

Formselektive Katalyse mit mikroporösen amorphen Mischoxiden**

Wilhelm F. Maier*, Johan A. Martens, Stephan Klein, Jens Heilmann, Rudy Parton, Karen Vercruyse und Pierre A. Jacobs

Vor dem Hintergrund steigender Anforderungen an neue chemische Produktionsprozesse gewinnt die Suche nach selektiveren Katalysatoren zunehmend an Bedeutung. Selektivität aufgrund gehinderter Diffusion größerer Moleküle in den Mikroporen, die Formselektivität, ist der Schlüssel zum Erfolg der Zeolithen^[1]. Der Breite der Anwendbarkeit dieser hochporösen kristallinen Festkörper sind grundsätzliche Grenzen gesetzt. So ist der stabile isomorphe Ersatz von anderen Elementen als Aluminium in die Siliciummatrix katalytisch aktiver Zeolithstrukturen auf wenige Elemente und geringe Anteile beschränkt. Die Porengröße und Porenarchitektur sind nicht frei variierbar und können nur aus den bekannten Strukturen ausgewählt werden. Es besteht daher Bedarf für alternative Materialien mit formselektiven katalytischen Eigenschaften.

Wir konnten kürzlich zeigen, daß mit einem spezifischen Sol-Gel-Verfahren ohne Verwendung von Templatmolekülen die Synthese von amorphen mikroporösen Silicium-, Titan-, Zirconium- und Aluminiumoxiden mit enger Porenverteilung durchführbar ist^[2]. Diese rein mikroporösen Materialien bilden sich nur unter sauer katalysierten Sol-Gel-Bedingungen. Mit rheologischen Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß unter diesen Bedingungen die Polykondensation bis zum Gelpunkt von linearem Kettenwachstum dominiert wird, erkennbar durch simultanen Anstieg von Elastizität und Viskosität^[3]. Wir sind davon überzeugt, daß die Freisetzung der organischen Produkte während der langsamem und sorgfältigen Trocknung dieser Gläser verantwortlich für die Porengröße und Porosität der Produkte ist. Es ist uns nun mit dem Sol-Gel-Verfahren gelungen, homogene, rein mikroporöse amorphe Mischoxide mit enger Porenverteilung und hoher Porosität zu synthetisieren^[4]. Diese Materialien werden im folgenden als Amorphe Mikroporöse Metalloxide, AMM-M_xSi bezeichnet, wobei Si für Siliciumdioxid als Matrixmaterial und x für Atom-% des zusätzlichen Metalloids M, bezogen auf Si, stehen.

Die Porosität der Materialien wurde durch Aufnahme der Stickstoff- und Argon-Adsorptions-Desorptions-Isotherme charakterisiert. Alle Gläser zeigen die für rein mikroporöse Stoffe charakteristische Typ-I-Isotherme^[5] (Abb. 1). Tabelle 1 zeigt die BET-Oberfläche und Poredurchmesser der Materialien. Die Mikroporenverteilung wurde nach der Methode von Horvath-Kawazoe^[6] ermittelt, sie ist monomodal und sehr eng, ähnlich der Porenverteilung von Zeolithen. Die effektiven Poredurchmesser liegen zwischen 0.65 und 0.77 nm, also im Bereich der Poren von großporigen 12-Ring-Zeolithen. Der amorphe Zustand der AMM-Materialien wurde durch temperaturabhängige Röntgenstreuung, hochauflösende Transmis-

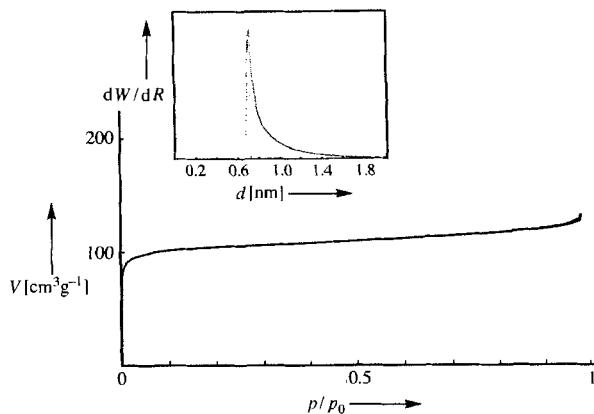


Abb. 1. N₂-Adsorptionsisotherme bei 77 K von AMM-Ti_{1,7}Si. V = adsorbiertes Volumen, Einschub: Porengrößenverteilung; d = effektiver Poredurchmesser.

