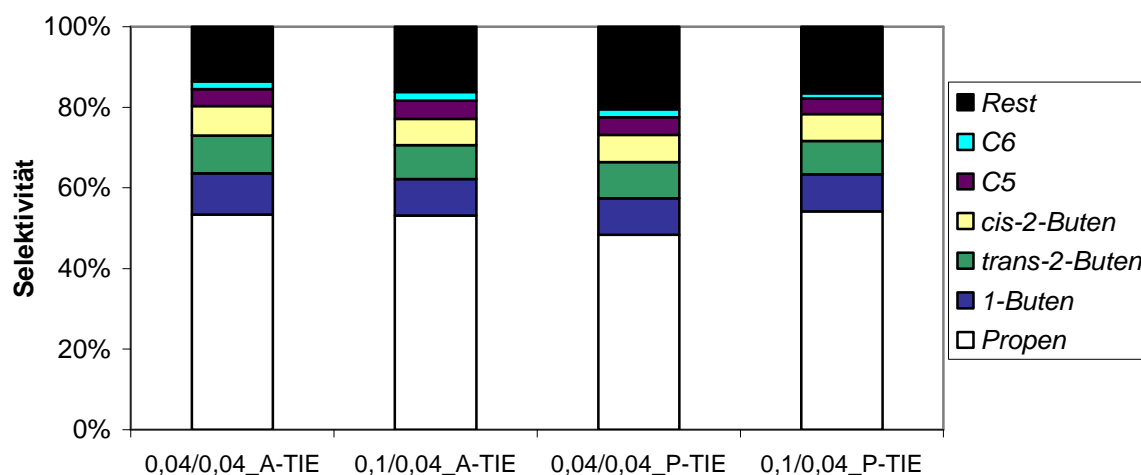


Abbildung 102: Selektivitätsverteilung zu den Produkten der A- und P-TIE Katalysatoren nach 1 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Tabelle 36: Nickelbeladungen bestimmt durch ICP-OES

Name	Nickelbeladung [wt%]	Name	Nickelbeladung [wt%]
0,02/0,04_A-TIE	2,8	0,02/0,04_P-TIE	3,1
0,04/0,04_A-TIE	2,9	0,04/0,04_P-TIE	7,4
0,1/0,04_A-TIE	5,0	0,1/0,04_P-TIE	7,2

Die resultierenden Nickelbeladungen scheinen keinen direkten Einfluss auf die spätere Aktivität zu haben. Die Nickelbeladung ist bei den A-TIE-Materialien immer geringer; diese Materialien zeigten aber gleiche oder bessere Propenausbeuten und Umsätze als die äquivalenten P-TIE-Katalysatoren.

Anmerkungen

W-MCM-41 wurde einmal mit einer 0,03 M Nickelnitrat-Lösung ausgetauscht (0,03_W-TIE) und im zweiten Versuch wurde, um den pH-Wert des Austausches anzuheben, noch 0,05 ml einer gesättigten Ammoniumcarbonat-Lösung dazugegeben (0,03/A_W-TIE). Es erfolgte keine Weiterbehandlung mit Aluminiumnitrat. Durch Anheben des pH-Wertes wurde der Anteil des Nickels auf der Oberfläche leicht erhöht. Die Partikelgröße der Nickelverbindung verkleinerte sich durch den höheren pH-Wert um 0,5 nm (*Abbildung 104*) und die BET-Oberfläche vergrößerte sich leicht (*Tabelle 37*). Beide Sorptionsisothermen und Porenweiteverteilungen sehen nahezu identisch aus (*Abbildung 103*). Trotz höheren pH-Wertes wurde die Porenstruktur des MCM-41-Trägers angegriffen.

Eine weitere unkalzinierte W-MCM-41-Probe wurde mit einer Lösung, die aus einer 0,05 M Nickelnitrat- und einer 0,01 M Aluminiumnitrat-Lösung zusammengesetzt war, ausgetauscht (0,05/0,01(Z)_W-TIE). Nach diesem Prozess konnte kein Nickel auf dem Träger mittels ICP-OES nachgewiesen werden. Auch in dem Röntgendiffraktogramm (*Abbildung 104*) ist kein Reflex, der einer kristallinen Nickelverbindung zugeordnet werden könnte, ersichtlich. Die Verläufe der Sorptionsisotherme und Porenweiteverteilung (*Abbildung 103*) sind denen von reinem MCM-41 identisch, so dass während diesem Prozess die Struktur erhalten blieb. Da

kein Nickel aufgebracht werden konnte, erfolgte der Austausch mit Aluminiumnitrat immer im Anschluss an den Austausch mit Nickelnitrat.

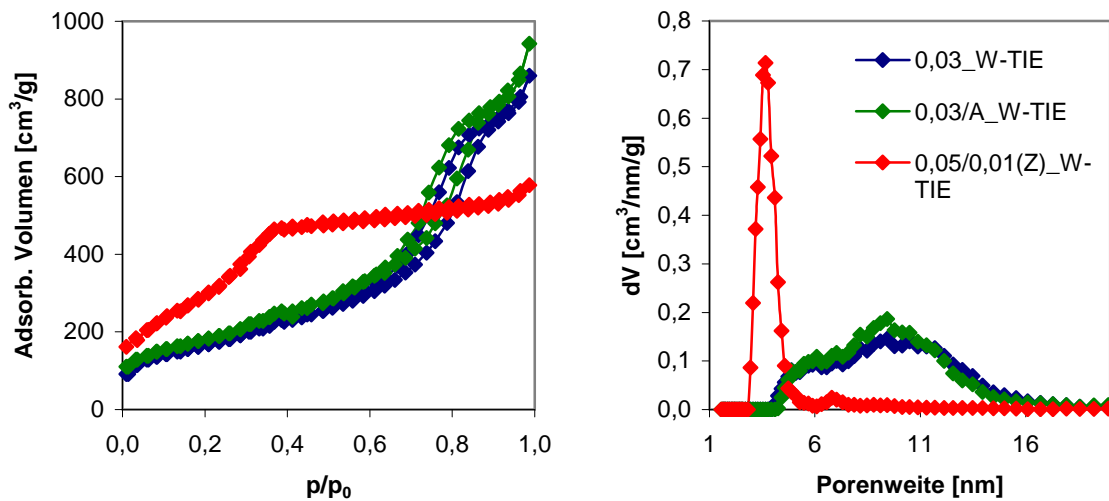


Abbildung 103: links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung.

Tabelle 37: N_2 -Physisorptions-, ICP-OES- und XRD-Ergebnisse

	0,03_W-TIE	0,03/A_W-TIE	0,05/0,01(Z)_W-TIE
Oberfläche [m^2/g]	601	651	1115
Porenvolumen [cm^3/g]	1,21	1,30	0,83
Porenweite [nm]	9,4	9,4	3,7
Nickelgehalt [wt%]	5,7	6,3	0
„Ni“-Partikel- durchmesser [nm]	6,3	5,8	-

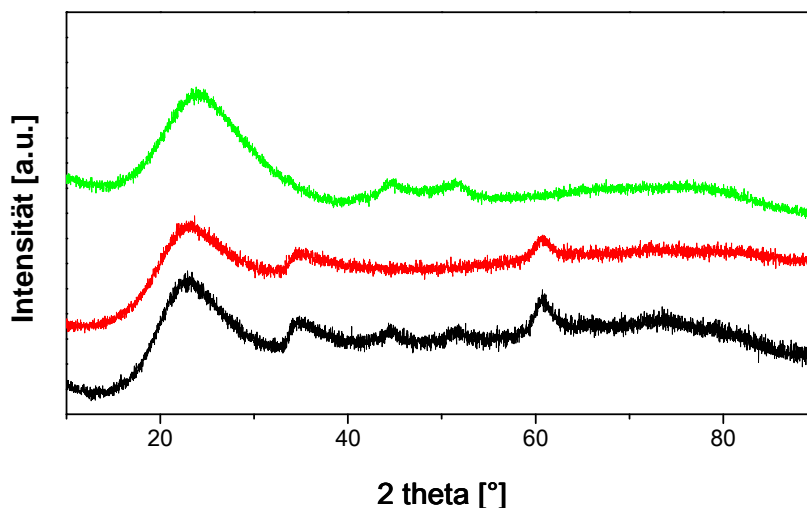


Abbildung 104: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme; schwarz: 0,03_W-TIE; rot: 0,03/A_W-TIE; grün: 0,05/0,01(Z)_W-TIE.

Zusammenfassend ergibt sich daraus, dass vor allem der Einbau von Nickel die Struktur des Trägermaterials verändert und nicht so sehr die Austausch-Bedingungen an sich.

4.3.3 Vergleich der Trägermaterialien

MCM-48 basierte TIE-Katalysatoren erwiesen sich als selektiver und aktiver bezüglich der ETP-Reaktion als äquivalente MCM-41-Materialien. Sie zeigten auch über einen längeren Zeitraum höhere Ethenumsätze, Propenausbeuten und Propenselektivitäten. Um aktive TIE-Materialien zu erzeugen, waren unterschiedliche Nickelnitratkonzentrationen notwendig (MCM-48: 0,025 M und MCM-41: 0,04 oder 0,1 M).

Bei beiden Trägermaterialien wurde durch den Austausch-Prozess die geordnete Porenstruktur angegriffen, was man auch an dem ähnlichen Verlauf der Sorptionsisothermen erkennen kann. Bei beiden MCM-Materialien verringerte sich die BET-Oberfläche, wohingegen das Porenvolumen und die Porenweiteverteilung vergrößert wurden.

Auch Lehmann et al. [46] konnten zeigen, dass die Porenstruktur von MCM-41 angegriffen wird, wobei die Zerstörung des Silica-Gerüsts von der Nickelbeladung abhängt. Bei Nickelanteilen über 5 wt% ähnelten ihre Sorptionsisothermen denen in dieser Arbeit gezeigten. Sie konnten auch durch Nahwinkel-Röntgendiffraktometrie zeigen, dass die Intensität der charakteristischen Reflexe durch den TIE-Prozess abnahm. Aus diesem Grund vermuten sie, dass während der Präparation Teile des Silica gelöst werden und sich Nickelschichtsilikate an der äußeren Oberfläche des Silica ablagern. Bei Iwamoto et al. blieb während der Präparation die geordnete Porenstruktur vollständig intakt [45].

Ohne zusätzlichen Austausch mit einer Aluminiumnitrat-Lösung waren beide MCM-TIE-Materialien inaktiv. Dies steht im Gegensatz zu den TIE-MCM-41-Materialien, die in der Arbeitsgruppe von Iwamoto [12] präpariert wurden. Ihre Katalysatoren zeigten nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (300 mg, 11 ml/min mit 10% Ethen) bei einem Ethenumsatz von knapp 60% eine Propenausbeute von 23%. Die Präparation des MCM-41 unterscheidet sich von den hier vorgestellten. Es wurden nur aktive Materialien erhalten, wenn diese während der Synthese mit Ultraschallwellen bestrahlt wurden [45]. Ihre TIE-MCM-41-Katalysatoren waren auch nur wirksam, wenn diese erst für 30 min bei 300°C mit einer Mischung aus Stickstoff, Wasserdampf und Ethen behandelt wurden, bevor sie die Temperatur auf 400°C, der eigentlichen Reaktionstemperatur, erhöhten [39]. Mit den hier präparierten Katalysatoren konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden. Auch Lehmann et al. [14] konnten keinen positiven Effekt dieser Vorbehandlung nachweisen.

4.4 Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen

4.4.1 Desaktivierung innerhalb zweier Tage

In den obigen Kapiteln wurden nur Ausschnitte aus den Katalyse-Experimenten vorgestellt, um einen einfacheren Vergleich ziehen zu können. In *Abbildung 105* sind beispielhaft für einen D-IWI-Katalysator die Gaschromatographie-Messwerte umgerechnet in Ethenumsätze, Propen- und Butenausbeuten und -selektivitäten über einen längeren Messzeitraum dargestellt.

