

Übersichtsartikel · Review Article

## Titanhaltige Molekularsiebe als Katalysatoren für selektive Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid

E. Höft, H. Kosslick und R. Fricke

Berlin, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.

H.-J. Hamann

Berlin, Humboldt-Universität, Institut für Chemie

Eingegangen am 5. September 1995

### Titanium Containing Molecular Sieves as Catalysts for Selective Oxidation Reactions with Hydrogen Peroxide

**Abstract.** Titanium silicalite (TS-1) is known to be a highly-efficient and selective redox molecular sieve that has been found to catalyze a range of synthetically useful oxidation reactions with hydrogen peroxide under mild conditions. Among these reactions which are often influenced also by the shape-selective properties of the Ti-containing molecular sieve are olefin epoxidation, the oxidation of alcohols to carbonyl compounds, aromatic hydroxylations and ammoximation of cyclohexanone to cyclohexanone oxime. A critical review on the present literature on TS-1 catalysts and further

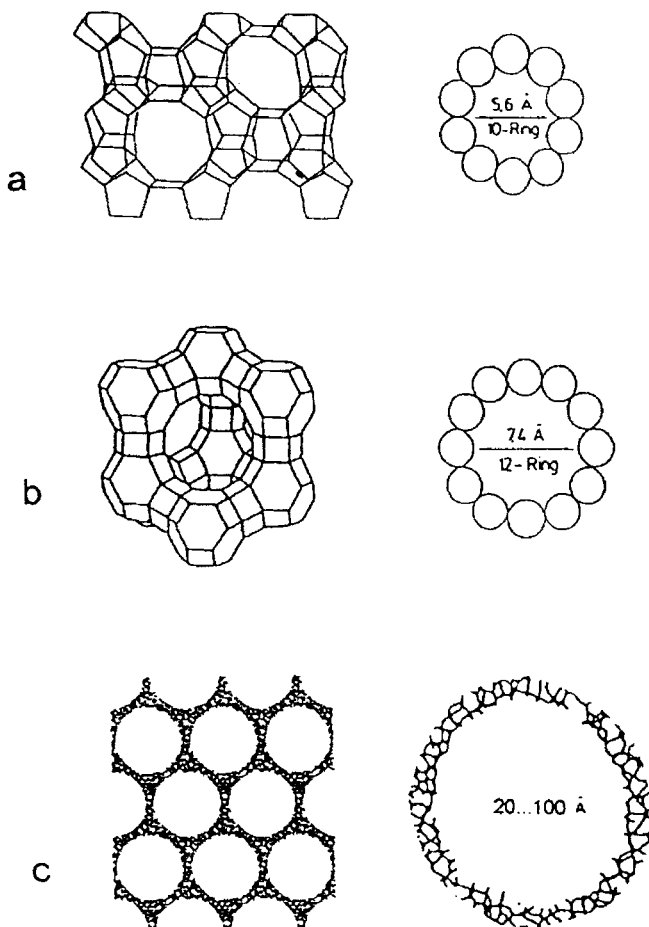
Ti-containing molecular sieves is given mainly focused on the questions connected with the identification of the catalytic active titanium species and the mechanism of some of the reactions. Therefore, the procedure of the synthesis of TS-1 as well as the results obtained from the most of the physico-chemical investigations are analyzed.

There are no final correlations to realize between the parameters of the synthesis, the results of characterization and the catalytic properties of TS-1.

## 1 Einleitung

Molekularsiebe sind mikro- bzw. nanoporöse kristalline anorganische Verbindungen, die sich strukturell von den Tektosilikaten ableiten. Das Gitter der Molekularsiebe besteht aus dreidimensional vierfach verknüpften  $\text{TO}_4$ -Tetraedern, wobei das Tetraederzentralatom  $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}, \text{Ti}$  u.a. sein kann. Sie sind über T-O-T-Brücken miteinander verbunden. Jedes Sauerstoffatom des Gerüsts gehört anteilig zu zwei Tetraedern und ist vollständig abgesättigt. Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt so, daß eine offene Raumnetzstruktur gebildet wird. Dadurch enthalten kristalline Molekularsiebe bezüglich der Größe und Form wohldefinierte Poren und Hohlräume von molekularer Dimension, deren Öffnungen als Fenster bezeichnet werden. Die Fensterdurchmesser hängen von der Größe der Sauerstoffringe ab und liegen zwischen ca. 2 und 13 Å. Hierauf beruht die formselektive Wirkung der Molekularsiebe.

Bedingt durch die große Zahl an möglichen Verknüpfungen der Tetraederbausteine resultiert eine große Vielfalt an Molekularsieb-Strukturen, die die unterschiedlichsten Poren und Hohlraumgrößen aufweisen. Die Tetraederzentralatome, in der Regel Si, lassen sich durch Atome anderer Elemente partiell isomorph substituieren. Hieraus ergeben sich besondere Möglichkeiten zur gezielten Variation der oberflächenchemischen Eigenschaften (hydrophob-Si-reich/hydrophil-Al-reich). Darüber hinaus führt die isomorphe Substitution von Si auf tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen durch Atome dreiwertiger Elemente zu einem Überschuß negativer Ladungen am Gitter. Dieser wird durch lose in die Hohlräume eingelagerte, austauschbare Kationen bzw. Protonen kompensiert. Das führt zur Bildung Brønsted-saurer OH-Gruppen (Säure-Katalyse). Beide Faktoren, die strukturelle Vielfalt und große Variabilität



**Abb. 1** Struktur und Porengröße von Molekularsieben.  
a) TS-1, b) Faujasit, c) mesopöroser MCM-41

machen diese Materialien für die Anwendung so interessant. Das definierte Porensystem in Verbindung mit der einstellbaren Affinität der inneren Oberfläche gegenüber unterschiedlich funktionalisierten Molekülen führt zu einer großen Selektivität der Molekularsiebe gegenüber adsorbierten Molekülen (Formselektivität). Die erwähnte Modifizierung von Molekularsieben mit Titan hat die Möglichkeit eröffnet, ihre formselektiven Eigenschaften mit der Oxidationskatalyse zu verbinden. Für die Katalyse von Oxidationsreaktionen ist die Mitwirkung von Metallen, wie Ti, V, Cr, Co u.a., die an Redoxprozessen teilnehmen können, von großer Bedeutung. Der Einbau derartiger Metalle in Zeolithe, z.B. durch eine isomorphe Substitution, führt zu Redox-Molekularsieben, wie sie von Sheldon [1] genannt werden. Im Vergleich zu üblichen heterogenen Oxidationskatalysatoren haben diese Redox-Molekularsiebe eine Reihe von Vorteilen [2], wie eine geregelte Mikroumgebung mit homogener innerer Struktur (gleichartige,

definierte Hohlräume und Kanäle), eine erhöhte Stabilität gegen Auswaschen ("leaching") der Redoxmetalle, die Möglichkeiten einer formselektiven Katalyse und die Beeinflussung der Selektivität durch die Wahl des Lösungsmittels, was mit der Diffusion von Zwischenprodukten und Lösungsmittelmolekülen in den Katalysatorporen zusammenhängt. Man kommt damit der Idealvorstellung von maßgeschneiderten Oxidationskatalysatoren näher.

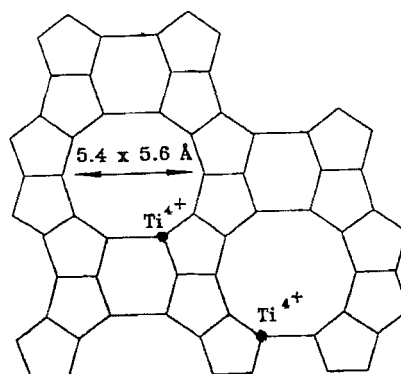
Das bekannteste Beispiel eines solchen Redox-Molekularsieves ist der Titan(IV)-silikalit (TS-1), bei dem Titan in ein ZSM-5-Gitter eingebaut wurde. Die Auffindung dieses neuartigen Titansilikalit-Katalysators durch eine Forschungsgruppe der ENICHEM [3] Anfang der achtziger Jahre, der verschiedene Oxidationsreaktionen mit  $H_2O_2$  unter milden Bedingungen in flüssiger Phase katalysiert, ist als wichtiger Meilenstein auf dem Weg zu abproduktarmen Oxidationsverfahren anzusehen.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß in die Kristalle eingelagertes Ti die katalytische Aktivkomponente ist. Außerhalb der Kristalle befindliches Ti ist nicht aktiv. Klärungsbedarf besteht jedoch bezüglich der Natur der Aktivkomponenten.

In letzter Zeit gelang es, weitere Ti-haltige Molekularsiebe zu synthetisieren, und es wurde ihre Eignung als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen untersucht.

Im folgenden werden die bisher gewonnenen wichtigsten Erkenntnisse bezüglich Synthese, Charakterisierung und Anwendung dieser sog. Redox-Molekularsiebe zusammengefaßt, wobei der Schwerpunkt bei TS-1 und der Epoxidierung von Olefinen liegen wird.

Eine Liste mit Abkürzungen befindet sich auf Seite 13.