Tabelle 1. BET-Oberfläche und Poredurchmesser der AMM-Gläser. Der Poredurchmesser wurde nach der HK-Methode berechnet [a].

Mischmetalloid	BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Poredurchmesser [nm]
AMM-Ti _{1,7} Si	523	0.73
AMM-Ti _{1,7} Si	395	0.76
AMM-V _{1,0} Si	480	0.62

[a] Zur Berechnung wurden die Standard-Parameter der Omnisorb-Software verwendet, die bei Tests mit H-ZSM5 und HY Trend und Porengröße korrekt wiedergeben.

sionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenstreuung nachgewiesen. „Selected area“-Röntgenrückstreuanalyse ausgewählter Bereiche von 2 nm bis 1 μm im TEM bestätigten die homogene Elementverteilung der Mischoxide, Domänenbildung wurde nicht gefunden. Abbildung 2 zeigt eine repräsentative Aufnahme des AMM-Ti_{1,7}Si-Glases. IR-Untersuchungen

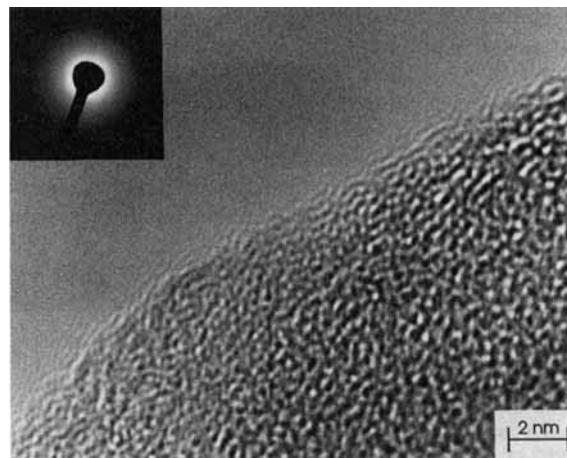


Abb. 2. Repräsentative hochauflösende TEM-Aufnahme von AMM-Ti_{1,7}Si (elektronenoptische Vergrößerung 1.5 × 10⁶fach), der Einschub zeigt die Elektronenstreuung bei 2 × 10⁵facher Vergrößerung und einer Kameralänge von 0.2 m.

der AMM-Ti_xSi-Materialien mit diffuser Reflexion zeigen die von den TS-Zeolithen bekannte Si-O-Ti-Bande bei 960 cm⁻¹ als Hinweis auf den isomorphen Ti-Ersatz. Zur Beobachtung dieser Bande muß allerdings durch In-situ-Temperaturbehandlung der Mischoxide sichergestellt sein, daß der untersuchte Spektralbereich nicht durch Oberflächen-SiOH-Schwingungen gestört wird, die in unbehandelten amorphen Gläsern das Spektrum dominieren.

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dipl.-Chem. S. Klein, Dr. J. Heilmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2987
E-mail: maier@dsr.mpg.mpg.de

Prof. Dr. J. A. Martens, Dr. R. Parton, Dr. K. Vercruyse,
Prof. Dr. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse, KU Leuven
B-3001 Heverlee (Belgien)

[**] S. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. R. P. und J. A. M. danken der Flemish National Science Foundation für ein Stipendium bzw. eine Forschungsposition. Ein Teil dieser Arbeit wurde von der belgischen Regierung im Rahmen eines IUAP-Programmes sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Transmissions-IR-Spektroskopie von adsorbiertem Pyridin zeigt ähnliche Intensitäten für die V- und Ti-haltigen Gläser bei 1540 cm^{-1} , was auf Brønsted-Acidität deutet. Mit zunehmendem Ti- oder V-Gehalt steigen die der Lewis- und Brønsted-Acidität zuordenbaren Absorptionssignale an. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Acidität und Ti-Gehalt wurde schon bei anderen amorphen Ti-Gläsern beobachtet und oktaedrischen Ti-Atomen verbunden mit Silicat tetraedern zugeschrieben, deren Hydroxygruppen verantwortlich für die sauren Eigenschaften sind^[17].