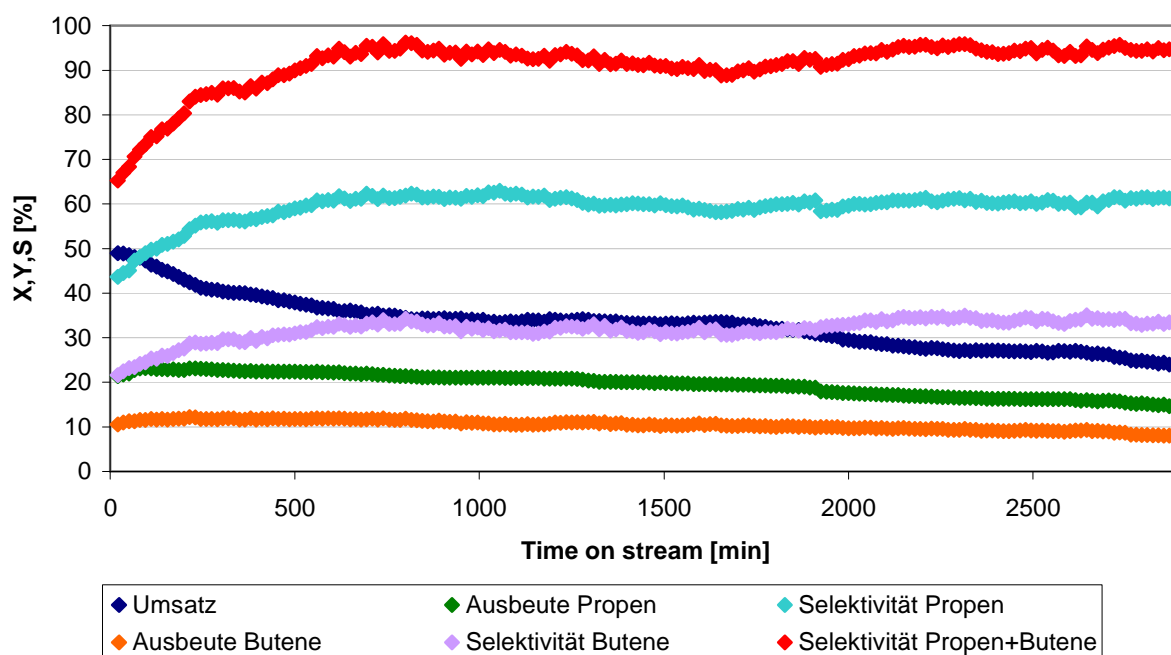


Abbildung 105: Umsatz, Ausbeute (Propen, Butene) und Selektivitäten (Propen, Butene und deren Summe) mit dem Katalysator D-IWI im Laufe von 48 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 mL/min mit 3% Ethen, GC-Messwerte alle 15 min).

Der Ethenumsatz begann bei etwa 50%, verringerte sich innerhalb von 8 h auf etwa 40% und nach 33 h auf etwa 30%. Nach zwei Tagen war der Ethenumsatz bei 24%. Die Propenausbeute war anfänglich bei 23% und sank erst ab 30 h unter 20%. Nach zwei Tagen war die Propenausbeute bei etwa 15%. Die Butenausbeute (1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten) verlief über die Zeit bei etwa 10%. Wie man sehen kann, sank der Umsatz wesentlich stärker als die Propenausbeute ab. Vor allem in den letzten 18 h verschlechterte sich die Propenausbeute. Der Umsatz nahm vor allem in den ersten und in den letzten Stunden des Katalyseversuchs ab. Ab etwa 500 min stieg der Wert für die summierte Selektivität von Propen und Butenen auf etwa 90%.

Die TIE-Materialien verhalten sich ähnlich. Sie unterscheiden sich nur in den absoluten Werten, der Verlauf des Umsatzes und der Ausbeuten ist im Prinzip gleich.

4.4.2 Regeneration

Die Katalysatoren konnten nach Anwendung in der ETP-Reaktion in synthetischer Luft bei 500°C vollständig regeneriert werden. In *Abbildung 106* ist beispielhaft für einen D-IWI-Katalysator der Umsatz und die Propenausbeute des ersten Katalyseversuchs und nach fünfmaliger Regeneration dargestellt. Beide Kurven verlaufen jeweils fast identisch.

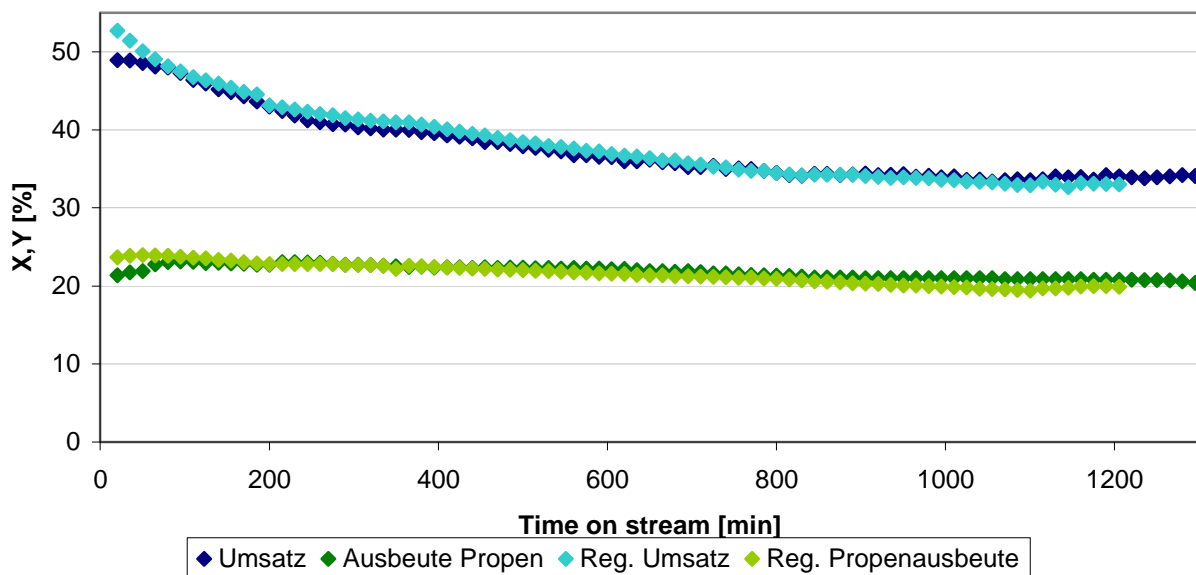


Abbildung 106: Ethenumsatz und Propenausbeute in Abhängigkeit der Betriebszeit eines 1/0,5_D-IWI-Katalysators (400 mg Katalysator, 350°C, 13 ml/min mit 3% Ethen). Dunklere Farbe: neu hergestellter Katalysator; hellere Farbe: nach fünfmaliger Regeneration.

4.4.3 Einfluss von Wasserdampf

Iwamoto und Kosugi [12] berichten, dass der von ihnen hergestellte Ni-TiE-MCM-41 Katalysator in der ETP-Reaktion nur über einen längeren Zeitraum stabil und ohne Desaktivierung über viele Stunden betrieben werden konnte, wenn auch noch Wasserdampf ($p_{\text{Wasserdampf}} = 0,5\%$) zugeleitet wurde. Ein zu großer Anteil an Wasserdampf setzte die katalytische Aktivität des Katalysators wieder herab.

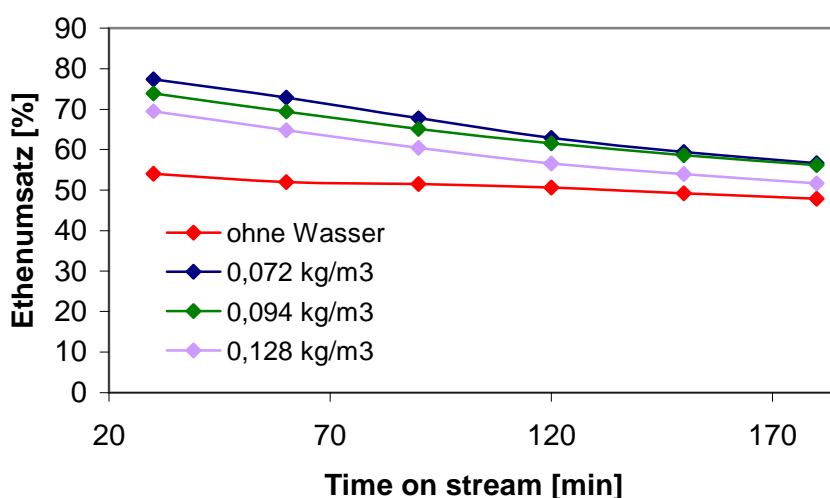


Abbildung 107: 0,025/0,04_H-TiE: Ethenumsatz in Abhängigkeit der Betriebszeit für verschiedene Anteile an Wasserdampf im Feed (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Um die ETP-Reaktion ohne starke Desaktivierung durchführen zu können, wurde auch über einen wassersättigten Wasserdampf in das Reaktorsystem geleitet. Der Wasserdampf wurde über einen wassersättigten Erzeuger erzeugt, der bei verschiedenen Temperaturen betrieben wurde. Hierbei wurden $0,072 \text{ kg/m}^3$ (6°C), $0,094 \text{ kg/m}^3$ (10°C) und $0,128 \text{ kg/m}^3$ (15°C) Wasserdampf in den Feedstrom gemischt. Zum Vergleich wurde der gleiche Katalysator (0,025/0,04_H-TIE) auch ohne Wasserdampf untersucht. Beim Betrieb ohne Wasserdampf sank der Ethenumsatz (Abbildung 107) anfänglich von 54% auf etwa 50% und nahm anschließend nach einer weiteren Stunde auf etwa 47% ab.

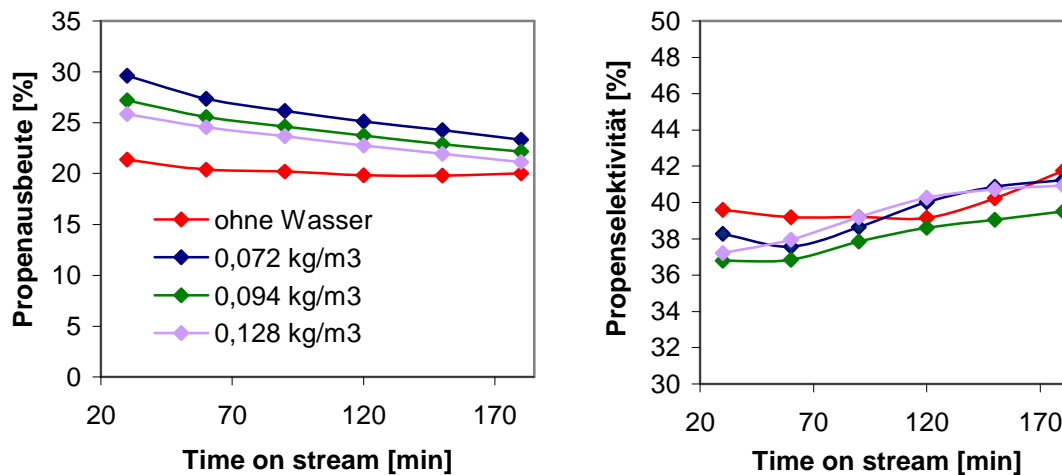


Abbildung 108: 0,025/0,04_H-TIE: Propenausbeute (links) und Propenselektivität (rechts) in Abhängigkeit der Betriebszeit für verschiedene Anteile an Wasserdampf im Feed (400 mg Katalysator, 350°C , 14 ml/min mit 3% Ethen).

Die Propenausbeute (Abbildung 108) blieb innerhalb der 3 h im kontinuierlichen Betrieb im Prinzip konstant bei etwa 20%. Durch die Zugabe von geringen Mengen an Wasserdampf erhöhte sich der anfängliche Ethenumsatz und die Propenausbeute, wobei die geringste Wasserdampfmenge die höchsten Werte ergab. Der Umsatz und die Propenausbeute nahmen mit Wasserdampf kontinuierlich mit der Betriebszeit ab. Es konnte nicht wie in der Literatur beschrieben, die Desaktivierung der Katalysatoren mit Wasserdampf verlangsamt werden, sondern im Gegenteil diese wurde verstärkt. Die Propenselektivität (Abbildung 108) wurde durch das hinzugefügte Wasser kaum beeinflusst. Mit der Betriebszeit stieg für alle Systeme die Propenselektivität leicht an.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die imprägnierten Katalysatoren mit Nickelbeladungen bis etwa 1 wt%. Bei 2 wt% Nickel bildete sich bei der Zuleitung von Ethen und Wasserdampf verstärkt Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator. Schon nach Reaktionszeiten von zwei Stunden waren diese Materialien vollständig schwarz. Es bildete sich kaum noch Propen und das Hauptprodukt war Methan, was bedeuten könnte, dass durch den Wasserdampf das Cracken begünstigt wurde.

4.4.4 Reaktionstemperatur

Die optimale Reaktionstemperatur für die ETP-Reaktion mit Ni-TIE-MCM-41 ist laut Iwamoto und Kosugi 400°C [12]. Die bisher beschriebenen Versuche bezogen sich jeweils auf eine Reaktionstemperatur von 350°C. Die hier vorgestellten Katalysatoren zeigten bei 400°C zwar höhere Ethenumsätze als bei 350°C, es bildete sich aber kaum Propen (unter 10%) und der Katalysator verkokte sehr stark. Aus diesem Grund wurden Versuche bei 400°C mit Wasserdampf (0,144 kg/m³, Sättigertemperatur: 18°C) durchgeführt. Das Ergebnis für D-IWI ist in *Abbildung 109* dargestellt sowie zum Vergleich bei 350°C ohne Wasserdampf.