**Abb. 2** Struktur von TS-1 aus [25]

## 2 Herstellung der titanhaltigen Molekularsiebe

Die Synthese von Molekularsieben erfolgt in den weitest- ausmeisten Fällen unter hydrothermalen Bedingungen

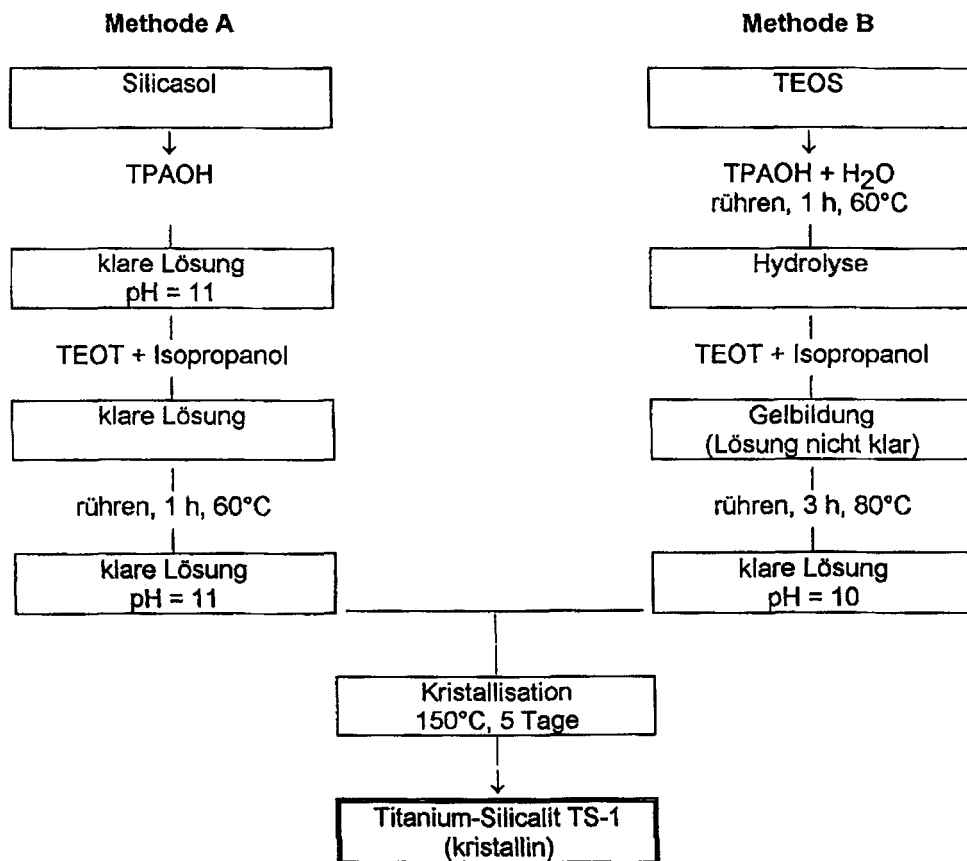


Abb. 3 Fließschema für die Herstellung von TS-1

in mit Teflon ausgekleideten Autoklaven bei Temperaturen bis 200 °C. Neben der chemischen Zusammensetzung des Synthesegels ist es häufig die Art und Weise seiner Herstellung, die über den Ausgang der Kristallisation und damit über den Typ des Molekularsiefs entscheidet. Dabei sind es bei vielen Typen eine Vielzahl von Parametern, bis hin zur Rührgeschwindigkeit bei der Gelherstellung oder Herkunft von Ausgangsmaterialien, die die katalytischen Eigenschaften des Molekularsiefs bestimmen. Dieses ist einer der Gründe für voneinander abweichende Ergebnisse und Interpretationen in der Literatur. Auch sind bestimmte Randbedingungen, wie z.B. die Abwesenheit von Alkaliionen und die Vermeidung der Ausfällung von  $\text{TiO}_2$  sehr genau zu beachten, da sonst der Titaneinbau in das Gitter des Zeoliths (isomorphe Substitution?) nicht reproduzierbar erfolgt.

Als Ausgangsverbindungen für die Molekularsiefsynthese werden im allgemeinen folgende Substanzen verwendet: Tetraethylorthotitanat (TEOT) (Merck), Tetraethylorthosilikat (TEOS) (Merck) oder Silicasol (K 1030, Chemiewerk Köstritz) und Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) als Template.

Zwei typische Synthesemethoden für TS-1 sind in Abb. 3 schematisch dargestellt.

### 2.1 TS-1 und TS-2

Die Herstellung von TS-1 geht auf Patentangaben [3] zurück, die in vielfältiger Weise variiert wurden. Beispiele dafür sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Durch Verwendung von TBOT statt TEOT, Lösung des TBOT in Isopropanol und Änderung der Reihenfolge der Zugabe [18] wurde erreicht, daß bis zu 8 Titanionen pro Elementarzelle ( $\text{Si} : \text{Ti} = 11$ ) eingebaut werden konnten. Weiterhin werden mehrere modifizierte Verfahren angegeben, wobei TEOS durch kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40) und TEOT durch Peroxotitanat ersetzt werden [19].

Eine weitere Herstellungsvariante stellt die Fluoridmethode dar, bei der von einem fluoridhaltigen Hydrogel ausgegangen wird, das die Titankomponente als Oxalat, Anatas, Rutil oder  $\text{TiF}_3$  enthält. Bei der Herstellung von TS-2 wird lediglich TPAOH durch das entsprechende Butylderivat ersetzt [20, 21]. Im Gegensatz zu TS-1 (Strukturtyp MFI) gehört TS-2 zum MEL-

**Tab. 1** Syntheseparameter für titanhaltige Molekularsiebe

Bezeichnung (Strukturcode)	Molek. Gel-Zu- sammensetzung	Edukte	°K	Zeit	Bedingungen	Ring- öffnung	Poren weite (Å)	Lit.
<b>Titansilikate</b>								
TS-1, Titansilikalit-I	A	TEOT, TEOS	448	1 d	statisch	O 10 R	5,3×5,6	[3]
Ti-ZSM-5 (MFI)	B	TEOT, TEOS	443	6 d	statisch			[4]
	C	TBOT, TEOS	443	1 d	statisch			[5]
	D	TEOT, TEOS	448	2–10 d	statisch rühren + Keime			[6]
TS-2, Titansilikalit-II	E	TBOT, TEOS	443	1 d	statisch	O 10 R	5,3×5,4	[5,7]
Ti-ZSM-12, TS-12 (MTW)	F	Aerosil, TEOT	413	300 h		O 12 R	5,5×5,9	[8]
TS-48, Ti-ZSM-48	G	TBOT, TEOS	473	7 d	rühren, 40 U/min.			[9]
ETS-10	H	Na-Silikat/TiCl <sub>4</sub>	453	5 d	statisch	O 12 R	4,9×7,6	[10]
Ti-MCM-41, Ti-HMS	I	TEOT, Aerosil	413	28 h	statisch		Mesoporen 20–100	[11]
Ti-Y (FAU)	J		673	30 h	Flachbett	O 12 R	7,4	[12]
<b>Titanoalumosilikate</b>								
Ti-Beta (BEA)	K	TEOT, Aerosil Na-Silikat	415	2–3 d	statisch	O 12 R	6,4×7,6	[13]
Ti-Mordenit (MOR)	L	TBOT, Al(OiPr) <sub>4</sub> Zeosil	448	3 d	statisch, templat- frei + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O 12 R	6,5×7,0	[14]
Ti-ZSM-5, Al-TS-1 (MFI)	M	TEOT, TEOS Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	448	1 d	statisch	O 10 R	5,3×5,6	[15]
<b>Titansilikooalumophosphat</b>								
TAPSO-5 (AFI)	N	TBOT, Kieselzol, Al(OiPr) <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	463	2 d	statisch, Zugabe: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ti = 5	O 12 R	7,3	[16]
<b>Titanogallophosphat</b>								
Ti-Cloverite (CLO)	O	TEOT, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	433	1 d	statisch	O 20 R	13,2	[17]

A) 1 TiO<sub>2</sub> • 32,7 SiO<sub>2</sub> • 15 TPAOH • 1144,5 H<sub>2</sub>OB) 0,02 TiO<sub>2</sub> • SiO<sub>2</sub> • x [TPAOH + (1-x) TEAOH] • 40 H<sub>2</sub>O (x = 1 ; 0,5)C) x TiO<sub>2</sub> • SiO<sub>2</sub> • 0,36 TPAOH • 35 H<sub>2</sub>O (0 ≤ x ≤ 0,1)D) x TiO<sub>2</sub> • 96 SiO<sub>2</sub> • y TPAOH • z H<sub>2</sub>O (0 ≤ x ≤ 4) (29,8 ≤ y ≤ 76, z ≈ 2 800 oder 4 100)E) x TiO<sub>2</sub> • SiO<sub>2</sub> • 0,36 TBAOH • 35 H<sub>2</sub>O (0 ≤ x ≤ 0,1)F) x Na<sub>2</sub>O • 1 TiO<sub>2</sub> • 179 SiO<sub>2</sub> • y (MTÉA)<sub>2</sub>O • z H<sub>2</sub>O (0,79 ≤ x ≤ 9,5) (1,64 ≤ y ≤ 8,57) (71 ≤ z ≤ 1071)G) 1,43 TiO<sub>2</sub> • 100 SiO<sub>2</sub> • 27 HM(OH)<sub>2</sub> • 6069 H<sub>2</sub>O HM(OH)<sub>2</sub> = HexamethoniumhydroxidH) 52 Na<sub>2</sub>O • 42 K<sub>2</sub>O • 20 TiO<sub>2</sub> • 100 SiO<sub>2</sub> • 40 TMAOH • 7030 H<sub>2</sub>OI) 1 TiO<sub>2</sub> • 60 SiO<sub>2</sub> • 15,6 TMAOH • 10,5 CTMAOH • 1466 H<sub>2</sub>O CTMAOH = CetyltrimethylammoniumhydroxidJ) postsynthetische Behandlung von dehydratisiertem NaY mit TiCl<sub>4</sub>K) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • TiO<sub>2</sub> • (400-x) SiO<sub>2</sub> • 216 TEAOH • 6000 H<sub>2</sub>O (3,2 ≤ x ≤ 36,4)L) 4 Na<sub>2</sub>O • Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 0,4 TiO<sub>2</sub> • x SiO<sub>2</sub> • 520 H<sub>2</sub>O (20 ≤ x ≤ 30)M) 0,22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • TiO<sub>2</sub> • 32,7 SiO<sub>2</sub> • 15 TPAOH • 1144,5 H<sub>2</sub>ON) 0,55 TiO<sub>2</sub> • 29,45 SiO<sub>2</sub> • 17,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 17,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> • 15 CHA • 1500 H<sub>2</sub>O CHA = CyclohexylaminO) x TiO<sub>2</sub> • 1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> • 2,2 HF • 6 Chinuclidin • 70 H<sub>2</sub>O (0,03 ≤ x ≤ 0,45)

Strukturtyp (Zeolith ZSM-11).

Schließlich kann der Titaneinbau auch durch eine postsynthetische Behandlung eines ZSM-5-Zeoliths bei hoher Temperatur mit  $\text{TiCl}_4$  oder unter hydrothermalen Bedingungen mit wäßrigem  $\text{TiCl}_3$ -HF erfolgen [22, 23].