Kristalline mikroporöse Titansilicalite katalysieren die Epoxidierung von Olefinen^[8, 9]. Auch amorphe mesoporöse Ti-haltige Aerogele zeigen gute Epoxidierungseigenschaften, allerdings nur mit organischen Hydroperoxiden als O-Überträger^[10]. Die AMM-Ti_nSi-Materialien erwiesen sich als ähnlich gute Epoxidierungskatalysatoren unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel. Im Gegensatz zum kristallinen TS-1 wird unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel keine Epoxidierungsaktivität mit den AMM-Ti_nSi-Materialien erhalten. Bei linearen und cyclischen Olefinen und dem AMM-Ti₃Si-Katalysator sinkt die Epoxidierungs geschwindigkeit sehr schnell mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome (Abb. 3). Dieses Verhalten ist nicht zu erwarten, da

Da bisher signifikante Formselektivität nur bei kristallinen Zeolithen beobachtet wurde, erscheint uns dieser Hinweis auf Formselektivität bei diesen rein amorphen Materialien von besonderer Bedeutung. Das Vorhandensein Brønsted-saurer Zentren in den AMM-Ti_nSi- und AMM-V_nSi-Materialien ermöglichte neben der Redoxkatalyse auch die Untersuchung sauer katalysierter Reaktionen. Bei der Charakterisierung der Porenarchitektur kristalliner Zeolithe kommt dem Hydrocracken von Decan besondere Bedeutung zu. Diese etablierte Testreaktion^[12] erlaubt eine präzise Zuordnung der Porenstruktur auf der Basis der Produktzusammensetzung durch Vergleich mit der Datenbank bekannter Zeolithe. Das Hydrocracken von Decan wurde unter standardisierten Reaktionsbedingungen durchgeführt, nachdem die AMM-Materialien zuvor mit 0.5 % Pt belegt worden waren. Tabelle 2 gibt Aufschluß über die erhaltenen

Tabelle 2. Charakterisierung der mikroporösen Materialien mit dem Hydrocrackingtest von Decan.

mikroporöses Material	Cl* [a]	EC8	PC7	3EC8/4EC8	DBiC10	iC5	DI
USY	1.5	12.5	1.9	0.6	—	50	—
AMM-Ti ₃ Si	1.5	10.3	0.9	0.7	30	30.5	—
AMM-Ti ₁ ₂ Si	1.7	11.8	1.1	0.7	—	—	15
AMM-V ₁₀ Si	3.4	3.8	0.9	1.0	17.3	13.3	12
ZSM5	6.6	0	0	—	—	11	—

[a] Cl* = Gehalt an 2-Methylnonan/5-Methylnonan bei 5 % Umsatz; EC8 = Gehalt Ethyloctane/Methylnonane; PC7 = Gehalt an 4-Propylheptan in einfachverzweigten Isomeren bei 75 % Umsatz; 3-EC8/4-EC8 = Gehalt 3-Ethyloctan/4-Ethyloctan; DBiC10 = Gehalt an doppelt verzweigten Isodecanen bei maximalem Isomerisierungsumsatz; iC5 = mol Isopantan pro 100 mol gecracktem Decan; DI = molare Ausbeute [mol pro 100 mol gecracktem Decan] an Crackprodukten ((C3, C7) + (C4, C6)) bei 35 % Umsatz.

Indices im Vergleich mit den Daten der Zeolithe H-Y und ZSM-5. In Abbildung 4 ist die Lage der untersuchten AMM-Materialien relativ zu bekannten Zeolithen anhand des Ethyloctan-Kriteriums^[13] abgebildet.