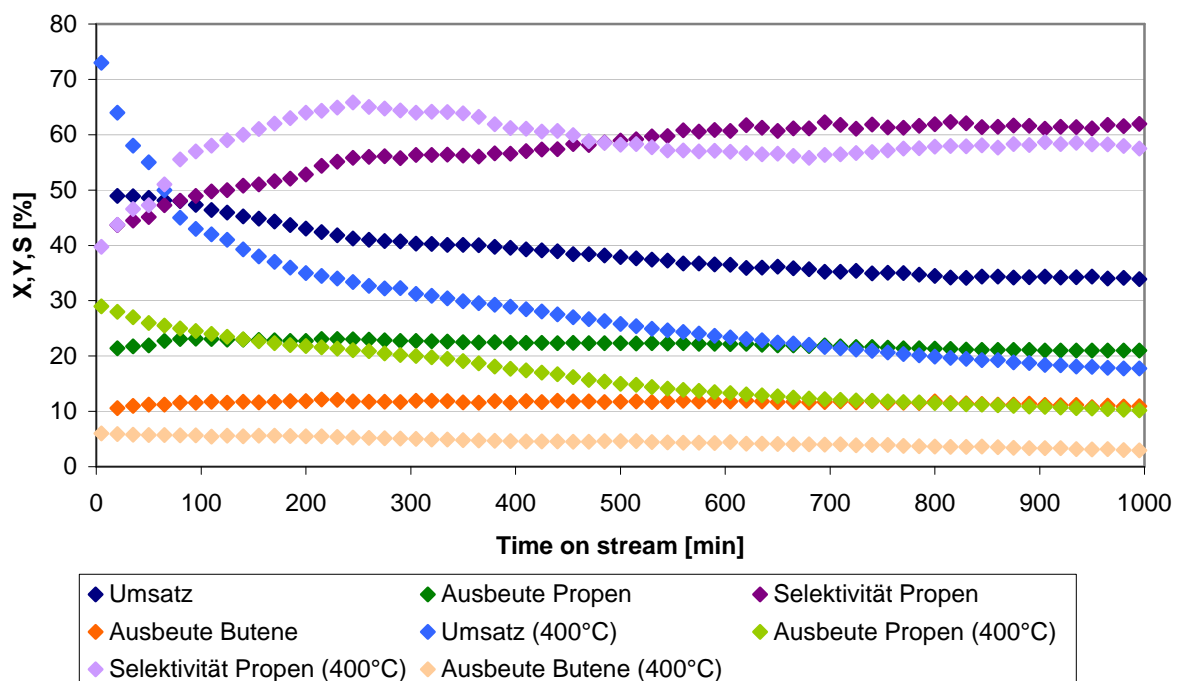


Abbildung 109: 1/0,5_D-IWI: Umsatz und Ausbeuten in Abhängigkeit der Betriebszeit bei 350°C ohne Wasserdampf (dunklere Farbe) und 400°C mit 0,144 kg/m³ Wasserdampf (hellere Farbe) (400 mg Katalysator, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Der anfängliche Ethenumsatz war bei 400°C mit 73% um einen Wert von 23% größer als bei 350°C Reaktionstemperatur. Der Umsatz nahm im kontinuierlichen Betrieb bei der höheren Temperatur wesentlich schneller ab als bei der niedrigeren. Ab etwa einer Stunde sank der Umsatz bei 400°C unter den von 350°C. Die Propenausbeute bei 400°C ist zu Beginn höher; sie nimmt aber wesentlich stärker mit der Betriebszeit ab, so dass ab 1000 min der Wert auf 10% abnahm. Auch mit dem Einsatz von Wasserdampf fand eine sehr starke Verkokung des Katalysators statt.

Mit TIE-Katalysatoren konnte auch mit Wasserdampf kein Propen erzeugt werden. In *Abbildung 110* sind die Katalyse-Ergebnisse für 0,025/0,04_H-TIE mit 0,144 kg/m³ (Sättigertemperatur: 18°C) und 0,303 kg/m³ (Sättigertemperatur: 30°C) Wasserdampf dargestellt.

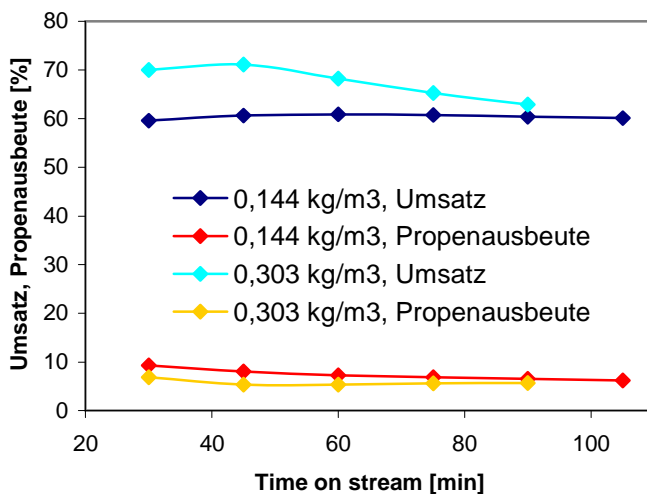


Abbildung 110: Umsatz und Propenausbeute in Abhängigkeit der Betriebszeit von 0,025/0,04_H-TIE (400 mg Katalysator, 400°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

Der Umsatz war zwischen 70 und 60%, wobei der höhere Wasseranteil anfänglich einen höheren Ethenumsatz zeigte, der schon nach einer Stunde auf knapp 60% abfiel. Der Umsatz mit 0,144 kg/m³ blieb über 100 min relativ konstant bei 60%. Die Propenausbeute war bei dem niedrigeren Wasseranteil zu Beginn bei 10% und ein wenig höher als bei 0,303 kg/m³ Wasserdampfgehalt.

Es konnten auch bei niedrigeren Wasserdampfgehalten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Die Reaktionstemperatur von 300°C wurde auch näher untersucht. Hierbei zeigten sich lediglich ein Ethenumsatz von 18% und eine Propenausbeute von etwa 5% und eine stärkere Bildung der Butene, die eine Gesamtausbeute von etwa 12% ausmachten.

4.4.5 Katalysatorbelastung

Der Volumenstrom wurde zwischen 9 und 24 ml/min mit einem jeweils konstant gehaltenen Anteil von 3% Ethen variiert. Als Katalysatoren wurden 1/0,5_D-IWI und 0,025/0,04_D-TIE bei einer Reaktionstemperatur von 350°C eingesetzt. Der Ethenumsatz, die Propenausbeute, -selektivität und die Butenausbeute nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb sind in *Abbildung 111* gezeigt.

Der Ethenumsatz sank für beide Katalysatorsysteme mit steigendem Volumenstrom, wobei der Umsatz der TIE-Materialien bei den höheren Volumenströmen stärker abnahm. Ab einem Volumenstrom von 19 ml/min war der Ethenumsatz des TIE-Katalysators geringer als der des IWI. Die Propenausbeute verringerte sich auch mit höheren Volumenströmen. Auch hier sieht man, dass die TIE-Materialien stärker auf schnellere Volumenströme reagieren als die IWI-Katalysatoren. Die Propenselektivität stieg mit dem Volumenstrom in beiden Fällen an. Mit einem Volumenstrom von 14 ml/min konnten eine hohe Propenselektivität sowie ein hoher Ethenumsatz erzielt werden, weshalb die meisten Versuche mit diesem Volumenstrom durchgeführt worden sind.

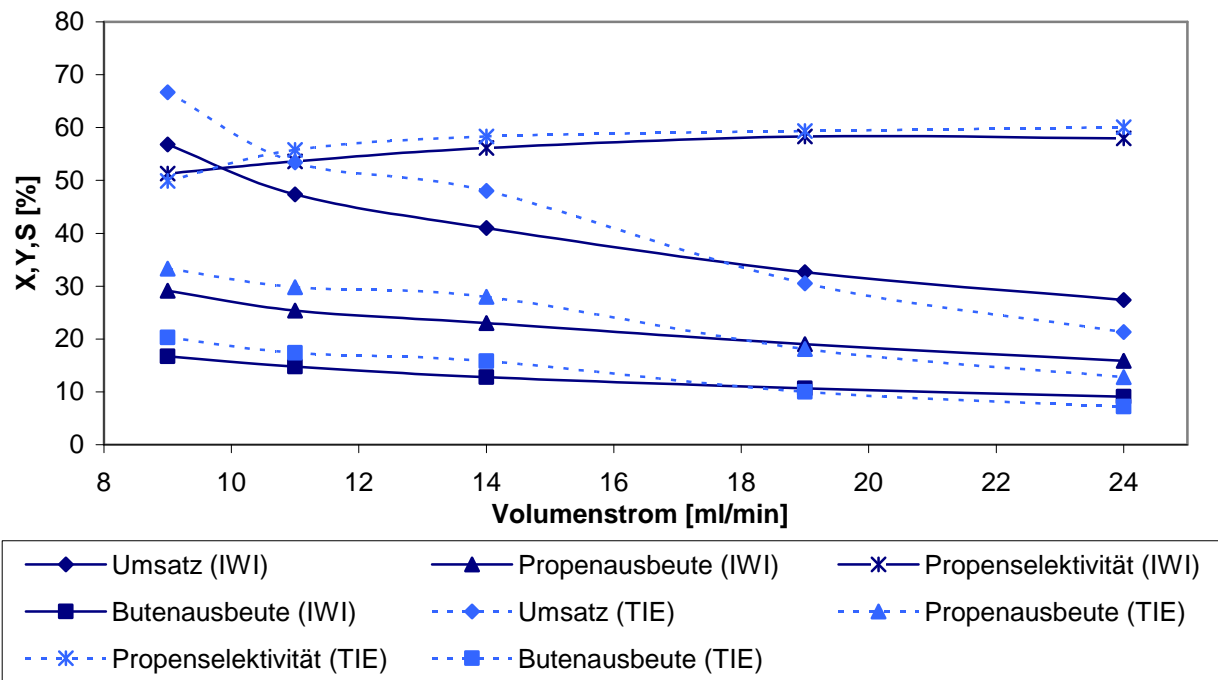


Abbildung 111: Variation des Volumenstroms bei gleichbleibendem Ethenanteil von 3% (400 mg von 1/0,5_D-IWI oder 0,025/0,04_D-TIE; 350°C; TOS: 4 h).

4.4.6 Thermogravimetrie

Thermogravimetrie-Messungen der Katalysatoren wurden durchgeführt, um den Einfluss der Silanolgruppenkonzentration auf die katalytische Aktivität zu bestimmen. Zunächst wurden zwei Materialien vermessen, von denen sich eines als katalytisch aktiv in der ETP-Reaktion und eines als inaktiv herausstellten. Beide Materialien (MCM-41/48) wurden Templationenausgetauscht.

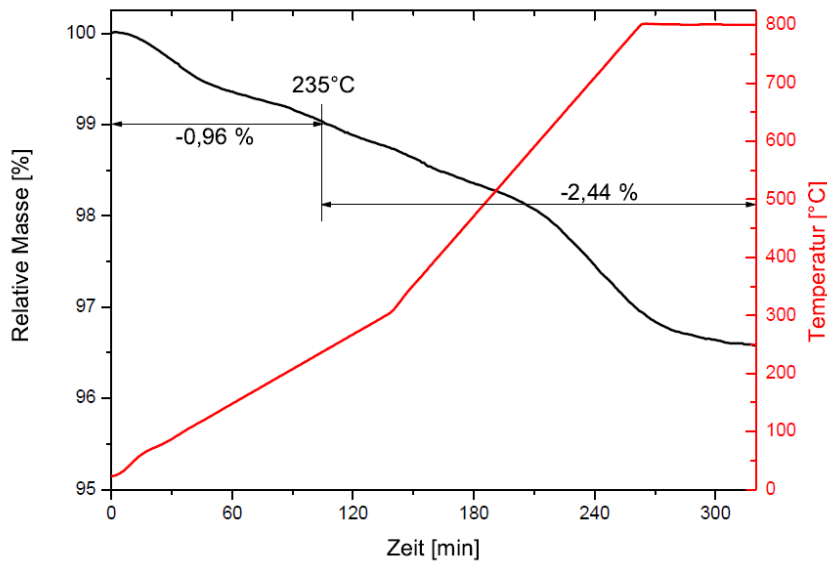


Abbildung 112: Thermogravimetrie-Messung von TIE-MCM-41.

Bei dem inaktiven Material handelt es sich um TIE-MCM-41 (auch mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ behandelt). Das thermogravimetrische Ergebnis ist in *Abbildung 112* dargestellt. Die drei schon beschriebenen Bereiche finden sich in dieser Abbildung wieder. Anfänglich verliert die Probe durch das Verdampfen von adsorbiertem Wasser schnell an Gewicht. Daran folgt ein Bereich mit geringem Massenverlust. Der Massenverlust nimmt mit steigender Temperatur wieder zu und kann durch die stärkere Dehydroxilierung der OH-Gruppen erklärt werden. Der dritte Bereich beginnt bei einer Temperatur von ungefähr 600°C . Dies entspricht ungefähr der Kalzinierungstemperatur des Materials.

Die mittels N_2 -Physisorption bestimmte Oberfläche vor der Messung ergab $738 \text{ m}^2/\text{g}$, die zu $786 \text{ m}^2/\text{g}$ korrigiert wurde. Ab der Temperatur von 235°C belief sich der Massenverlust auf $2,44\%$ und unter Verwendung des Korrekturterms von $-0,2 \text{ OH nm}^{-2}$ wurde eine Konzentration von $2,0 \text{ OH nm}^{-2}$ berechnet.

Das zweite, in der ETP-Reaktion aktive Material war 0,025/0,04_H-TIE, dessen Trägermaterial MCM-48 ist (*Abbildung 113*).