## 2.2. Ti-Beta und Ti-MCM-41

Neben TS-1 und TS-2, in deren Hohlräume nur Moleküle mit einem Durchmesser von  $< 5,5 \text{ \AA}$  eindringen können, gibt es inzwischen auch großporige Ti-haltige Molekularsieve, die als Oxidationskatalysatoren eingesetzt werden. Dazu gehört Ti-Beta, ein Zeolith mit 12-gliedrigem Ring und einer Porengröße von  $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$  [24, 25]. Die Herstellung erfolgt durch Hydrolyse von TEOT und Aerosil in einer wäßrigen TEOH-Lösung und Zugabe einer Lösung von Aluminiumnitrat sowie 10-tägiges Erhitzen auf  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  im Autoklaven und anschließende Calciniertung bei  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  [24, 26, 27].

Ein weiteres mesoporöses Material mit Molekularsieveigenschaften, das noch größere Poren enthält (ca.  $20 \text{ \AA}$ ), ist MCM-41. Ti-MCM-41 wird aus einer wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumsilikat (25% TMAOH, 10%  $\text{SiO}_2$ ), Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid und -bromid,  $\text{SiO}_2$  und TEOT sowie 28-std. Behandlung im Autoklaven bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließende Calciniertung bei  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  im  $\text{N}_2$ -Strom (1 Std.) und im Luftstrom (6 Std.) hergestellt [11]. Schulz-Ekloff et al. [28] verwendeten als Ti-Quelle TBOT, gelöst in Isopropanol, und behandelten das Gel 24 Std. im Autoklaven bei  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ; die Calciniertung erfolgte bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  in Luft (24 Std.).

## 2.3. Andere Ti-haltige Molekularsieve

Natürlich wurde auch versucht, Titan in andere mikro-poröse Materialien einzubauen. Dabei muß der sorgfältige Ausschluß von Alkaliionen beachtet werden, da diese die Bildung von  $\text{TiO}_2$  außerhalb des Gitters verursachen. Tuel et al. [29] synthetisierten kürzlich ein Ti-substituiertes Silicoaluminiumphosphat, das als TAPSO-5 bezeichnet wird, AFI-Kristallstruktur besitzt und sich als katalytisch aktiv bei der Epoxidierung von Cyclohexen erwies. Die Herstellung dieses Katalysators erfolgt durch Zugabe einer Lösung, die aus hydrolysiertem TBOT mit wäßrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  und Cyclohexylamin als Templat bereitet wird, zu einer Lösung, die aus der Hydrolyse von  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  in Phosphorsäure resultiert. Das homogene Gel wird 2 Tage in einem Rührautoklaven auf  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt.

Für die Epoxidierung hat sich ein anderer Ti-haltiger Katalysator mit zeolithähnlicher Struktur, nämlich ein Ti-pillard Montmorillonit (Ti-PILC), bewährt. Er zeigt bei der Epoxidierung verschieden substituierter Allylalkohole mit TBHP gute katalytische Aktivität und –

was besonders hervorzuheben ist – in Gegenwart von L-(+)-DIPT als optischem Auxiliar eine ausgezeichnete Enantioselektivität [30]. Hergestellt wird Ti-PILC durch Zugabe eines  $\text{TiO}_2$ -Sols, das durch Hydrolyse von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  mit 1m HCl erhalten wird, zu einer wäßrigen Suspension von  $\text{Na}^+$ -Montmorillonit.

## 3 Charakterisierung.

### Zur Natur der Titan-Species

Für das Verständnis der Katalyse an Ti-Molekularsieben ist die Aufklärung der Natur der vorhandenen Ti-Species und deren Differenzierung hinsichtlich der katalytischen Wirksamkeit notwendig. Als Aktivkomponente wurde vierfach koordiniertes Ti auf T-Positionen im Gerüst von TS-1 vorgeschlagen [29]. Es soll während der Synthese anstelle von Si isomorph eingebaut werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag daher bei dem Versuch des Nachweises der isomorphen Substitution von Si durch Ti im Gitter [31]. Dabei werden in der Regel drei Wege beschriftet:

1. Man versucht, den Einfluß der isomorphen Substitution des kleinen Si ( $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,28 \text{ \AA}$ ) durch das große Ti ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,63 \text{ \AA}$ ) auf das Gerüst des Molekularsieves nachzuweisen. Dabei werden in erster Linie Gitteraufweitungen und durchschnittliche Verlängerungen der T–O-Bindungsabstände erwartet.

2. Man versucht, den Einfluß der unterschiedlichen chemischen Umgebung und der Koordination des Titans auf seine physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie z. B. Bindungsenergien und Redoxverhalten, nachzuweisen.

3. Direkte Informationen über die Koordination und Bindungsabstände des Ti erhält man aus EXAFS- und XANES-Untersuchungen. Diese Methoden erfordern jedoch den Einsatz von Synchrotronstrahlung und sind daher nur begrenzt zugänglich. Methoden, wie die chemische Analyse oder EDAX, liefern die notwendigen Informationen über den GesamtTitangehalt. EDAX ermöglicht darüber hinaus eine Differenzierung zwischen Ti außerhalb und innerhalb der Molekularsieve, aber eine weitergehende Unterscheidung zwischen verschiedenen Ti-Species ist kaum möglich.

Es ist anzumerken, daß im Vergleich zu definierten metallorganischen Verbindungen einige Faktoren die Aufklärung der Natur der Ti-Species in Molekularsieben erschweren. Hier ist insbesondere der relativ geringe Ti-Gehalt der Proben zu nennen. Er liegt oftmals unter 1%. Daher kann auch die Röntgenstrukturanalyse kaum Aussagen bezüglich der Gitterpositionen von Ti machen. Der geringe Ti-Gehalt bewirkt häufig auch nur geringe Auswirkungen der Ti-Modifizierung auf das Molekularsieb-Gerüst. Zudem erzeugen vierwertige Ele-

mente keine Brønsted-sauren Zentren, so daß die Acidität für den Nachweis der Substitution nicht herangezogen werden konnte. Daher wurden Methodenkombinationen eingesetzt. Sie bestätigen in der Summe den Einbau des Ti in das Gitter.

Neben dem isomorphen Einbau von Ti auf Gitterplätzen (Gitter-Titan) ist zu erwarten, daß Ti auch in den Poren sowie außerhalb der Kristalle in Form nicht näher definierter Species (Extragitter-Titan) vorliegt.

Zur Charakterisierung von TS-1 und anderen Ti-haltigen Molekularsieben wurden viele physikalisch-chemische Methoden, die für die Untersuchung von Festkörpern bekannt sind, eingesetzt [32–35]. Die wichtigsten Ergebnisse werden hier nach den Methoden geordnet wiedergegeben. Aussagen und Ergebnisse beziehen sich vor allem auf TS-1, da hier umfangreiche Daten vorliegen und dieser Katalysator nach unserer Kenntnis bisher als einziger technische Bedeutung erlangt hat.

### 3.1. XRD

Das Röntgendiffraktogramm des TS-1 ist ähnlich dem des titanfreien Silikalit I. Es deutet auf eine orthorhombische Kristallsymmetrie, deren Erhalt bei der Calcination für eine Lokalisierung des Ti im Zeolithgitter spricht. Nicht substituiertes Silikalit besitzt dagegen eine monokline Gittersymmetrie. Erste wichtige Hinweise auf den isomorphen Einbau von Ti anstelle von Si auf tetraedrisch koordinierte Positionen im Gerüst des Silikalits wurden aus der Aufweitung der Elementarzellen erhalten [35]. Die Relevanz dieser Ergebnisse wurde später durch systematische Untersuchungen zur Variation der Elementarzellen-Parameter mit dem Titangehalt der Proben bestätigt. Dafür wurden Werte zwischen 5340 und 5400 Å<sup>3</sup> gefunden [36]. Millini et al. [37] geben folgende Korrelation zwischen der Zusammensetzung von TS-1 [ $x \text{ TiO}_2 \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$ ] und dem Elementarzellen-Volumen  $V_{EZ}$  an:

$$V_{EZ} = 2110,4x + 5339$$

Demnach beträgt  $x$  maximal 0,025 für  $V_{EZ} = 5392,3$ . Höhere Ti-Gehalte  $x = 0,091$  [36] sind offenbar auf feindisperses, röntgenographisch nicht erfaßbares Extragittertitan zurückzuführen. Ein maximales Elementarzellen-Volumen von 5400 Å<sup>3</sup> wurde aber auch bereits bei  $x = 0,015$  beobachtet [38]. Diese Unterschiede zeigen, daß eine quantitative Bestimmung des Titangehalts aus Gitterparametern riskant ist. Auch ist bei kleinen Ti-Gehalten die Aufweitung des Gitters sehr klein. Die Vergrößerung des Wertes für  $V_{EZ}$  liegt dann nahe der Fehlergrenze. Beim TS-48, der im Gegensatz zu TS-1 und TS-2 ein eindimensionales 10-Ringporensystem besitzt, ist eine das Elementarzellenvolumens auf 2 440 Å<sup>3</sup> gegenüber dem Ti-freien ZSM-48 (2397 Å<sup>3</sup>) [9] aufge-

weitet. Davies et al. [39] fanden eine Differenz von 17 Å<sup>3</sup>.