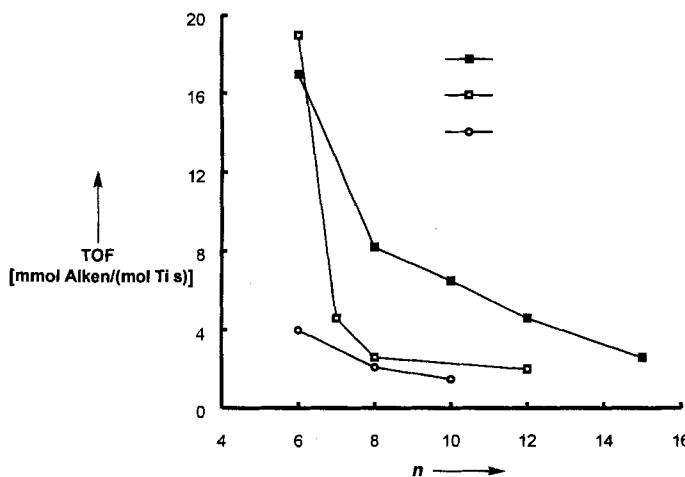


Abb. 3. Epoxidierungsgeschwindigkeit (TOF = turnover frequency) von 1-Alkenen mit AMM-Ti₃Si. Reaktionen im Satzreaktor bei 353 K mit 15.8 mmol Alken, 3 mmol TBHP (3 M in Isooctan) und 50 mg Katalysator. Die Daten für Ti-β (bei 333 K) stammen aus Lit. [11a]. n = Zahl der Kohlenstoffatome des Alkens. ■ = 1-Alkene (AMM-Ti₃Si), □ = Cycloalkene (AMM-Ti₃Si), ○ = 1-Alkene (Ti-β).

die Reaktivität terminaler Alkene kaum von der Kettenlänge beeinflußt wird. Ein ähnliches Absinken der Epoxidierungsgeschwindigkeit mit der Zahl der Kohlenstoffatome bei der Epoxidierung von Alkenen mit dem TS-1-Katalysator wurde molekulärer Formselektivität zugeschrieben^[11]. Jedoch ist am TS-1 die Epoxidierung von 1-Hexen wesentlich schneller als die von Cyclohexen, wogegen am AMM-Ti₃Si die beiden Alkene mit ähnlicher Geschwindigkeit umgesetzt werden, was das Vorhandensein größerer Poren im AMM-Katalysator bestätigt. Im Vergleich zum Zeolith Ti-β werden die vorhandenen Ti-Atome im AMM-Katalysator wesentlich effektiver genutzt^[11a]. Die Ausbeute bezogen auf TBHP ist nahezu quantitativ. Diese Daten deuten darauf hin, daß durch die Herstellung des rein mikroporösen Ti-Si-Glasses mit enger Porenverteilung ein neuer, formselektiver Epoxidierungskatalysator mit Poren im Bereich der großporigen 12-Ring-Zeolithe und mit hoher Epoxidierungsaktivität entstanden ist.

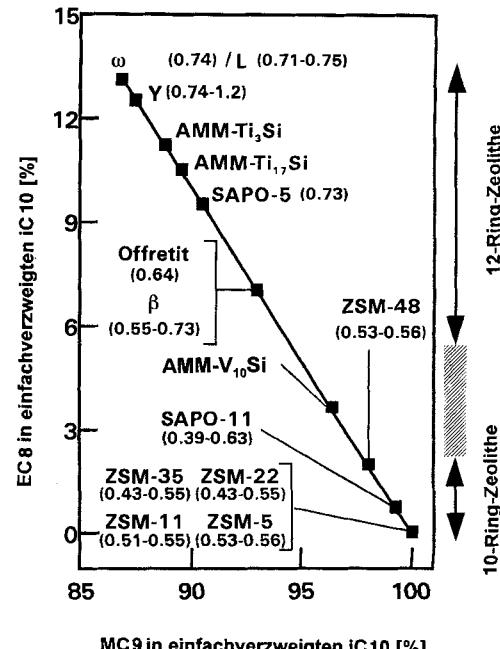


Abb. 4. Übersicht über das Ethyloctan-Kriterium aus dem Decan-Test [13] mit amorphen Gläsern und bekannten Zeolithen. Minimale und maximale freie Porendurchmesser in nm sind in Klammern beigegeben. Die Zeolithdaten sind Lit. [12] entnommen. MC9: 2-, 3- und 4-Methylnonan; EC8: 3- und 4-Ethyloctan; IC10: Isodecan.