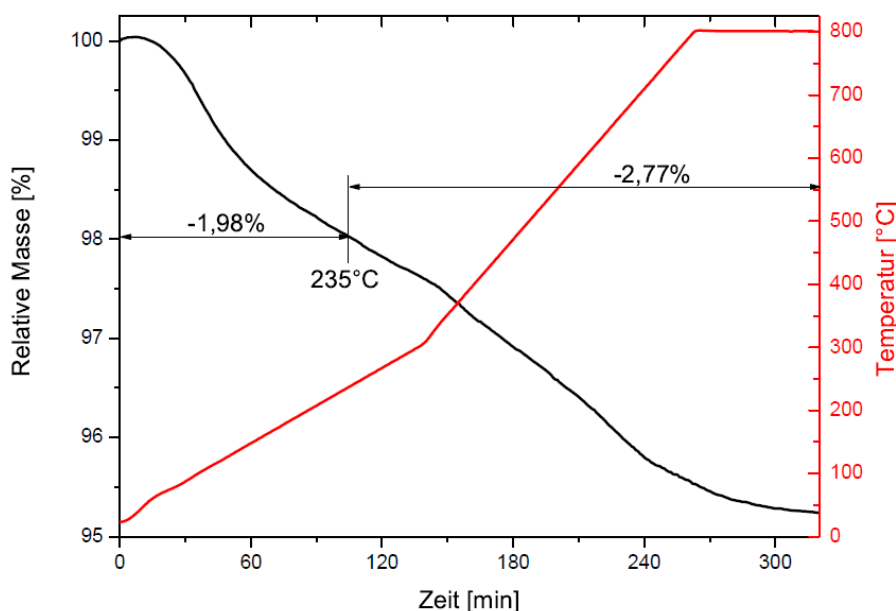


Abbildung 113: Thermogravimetrie-Messung von TIE-MCM-48.

Der Kurvenverlauf des Massenverlusts über die Zeit verläuft analog zu dem von TIE-MCM-41. Am Anfang ist ein höherer Massenverlust zu verzeichnen, aber dies wird nicht in die Berechnung der Silanolgruppenkonzentration einbezogen. Hierbei ergibt sich eine Konzentration von $1,8 \text{ OH nm}^{-2}$ bei einer einbezogenen korrigierten spezifischen Oberfläche von $915 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Wert ist niedriger als der von der inaktiven TIE-MCM-41-Probe. Das bedeutet höchst wahrscheinlich, dass die Anzahl an Silanolgruppen keinen Einfluss auf die Reaktion hat.

Einfluss der Vorbehandlung des Katalysators

Anschließend wurde untersucht, welchen Einfluss die Ausheiztemperatur im Reaktor hat und ob eine Erhöhung oder Senkung der Hydroxylgruppen des Trägers Einfluss auf die katalytische Aktivität in der ETP-Reaktion hat. Ausheizen bei höheren Temperaturen (500°C

oder 800°C) verringert die Anzahl der OH-Gruppen und zusätzliches Kochen in Wasser erhöht die Anzahl der OH-Gruppen des Silica. Zum Einsatz kam ein Templationenausgetauschtes MCM-48 (0,02/0,04_H-TIE), das nach Trocknung und Kalzinierung unterschiedlich weiterverarbeitet wurde.

Tabelle 38: N_2 -Physisorptionsergebnisse von unterschiedlich behandeltem 0,025/0,04_H-TIE

	H-TIE (500°C)	H-TIE (Kochen in Wasser)	H-TIE (800°C)
BET-Oberfläche [m^2/g]	894	765	779
Porenvolumen [cm^3/g]	1,0	0,7	0,9
Porendurchmesser [nm]	4,9	4,9	4,9

Die Oberfläche und das Porenvolumen des H-TIE-Materials nehmen durch das Kochen in Wasser und Ausheizen bei 800°C im Bezug zu dem Material, das bei 500°C ausgeheizt wurde, ab (Abbildung 114 und Tabelle 38) und der durchschnittliche Porendurchmesser bleibt identisch.

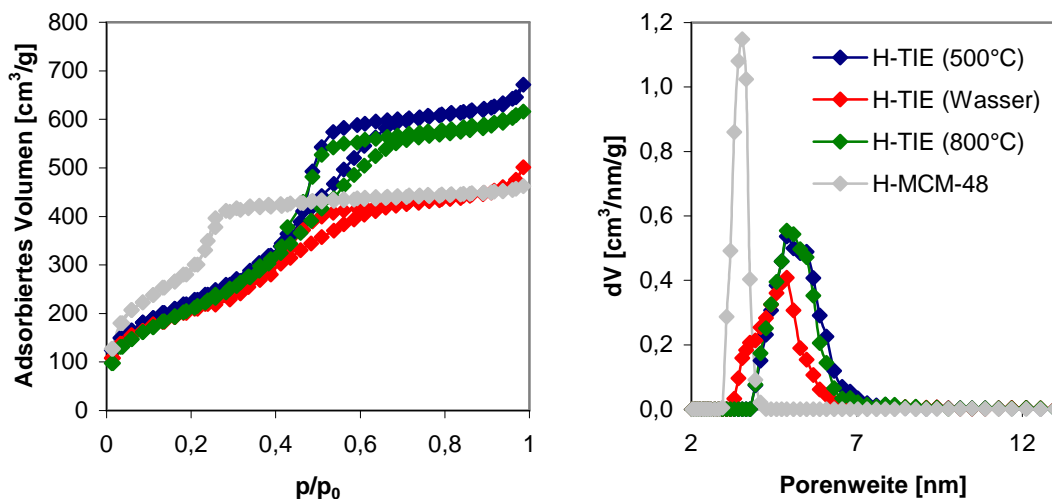


Abbildung 114: links: Sorptionsisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von H-TIE und H-MCM-48.

Die Silanolgruppenkonzentration wurde mittels Thermogravimetrie bestimmt, wobei folgende Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Bei H-TIE (500°C) wurde der Korrekturfaktor von 1,8% und bei H-TIE (Wasser) von 6,5% berücksichtigt. Bei H-TIE (800°C) wurde keine Korrektur angewendet, da diese Probe bei 800°C thermisch behandelt wurde.

Zunächst zur Probe H-TIE (500°C), die analog zu den oben beschriebenen Prozeduren behandelt wurde (Kalzinierung bei 550°C). Ab 235°C beläuft sich der Massenverlust auf 2,18% (Abbildung 115) und deckt sich somit mit den vorigen Messungen. Die spezifische Oberfläche ergab $894 m^2/g$ und korrigiert $910 m^2/g$. Die Silanolgruppenkonzentration wurde zu $1,6 OH nm^{-2}$ berechnet.

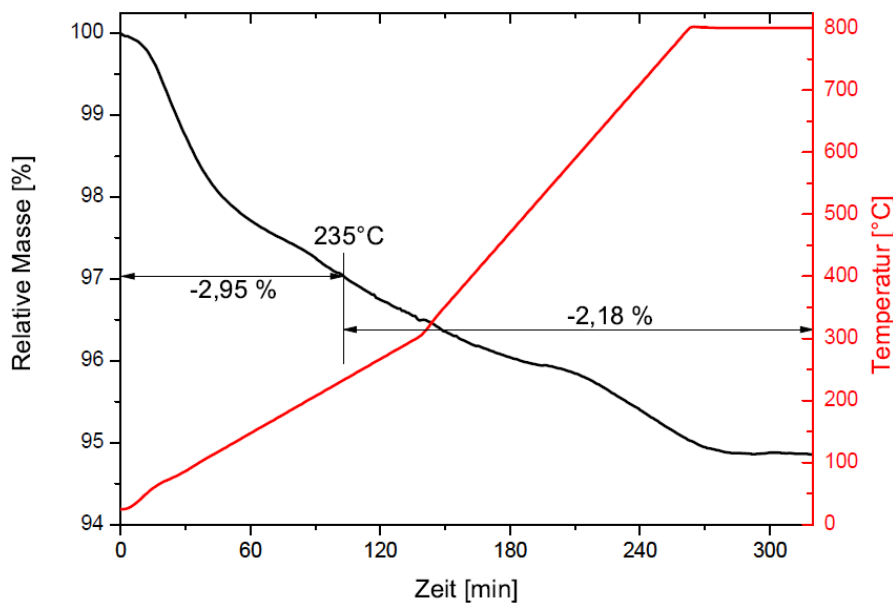


Abbildung 115: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (500°C).

Die Probe H-TIE (Wasser) wurde durch Kochen in Wasser verändert. Der Massenverlust mit steigender Temperatur ist in *Abbildung 116* dargestellt.

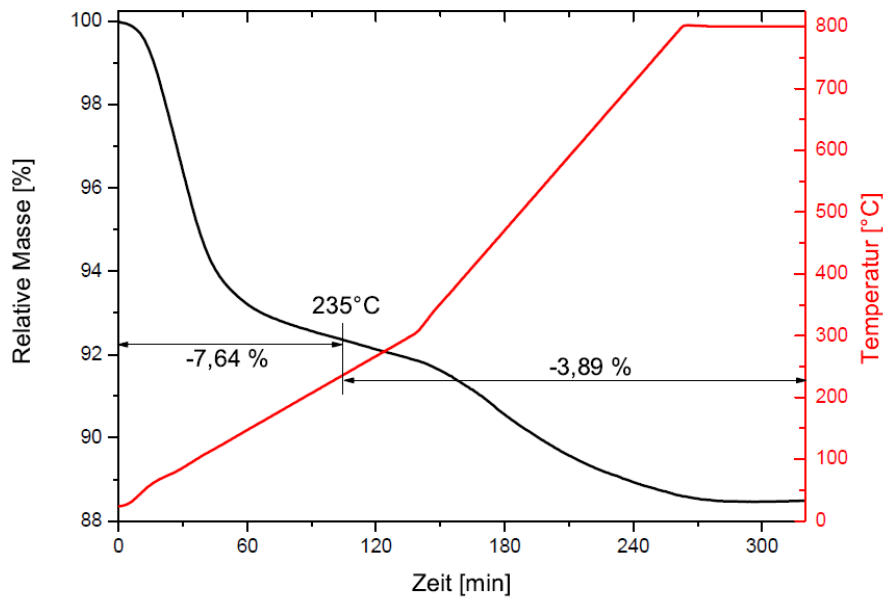


Abbildung 116: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (Wasser).

Die Zunahme des Massenverlustes während der gesamten Messung ist deutlich ersichtlich. In den ersten 100 min verliert die Probe 7,64% an Masse, da unter anderem das Material durch die Erhöhung der OH-Gruppenkonzentration hydrophiler geworden ist und somit mehr Wasser aus der Umgebung adsorbiert wurde. Ab 235°C verliert diese Probe 3,89% ihres Anfangsgewichts. Die korrigierte spezifische Oberfläche wurde zu einem Wert von $779 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt, wodurch sich eine OH-Gruppenkonzentration von $3,2 \text{ OH nm}^{-2}$ errechnet.

Dieses Material wurde für drei Tage bei 100°C getrocknet und anschließend auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Für diese Untersuchung wurde der Feststoff auf 350°C aufgeheizt und nach einer halben Stunde bei dieser Temperatur Ethen zugeleitet. H-TIE (Wasser) erwies sich als inaktiv mit einem Ethenumsatz unter 10%. Verglichen mit H-TIE, das nicht nachbehandelt wurde, stieg der durchschnittliche Durchmesser der Nickelverbindung auf dem Träger von 3,3 nm auf 6,0 nm. Die spezifische Oberfläche sank von 894 auf 765 m²/g. Das mit Wasser behandelte Material konnte aber durch längere Behandlung bei 500°C in Helium oder synthetischer Luft teilweise regeneriert werden.

H-TIE (800°C) wurde vor der Thermogravimetrie-Messung 1 h bei 800°C unter Luft erhitzt. Es wird in diesem Fall kein Korrekturfaktor herangezogen, da die Ausheiztemperatur und die Endtemperatur der Thermogravimetrie identisch sind.

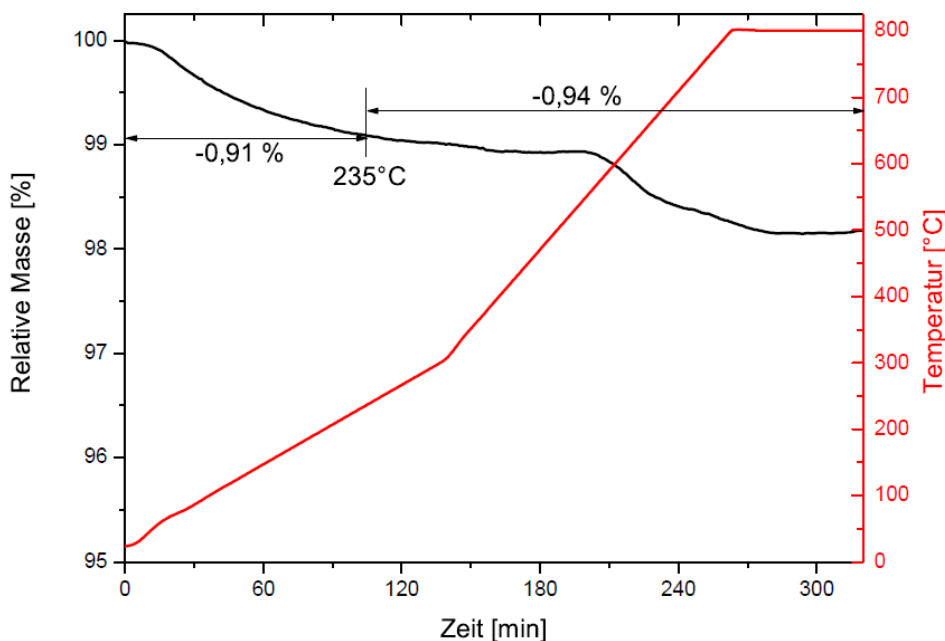


Abbildung 117: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (800°C).