### 3.2. IR-Spektroskopie

In den Gerüstschwingungsspektren der Zeolithe und den mit ihnen eng verwandten nicht-zeolithischen Molekularsieben erscheinen Schwingungsbanden im Bereich 1200–1000 cm<sup>-1</sup>, 800–700 cm<sup>-1</sup> und nahe 450 cm<sup>-1</sup>. Sie werden den antisymmetrischen und symmetrischen T-O-T-Valenzschwingungen sowie den TO<sub>4</sub>-Deformationsschwingungen des Gerüsts zugeordnet. Zusätzlich erscheint in den Schwingungsspektren zeolithischer Molekularsiebe eine strukturempfindliche Bande im Bereich 550–630 cm<sup>-1</sup>, die auch als Doppelringsschwingung bezeichnet wird [40]. Die Modifizierung der Mo-

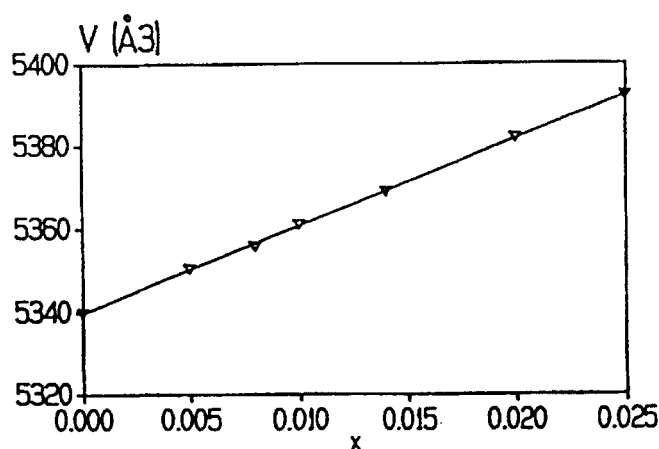
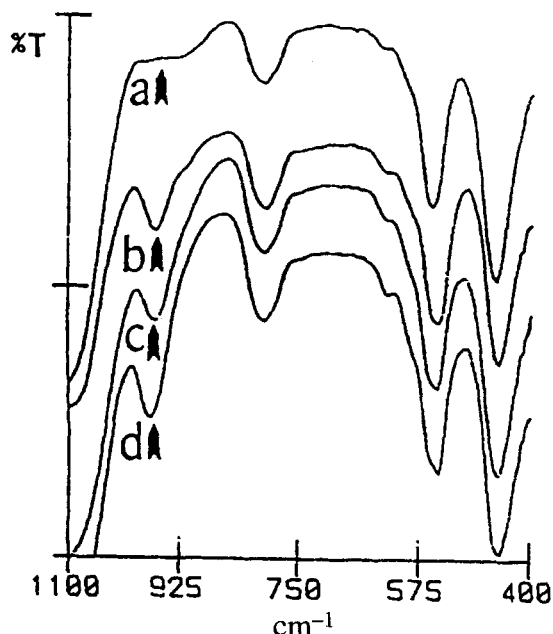


Abb. 4 Korrelation zwischen Elementarzellen-Volumen  $V_{EZ}$  und dem Titangehalt  $x$  in TS-1 aus [37]

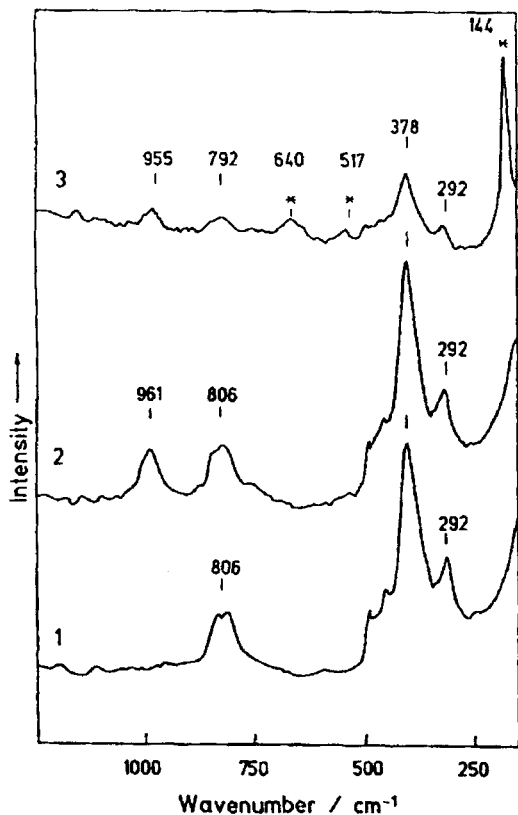
lekularsiebe mit Ti führt zu einer neuen Schwingungsbande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>, die von zahlreichen Autoren als Nachweis für den Einbau des Titans ins Gitter angesehen wird [35, 41–43]. Einwände, wonach es sich bei dieser Bande um eine Deformationsschwingungsbande innerer Silanolgruppen handeln könnte, haben sich nicht bestätigt [44]. Eine solche Schwingung sollte empfindlich gegenüber der Adsorption von Wasser sein, was aber experimentell nicht gefunden wurde [45]. Obwohl das Auftreten dieser ausgeprägten Bande bei 960 cm<sup>-1</sup> offensichtlich mit dem Ti-Einbau im Zusammenhang steht, ist die Frage der Zuordnung dieser Bande zu einer bestimmten Schwingung ungeklärt.

### 3.3. Raman-Spektroskopie

Für die Unterscheidung von Gitter- und Extragitter-Ti im TS-1 kann die Raman-Spektroskopie herangezogen werden. Anatas gibt charakteristische Banden bei 144



**Abb. 5** IR-Spektren. Gitterschwingungsspektren von Silikalitproben mit typischer Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$  aus [56].  
a) Bor-Silikalit, b) und c) Bor-Silikalit nach unterschiedlicher Behandlung mit  $\text{TiCl}_4$ , d) TS-1



**Abb. 6** Raman-Spektren aus [45] 1 – Silikalit, 2 – TS-1, 3 – Anatas-haltiger TS-1, (\* entspricht Anatas)

$\text{cm}^{-1}$  sowie  $517$  und  $640\text{ cm}^{-1}$ , und schon ein Anteil von  $0,5\%$  in TS-1 kann mittels der  $144\text{er}$  Bande nachgewiesen werden [45]. Dem Silikalit-Gitter sind Intensitäten um  $800$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Nach Ti-Einbau wurde das Auftreten einer neuen Bande bei ca.  $960\text{ cm}^{-1}$  beobachtet [19, 45, 46], die tetraedrisch koordiniertem Gittertitan zugeordnet wurde.

### 3.4. UV-VIS-Spektroskopie

Auch die UV-Spektren sollen zur Unterscheidung von Gitter- und Extragitter-Ti dienen [47]. Dem Gitter-Ti in tetraedrischer Koordination wird im DR-UV-Spektrum des TS-1 eine Bande bei  $212\text{ nm}$  ( $47\ 000\text{ cm}^{-1}$ ) [36] bzw.  $220\text{ nm}$  [39, 48] zugeordnet. Dem Anatas soll dagegen eine breite Schulter zwischen  $300$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  [39, 48] bzw. bei  $330$  [49] oder  $312\text{ nm}$  [50] entsprechen. Dasselbe gilt für TS-2 [20] und TS-48 [51]. Im Titan-Beta wird eine bei  $270\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande einer teilweise polymerisierten hexakoordinierten Ti-Species zugeordnet, die Ti–O–Ti-Bindungen enthält und zu einer Si-reichen amorphen Phase gehört [52, 53]. Die Bande bei  $225\text{ nm}$  könnte von isolierten, hexakoordinierten Ti(IV)-Atomen kommen, während Ti(IV)-Atome in niedriger Koordination (z.B. tetrakoordiniert) für eine Bande bei ca.  $205\text{ nm}$  verantwortlich sein sollen [24]. Die Bande bei  $230\text{ nm}$  im UV-VIS-Spektrum von TAPSO-5 wird einem  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion in tetraedrischer Koordination zugeordnet [29].

### 3.5. NMR-Spektroskopie

Ein Vergleich der  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR-Spektren von Silikalit und TS-1 zeigt, daß bei zunehmendem Ti-Gehalt in TS-1 sich ein breiter Peak bei etwa  $\delta = -116\text{ ppm}$  entwickelt [21, 36, 45, 54], der durch eine Störung (Änderung der Bindungsabstände und -winkel) in der Umgebung der detektierten Si-Kerne durch den Ti-Einbau verursacht wird. Ein gesondertes Si(1Ti)-Signal, das analog zu Ge-substituiertem Silikalit bei ca.  $108\text{--}110\text{ ppm}$  erscheinen sollte [55], wird nicht beobachtet. Damit ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein direkter Nachweis des Ti-Einbaus in das Gitter von Molekularsieben mittels Si-NMR möglich.

### 3.6. XPS-Spektroskopie

In den XPS-Spektren von TS-1 tritt ein Ti  $2p$ -Signal bei ca.  $460,5\text{ eV}$  auf [56], das Ti auf tetraedrisch koordinierten Gitterpositionen entsprechen soll [38]. Das Ti  $2p$ -Signal von oktaedrisch koordiniertem Ti im Anatas erscheint bei  $458,4\text{ eV}$ , so daß eine Unterscheidung zwischen Gitter- und Extragitter-Titan möglich ist. Unlängst konnte jedoch gezeigt werden, daß die Ti  $2p$ -Signale von Benitoit und Ramsayit ebenfalls bei  $460,2$

und 459,8 eV liegen [57]. In diesen Strukturen ist Ti ebenfalls in eine Silikatmatrix eingebettet, jedoch nicht tetraedrisch koordiniert. Das heißt, die chemische Umgebung des Titans hat einen deutlich stärkeren Einfluß auf die Lage des Ti 2p-XPS-Signals als seine Koordination.

### 3.7. EXAFS-Spektroskopie

Röntgenabsorptionsspektren (Nahkanten-, XANES- und EXAFS-Spektren) geben wertvolle Informationen über die koordinative Umgebung der detektierten Atome, die im Falle des TS-1 tetraedrisch für  $Ti^{4+}$  sein müßte. Erste XANES-Messungen an der Absorptionskante des Ti zeigten, daß die Spektren von TS-1 bezüglich Höhe und Lage der Peaks denen von Ti in stark gestörter oktaedrischer Koordination sehr ähneln [58]. Trong On et al. [59] postulierten aus ihren Untersuchungen, daß in den von ihnen synthetisierten Proben neben vier- und sechsfach koordiniertem Ti auch fünffach koordiniertes Ti im TS-1 vorhanden sein muß. Auch wurde über eine neue ungewöhnliche Koordination des Ti, nämlich eine Vierfachkoordination mit Sauerstoff auf einer Nichtgitterposition (Defektposition) berichtet. Dieser Typ soll einer Hydrolyse leicht zugänglich und damit koordinativ instabil sein. Dagegen fanden Pei et al. [60] ausschließlich tetraedrisch gebundenes Ti. Inzwischen wurde in einer Reihe weiterer Arbeiten [61] die Existenz von leicht hydrolysierbarem vierfach, fast tetraedrisch koordiniertem, Ti bestätigt, das bei der Hydra-

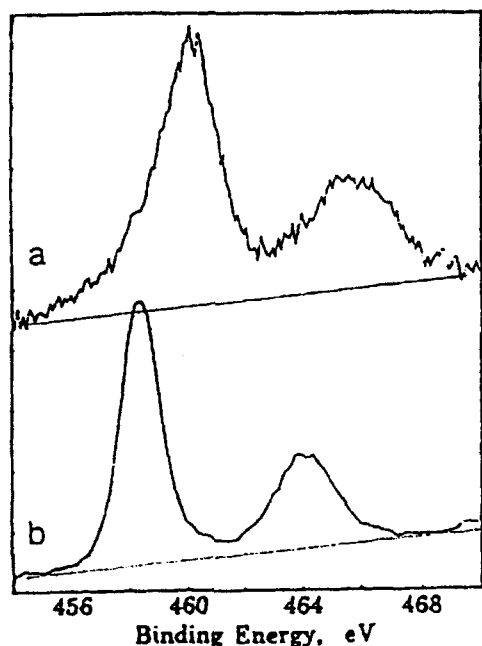


Abb. 7 XPS-Spektren. Ti 2p-Signale aus [56] von a) TS-1, b) Anatas

tation in die oktaedrische Koordination übergehen soll. Die Unterschiede in den Aussagen dürften nicht nur auf die z.T. schwierige, erfahrungsbedürftige Interpretation der Röntgenabsorptionsspektren zurückzuführen sein. Vielmehr scheinen die von den einzelnen Gruppen verwendeten TS-1-Zeolithe, die aus verschiedenen Synthesen stammen, im Zustand des Ti deutlich voneinander abzuweichen, obwohl sie nach geläufiger Charakterisierung als TS-1 anzusprechen sind, vgl. Abb.8..