Der verfeinerte Constraint-Index^[1,2a] CI* von AMM-Ti₃Si und von AMM-Ti₁₇Si (1.5 bzw. 1.7) positioniert die Materialien in bezug auf Porengröße im Bereich der großporigen 12-Ring-Zeolithe ($< \text{CI}^* < 2.2$). Bei solchen großporigen Zeolithen korreliert das Ausmaß sperriger Ethyl-verzweigter Isomere mit der Porengröße (Abb. 4). Auch unter diesem Aspekt passen die AMM-Ti-Materialien mit Poredurchmessern von 0.73 nm sehr gut in die Familie der großporigen Zeolithe. Weiterhin identifiziert der Decan-Test diese AMM-Ti-Materialien als ein System von nicht verbundenen Röhrenporen ohne innere Käfige, wie aus dem hohen Dimensionalitätsindex^[1,2d] DI > 5 folgt. Die etwas größeren Poren des AMM-Ti₃Si im Vergleich zum AMM-Ti₁₇Si werden übereinstimmend von der Ar-Adsorption (Tabelle 1) und dem Decan-Test (Abb. 4) gefunden.

Der V-haltige AMM-V₁₀Si liegt mit seinem CI* von 3.4 im zeolithfreien Bereich zwischen den mittelporigen 10-Ring- und den großporigen 12-Ring-Zeolithen. Der hohe DI von 12 identifiziert das Material wie die Ti-haltigen AMM als ein System von nicht verbundenen Röhrenporen ohne innere Käfige. Die etwas kleineren Poren des AMM-V₁₀Si im Vergleich zu den AMM-Ti_xSi werden übereinstimmend von der Ar-Adsorption (Tabelle 1) und dem Decan-Test (Abb. 4) gefunden. HR-TEM-Untersuchungen der Materialien nach dem Decan-Test zeigten, daß die amorphe Natur der AMM-Materialien auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt. Allerdings ist ein leichter Rückgang der Gesamtoberfläche des gebrauchten und auf 550 °C erhitzten Katalysators um bis zu 20% zu beobachten. Die temperaturabhängige Röntgenstreuung zeigt keine erkennbare Kristallinität bis 800 °C. Die Stabilität der AMM-Materialien wird auch durch TGA- und DSC-Untersuchungen (TGA = Thermogravimetrie, DSC = Differential Scanning Calorimetry) bestätigt, die im Bereich von 200–600 °C keinerlei Veränderung erkennen ließ, während im Bereich unter 200 °C der erwartete Gewichtsverlust durch Trocknung eintritt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mikroporöse amorphe Gläser in Redox- und Hydrocrackkatalyse ein formselektives Verhalten zeigen, wie es bisher nur von kristallinen Zeolithen her bekannt ist. Für die anhand des Decan-Tests zuordenbare Porengröße der AMM-Gläser sind keine entsprechenden Zeolithstrukturen bekannt. Die Gläser ergänzen daher die bisher bekannten Strukturen. Die Untersuchungen bestätigen auch, daß das formselektive katalytische Verhalten mikroporöser Materialien wie Zeolithe nicht an die Kristallinität dieser Materialien gebunden ist, sondern auf der engen Porenverteilung und der kleinen Porengrößen der Materialien basiert. Die Herstellung rein mikroporöser Gläser mit formselektiven katalytischen Eigenschaften eröffnet die Möglichkeit zur Erzeugung neuer formselektiver Katalysatoren. Im Vergleich zur traditionellen Zeolithsynthese vermeidet die Sol-Gel-Route die Verwendung organischer Template und benötigt nicht die aufwendigen Bedingungen der Hydrothermalsynthese. Im Vergleich zu Zeolithen ist sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Porengröße dieser Materialien nicht limitiert. Das Sol-Gel-Verfahren öffnet auch neue Möglichkeiten für die Herstellung permselektiver katalytischer Membranen und monolithischer Materialien. Möglicherweise können mit der Herstellung mikroporöser amorpher Mischmetalloxide viele der bekannten Grenzen traditioneller Zeolithchemie überschritten werden.

