

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Physikalische Chemie und Katalyse

Betreuer: Prof. Dr.-Ing. Björn Corzilius, Prof. Dr. Angelika Brückner

Ihr Name: Mirjam Schröder

(e-mail: mirjam.schroeder@catalysis.de)

Solid-state NMR as a tool for investigating paramagnetic Ni containing heterogeneous catalysts

Englische Zusammenfassung

The dimerization of butenes to C_8 hydrocarbons is crucial for fuel and plasticizer production, using Ni-impregnated silica alumina catalysts with Brønsted acid sites (BAS). While these catalysts' effectiveness was known, the roles of Lewis acid sites (LAS) and optimal acid site strengths remained unclear. Using solid-state NMR with trimethylphosphine oxide (TMPO) probes, Ga and Al doped MCM-41 catalysts were studied, finding that Ga doping produced stronger BASs than Al doping, while also identifying strong LASs and a secondary, weaker type of BASs in all supports. Unlike in zeolites, no $(TMPO)_2H^+$ dimer formation occurred to the benefit of an easier impregnation. The reduced number of acid sites in Ga-MCM-41 decreased carbenium-ion mechanism contribution which would lead to branched products. The study demonstrated the importance of strong BAS in selective butene dimerization and established TMPO based NMR as an effective tool for characterizing acid sites in mesoporous materials.

Deutsche Zusammenfassung

Die Dimerisierung von Butenen zu C_8 -Kohlenwasserstoffen ist für die Herstellung von Kraftstoffen und Weichmachern von industrieller Bedeutung. Zu diesem Zweck werden mit Ni imprägnierte Silika-Alumina-Katalysatoren mit Brønsted-Säurezentren (BASs) verwendet. Während die Effizienz dieser Katalysatoren bekannt ist, ist die Rolle der Lewis-Säurezentren (LASs) und die optimale Stärke der Säurezentren noch unbekannt. Unter Verwendung von Festkörper-NMR mit Trimethylphosphinoxid (TMPO)-Sondenmolekülen wurden Ga- und Al-dotierte MCM-41-Katalysatoren untersucht und festgestellt, dass die Ga-Dotierung stärkere BASs als die Al-Dotierung erzeugte. Gleichzeitig wurden auch starke LASs und ein zweiter Typ an schwächeren BASs in allen Trägern identifiziert. Anders als bei vergleichbaren Messungen an Zeolithen kam es nicht zur Bildung von $(TMPO)_2H^+$ -Dimeren was eine einfachere Präparation erlaubt. Die geringere Menge an Säurezentren in Ga-MCM-41 verringert den Beitrag des Carbenium-Ionen-Mechanismus der die Ursache für unerwünschte, verzweigte Produkte ist. Diese Untersuchungen zeigen die Bedeutung starker BASs bei der selektiven Butendimerisierung und etablieren Festkörper-NMR mit TMPO als effektives Werkzeug zur Charakterisierung von Säurezentren in mesoporösen Materialien.