Leider sind keine parallel ermittelten Katalyse-Daten über die bei den Röntgenabsorptionsuntersuchungen verwendeten Proben verfügbar, so daß eine Aussage zur Natur der katalytisch aktiven Species z. Z. nicht möglich ist.

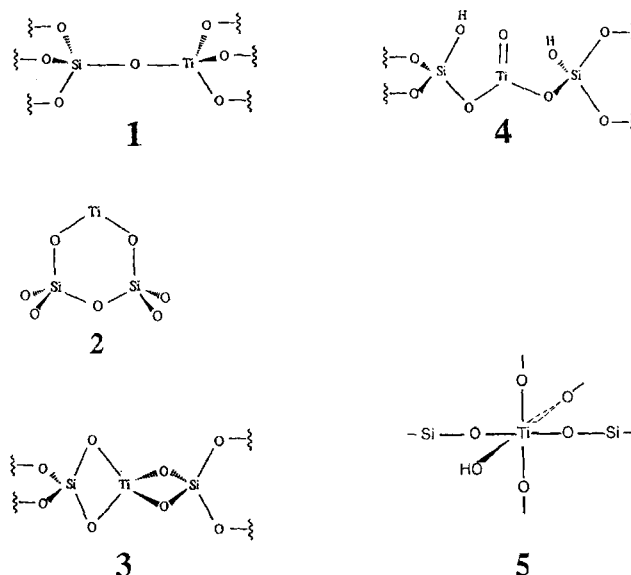


Abb. 8 Mögliche Koordinationen von Ti in TS-Molekularsieben, teilweise aus [59]; 1 – reguläre tetraedrische Koordination im Gitter, 2 – vicinale Verbindung mit benachbarten  $SiO_4$ -Tetraedern an der inneren Oberfläche, 3 – Ti-Lokalisation in einem Gitterdefektzentrum mit gemeinsamen Kanten von  $SiO_4$ - und  $TiO_4$ -Tetraedern, 4 – Einbindung in das Gitter als Titanylgruppe, 5 – oktaedrische Koordination auf Extragitterpositionen in den Hohlräumen, auf der Kristalloberfläche oder als zusätzliche Phase.

### 4. Katalyse von Oxidationsreaktionen

TS-1 besitzt bemerkenswerte katalytische Eigenschaften für eine Reihe von Oxidationsreaktionen, Abb. 9. Mit 30-%igem  $H_2O_2$  können in Gegenwart dieses Katalysators unter milden Reaktionsbedingungen Olefine zu Epoxiden, Alkohole zu Carbonylverbindungen, Phenol zu einem Gemisch von Brenzatechin und Hydrochinon oxidiert werden. Auch andere Aromaten wer-



den hydroxyliert und selbst Alkane oxidativ angegriffen. TS-1 katalysiert auch die Umsetzung von Cyclohexanon und Ammoniak zu Cyclohexanonoxim (Amoximierung), eine Reaktion von besonderer Bedeutung für die industrielle Anwendung.

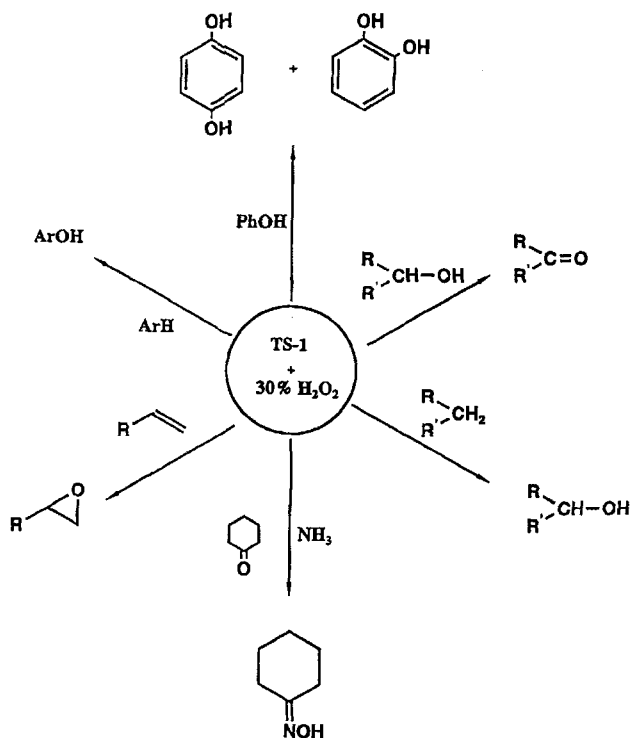
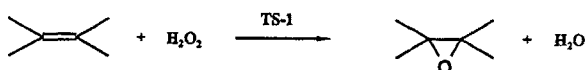


Abb. 9 Durch TS-1 katalysierte Oxidationsreaktionen nach [1]

Die wichtigsten Kenntnisse über Art und Verlauf dieser katalytischen Oxidationen in flüssiger Phase werden im folgenden zusammengefaßt.

#### 4.1. Epoxidierung von Olefinen



Unsubstituierte Olefine, angefangen vom Ethylen über Propylen bis zu den längerkettigen Alkenen, aber auch substituierte ungesättigte Verbindungen wie Allylalkohol, Allylchlorid oder Mesityloxid können unter milden Bedingungen mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von TS-1 mit hoher Selektivität epoxidiert werden [22, 62] (s. Tab. 2). Die Reaktionsmöglichkeit ist eingeschränkt, wenn die Geometrie des Edukts einem Eindringen in die 5–6 Å großen Hohlräume entgegensteht. Als Lösungsmittel haben sich Methanol/Wasser bewährt, als Oxidans

wird 30-%iges  $H_2O_2$  eingesetzt. TBHP ist unter diesen Bedingungen nahezu unreaktiv. Für die überraschende Tatsache, daß wäßriges Methanol als Reaktionsmedium verwendet werden kann – ein Gemisch, das üblicherweise die Katalyse durch Metalloxide inhibiert – werden zwei Hypothesen angeboten:

1. Wegen seines „organophilen“ Charakters adsorbiert TS-1 die weniger polaren  $H_2O_2$ - und Olefinmoleküle und vermindert so die Konkurrenz von Wasser und Methanol.
2. Die  $Ti(H_2O_2)$ -Species hat eine andere und reaktivere Struktur im Falle von TS-1 als bei  $TiO_2/SiO_2$  oder löslichen Metallkomplexen [62].

Die Unwirksamkeit von organischen Hydroperoxiden als Oxidantien wird so erklärt, daß sich mit TS-1 im interkristallinen Leerraum ein Ti-Alkylperoxokomplex bildet und die Alkylgruppen des Komplexes die Annäherung der Reaktanden an das aktive Titanzentrum blockieren [48].

Eine weitere, wenn auch spekulative Erklärung für die hohe Reaktivität von TS-1 verglichen mit dem von der SHELL für die Epoxidierung von Propen mit TBHP verwendeten Katalysator, der die gleichen Elemente in vergleichbaren Proportionen enthält, ist die, daß der hydrophobe Hohlraum, in dem ein aktives Peroxotitanium-(IV)-oxidans verankert ist, nur groß genug ist, um das Substrat aufzunehmen und wenig oder keinen Raum für Lösungsmittel und/oder Wassermoleküle bleibt, so daß bei der Reaktion keine Solvationsbarriere überwunden werden muß [1].

Aus einer vergleichenden Studie [64] zur Epoxidierung von Olefinen verschiedener Struktur wurden folgende Schlüsse gezogen:

- \* Die Reaktion von  $C_4$ - $C_8$ -*n*-Olefinen mit  $H_2O_2$  in wäßrig-methanolischer Lösung verläuft schnell und selektiv. (Beispiel: But-1-en gibt bei 0 °C 90%  $H_2O_2$ -Umsatz und 97 % Epoxidselektivität).
- \* Die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd und die Zersetzung des  $H_2O_2$  sind zu vernachlässigen.
- \* Selbst elektronenarme Olefine können nahe Zimmertemperatur epoxidiert werden.
- \* Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig vom Molekulargewicht, von der Stellung der Substituenten und ihren elektronischen Eigenschaften und der sterischen Anordnung. Die Olefine zeigen folgende Reaktivität: But-1-en > Pent-1-en > Hex-1-en > Oct-1-en > Cyclohexen und But-1-en > Allylchlorid > Allylalkohol. Hexen wird um 2 Größenordnungen schneller epoxidiert als Cyclohexen. But-1-en und Pent-1-en reagieren schneller als Isobuten und 2-Methylbut-1-en. Die Reihenfolge in der Reaktivität stimmt also nicht mit der Verwendung von anderen elektrophilen Oxidantien, wie Persäuren, überein.
- \* Die Eignung der Lösungsmittel nimmt mit Verlängerung des Alkylrestes ab:  $MeOH > EtOH > tert.-BuOH$

**Tab. 2** Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart Ti-haltiger Molekularsiebe

Katalysator	Olefin	Lösungsmittel	°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ums. (%)	Selekt. (%)	Lit.
TS-1	Propen	MeOH	50	96	87	[62]
TS-1	But-1-en	MeOH	5	86	89	[63]
TS-1	Pent-1-en	MeOH	25	94	91	[64]
TS-1	Hex-1-en	MeOH	25	88	90	[64]
TS-1	Oct-1-en	MeOH	45	81	91	[64]
TS-1	Cyclohexen	MeOH	25	9		[64]
TS-1	Allylchlorid	MeOH	45	98	92	[64]
TS-1	Allylalkohol	MeOH	45	81	72	[64]
TS-1/SiO <sub>2</sub>	Propen	MeOH	50	96	85	[62]
Al-TS-1	But-1-en	MeOH	5	74	27	[63]
Ga-TS-1	But-1-en	MeOH	5	73	15	[63]
Fe-TS-1	But-1-en	MeOH	5	81	78	[63]
Ti-Beta	Hex-1-en	EtOH	80	80	80	[49]
Ti-Beta	Dodec-1-en	EtOH	80	80	87 <sup>a)</sup>	[49]
Ti-Beta	Cyclohexen	MeOH	25	30	83	[49]
Ti-Beta	Cyclododecen	EtOH	80	47	71 <sup>b)</sup>	[49]
Ti-MCM-41	Hexen	MeOH	56	40	75	[11]

a) 100% Glykol

b) 80% Epoxid

\* Geringe Mengen an Alkalihydroxiden oder -acetaten verbessern die Ausbeute (Schutz vor saurer Epoxidspaltung).