Wie zu erwarten ist, zeigt dieses Material nur einen sehr geringen Massenverlust im Vergleich zu den oben beschriebenen Proben. Der Gewichtsverlust zu Beginn beträgt in diesem Fall nur 0,91 %, was auch den wesentlich hydrophoberen Charakter dieser Probe widerspiegelt. Im zweiten Abschnitt ergibt sich ein Massenverlust von 0,94%. Dies zeigt, dass unter den angewendeten Bedingungen von 800°C nicht alle Silanolgruppen entfernt wurden. Es kann auch sein, dass in der kurzen Zeit an Luft vor der Messung einzelne Hydroxylgruppen wieder entstanden sind. Mit einer spezifischen Oberfläche von 779 m²/g erhält man eine OH-Konzentration von 0,6 OH nm⁻². Der Ethenumsatz und die Propenausbeute steigen mit Verringerung der Hydroxylgruppen auf dem Trägermaterial an (Abbildung 118).

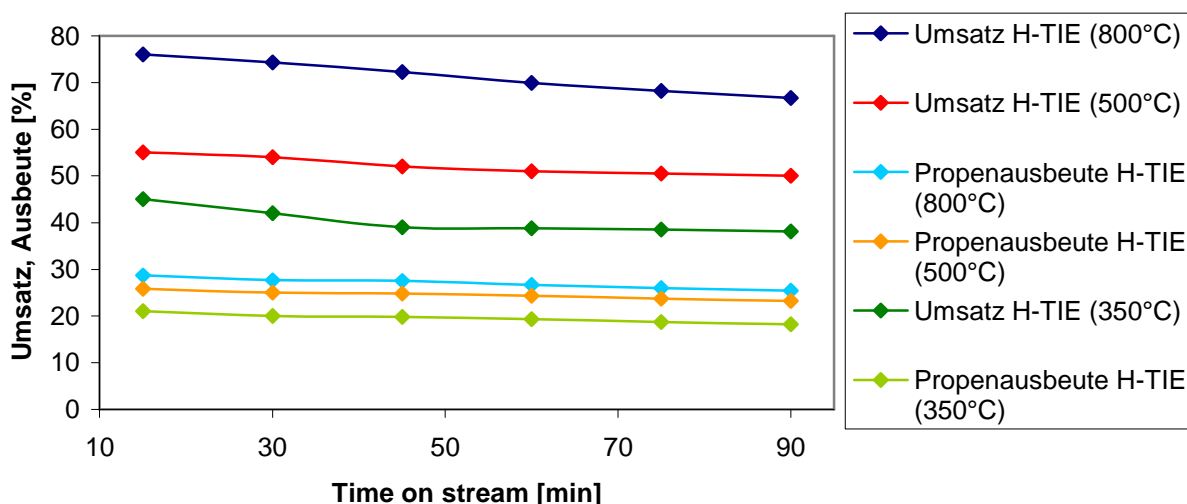


Abbildung 118: Ethenumsatz und Propenausbeute von unterschiedlich ausgeheiztem 0,025/0,04_H-TIE in Abhängigkeit der Betriebszeit (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).

4.4.7 Propen als Edukt

Anstelle von Ethen wurde auch Propen als Edukt eingesetzt. Als Katalysatoren wurden 1/0,5_V-IWI und 0,025/0,04_V-TIE (jeweils MCM-48) angewendet. Bei Zugabe von Propen bildete sich hierbei hauptsächlich Ethen sowie 1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten (Tabelle 39).

Tabelle 39: Propenumsatz sowie die Ausbeuten an Ethen und den einzelnen Butenen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen)

	X Propen [%]	Y Ethen [%]	Y 1-Buten [%]	Y <i>trans</i> -2-Buten [%]	Y <i>cis</i> -2-Buten [%]
V-IWI	39,5	15,1	8,4	4,3	3,0
V-TIE	37,7	15,3	9,0	4,9	3,4

Der Umsatz an Propen ist nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb in beiden Fällen unter 40%. Der Anteil an den Butenen zusammengenommen ist größer als der Anteil an Ethen. In Tabelle 40 und in Abbildung 119 sind die Selektivitäten der einzelnen Produkte dargestellt. Man kann feststellen, dass der TIE-Katalysator einen geringeren Restanteil aufweist. Des Weiteren ist der Anteil an 1-Buten in Bezug zu den 2-Butenen wesentlich höher. Bei der Ethen-zu-Propen-Reaktion war hingegen bei den gleichen Katalysatoren *trans*-2-Buten das am häufigsten vertretene C₄-Produkt.

Tabelle 40: Selektivitäten zu den Produkten für IWV und TIE V-MCM-48 nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Propen)

Selektivität	Ethen [%]	1-Buten [%]	<i>trans</i> -2-Buten [%]	<i>cis</i> -2-Buten [%]	C ₅ [%]	C ₆ [%]	Rest [%]
V-IWI	38,3	21,4	10,9	7,6	6,0	3,2	12,6
V-TIE	40,7	23,9	13,0	9,1	5,4	2,6	5,3

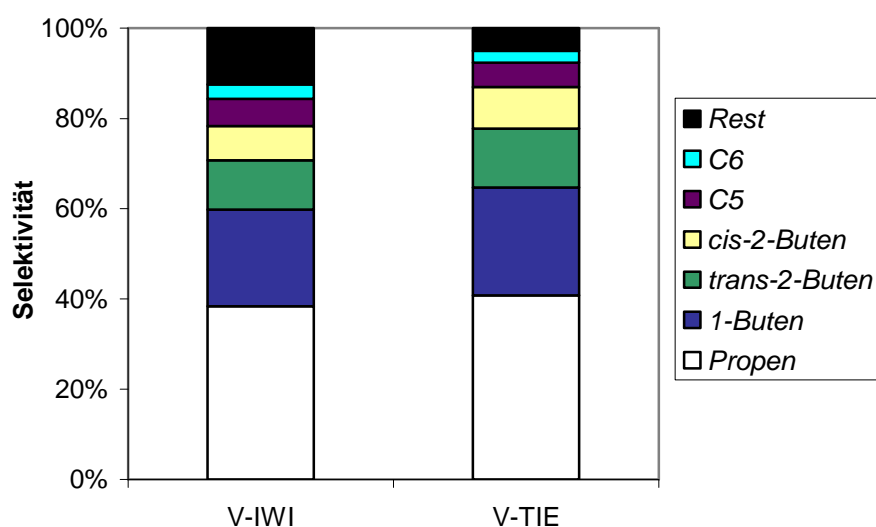


Abbildung 119: Selektivitätsverteilung von 1/0,5_V-IWI und 0,025/0,04_V-TIE bei der Umsetzung von Propen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Propen).

4.5 Die direkte Umsetzung von Ethanol zu Propen

Es wurde auch Ethanol als Edukt untersucht. Als Katalysator wurde 1/0,5_H-IWI eingesetzt. Das Ethanol wurde hierbei vollständig umgesetzt, was auch Haishi et al. [35] an reinem MCM-41 zeigte. Nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb erzielte man mit dem imprägnierten Katalysator eine Propenausbeute von 17,1% und eine Ethenausbeute von 44,7%. Nach 24 h nahm der Anteil an Propen stark ab, wohingegen der Anteil an Ethen stark zunahm (Abbildung 120 und Tabelle 41).

Iwamoto et al. [34] erzielte mit dem TIE-Ni-MCM-41 Katalysator einen Ethanolumsatz von etwa 100%, eine Ethenausbeute von 34%, eine Propenausbeute von 17% und eine C₄-Ausbeute von 7%. Diese Werte waren innerhalb von 20 h im kontinuierlichen Betrieb etwa konstant bei einer Reaktionstemperatur von 400°C und einer Katalysatormenge von 200 mg. Sugiyama et al. [36] zeigte mit TIE-Ni-FSM-16, das nicht hydrothermal behandelt worden ist, bei einem Ethanolumsatz von über 99% eine Propenselektivität von 32-35% nach 4,5 h im kontinuierlichen Betrieb bei 400°C und 300 mg Katalysator. Es wurden hierbei aber größere Anteile an Methan (~15%) und Acetaldehyd (~7%) gebildet. Diese Arbeitsgruppe erzielte mit den äquivalenten MCM-41-Trägermaterialien wesentlich schlechtere Ergebnisse und eine starke Acetaldehydbildung von ungefähr 35%.

Tabelle 41: Ausbeuten der einzelnen Produkte in % bei der Umsetzung von Ethanol

Material	Ethen	Propen	1-Buten	trans-2-Buten	cis-2-Buten	C ₅	C ₆	Methan	Rest
H-IWI (4 h)	44,7	17,1	4,9	5,6	4,7	1,3	0,8	1,6	19,3
H-IWI (24 h)	66,0	10,7	3,6	4,7	3,7	1,2	0,6	0	9,5

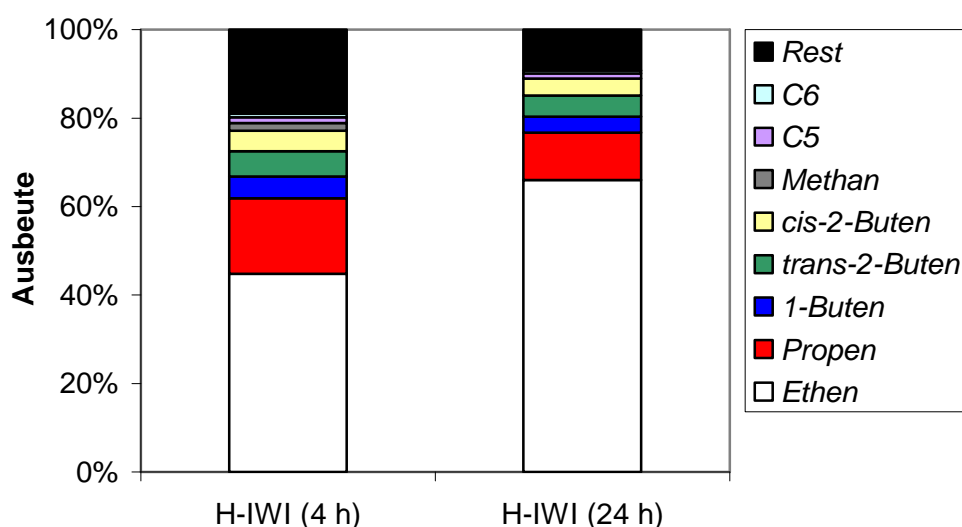


Abbildung 120: 1/0,5_H-IWI: Ausbeute der einzelnen Produkte nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb bei 100% Umsatz an Ethanol (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethanol).

Die imprägnierten MCM-48-Katalysatoren zeigten nach vier Stunden ein ähnliches Verhalten wie die von Iwamoto et al. [34] beschriebenen TIE-MCM-41-Materialien. Allerdings deaktivierten die imprägnierten Materialien wesentlich schneller. Die Bildung von Acetaldehyd wie im Falle von TIE-Ni-FSM-16 konnte nicht festgestellt werden.

4.6 Fazit

Die MCM-48-TIE-Katalysatoren, insbesondere D-TIE, erzielten die höchsten Propenausbeuten (28%) und Propenselektivitäten (58%) sowie die niedrigsten „Rest“-anteile nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb.

Die imprägnierten Katalysatoren waren weniger aktiv in der ETP-Reaktion (Propenausbeuten bis zu 23% nach vier Stunden) als die äquivalenten TIE-Katalysatoren. Diese funktionalisierten Feststoffe sind aber einfacher, schneller und kostengünstiger herzustellen. Sie weisen zudem eine wesentlich geringere Metallbelastung auf. Auch war der Einfluss des Präparationswegs des eingesetzten Trägermaterials auf die spätere Aktivität in der ETP-Reaktion bei den imprägnierten Katalysatoren geringer.

Beide Katalysatorsysteme benötigen Aluminium, um Aktivität in der ETP-Reaktion zu zeigen. Die Rolle des Aluminiums konnte nicht vollständig geklärt werden. Aluminium könnte Nickel (z.B. in der Oxidationsstufe I) stabilisieren. Ni(I) könnte als aktives Zentrum für die Ethendimerisierung fungieren, was an Ni(Al)MCM-41 mittels EPR nachgewiesen wurde [32]. Wendt et al. [16] konnten zeigen, dass ein gewisser Anteil an Aluminium bei gefällten Nickelkatalysatoren positiv für die Dimerisierung war. Ein zu hoher Aluminiumanteil erwies sich aber als schädlich für die Reaktion.

