

# **Entwicklung und Synthese von trägergestützten Kristallisationen und Evaluation von Katalysator- Gewebebackungen mit krustenartigen Carrierfilmen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
angenommene Dissertation

vorgelegt von

**Diplom-Chemiker Klaus-Dieter Zanter**

geboren am 14. März 1975 in Papenburg

Oldenburg, Juni 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2000 bis Juni 2005 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Axel Brehm am Institut für Reine und Angewandte Chemie, vormals Fachbereich Chemie, der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Erstreferent:	apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Koreferent:	Prof. Dr. Frank Rößner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Jürgen Gmehling

Tag der Disputation:	12. Dezember 2005
----------------------	-------------------

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Brehm für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung, die Freiheiten bei der Bearbeitung, die stete Diskussionsbereitschaft, die Förderung dieser Arbeit sowie die wissenschaftliche Anleitung.

Herrn Prof. Dr. Frank Rößner danke ich für die freundliche Übernahme der Beurteilung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling danke ich für die materielle Unterstützung bei der Durchführung von Versuchsaufbauten. Mein Dank gilt Rainer Böltz und Bernd Werner für die fortwährende Bereitschaft auch in kniffliger Situation immer ein offenes Ohr und eine helfende Hand beim Aufbau der Versuchsanlagen zu haben.

Für die Vermessung der zahlreichen REM-Proben bedanke ich mich bei Frau Renate Kort. Gleichfalls danke ich Ihnen für die stete Diskussionsbereitschaft der erhaltenen Ergebnisse. Herrn Prof. Dr. Köll und Herrn Prof. Dr. Metzger bin ich für die Möglichkeiten zur Aufnahme von FT-IR-Spektren zu Dank verpflichtet. Der Firma SASOL Germany GmbH (Brunsbüttel), vormals CONDEA Chemie GmbH, möchte ich für die Bereitstellung der Analysengeräte und der Aufnahme von XRD-Spektren sowie Spektren zur Porenanalyse danken. Bei Frau Gunda Sängerlaub bedanke ich mich ebenfalls für die Aufnahme von XRD-Spektren. Herrn Prof. Dr. Frank Rößner danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung von oberflächen- und porenanalytischen Untersuchungen.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Stefan Dirks bedanke ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit, das sehr angenehme Arbeitsklima und die hilfreichen Diskussionen chemischer und nichtchemischer Art. Allen hier namentlich nicht aufgeführten Kollegen der Technischen Chemie, der LTP GmbH und der DDBST GmbH danke ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Der Heinz Neumüller Stiftung Oldenburg danke ich für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Bei der Deutschen Förderungsgemeinschaft (DFG) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung über eine Projektförderung.

Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie, speziell meiner Frau und meinen Freunden und Bekannten für die großartige und fortwährende Unterstützung und die Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit.



---

Aus dieser Arbeit publizierte Ergebnisse:

1. A. Brehm, R. Glöckler, K.F. Noweck, J. Schimanski, K.-D. Zanter, „Untersuchungen zum Tonerde-Zeolith-Verbund; Teil 1“, *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 527.
2. A. Brehm, U. Antons, K.-D. Zanter, „Differential Recycle Reactors Mounted with Zeolith-covered Structured Packing“, *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 673.
3. A. Brehm, U. Antons, S. Deeken, M. Knauß, K.-D. Zanter, „Zur Herstellung von MFI-Kupfer-Kompositen“ *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 1028.
4. A. Brehm, R. Glöckler, K.F. Noweck, J. Schimanski, K.-D. Zanter, „Untersuchungen zum Tonerde-Zeolith-Verbund; Teil 2“, *Chem.-Ing.-Tech.* **2002**, 74, 108.
5. A. Brehm, K.-D. Zanter, „Formation of Zeolite (MFI) Layers on Gauze Wire and Arranged Packing Segment“, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 917.
6. K.F. Noweck, J. Schimanski, R. Glöckler, A. Brehm, K.-D. Zanter, in *DE-Pat. 101 10 521 A1*, Sasol Germany GmbH, **2002**.