\* Die Epoxidierung von *cis*- und *trans*-But-2-enen verläuft stereoselektiv.

Bei der Oxidation von ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub> findet bei mittelständiger Doppelbindung neben der Epoxidierung auch eine Oxidation der alkoholischen Gruppe zur Carbonylverbindung statt, während bei endständiger Doppelbindung die Reaktion langsamer aber selektiver verläuft: die Oxidation des Alkohols spielt neben der Epoxidierung keine bzw. nur eine untergeordnete Rolle [65].

Bei Geraniol wird nur die Doppelbindung in 2-Stellung stereospezifisch epoxidiert, d.h. aus dem *cis*-Allylalkohol entsteht nur *cis*-Epoxyalkohol. Aus den cyclischen Allylalkoholen Cyclopent-2-en-1-ol bzw. Cyclohex-2-en-1-ol bilden sich mit hoher Stereoselektivität die Epoxyalkohole, bei denen OH- und Epoxidgruppe *cis*-ständig sind [66].

G. J. Hutchings et al. [67] haben den Einfluß der Acidität von Al-TS-1 auf die Selektivität der Epoxidierung von Allylalkohol untersucht. Bei niedriger Temperatur und Verwendung von Methanol als Lösungsmittel erhält man Glycidol mit 100%-iger Selektivität, allerdings bei ganz geringem Umsatz. Bei Behandlung von Al-TS-1 mit Sodalösung bei 25 °C verliert das Material völlig seine katalytische Aktivität. Al-TS-1 enthält demnach ein für die Katalyse der Epoxidierung wichtiges Zentrum, das durch Sodabehandlung vergiftet werden kann und wahrscheinlich ein Brønsted-Zentrum ist.

Das aus technischer Sicht besonders interessante Bei-

spiel der Epoxidierung von Propylen wurde in einer für gasförmige Olefine geeigneten Apparatur untersucht [62]. Die Epoxidierung in Methanol/Wasser bei 40 °C ergibt nach 90 Min. bei einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Umsatz von 95% eine Epoxidselektivität von 90%.

Eine eingehende Untersuchung zur Epoxidierung von verschiedenen Olefinen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von Ti-Beta und ein Vergleich mit TS-1 haben kürzlich Corma et al. [49] vorgelegt. Für die linearen Olefine ist der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Umsatz bei TS-1 höher als bei Ti-Beta. Cyclohexen wird bei hohen Umsätzen (94% bei 60 °C) mit hohen Selektivitäten (96%) umgesetzt, wobei nicht das Epoxid, sondern Glykol oder Glykolether die Hauptprodukte sind. Der Umsatz je Ti-Zentrum ist bei cyclischen Olefinen bei Ti-Beta im Vergleich zu TS-1 höher. Für Moleküle, die keinen sterischen Einschränkungen bezüglich der Diffusion in den Poren von Ti-Beta oder TS-1 unterliegen (Hex-1-en, Dodec-1-en) wird eine höhere TON („turnover number“, Aktivität pro Ti-Atom) für TS-1 als für Ti-Beta beobachtet. Jedoch überwiegen mit zunehmender Molekülgröße des Olefins die Diffusionsprobleme in TS-1.

Der Vergleich der einzelnen Werte (s. Tab.2) wird erschwert, da verschiedene Ti-Beta-Proben eingesetzt wurden und die Selektivität offenbar auf die Summe der erhaltenen Oxidationsprodukte (Epoxid + Glykol + Glykolether) bezogen wird.

Sheldon et al. [27] haben kürzlich festgestellt, daß ein Ti-Beta, in dem die Brønsted-Zentren durch Alkalimetallaustausch neutralisiert sind (Li ist am wirksamsten), ein wirksamer Katalysator für die Epoxidierung von Oct-1-en mit TBHP ist.

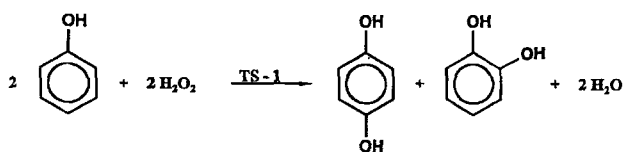
Ti-MCM-41 mit der Porengröße von 20 Å katalysiert zwar die Epoxidierung von Hex-1-en, allerdings ist der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Umsatz nach 5 Std. bei 56 °C nur 40 %, und die Selektivität für die Oxidationsprodukte (91,2% Epoxid, 3,1% Glykol, 5,7% Glykoether) liegt bei 75%. Die Epoxidierung von Norbornen mit TBHP bei 40 °C liefert nach 5 Std. ein Gemisch von 90% Epoxid und 10% Alkohole [11]. Für die Epoxidierung von Norbornen unter diesen Bedingungen war der Olefinumsatz in Gegenwart von Ti-Beta 20%; TS-1 war inaktiv.

Die einzige bisher durchgeführte asymmetrische Epoxidierung in Gegenwart Ti-haltiger mikroporöser Materialien stammt von Choudary et al. [30]. Ti-PILC kann als Katalysator für die Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen eingesetzt werden und spielt eine zweifache Rolle, indem es dabei sowohl die Funktion des  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  als auch des bei der katalytischen Variante der Sharpless-Reaktion zugefügten Zeoliths übernimmt. Die erzielten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse entsprechen der homogen-katalysierten Reaktion.

### 3.2. Hydroxylierung von Aromaten

Die Hydroxylierung von Phenol zu Brenzcatechin und Hydrochinon ist gegenwärtig die wichtigste Anwendung von TS-1 [33, 34, 41]:

Der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Umsatz ist quantitativ, die Ausbeute, bezogen auf Wasserstoffperoxid wird mit 84 %, die Selektivität, bezogen auf Phenol, wird mit 94 % angegeben. ENICHEM produziert in Ravenna seit 1986 ca. 10 000 t/Jahr Hydrochinon und Brenzcatechin durch Hydroxylierung von Phenol in Gegenwart von TS-1. Eine geringe Desaktivierung des Katalysators durch Abscheidung hochmolekularer Verbindungen macht eine peri-



odische Regenerierung notwendig [68].

Mit TS-1 ist die Selektivität der para-Hydroxylierung höher als mit Brønsted-Säuren oder Katalysatoren vom Fenton-Typ ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), was als Formselektivität interpretiert werden kann. Extragitter-Titan erniedrigt signifikant die Selektivität der Reaktion infolge der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid und der Bildung von Chinon und anderen Nebenprodukten [34].

Sowohl der Umsatz als auch die Produktverteilung werden durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. In Wasser, Aceton und Methanol ist der Umsatz hoch (> 80%). Die Selektivität der Summe der Oxidationsprodukte, bezogen auf eingesetztes  $\text{H}_2\text{O}_2$ , liegt bei den genannten Lösungsmitteln zwischen 85 und 79%. Das

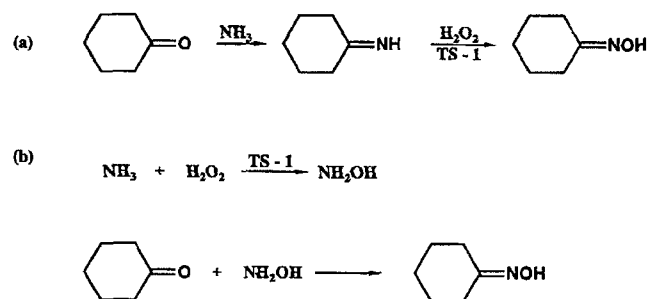
para/ortho-Verhältnis der resultierenden Diphenole steigt in der Reihenfolge Aceton (ca. 1) < Wasser (1,44) < Methanol (2,69) [69].

TS-1 katalysiert auch die Hydroxylierung von Benzol sowie von elektronenreichen Aromaten [33, 70]. Chlorbenzol, Nitrobenzol und andere Substrate mit elektronenziehenden Substituenten reagieren nicht. Die Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol zum entsprechenden Chinon und die Umsetzung von Benzol zu Phenol in Gegenwart eines Ti-MCM-41 wurden von Pinnavaia et al. [71] beschrieben. Beide Reaktionen verlaufen mit ähnlich hoher Selektivität wie mit TS-1.

Oft wird die Qualität von TS-1-Katalysatoren durch Hydroxylierung von Phenol getestet. So fanden van der Pol et al. [72] große Aktivitätsunterschiede bei verschiedenen TS-1-Proben. Durch XRD, IR,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR und DREAS-Messungen war es nicht möglich, zwischen aktiven und weniger aktiven Proben zu unterscheiden. Demgegenüber könnten Unterschiede in der Partikelgröße diese unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften erklären. Kleinere Partikel sind aktiver als größere; eine Partikelgröße < 0,3  $\mu\text{m}$  ist erforderlich, um hohe Aktivitäten und hohe Ausbeuten zu erreichen. Diese starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kristallgröße weist auf Diffusionskontrolle hin [72].

### 3.3. Ammoximierung von Cyclohexanon

TS-1 katalysiert die Ammoximierung von Ketonen, wobei insbesondere die von Cyclohexanon von erheblicher industrieller Bedeutung ist.