Aluminium könnte aber auch die Brønsted-Acidität des Trägermaterials erhöhen. Durch Imprägnieren von MCM-41 mit Aluminiumnitrat konnte dies Kanda et al. [76] nachweisen. Doch waren Trägermaterialien, deren Brønsted-Acidität mittels Phosphor-Modifizierung erhöht wurde, inaktiv und nach Zugabe von Aluminium nicht aktiver in der ETP-Reaktion. Durch das Kalzinieren der TIE- und IWI-Materialien könnte sich ein Nickel-Aluminium-Silikat-Mischmaterial, beispielsweise Nickelalumoschichtsilikate oder Spinelle, auf der Trägeroberfläche gebildet haben. Bei den TIE-Materialien taucht im Röntgendiffraktogramm ein breiter Reflex bei $2\theta = 61^\circ$ auf, der auf eine solche Verbindung hinweisen könnte. Dieser Reflex erscheint aber auch bei TIE-Materialien die sich als inaktiv herausstellten (z.B. MCM, das nur mit einer Nickelnitratlösung ausgetauscht wurden). Bei den imprägnierten Materialien sind im Röntgendiffraktogramm die Reflexe von Nickeloxid ersichtlich und kein Reflex bei $2\theta = 61^\circ$. Es könnte sich aber neben Nickeloxid durchaus noch eine andere Nickelkomponente gebildet haben. Durch Fällung von Nickelhydroxid und Aluminiumhydroxid auf Silica im alkalischen Milieu bilden sich nach Kalzinierung auch Nickelalumoschichtsilikate oder Nickelspinelle [79]. Diese Materialien erwiesen sich aber als inaktiv in der ETP-Reaktion.

Die ETP-Reaktion könnte mechanistisch über eine Oligomerisierung/Cracking-Reaktion oder über eine Dimerisierung/Metathese-Reaktion verlaufen. Wahrscheinlicher ist der Oligomerisierung/Cracking-Mechanismus. Es werden C_5 -Produkte als Nebenprodukt bei der ETP-Reaktion festgestellt, die eher durch Cracken entstehen können. Zudem konnte nie explizit eine Nickelspezies auch in der Literatur nachgewiesen werden, die als Olefin-Metathesekatalysator fungieren kann. Über den Dimerisierungs/Metathese-Reaktionsmechanismus kann hingegen die hohe Propenselektivität besser erklärt werden.

5 Zusammenfassung

Aufgrund der Endlichkeit der Erdölvorkommen auf der Welt ist es wichtig, neue Herstellungswege für Propen, das zu den wichtigsten organischen Basischemikalien gehört, aus nachwachsenden Rohstoffen zu finden. In dieser Arbeit wurden Katalysatorsysteme basierend auf mesoporösen Silica, das mit Nickel und Aluminium funktionalisiert wurde, entwickelt, die einen Teilschritt dieses Prozesses, und zwar die direkte Umsetzung von Ethen zu Propen, ermöglichen.

Als Trägermaterialien wurden MCM-41/48 und SBA-15 nach verschiedenen Synthesvorschriften präpariert. Variiert wurden hierbei die Silicaquelle (TEOS, Natriumsilikat und amorphes Siliciumdioxid), der pH-Wert (Basen wie NaOH, KOH, NH_3 ; Säuren wie HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4), das Tensid und die hydrothermale Nachbehandlung. Alle Materialien wiesen hohe Oberflächen und eine geordnete und einheitliche Porenstruktur auf.

In das Trägermaterial wurden auch Cer und Phosphor erfolgreich eingebaut, jedoch brachten diese Veränderungen keine Aktivitätssteigerung für die ETP-Reaktion.

Die reinen Silicaträger wurden mittels Imprägnierung und Templat-Ionenaustausch mit Nickel und Aluminium funktionalisiert. Diese Feststoffe wurden eingehend mittels N_2 -Physisorption, XRD, ICP-OES und Thermogravimetrie charakterisiert.

In katalytischen Messungen wurden mit beiden Katalysatorsystemen neben Propen größtenteils Butene (1-Buten, *cis*- und *trans*-2-Buten) und im geringem Umfang C_5 - und C_6 -Produkte gebildet. Die Verkokung hingte sehr stark vom Syntheseweg des Katalysators ab.

Ohne die Zugabe von Aluminium waren die Templat-ionenausgetauschten und imprägnierten Katalysatoren inaktiv, aber auch zu hohe Anteile an Aluminium senkten die Reaktivität in der ETP-Reaktion.

Bei gleichzeitiger Imprägnierung mit Nickelnitrat und Aluminiumnitrat konnten mit allen drei Trägermaterialien Propenausbeuten über 20% und Propenselektivitäten über 55% nach vier Stunden im kontinuierlichen Betrieb erreicht werden. Wichtig bei den imprägnierten Katalysatoren war das richtige Verhältnis von Aluminium zu Nickel. So zeigte sich, dass SBA-15-basierte Materialien eher einen höheren Aluminiumanteil benötigen und ihre besten Ergebnisse mit Aluminium- zu Nickel-Verhältnissen von 1 oder 0,75 erreicht wurden. Bei den MCM-Materialien ist außer bei den 0,5 wt% Nickel beladenen Trägern die doppelte Menge an Nickel gegenüber Aluminium vorteilhaft. Bei den MCM-48-Trägern konnte auch gezeigt werden, dass der Syntheseweg des Silica Einfluss auf die Reaktivität hat. So war D-IWI, das mit dem Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid präpariert wurde, der selektivste und langlebigste Katalysator in dieser Reihe. S-IWI, das nicht hydrothermal gealtert wurde, war wesentlich weniger selektiv zu Propen. Es bildeten sich verstärkt Koksablagerungen auf diesem Katalysator.

Durch das Imprägnieren wurde die geordnete Porenstruktur des Trägers nicht zerstört. Bei Nickelbeladungen von über 2 wt% bildeten sich mit Nickelnitrat Nickeloxidpartikel größer 10 nm auf der äußeren Trägeroberfläche. Durch die Verwendung von Nickelchelatkomplexen wie Nickelcitrat oder Nickel/EDTA konnten auch bei höheren Nickelbeladungen Nickeloxidpartikel kleiner 5 nm gebildet werden. Diese Partikel können sich in dem Porenträgersystem befinden. Diese so synthetisierten Materialien waren weniger aktiv in der ETP-Reaktion als vergleichbare Feststoffe, die mit Nickelnitrat imprägniert wurden.

Der Templat-Ionenaustausch wurde mit unkalzinierten MCM-41 und MCM-48 durchgeführt. Es wurden verschieden konzentrierte Nickelnitrat- und Aluminiumnitrat-Lösungen angewendet. Mit MCM-48 zeigte sich, dass die höchste Aktivität mit Trägern erreicht wurde, die mit einer 0,025 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und einer 0,04 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ausgetauscht wurden. Bei MCM-41 waren höher konzentrierte Salzlösungen von Vorteil für die Reaktivität. Durch den Austauschprozess wurde das Trägermaterial zumindest in Teilen zerstört. Die BET-Oberfläche nahm um bis zu $350 \text{ m}^2/\text{g}$ ab. Die Porenverteilung wurde wesentlich breiter und verschob sich zu höheren Porendurchmessern. Das Porenvolumen nahm zu. Jedoch zeigten stärker angegriffene MCM-48 basierte Materialien die höheren Propenausbeuten und –selektivitäten. D-TIE hatte bei einem Ethenumsatz von 48% eine Propenausbeute von 28% und eine Propenselektivität von knapp 60% nach 4 Stunden im kontinuierlichen Betrieb, so dass dieses Material der aktivste und selektivste Katalysator in der ETP-Reaktion dieser Arbeit war. Im Fernwinkel-Röntgendiffraktogramm zeigte sich bei den TIE-Materialien keine charakteristischen Nickeloxidreflexe, sondern es erschien ein breiter Reflex bei $2\theta = 61^\circ$, der keiner kristallinen Verbindung zugeordnet werden konnte.

Die TIE- sowie die IWI-Katalysatoren konnten mehrmals vollständig in synthetischer Luft bei 500°C regeneriert werden.

Durch Zuleitung von geringen Mengen an Wasserdampf wurde der Ethenumsatz gesteigert, aber die Desaktivierung der Katalysatoren konnte damit nicht verlangsamt werden, sondern im Gegenteil sie erfolgte schneller.

Als optimale Reaktionstemperatur stellte sich 350°C heraus. Bei höheren Temperaturen konnte ohne Wasserdampf kaum Propen erzeugt werden und es erfolgte nur eine starke Verkokung der Katalysatoren. Ausheizen der Katalysatoren bei 500°C erhöhte den Ethenumsatz und die Propenausbeute.

Propen konnte mit TIE- und IWI-Katalysatoren zu Ethen und Butenen umgesetzt werden. Es bildeten sich mehr Butene als Ethen und der Propenumsatz war geringer als der entsprechende Ethenumsatz mit dem gleichen Katalysator.

Die präparierten Katalysatoren waren zudem aktiv in der direkten Umsetzung von Ethanol zu Propen. Mit imprägnierten Katalysatoren wurde eine Propenausbeute von 17% bei einem vollständigen Ethanolumsatz nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb erreicht. Bei weiterer Optimierung der Katalysatoren und Prozessparameter könnte dieses System industriell angewendet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Marktforschungsinstitut Ceresana Research (Jahresbericht 2011: www.ceresana.com)
- [2] <http://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports> (Stand: März 2012)
- [3] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 207.
- [4] T.R. Pauly, V. Petkov, Y. Liu, S.J.L. Billinge, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 97.
- [5] T. Abe, Y. Tachibana, T. Uematsu, M. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1617.
- [6] T. Vrålstad, G. Øye, M. Stöcker, J. Sjöblom, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *104*, 10.
- [7] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem Mater.* **1997**, *9*, 267.
- [8] S. Witt, *Innovative Strategien für die Synthese von Nickelkatalysatoren*, Dissertation, Technische Universität München, **2009**.
- [9] K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger, *Langmuir* **2000**, *16*, 4648.
- [10] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [11] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 267.
- [12] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13.
- [13] M. Iwamoto, *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 28.
- [14] T. Lehmann, T. Wolff, V.M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 368.
- [15] D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *143*, 647-657.
- [16] G. Wendt, J. Finster, R. Schoellner, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, *488*, 197.
- [17] S.C. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* **2002**, *207*, 213.
- [18] Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20835.
- [19] Z. Mu, J.J. Li, Z.P. Qiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *113*, 72.
- [20] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* **1998**, *178*, 299.
- [21] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2676.
- [22] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjeiva, E. Vassileva, L. Mintchevz, *J. Catal.* **1999**, *185*, 314.
- [23] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1130.
- [24] M.C. Chao, C.H. Chang, H.P. Lin, C.Y. Tang, C.Y. Lin, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 6453.
- [25] R. Pitchumani, W. Li, M.-O. Coppens, *Catal. Today* **2005**, *105*, 618.

- [26] S. Kawi, S.C. Shen, P.L. Chew, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1582.
- [27] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317.
- [28] L.T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2000**, *173*, 1.
- [29] D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 401.
- [30] A.J. van Dillen, R.J.A.M. Teröde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, *J. Catal.* **2003**, *216*, 257-264.
- [31] M. Taoufik, E. Le-Roux, J. Thivolle-Cazat, J. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2007**, *46*, 7202.
- [32] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9906.
- [33] M. Iwamoto, *Molecules* **2011**, *16*, 7844.
- [34] M. Iwamoto, K. Kasai, T. Haishi, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1055.
- [35] T. Haishi, K. Kasai, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 614.
- [36] S. Sugiyama, Y. Kato, T. Wada, S. Ogawa, K. Nakagawa, K. Sotowa, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 550.
- [37] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.U. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
- [38] A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138.
- [39] K. Ikeda, Y. Kawamura, T. Yamamoto, M. Iwamoto, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 106.
- [40] Y. Iwase, K. Motokura, T. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9268.
- [41] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A* **2006**, *312*, 181.
- [42] H. Zhou, Y. Wang, F. Wei, D. Wang, Z. Wang, *Appl. Catal. A* **2008**, *348*, 135.
- [43] J.Z. Li, Z.M. Liu, G.Y. Liu, F.X. Chang, *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 660.
- [44] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10788.
- [45] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5664.
- [46] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *151*, 113.
- [47] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [48] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, *J. Catal.* **1983**, *79*, 493.
- [49] M. Colilla, F. Balas, M. Manzano, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3099.
- [50] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420.
- [51] C.J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1991.

- [52] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- [53] I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *127*, 198.
- [54] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [55] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, D.T.D. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [56] Y. Sato, N. Saito, M. Mori, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9310.
- [57] M.V. Baker, D.H. Brown, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 655.
- [58] R.H. Grubbs (ed), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2003.
- [59] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290.
- [60] P.A. Winsor, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 1.
- [61] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [62] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. I, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 467 ff.
- [63] M. Taoufik, E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat, J.M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7202.
- [64] Y. Iwase, K. Motokura, T. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9268.
- [65] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A: General* **2006**, *312*, 181.
- [66] H. Zhou, Y. Wang, F. Wei, D. Wang, Z. Wang, *Appl. Catal. A: General* **2008**, *348*, 135.
- [67] J.Z. Li, Z.M. Liu, G.Y. Liu, F.X. Chang, *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 660.
- [68] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10788.
- [69] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [70] K. Ziegler, H. Martin, US 2,943,125 (**1954**).
- [71] G. Nowlin, G. Burnie, H.D. Lyons, US 2,969,408 (**1955**).
- [72] K. Fischer, K. Jonas, P. Miesbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1001.
- [73] A. Ozaki, K. Kimura, *J. Catal.* **1964**, *3*, 395.
- [74] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem.* **1997**, *1001*, 7060.
- [75] G.G. Couto, J.J. Klein, W.H. Schreiner, D.H. Mosca, A.J.A. de Oliveira, A.J.G. Zarbin, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 461.
- [76] Y. Kanda, T. Kobayashi, Y. Uemichi, S. Namba, M. Sugioka, *Appl. Catal. A* **2006**, *308*, 111.
- [77] M. Iwamoto, K. Kasai, T. Haishi, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1055.
- [78] S. Sugiyama, Y. Kato, T. Wada, S. Ogawa, K. Nakagawa, K. Sotowa, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 550.