Eingegangen am 3. August 1995 [Z 8275]

Stichworte: Katalyse · Sol-Gel-Verfahren · Vanadiumverbindungen · Titanverbindungen · Zeolith

- [1] *Zeolites and Related Materials: State of the Art 1994* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, 1994; W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* 1988, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 226.
- [2] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* 1993, 5, 726.
- [3] I.-C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* 1995, 5, 77.
- [4] Hergestellt werden diese Materialien durch sauer katalysierte Copolykondensation von Tetraethoxsilan (TEOS) mit Tetraisopropoxytitant ((46.3 - x) mmol TEOS + x mmol TiPOT (oder [VO(acac)₂]) in 100 mmol EtOH, tropfenweise Zugabe von 2 mL 8 n HCl. Hydrolyse, Kondensation und Gelierung erfolgen bei Raumtemperatur. Nach 3 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur werden die Gele mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.1 K min⁻¹ auf 338 K erhitzt, 5 h bei dieser Temperatur gehalten, und dann mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit auf die Endtemperatur von 523 K gebracht und dort weitere 5 h erhitzt. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K min⁻¹. Amorphes, mikroporöses, vanadiumhaltiges SiO₂ wurde nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung von x mmol [VO(acac)₂] erhalten.
- [5] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd Ed., Chapman & Hall, London, 1991.
- [6] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1983, 16, 470.
- [7] Z. Liu, R. J. Davis, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1253.
- [8] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 37, 413.
- [9] J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* 1990, 58, L1.
- [10] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* 1995, 153, 165.
- [11] a) A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *J. Catal.* 1995, 152, 18; b) M. G. Clerici, P. Ingallina, *ibid.* 1993, 140, 71.
- [12] a) P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 1329; b) J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites* 1984, 4, 98; c) J. A. Martens, P. A. Jacobs, *ibid.* 1986, 6, 334; d) M. M. Olken, J. Garcès, *Proc. 9th IZC*, Montreal 1992, Vol. II, Eds. R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993; e) J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Cartledge, *Zeolites* 1989, 9, 423–427.
- [13] Gehalt an Ethyloctanen, aufgetragen gegen Methyloctane in einfach verzweigten Isomerisierungsprodukten bei 5% Isomerisierungsausbeute im Hydrocrack-Test von Decan. Reaktionsbedingungen: kontinuierliche Strömung, Festbettreaktor bei konstantem Druck von 0.45 MPa und einem Partialdruck von Wasser und Decan von 1.2 kPa, Raumzeit von Decan 1.7 kg s mmol⁻¹; Temperaturbereich 473–673 K. Die AMM-Proben wurden mit 0.1 Gew.-% Pt-Metall durch Imprägnierung mit wäßriger [Pt(NH₃)₄Cl₂]-Lösung beladen, bei 673 K in Sauerstoff kalziniert und in Wasserstoff reduziert.

Molekulare Erkennung von Carboxylat-Ionen durch Metall-Ligand-Wechselwirkung und Nachweis durch Fluoreszenzlösung **

Giancarlo De Santis, Luigi Fabbrizzi*, Maurizio Licchelli, Antonio Poggi und Angelo Taglietti

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, die molekulare Erkennung eines bestimmten Substrates nachzuweisen, beispielsweise durch die Änderung eines Elektrodenpotentials, die Änderung der chemischen Verschiebung eines NMR-Signals oder einen deutlichen Farbumschlag. Der wohl eindrücklichste und zudem leicht durchführbare Nachweis beruht auf Fluoreszenzänderungen. In den letzten Jahren wurden für eine Reihe von Metall-Ionen Fluoreszenznachweise entwickelt^[1]; dabei wird die Erkennung am Metallzentrum meist durch die Lösung (bei Übergangsmetall-Ionen^[2]) oder den Wiederanstieg der

[*] Prof. Dr. L. Fabbrizzi, Dr. G. De Santis, Dr. M. Licchelli, Prof. Dr. A. Poggi, Dr. A. Taglietti
Dipartimento di Chimica Generale
Università di Pavia
Via Taramelli 12
I-27100 Pavia (Italien)
Telefax: Int. + 382/528544

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR: Progetto Strategico: Tecnologie Chimiche Innovative) und von der Europäischen Union (HCM program: Network Contract n. ERBCHRXCT940492) gefördert.