Eine Versuchsanlage, die 12 000 t Cyclohexanonoxim pro Jahr durch TS-1-katalysierte Ammoximierung herstellen soll, wird z.Z. bei der ENICHEM in Porto Marghera, Italien, gebaut. Dieser Syntheseweg ist umweltfreundlich, weil die Coproduktion von Ammoniumsulfat und der Umgang mit cancerogenem Hydroxylamin vermieden wird. Die Reaktion mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid in *tert*-Butanol ergibt bei Umsätzen von 80–90% Cyclohexanonoxim mit hoher Selektivität (>95%) [73]. Als möglicher Reaktionsweg wurde von Thangaraj [73] und Reddy [74] die unkatalysierte Bildung einer Iminzwischenstufe, gefolgt von dem kataly-

sierten Oxidationsschritt angenommen (Reaktion a). Die folgenden Beobachtungen von Zecchina et al. [75] machen jedoch eine Reaktion entsprechend Reaktion b wahrscheinlicher:

\* sterisch anspruchsvolle Substrate, die nicht vom Katalysator adsorbiert werden, wie Cyclododecanon und 4-*tert.*-Butylcyclohexanon, reagieren mit ähnlichen Geschwindigkeiten, wie sie für die Oximierung mit Hydroxylamin beobachtet wurden.

\* TS-1 katalysiert die Bildung von Hydroxylamin aus Ammoniak mit hoher Selektivität.

\* UV/VIS-Spektren von TS-1, das mit  $H_2O_2/NH_3$  behandelt wurde, zeigen, daß Hydroxylamin am Titan gebildet wurde.

### 3.4. Oxidation von Alkanen und Alkoholen

Die Oxidation von Alkanen zu sekundären Alkoholen und Ketonen in Gegenwart von TS-1 wurde unabhängig voneinander von Huybrechts et al. [76] und Clerici [77] entdeckt. Einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse bei der Oxidation von n-Hexan zeigt Tab. 3.

Es ist zu vermuten, daß unter den drastischeren Reaktionsbedingungen ( $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ ) von Huybrechts eine Beteiligung von Radikalen und molekularem Sauerstoff an Bedeutung gewinnt. So wäre die statistische Verteilung der Oxygenatisomeren zu erklären, während unter den milderer Bedingungen von Clerici bevorzugt Oxidation in 2-Position erfolgt. Bemerkenswert ist, daß Alkane von TS-1 in Gegenwart eines oxidablen Alkohols wie Methanol oxidiert werden.

Khouw et al. [48] untersuchten die Oxidation von Alkanen im Vergleich zur Epoxidierung von Alkenen. Die Oxidation von Alkanen mit TS-1 verläuft im Gegensatz zur Olefin-Epoxidierung nicht stereospezifisch, d.h. *cis*-1,3-Dimethylcyclopentan ergibt sowohl *cis*- als auch *trans*-1,3-Dimethylcyclopentanol. Da andererseits keine Umlagerungsprodukte beobachtet wurden, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die gebildeten Radikale sehr kurzlebig sind oder ihre Bewegung behindert ist, so daß keine Umlagerung erfolgen kann.

Sowohl die Oxidation von primären als auch von sekundären Alkoholen zu Carbonylverbindungen wird von TS-1 bei niedrigen Temperaturen katalysiert [33]. Bei

Umsätzen unter 30% können aus primären Alkoholen mit hoher Selektivität die entsprechenden Aldehyde erhalten werden. Sekundäre Alkohole reagieren wesentlich schneller, wobei Formselektivitätseffekte beobachtet werden. So reagiert Pentan-3-ol zehnmal langsamer als Pentan-2-ol. Die Bildung von Nebenprodukten, wie Acetalen und Estern, kann durch Katalyse an Brønsted-sauren Zentren erklärt werden, die durch zusätzlichen Einbau von dreiwertigen Elementen, wie Al, erzeugt wurden. Van der Pol et al. [78] erhielten folgende Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Stellung der OH-Gruppe bzw. der Kettenlänge des Alkohols: Alkan-2-ol  $\gg$  Alkan-1-ol  $>$  Alkan-3-ol;  $C_6 < C_7 < C_8 \gg C_9$ .

Ebenso wie bei der Hydroxylierung von Aromaten werden bei geringerer Partikelgröße des Katalysators (ca.  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ ) höhere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet [78].

## 4 Mechanismus

Von den allgemeinen Prinzipien, die für eine Aktivierung des Wasserstoffperoxids angegeben werden [79], sind zwei auf das Titan anwendbar:

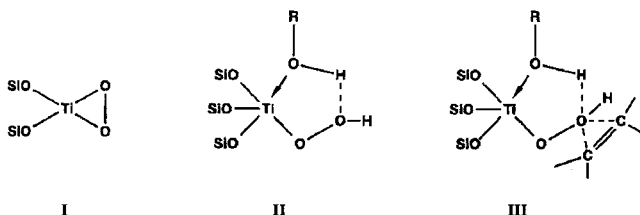
1. Reaktion von  $H_2O_2$  mit Metallen, die in der Lage sind, eine Metallperoxy- oder -hydroperoxy-Species zu bilden, wobei die Peroxyverbindung zunächst intakt bleibt [neben Ti(IV) V(V), Mo(VI) W(VI) ( $d^0$ -Metalle)].
2. Radikalische Zersetzung des  $H_2O_2$  mit Einelektronen-Redoxpaaren wie Fe(II)/Fe(III), Ti(III)/Ti(IV) (Fenton- und ähnliche Systeme).

Die hohen Ausbeuten und Selektivitäten bei der Epoxidbildung in Gegenwart von TS-1 sowie die Stereospezifität der Reaktion deuten auf einen nichtradikalischen Verlauf, so daß nur das erste Aktivierungsprinzip zutreffen sollte. Clerici et al. [64] versuchten, aus den bisherigen Kenntnissen auf einen plausiblen Mechanismus zu schließen. Es werden verschiedene peroxidische Zwischenstufen diskutiert.

Struktur I entspricht anderen Peroxokomplexen, z.B. des Molybdäns, die isolierbar sind und von denen bekannt ist, daß sie Olefine epoxidieren können. I erklärt aber nicht den Einfluß von Basen und Säuren sowie von Lösungsmitteln auf die Reaktionskinetik und die ungewöhnlich hohe katalytische Aktivität des TS-1 in verdünnten  $H_2O_2$ -Lösungen in protischem Medium. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel zeigt, daß dieses eine wichtige Rolle in einem der Elementarschritte der Epoxidierung spielt. Dem wird die Species II besser gerecht, die auch die sauren Eigenschaften des Gemisches TS-1/ $H_2O_2$ /ROH erklärt und den Strukturen von Percarbonsäuren oder Perwolf-

Tab. 3 Oxidation von n-Hexan in Gegenwart von TS-1

Literatur	[76]	[77]
Lösungsmittel	Aceton	Methanol
Temperatur	100 °C	55 °C
$H_2O_2$ -Umsatz	$> 90\%$	98 %
Selektivität/umgesetztes $H_2O_2$	70 %	91 %
(2-ol + 2-on)/(3-ol + 3-on)	1,1	2,3



ramsäure ähnlich ist. Die O–O-Bindung ist durch eine elektronenziehende Gruppe polarisiert, die im Fall des TS-1 die stark Lewis-saure Gruppierung  $-\text{Ti}(\text{OSiO}_3)_3$  ist. Bei Verwendung der Alkohole als Lösungsmittel verändert sich die Reaktivität in der Reihenfolge  $\text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{tert.-BuOH}$ , was durch die abnehmende Elektrophilie und zunehmende sterische Hinderung in **II** erklärlich ist. Der Effekt von Kristallgröße, Säure und Basen auf die katalytische Aktivität entspricht den voraussagbaren Säure-Base-Eigenschaften von **II**.

Der zeitliche Verlauf der Epoxidierung von But-1-en in Gegenwart von TS-1 verschiedener Kristallgröße deutet darauf, daß große TS-1-Kristalle eher deaktiviert werden, was auf die schnellere Verstopfung des Porensystems durch langsam diffundierende Solvolysprodukte zurückzuführen ist. Kleine Mengen an basischen Verbindungen verbessern die Selektivität durch Herabsetzung der Acidität im Innern des Porensystems von TS-1.

Die Reaktion der Species **II** mit Olefinen kann entweder am distalen Sauerstoff erfolgen, wie in **III** angedeutet, oder am Ti-benachbarten Sauerstoff, was aus sterischen Gründen weniger bevorzugt sein dürfte. **III** hat eine analoge Struktur, wie sie für die Übergangsmetallkatalysierte Epoxidierung mit Hydroperoxiden angenommen wird. Allerdings stimmt die bei der Epoxidierung verschiedener Butene beobachtete Reaktivität:  $\text{cis-But-2-en} > \text{But-1-en} > \text{Isobuten} > \text{trans-But-2-en}$  [33] nicht mit der erwarteten Abstufung bei Verwendung einer elektrophilen Species (Percarbonsäure, Alkylhydroperoxid in Gegenwart von Mo- oder V-Verbindungen) überein. Wahrscheinlich ist die Formselektivität des Zeolithen der Grund für die Änderung der Reaktivität.

Die Hydroxylierung von Aromaten in Gegenwart von TS-1 kann ebenfalls befriedigend mit einem elektrophilen Mechanismus erklärt werden, während ein radikalischer Verlauf ausgeschlossen wird [80].

Der Mechanismus der Alkanoxidation ist noch weniger geklärt als der der Epoxidierung. Ausgehend von dem gleichen Ti-Hydroperoxokomplex wird entweder seine Umlagerung zu einer Alkoxo-hydroxo-Ti(IV)-species oder eine homolytische H-Abstraktion zu einer Superoxo-Species diskutiert [48]. Beide Vorschläge können jeweils nur einen Teil der experimentellen Befunde erklären.

## 6 Schlußfolgerungen

Für die Identifizierung der Ti-Species in Ti-haltigen Molekularsieben wurden physikalisch-chemische Methoden wie XRD, IR, Raman, UV-VIS, EXAFS, XPS u. a. kombiniert eingesetzt. Die Existenz von tetraedrisch koordiniertem Gitter-Titan, das als katalytisch aktive Species postuliert wurde, konnte nachgewiesen werden. Daneben existieren jedoch deutliche Hinweise, vornehmlich aus EXAFS-Daten, für weitere, an das Gitter geknüpfte Ti-Species, die allerdings nicht tetraedrisch koordiniert sind. Auch Anatas, sowie nicht näher definierte hochdisperse oktaedrisch koordinierte Ti-Species, wurden gefunden. Die Frage, welche dieser Ti-Species wirklich katalytisch aktiv sind, ist immer noch als offen anzusehen, auch wenn weiterhin tetraedrisch koordiniertes Gitter-Titan favorisiert wird.