- [79] G. Wendt, M. Jusek, R. Schöllner, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 187.
- [80] T. Matsuda, H. Miura, K. Sugiyama, N. Ohno, S. Keino, A. Kaise, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, 75, 1513.
- [81] I.V. Elev, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, *J. Catal.* **1984**, 89, 470.
- [82] J.R. Sohn, *Catal. Today* **2002**, 73, 197.

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer Emmett Teller
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Dichtefunktionaltheorie
EO	Ethylenoxide
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
FID	<i>Flame ionization detector</i>
g	Gramm
GC	Gaschromatograph
h	Stunde
HDTMABr	Hexaldecyltrimethylammoniumbromid
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i> , induktiv gekoppeltes Plasma
IWI	Incipient wetness impregnation
MCM	Mobil Composite of Matter
min	Minute
OES	Optische Emissionsspektroskopie
p/p_0	relativer Druck (p_0 Atmosphärendruck)
PO	Polypolenoxid
SBA	Santa Barbara (Mesoporöses Silica)
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TIE	Template ion exchange
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
XRD	<i>X-Ray-Diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie

Chemikalien

Aceton	Merck
Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat	Riedel-de Haën
Ammoniak	Fluka
Ammoniumdihydrogenphosphat	Merck
Ammoniumfluorid	Merck
Ammoniumnitrat	Merck
1-Buten	Westfalen
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	Merck
Dodecyltrimethylammoniumbromid	Merck
EDTA	Merck
Ethanol	Merck
Ethen	Westfalen
Ethylenglycol	Merck
Helium	Westfalen
Hexadecyltrimethylammoniumbromid	Merck
Kaliumhydroxid	Merck
Natriumchlorid	Merck
Natriumhydroxid	Merck
Natriumsilikat	Merck
Natriumsulfat	Merck
Nickel(II)-carbonat (wasserfrei)	Alfa Aesar
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	Merck
Nickel ICP-Standard	Merck
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	Merck
Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat	Merck
Phosphorsäure	Merck
Pluronic P123	Sigma Aldric
Propen	Westfalen
Salpetersäure	Merck
Salzsäure	Merck
Schwefelsäure	Merck
Siliciumdioxid	Merck
Synthetische Luft	Westfalen
Tetraethoxysilan (Tetraethylorthosilikat)	Merck

Wasserstoff

Westfalen

Zitronensäure-Monohydrat

Merck

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Produkte aus Propen [2].	1
Abbildung 2: Herstellungswege von Propen [2].	1
Abbildung 3: Direkte Umsetzung von Ethen zu Propen (ETP-Reaktion).	2
Abbildung 4: Synthesewege für die Herstellung von Ethen.	2
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildung von Silikat-Tensid-Mesophasen [38].	4
Abbildung 6: Porenstruktur von M41S-Materialien: hexagonales MCM-41 (links), kubisches MCM-48 (Mitte) und die Gyroid-Oberfläche von MCM-48 (rechts) [9].	5
Abbildung 7: Bildung mesoporöser Materialien durch strukturdirigierende Template: a.) echter Flüssigkristall-Templat-Mechanismus, b.) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus [59].	5
Abbildung 8: Hydrolyse von TEOS.	6
Abbildung 9: Basisch katalysierte Hydrolyse von TEOS.	6
Abbildung 10: Sauer katalysierte Hydrolyse von TEOS.	7
Abbildung 11: Nucleophil katalysierte Hydrolyse von TEOS mit einem Fluorid als Hilfsnucleophil.	7
Abbildung 12: Kondensationsschritt, bei dem Wasser (oben) bzw. Ethanol (unten) frei wird (R=H, Et).	8
Abbildung 13: Wechselwirkungen.	9
Abbildung 14: Ausbildung verschiedener Überstrukturen bei Erhöhung der Tensidkonzentration [60].	10
Abbildung 15: Phasenformation im Reaktionsverlauf. Während der Polymerisation sinkt die Ladungsdichte der Silica-Oligomere. Dies vergrößert die Fläche, die mit den Kopfgruppen des Tensids in Wechselwirkung stehen muss und führt zur hexagonalen Struktur [52].	10
Abbildung 16: Möglicher Mechanismus der Alterung [53].	11
Abbildung 17: Zwei mögliche Reaktionswege zur Erzeugung saurer Brønsted-Zentren durch gepfropfte Phosphorsäure, gebildet durch Abspaltung von Wasser [26].	12
Abbildung 18: Postulierter Mechanismus zur Bildung mesoporöser Strukturen bei SBA-15 unter Verwendung von Pluronic P123 und Phosphorsäure [49].	13
Abbildung 19: Schematische Darstellung von a) freien, b) vicinalen und c) geminalen Silanolgruppen sowie von d) Siloxanbrücken.	13
Abbildung 20: Schematischer Ablauf des Templatenaustauschs mit Nickelionen [11].	15
Abbildung 21: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Ethen-zu-Propen-Reaktion [12].	16
Abbildung 22: Insertionsmechanismus der Ethendimerisierung an homogenen Nickelkomplexen [71].	16
Abbildung 23: Mechanismus der Isomerisierung von 1-Buten an aciden Zentren.	17
Abbildung 24: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Oligomerisierung.	18
Abbildung 25: Bildung des Carbenium-Ions.	18
Abbildung 26: β -Hydrideleminierung.	18
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Versuchsanlage.	27
Abbildung 28: Nomenklaturerklärung für imprägnierte Materialien.	30
Abbildung 29: Nomenklaturerklärung für Templat-ionenausgetauschte Materialien.	31
Abbildung 30: Sorptionsisothermen von verschiedenen präparierten MCM-41 (jeweils $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ entlang der y-Achse verschoben).	31
Abbildung 31: Porenweiteverteilung von.	32
Abbildung 32: Nahwinkel-Röntgendiffraktogramm von MCM-41.	32
Abbildung 33: Nahwinkel-Röntgendiffraktogramm von MCM-48.	33
Abbildung 34: Sorptionsisothermen von S-, H-, V- und D-MCM-48, die Isothermen wurden entlang der y-Achse um jeweils $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ nach oben verschoben.	34
Abbildung 35: Porenweiteverteilung von MCM-48.	34
Abbildung 36: Sorptionsisothermen von unterschiedlich gealtertem SBA-15.	35
Abbildung 37: Porenweiteverteilung nach DFT von	36

Abbildung 38: N ₂ -Physisorption; rechts: Sorptionsisotherme; links: Porenweiteverteilung von SBA-15 synthetisiert mit Natriumsilikat nach Gomez-Cazalilla et al. [23] (rot) und Chao et al. [24] (blau).	36
Abbildung 39: N ₂ -Physisorption; links: Sorptionsisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von SBA-15 substituiert mit Phosphat.	37
Abbildung 40: Fernwinkel-XRD von CeO ₂ .	38
Abbildung 41: N ₂ -Physisorption; links: Porenweiteverteilung; rechts: Sorptionsisothermen von Cer(IV)-oxid.	39
Abbildung 42: Sorptionsisothermen von Ce-	39
Abbildung 43: XRD-Diffraktogramme; schwarz: Cer(IV)oxid, grün: 40/Ce-L-MCM-41; gelb: 30/Ce-L-MCM-41; rot: 40/Ce-L-MCM-41; blau: 40/Ce-G-MCM-41.	40
Abbildung 44: N ₂ -Physisorption; links: Sorptionsisotherme, rechts: Porenweiteverteilung von Ce-MCM-48.	41
Abbildung 45: Fernwinkel-XRD; schwarz: Ceroxid;	42
Abbildung 46: N ₂ -Physisorption; links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung.	43
Abbildung 47: Fernwinkel-XRD, schwarz:	43
Abbildung 48: Massenverlust bei steigender Temperatur eines vollkommen hydroxilierten Silica.	44
Abbildung 49: Massenverlust bei steigender Temperatur eines vollkommen hydroxilierten Silica.	45
Abbildung 50: Massenverlust bei steigender Temperatur eines Silica, das bei 550°C behandelt wurde.	46
Abbildung 51: Massenverlust bei steigender Temperatur eines Silica, das in Wasser gekocht wurde.	47
Abbildung 52: Fernwinkel-Röntgendiffraktogramme von H-MCM-48 imprägniert mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitrat-Lösungen; blau: 5,62 wt% Ni; rot: 2,91 wt% Ni; schwarz: 1,36 wt% Ni.	48
Abbildung 53: Ethenumsatz, Propenausbeute und Propenselektivität von G-MCM-41, H-MCM-48 und Z-SBA-15, die mit Aluminiumnitrat-Lösung ausgetauscht und mit 1 wt% Nickel imprägniert wurden (400 mg Katalysator; 350°C; 14 ml/min mit 3% Ethen).	49
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Bildung des Nickel/EDTA-Komplexes ausgehend von Nickelcarbonat und EDTA unter Erhitzen auf 100°C.	49
Abbildung 55: Fernwinkel-XRD von G-MCM-41 imprägniert mit verschiedenen konzentrierten Nickelcitrat-Lösungen (Erläuterungen in Tabelle 11).	50
Abbildung 56: XRD-Diagramme von SBA-15 imprägniert mit Ni/EDTA; schwarz: 7,24 wt% Ni; rot: 6,14 wt% Ni; hellgrün: 5,59 wt% Ni; blau: 4,30 wt% Ni; braun: 2,85 wt% Ni; rosa: 1,98 wt% Ni; olivgrün: 0,81 wt% Ni.	51
Abbildung 57: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) von H-IWI mit 0,5 wt% Al und unterschiedlichen Anteilen an Nickel.	52
Abbildung 58: H-IWI (MCM-48) jeweils Ethenumsatz (▲) und Propenausbeute (◆) nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb; links: 0,5 wt% Al mit variierendem Nickelanteil; rechts: 1,0 wt% Ni mit variierendem Aluminiumanteil (jeweils 400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	53
Abbildung 59: Ethenumsatz und Propenausbeute von 1/0,5_IWI-MCM-48 nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	53
Abbildung 60: Butenausbeute von 1/0,5_IWI-MCM-48 nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	54
Abbildung 61: 1/0,5_IWI-MCM-48: Selektivität zu den einzelnen Produkten nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	55
Abbildung 62: Ethenumsatz, Produktausbeuten und Selektivitäten von 1/0,5_IWI-SBA-15 nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	56
Abbildung 63: Selektivitätsverteilung zu den Produkten von 1/0,5_Z-IWI, das unterschiedlich gealtert wurde (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	56

Abbildung 64: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 0,5_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	57
Abbildung 65: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	58
Abbildung 66: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	59
Abbildung 67: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	59
Abbildung 68: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1,5_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	60
Abbildung 69: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	61
Abbildung 70: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 2_Z-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	61
Abbildung 71: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 2_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	62
Abbildung 72: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf den Ethenumsatz.	63
Abbildung 73: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf die Propenausbeute.	63
Abbildung 74: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf die Propenselektivität.	64
Abbildung 75: Ethenumsatz und Propenausbeute	64
Abbildung 76: 1/0,5_P-SBA-15 (langsames Rühren);	65
Abbildung 77: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 0,5_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	66
Abbildung 78: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	66
Abbildung 79: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	67
Abbildung 80: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	68
Abbildung 81: Ethenumsatz und Propenausbeute (links) sowie Butenausbeute (rechts): blau: 1-Buten; grün: trans-2-Buten; gelb: cis-2-Buten) von 1,5_P-IWI mit variierenden Aluminiumanteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	68