Vorträge:

1. Prolog zur 13. Dt. Zeolith-Tagung - Workshop „Trägergestützte Kristallisation“: „Untersuchungen zum Tonerde-Zeolith-Verbund“ Erlangen 06.-07. März 2001.
2. Graduierten Kolleg „Bildung und Nutzung definierten Reaktionsräumen“: „Zeolith-Fixierung auf makroskopischen Substraten“ Oldenburg 23. April 2001.
3. 15. Dt. Zeolith-Tagung: „Formation and Evaluation of Crusty Zeolite Layers on Arranged Packing Segments“ Kaiserslautern 05.-07. März 2003.
4. 16. Dt. Zeolith-Tagung: „Compared kinetic Investigations on Zeolite-containing arranged Packing Segments“ Dresden 03.-05. März 2004.

Posterbeiträge:

1. 13. Dt. Zeolith-Tagung, Erlangen 07.-09. März 2001
  - a. Brehm, A., Glöckler, R., Noweck, K., Schimanski, J., Zanter, K.-D.: „Untersuchungen zum Tonerde-Zeolith-Verbund“.
  - b. Brehm, A., Antons, U., Deeken, S., Knauß, M., Zanter, K.-D.: „Zur Herstellung von MFI/Kupfer-Kompositen“.
  - c. Brehm, A., Antons, U., Zanter, K.-D.: „Untersuchungen zum Potential und zur Leistungsfähigkeit von zeolithbewachsenen Gewebepackungen“.

- 
2. 24. Dt. Katalytiker-Tagung, Brehm, A., Glöckler, R., Noweck, K., Schimanski, J., Zanter, K.-D.: „Untersuchungen zum Tonerde-Zeolith-Verbund“, Weimar 21.-23. März 2001.
  3. 3rd European Congress of Chemical Engineering (ECCE), Brehm, A., Antons, U., Zanter, K.-D.: „Differential Recycle Reactors Mounted with Zeolith-covered Structured Packing“, Nürnberg 26.-28. Juni 2001.
  4. 14. Dt. Zeolith-Tagung, Zanter, K.-D., Brehm, A.: „Shortened synthesis of ZSM-5 by Adding Small Solid Spheres“, Frankfurt 06.-08. März 2002.
  5. 26. Dt. Katalytiker-Tagung, Zanter, K.-D., Brehm, A.: „Zeolithkristallisation auf Stahlcarriern in Abhängigkeit von den Legierungsbestandteilen und der Oberflächenbeschaffenheit“, Weimar 19.-21. März 2003.

---

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	III
Publikationsliste.....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VII
<b>Kapitel 1 - Zusammenfassung/Summary.....</b>	<b>1</b>
1.1 Zusammenfassung.....	1
1.2 Summary.....	4
<b>Kapitel 2 - Aufgabenstellung.....</b>	<b>7</b>
2.1 Einleitung.....	7
2.2 Aufgabenstellung.....	8
2.3 Literaturverzeichnis Kapitel 2.....	12
<b>Kapitel 3 - Katalyse.....</b>	<b>15</b>
3.1 Heterogene Katalyse.....	15
3.2 Dreiphasenkatalyse.....	16
3.3 Trägergestützte heterogene Katalyse.....	19
3.4 Aluminiumoxid.....	20
3.5 Zeolithe und zeolithähnliche Materialien.....	22
3.5.1 ZSM-5-Zeolithe.....	25
3.5.2 Zeolithe mit FAU-Struktur.....	27
3.5.3 Mesoporöse MCM-41-Materialien.....	27
3.5.4 Silicium-Aluminium-Phosphat SAPO-5.....	28
3.5.5 Zeolith Mordenit.....	29
3.5.6 Zeolith A.....	30
3.6 Literaturverzeichnis Kapitel 3.....	32
<b>Kapitel 4 - Tonerde-Zeolith-Verbund.....</b>	<b>37</b>
4.1 Synthese bei niedrigem pH-Wert (<9).....	39
4.2 Synthese durch spätere Zugabe der $\gamma$ -Tonerdepartikel.....	41
4.3 Templatfreie Synthese.....	42
4.4 Beaufschlagung durch kurze Kontaktzeit (Kurzeitsynthese).....	43
4.5 Synthese bei niedrigen Temperaturen und Atmosphärendruck.....	44
4.6 Literaturverzeichnis Kapitel 4.....	45
<b>Kapitel 5 - Synthese von mikro- und mesoporösen Materialien auf Metallsubstraten.....</b>	<b>47</b>
5.1 Metall gestützte Zeolithbeschichtung.....	49
5.2 Vorbehandlung und Reinigung der Edelstahlträger.....	50
5.3 Beschichtung von Substraten aus Edelstahl in Abhängigkeit der Legierungsbestandteile.....	51