Die Bemühungen, eine Korrelation zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und der katalytischen Aktivität von TS-1 zu finden, brachten bisher nur Teilergebnisse. So ist die Antwort auf die Frage einer Studie [72], warum einige TS-1 Proben bei der Hydroxylierung von Phenol katalytisch aktiv und andere inaktiv sind, einigermaßen enttäuschend: Lediglich die Partikelgröße (kleinere Partikel sind aktiver als größere) war mit der katalytischen Aktivität zu korrelieren, während die Untersuchung verschiedener anderer Eigenschaften mit einer Reihe von modernen Methoden keinen ursächlichen Zusammenhang aufzeigen konnte.

Der Mechanismus der Sauerstoffübertragung ist noch in der Diskussion. Für die Epoxidierung von Olefinen und die Hydroxylierung von Aromaten geht man davon aus, daß die Reaktion auf nichtradikalischem Weg verläuft und die für den Sauerstofftransfer verantwortliche aktive Species eine Titanperoxyverbindung mit einem koordinierten Alkoholmolekül ist.

## Erklärung der Abkürzungen

### a) Verbindungen

DIPT	Diisipropyltartrat
PILC	pillared clay
TBHP	<i>tert.</i> -Butylhydroperoxid
TBOT	Tetrabutylorthotitanat
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TEOT	Tetraethylorthotitanat
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
TPAOH	Tetrapropylammoniumhydroxid

### b) Methoden

DREAS	Diffuse reflectance electron absorption spectrometry
-------	------------------------------------------------------

EDAX	Energy Dispersive Analysis of X-rays
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
MAS-NMR	Magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy
XANES	X-ray absorption near edge structure
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray powder diffraction

## Literatur

- [1] R. A. Sheldon, CHEMTECH **1991** 566; Top. Curr. Chem. **164** (1993) 21
- [2] R. A. Sheldon, J. Dakka, DGMK-Tagungsbericht 9204, 16.-18.09.92, Goslar, S. 215
- [3] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US-Pat. 4,410,501 (1983); Belg. Pat. 886 812; Chem. Abstr. **95**, 206272 (1981)
- [4] A. Tuel, Y.B. Taarit, Micropor. Mat. **1** (1993) 179
- [5] A. Thangaraj, M. J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, Zeolites **12** (1992) 943
- [6] A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, Appl. Catal., A **92** (1992) 93
- [7] G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, A. Esposito, R. Millini, F. Buonomo, Belg. Pat. 1.001.038 (1989); Chem. Abstr. **111**, (1989) 184844
- [8] L. Yu, H. Jiang, W.-Q. Pang, Acta Chim. Sin. **51** (1993) 780
- [9] K. M. Reddy, S. Kaliaguine, A. Sayari, Catal. Lett. **23** (1994) 169
- [10] V. Valtchev, S. Mintova, Zeolites **14** (1994) 697
- [11] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 147
- [12] J. Klaas, K. Kulawik, G. Schulz-Ekloff, N. Jaeger, Stud. Surf. Sci. Catal. **84** (C) (1994) 2261
- [13] M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, Zeolites **13** (1993) 82
- [14] G. J. Kim, B.R. Cho, J. H. Kim, Catal. Lett. **22** (1993) 259
- [15] G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, A. Esposito, Stud. Surf. Sci. Catal. **63** (1991) 421
- [16] A. Tuel, Zeolites **15** (1995) 228
- [17] H. L. Zubowa, E. Schreier, K. Jancke, H. Steinicke, R. Fricke, Collect. Czech. Chem. Commun. **60** (1995) 403
- [18] A. Thangaraj, S. Sivasanker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 123
- [19] D. R. C. Huybrechts, Ph. Buskens, P. A. Jacobs, J. Mol. Catal. **71** (1992) 129
- [20] H. Fu, S. Kaliaguine, J. Catal. **148** (1994) 540
- [21] J. S. Reddy, R. Kumar, R. Ratnasamy, Appl. Catal. **58** (1990) L1
- [22] P. A. Jacobs, DGMK-Tagungsbericht 9204, 16.-18.09.92, Goslar, S.171
- [23] P. J. Kooyman, P. van der Waal, P. A. J. Verdaasdonk, K. C. Jansen, H. van Bekkum, Catal. Lett. **13** (1992) 229
- [24] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 11806
- [25] R. A. Sheldon, Material des Postgradualkurses „Oxidation Catalysis“, 06.-09.06.94, Kerkrade
- [26] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 589
- [27] T. Sato, J. Dakka, R. A. Sheldon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 1887
- [28] K. Kulawik, G. Schulz-Ekloff, J. Rathousky, A. Zukal, J. Had, Collect. Czech. Chem. Commun. **60** (1995) 451
- [29] A. Tuel, Y. B. Taarit, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994** 1667
- [30] B.M. Choudary, V.L.K. Valli, A.D. Prasad, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1990**, 1186
- [31] S. Bordiga, F. Boscherini, S. Coluccia, F. Genoni, C. Lamberti, G. Leofanti, L. Marchese, G. Petrini, G. Vlaic, A. Zecchina, Catal. Lett. **26** (1994) 195
- [32] G. Bellussi, V. Fattore, Stud. Surf. Sci. Catal. **69** (1991) 79
- [33] U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. G. Clerici, Stud. Surf. Sci. Catal. **55** (1990) 33
- [34] B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal. **47** (1988) 413
- [35] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito, in: Y. Murakami, A. Iijima, J.W.Ward (Eds) New Developments in Zeolite Science and Technology, Kodanska/Elsevier, Tokyo/Amsterdam, 1986, S. 129
- [36] A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, P. Ratnasamy, J. Catal. **130** (1991) 1
- [37] R. Millini, E. P. Massara, G. Perego, G. Bellussi, J. Catal. **137** (1992) 497
- [38] I. Grohmann, W. Pilz, G. Walther, H. Kosslick, V. A. Tuan, Surf. Interface Anal. **22** (1994) 403
- [39] C. B. Dartt, C. B. Khouw, H.-X. Li, M. E. Davis, Micropor. Mat. **2** (1994) 425
- [40] H. Kosslick, V. A. Tuan, R. Fricke, Ch. Peuker, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 1761
- [41] B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal. **60** (1991) 343
- [42] R. Fricke, H. Kosslick, V. A. Tuan, I. Grohmann, W. Pilz, W. Storek, G. Walther, Stud. Surf. Sci. Catal. **83** (1994) 57
- [43] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, Stud. Surf. Sci. Catal. **69** (1991) 251
- [44] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, M. Padovan, G. Leofanti, G. Petrini, Stud. Surf. Sci. Catal. **65** (1991) 671
- [45] W. Pilz, Ch. Peuker, V.A. Tuan, R. Fricke, H. Kosslick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 1037
- [46] G. Deo, A. M. Turek, I. E. Wachs, D. R. C. Huybrechts, P. A. Jacobs, Zeolites **13** (1993) 365
- [47] C. B. Khouw, H.-X. Li, C. B. Dartt, M. E. Davis, ACS Symp. Ser. **523** (Catalytic Selective Oxidation) (1993) 273
- [48] C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, J. Catal. **149** (1994) 195
- [49] A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, J. Catal. **145** (1994) 151
- [50] Shell Oil, Brit. Pat. 1.249.079 (1971)
- [51] K. M. Reddy, S. Kaliaguine, A. Sayari, A.V. Ramaswa-

- my, V. S. Reddy, L. Bonneviot, *Catal. Lett.* **23** (1994) 175
- [52] G. Petrini, A. Cesana, G. De Alberti, F. Genoni, G. Leofanti, M. Padovan, G. Paparatto, P. Roffia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **68** (1991) 761
- [53] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **69** (1991) 251
- [54] B. Kraushaar, J.H.C. van Hooff, *Catal. Lett.* **1** (1988) 81; S.A. Axon, J. Klinowski, *Appl. Catal.*, A **81** (1992) 27
- [55] H. Kosslick, V. A. Tuan, R. Fricke, Ch. Peuker, W. Pilz, W. Storek, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 5678
- [56] A. Carati, S. Contarini, R. Millini, G. Bellussi, *Mat. Res. Soc., Extended Abstract* 24 (1990)
- [57] T. Blasco, M. A. Cambor, J. L. G. Fierro, J. Pérez-Pariante, *Micropor. Mat.* **3** (1994) 259
- [58] P. Behrens, J. Felsche, S. Vetter, G. Schulz-Ekloff, N. I. Jaeger, W. Niemann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 678
- [59] D. Trong On, A. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, *Catal. Lett.* **16** (1992) 85
- [60] S. Pei, G. W. Zajac, J. A. Kaduk, J. Faber, B. I. Boyanov, D. Duck, D. Fazzini, T. I. Morrison, D. S. Yang, *Catal. Lett.* **21** (1993) 333
- [61] A. Lopez, M. H. Tuilier, J. L. Guth, L. Delmotte, J. M. Popa, *J. Solid State Chem.* **102** (1993) 480
- [62] M.G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **129** (1991) 159
- [63] G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **63** (1991) 421
- [64] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **140** (1993) 71
- [65] T. Tatsumi, M. Yako, M. Nakamura, Y. Yuhara, H. Tomimaga, *J. Mol. Catal.* **78** (1993) L41
- [66] R. Kumar, G. C. G. Pais, B. Pandey, P. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1315
- [67] G.J. Hutchings, D. F. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1095
- [68] C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.* **151** (1995) 77
- [69] A. Thangaraj, L. Puthoor, S. Sivasanker, *Ind. J. Chem.* **33A** (1994) 255
- [70] A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **57** (1990) L1
- [71] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **368** (1994) 321
- [72] A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.*, A **92** (1992) 113
- [73] A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **131** (1991) 394
- [74] J.S. Reddy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.* **69** (1992) 383
- [75] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan, M. Montegazza, P. Roffia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **75** (1992) 719
- [76] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **345** (1990) 240
- [77] M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **68** (1991) 249
- [78] A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.*, A **106** (1993) 97
- [79] G. Strukul in G. Strukul (Ed), *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1992, S. 9
- [80] A. Tuel, *Zeolites* **15** (1995) 236

Korrespondenzanschrift:  
Dr. E. Höft  
Institut für Angewandte Chemie  
Abteilung Katalyse  
Rudower Chaussee 5  
D-12484 Berlin, Germany