Abbildung 82: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	69
Abbildung 83: Einfluss des Verhältnisses aus Aluminium- zu Nickelbeladung auf den Ethenumsatz, die Propenausbeute und Propenselektivität.	69
Abbildung 84: Abhängigkeit der beim Austauschprozess angewendeten Konzentration der Nickelnitrat-Lösung gegen die nach Kalzinierung erhaltene Nickelbeladung des MCM-48 synthetisiert nach S, V und H.	71
Abbildung 85: links: Sorptionisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von verschiedenen ausgetauschten H-TIE.	71
Abbildung 86: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme; schwarz: 0,025/0,03_H-TIE; rot: 0,025/0,04_H-TIE, grün: 0,035/0,04_H-TIE, blau: 0,035/0,05_H-TIE.	72
Abbildung 87: Einfluss der jeweiligen Metallsalzkonzentration auf die spätere Propenausbeute. Es wurde jeweils nur eine Konzentration variiert, die andere war konstant (400 mg Katalysator, 350°C, 4 h im kontinuierlichen Betrieb und 14 ml/min mit 3% Ethen).	73
Abbildung 88: Sorptionsisotherme von reinem Trägermaterial (graue Linie) und dem Templatonen-ausgetauschten Materialien (schwarze Linie). Austausch jeweils mit 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und 0,04 M Aluminiumnitrat-Lösung durchgeführt.	73
Abbildung 89: Sorptionsisotherme von reinem Trägermaterial (graue Linie) und dem Templatonen-ausgetauschten Materialien (schwarze Linie). Austausch jeweils mit 0,025 M Nickelnitrat-Lösung und 0,04 M Aluminiumnitrat-Lösung durchgeführt.	74
Abbildung 90: Porenweiteverteilung von TIE-MCM-48.	74
Abbildung 91: Nahwinkel-Pulverdiffraktogramme von reinem MCM-48 und den jeweiligen TIE-MCM-48. Die Diagramme wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse übereinander gesetzt.	75
Abbildung 92: Ethenumsatz und Propenausbeute der unterschiedlich präparierten TIE-MCM-48-Katalysatoren nach 4 h und 24 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	76
Abbildung 93: Anteile von 1-Buten, cis- und trans-2-Buten an der gesamten Ausbeute der Butene nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	76
Abbildung 94: Selektivität nach den einzelnen Produkten aufgeschlüsselt.	77
Abbildung 95: N ₂ -Physisorption mit Phosphat-ausgetauschten V-MCM-48; links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung nach DFT.	78
Abbildung 96: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) für P-MCM-41, das mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitratlösungen Templat-ionenausgetauscht wurde.	79
Abbildung 97: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung (rechts) von A-MCM-41, das mit unterschiedlich konzentrierten Nickelnitratlösungen Templat-ionenausgetauscht wurde.	80
Abbildung 98: Sorptionsisothermen (links) und Porenweiteverteilung von A- und P-MCM-41 (Templat-ionenaugetauscht mit verschiedenen konzentrierten Nickelnitrat- und Aluminiumnitratlösungen).	80
Abbildung 99: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme von P-MCM-41 (TIE): blau: 0,04/0,04_P-TIE, grün: 0,1_P-TIE, rot: 0,04_P-TIE, schwarz: 0,02_P-TIE (jeweils zur Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).	81
Abbildung 100: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme von A-MCM-41 (TIE); hellblau: 0,02/0,04_A-TIE; blau: 0,1/0,04_A-TIE, grün: 0,1_A-TIE, rot: 0,04_A-TIE, schwarz: 0,02_A-TIE (jeweils zur Übersichtlichkeit entlang der y-Achse verschoben).	81
Abbildung 101: Ethenumsatz und Propenausbeute in Abhängigkeit der Austauschkonzentration der Nickelnitratlösung für P- und A-MCM-41 (0,04 M Aluminiumnitratlösung) nach einer Stunde im kontinuierlichen Betrieb (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	82
Abbildung 102: Selektivitätsverteilung zu den Produkten der A- und P-TIE Katalysatoren nach 1 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	83

Abbildung 103: links: Sorptionsisotherme; rechts: Porenweiteverteilung.	84
Abbildung 104: Fernwinkel-XRD-Diffraktogramme; schwarz: 0,03_W-TIE; rot: 0,03/A_W-TIE; grün: 0,05/0,01(Z)_W-TIE.....	84
Abbildung 105: Umsatz, Ausbeute (Propen, Butene) und Selektivitäten (Propen, Butene und deren Summe) mit dem Katalysator D-IWI im Laufe von 48 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 mL/min mit 3% Ethen, GC-Messwerte alle 15 min).	86
Abbildung 106: Ethenumsatz und Propenausbeute in Abhängigkeit der Betriebszeit eines 1/0,5_D-IWI-Katalysators (400 mg Katalysator, 350°C, 13 ml/min mit 3% Ethen). Dunklere Farbe: neu hergestellter Katalysator; hellere Farbe: nach fünfmaliger Regeneration.....	87
Abbildung 107: 0,025/0,04_H-TIE: Ethenumsatz in Abhängigkeit der Betriebszeit für verschiedene Anteile an Wasserdampf im Feed (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	87
Abbildung 108: 0,025/0,04_H-TIE: Propenausbeute (links) und Propenselektivität (rechts) in Abhängigkeit der Betriebszeit für verschiedene Anteile an Wasserdampf im Feed (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).	88
Abbildung 109: 1/0,5_D-IWI: Umsatz und Ausbeuten in Abhängigkeit der Betriebszeit bei 350°C ohne Wasserdampf (dunklere Farbe) und 400°C mit 0,144 kg/m ³ Wasserdampf (hellere Farbe) (400 mg Katalysator, 14 ml/min mit 3% Ethen).....	89
Abbildung 110: Umsatz und Propenausbeute in.....	90
Abbildung 111: Variation des Volumenstroms bei gleichbleibendem Ethenanteil von 3% (400 mg von 1/0,5_D-IWI oder 0,025/0,04_D-TIE; 350°C; TOS: 4 h).....	91
Abbildung 112: Thermogravimetrie-Messung von TIE-MCM-41.	91
Abbildung 113: Thermogravimetrie-Messung von TIE-MCM-48.	92
Abbildung 114: links: Sorptionsisothermen; rechts: Porenweiteverteilung von H-TIE und H-MCM-48.	93
Abbildung 115: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (500°C).	94
Abbildung 116: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (Wasser).	94
Abbildung 117: Thermogravimetrie-Messung von H-TIE (800°C).	95
Abbildung 118: Ethenumsatz und Propenausbeute von unterschiedlich ausgeheiztem 0,025/0,04_H-TIE in Abhängigkeit der Betriebszeit (400 mg Katalysator, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethen).....	96
Abbildung 119: Selektivitätsverteilung von 1/0,5_V-IWI und 0,025/0,04_V-TIE bei der Umsetzung von Propen nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Propen).	97
Abbildung 120: 1/0,5_H-IWI: Ausbeute der einzelnen Produkte nach 4 und 24 h im kontinuierlichen Betrieb bei 100% Umsatz an Ethanol (400 mg, 350°C, 14 ml/min mit 3% Ethanol).....	98

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Retentionszeiten</i>	28
<i>Tabelle 2: Präparationsbedingungen für MCM-41</i>	31
<i>Tabelle 3: N₂-Physisorptionsergebnisse von MCM-41</i>	32
<i>Tabelle 4: Präparationsbedingungen für die verschiedenen synthetisierten MCM-48</i>	33
<i>Tabelle 5: N₂-Physisorptionsergebnisse von MCM-48</i>	34
<i>Tabelle 6: N₂-Physisorptionsergebnisse von SBA-15 mit unterschiedlichen Alterungsbedingungen</i>	35
<i>Tabelle 7: N₂-Physisorptionsergebnisse von P-modifiziertem SBA-15</i>	38
<i>Tabelle 8: N₂-Physisorptionsergebnisse von Cer(IV)oxid je nach Vorschrift und Alterung</i>	39
<i>Tabelle 9: N₂-Physisorptionsergebnisse von Ce-MCM-48</i>	41
<i>Tabelle 11: G-MCM-41 imprägniert mit</i>	50
<i>Tabelle 12: N₂-Physisorption; H-IWI imprägniert mit 0,5 wt% Al und variierenden Anteilen an Nickel</i>	52
<i>Tabelle 13: ETP-Katalyseergebnis der IWI-MCM-48 Katalysatoren</i>	53
<i>Tabelle 14: Selektivitätsverteilung von IWI-MCM48</i>	54
<i>Tabelle 15: Katalyse-Ergebnisse von verschieden gealterten SBA-15 imprägniert mit 1 wt% Ni und 0,5 wt% Al nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb</i>	56
<i>Tabelle 16: Selektivität zu den einzelnen Produkte für verschieden gealterte SBA-15 Katalysatoren nach 4 h im kontinuierlichen Betrieb (1/0,5_Z-SBA-15)</i>	57
<i>Tabelle 17: Umsatz und Ausbeuten von 0,5_Z-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen</i>	58
<i>Tabelle 18: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	58
<i>Tabelle 19: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 1,0 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen</i>	59
<i>Tabelle 20: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	60
<i>Tabelle 21: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 1,5 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen</i>	60
<i>Tabelle 22: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	61
<i>Tabelle 23: Umsatz und Ausbeuten der IWI-SBA-15, mit 2 wt% Nickel und variierenden Aluminiumanteilen</i>	62
<i>Tabelle 24: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 2_Z-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	62
<i>Tabelle 25: Umsatz und Ausbeuten von 0,5_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen</i>	65
<i>Tabelle 26: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 0,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	66
<i>Tabelle 27: Umsatz und Ausbeuten von 1_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen</i>	67
<i>Tabelle 28: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	67
<i>Tabelle 29: Umsatz und Ausbeuten von 1,5_P-IWI mit unterschiedlichen Al-Anteilen</i>	68
<i>Tabelle 30: Selektivität zu den einzelnen Produkten von 1,5_P-IWI mit variierenden Al-Anteilen. Nach 4 h bei 350°C und 14 ml/min (3 % Ethen)</i>	69
<i>Tabelle 31: N₂-Physisorptionsergebnisse von H-TIE</i>	72
<i>Tabelle 32: Ergebnis der N₂-Physisorption von reinem MCM-48 und TIE-MCM-48</i>	74
<i>Tabelle 33: Ethenumsatz Propen- und Butenausbeuten nach 4 und 24 h</i>	76
<i>Tabelle 34: Selektivität zu den Produkten</i>	77
<i>Tabelle 35: N₂-Physisorptionsergebnisse und Nickelgehalt bestimmt durch ICP-OES</i>	79
<i>Tabelle 36: Nickelbelastungen bestimmt durch ICP-OES</i>	83
<i>Tabelle 37: N₂-Physisorptions-, ICP-OES- und XRD-Ergebnisse</i>	84

<i>Tabelle 38: N₂-Physisorptionsergebnisse von unterschiedlich behandeltem 0,025/0,04_H-TIE</i>	93
<i>Tabelle 39: Propenumsatz sowie die Ausbeuten an Ethen und den einzelnen Butenen nach 4 h und 350°C und 400 mg Katalysator für IWI und TIE V-MCM-48</i>	96
<i>Tabelle 40: Selektivitäten nach 4 h und 350°C und 400 mg Katalysator für IWI und TIE V-MCM-48</i>	96
<i>Tabelle 41: Ausbeuten der einzelnen Produkte in % bei der Umsetzung von Ethanol</i>	97

Publikationen und Posterbeiträge

Publikationen

A.S. Frey, O. Hinrichsen, „Comparison of differently synthesized Ni(Al)MCM-48 catalysts in the ethene to propene reaction“, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 164, 164-171.

A.S. Henkel, M. Prause, O. Hinrichsen, “Synthesis of Long-Range Ordered Ce-MCM-48 Materials”, in Arbeit.

Posterbeiträge

A.S. Frey, F. Barnikel, O. Hinrichsen, “Ethene to Propene Reaction with Supported Nickel Catalysts”, IDECAT Conference on Catalysis, Porquerolles (Frankreich), 2010.

A.S. Frey, O. Hinrichsen, „Ethen zu Propen Reaktion an geträgerten Nickelkatalysatoren“, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2011.

A.S. Frey, O. Hinrichsen, „Ethene-to-Propene Reaction with Supported Nickel Catalysts“, EuropaCat X Congress, Glasgow, 2011.

A.S. Frey, O. Hinrichsen, „Direct Conversion of Ethene to Propene over Nickel on Mesoporous Silica“, 15th International Congress on Catalysis, München, 2012.

Vorträge

A.S. Frey, O. Hinrichsen, „Direkte Umsetzung von Ethen zu Propen über Nickel auf mesoporösen Silica“, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2012.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Annemarie Sabine Henkel (geb. Frey)
Geburtsdatum: 13.10.1983
Geburtsort: München
Familienstand: verheiratet
Nationalität: deutsch

Schulbildung

Sept. 1989 – Juli 1993 Grundschule Weßling
Sept. 1993 – Juli 1994 Teilhauptschule Oberpaffenhofen
Sept. 1994 – Juni 2003 Christoph-Probst-Gymnasium Gilching
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

Okt. 2003 – Sept. 2006 Studium der Fachrichtung Chemie (Vordiplom)
Technische Universität München
Okt. 2006 – März 2007 Studium der Fachrichtung Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
April 2007 – Nov. 2008 Studium der Fachrichtung Chemie
Technische Universität München
Vertiefungsfach: Analytische Chemie
Mai 2008 – Nov. 2008 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Johannes A. Lercher
Thema: „Metallasilsesquioxane – Synthese, Charakterisierung und Immobilisierung auf SBA-15“
Jan. 2009 – Dez. 2012 Promotion an der Technischen Universität München
Lehrstuhl I für Technische Chemie, Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Abschließende Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen (Technische Universität München – Lehrstuhl I für Technische Chemie), betreut worden.

Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen Skizzen und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Des Weiteren versichere ich, dass ich diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

Bemerkungen zum Internet

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstigen Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnellebigkeit des Mediums „Internet“ scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Garching, den

Annemarie Henkel