---

5.3.1	Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 durch Einsatz eines hochviskosen Gels.....	54
5.3.2	Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 durch Einsatz einer templatfreien Synthese.....	55
5.3.3	Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf das Erscheinungsbild von ZSM-5-Filmen unter moderaten Synthesebedingungen.....	58
5.3.4	Die Erzeugung von Silicalite-1-Filmen auf Edeltstahlgeweben.....	62
5.3.5	Die Erzeugung von ZSM-5-Filmen auf nickelfreien, pulvermetallurgischen Edeltstählen.....	64
5.3.6	Die Erzeugung eines Na-Y-Zeolithfilms.....	68
5.3.7	Die Erzeugung von MCM-41-Filmen auf Edeltstahl.....	72
5.3.8	Synthese von SAPO-5-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edeltstahl.....	75
5.3.9	Synthese von Mordenit-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edeltstahl.....	77
5.3.10	Synthese von Zeolith A-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edeltstahl.....	78
5.4	Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 in Abhängigkeit der Vorbehandlung.....	80
5.4.1	Einfluss der chemischen Vorbehandlung auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten auf Edeltstahlträgern.....	82
5.4.2	Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten auf Edeltstahlträgern.....	83
5.5	Herstellung von MFI-Kupfer-Kompositen.....	84
5.5.1	<i>in situ</i> Kristallisation aus einem hochviskosen Gel.....	85
5.5.2	Zweistufige Synthese einer geschlossenen ZSM-5-Schicht.....	86
5.5.3	Synthese von Silicalite-1-Schichten.....	87
5.6	Literaturverzeichnis Kapitel 5.....	88
<b>Kapitel 6</b>	<b>Entwicklung und Austestung von Katalysator-Gewebepackungen mit krustenartigen Carrierfilmen.....</b>	<b>91</b>
6.1	Katalysator-Gewebepackungen.....	91
6.1.1	Mathematische Beschreibung strukturierter Packungselemente.....	93
6.2	Flüssigphasenhydrierung von Toluol als Testreaktion.....	95
6.2.1	Experimenteller Aufbau.....	96
6.2.2	Herstellung der verwendeten Katalysatoren.....	99
6.2.3	Mechanismus der Hydrierung von Toluol.....	100
6.2.4	Voruntersuchungen zur Hydrierung von Toluol.....	102
6.2.5	Makrokinetik und Stofftransport.....	103



---

6.2.6	Voruntersuchungen zur Deaktivierung.....	106
6.3	Ergebnisse zur Hydrierung von Toluol.....	107
6.3.1	Nickel als aktiver Komponente.....	109
6.3.2	Platin als aktiver Komponente.....	111
6.4	Literaturverzeichnis Kapitel 6.....	116
<b>Kapitel 7</b>	<b>- Verkürzte Zeolithsynthese unter Zugabe kleiner Feststoffperlen.....</b>	<b>119</b>
7.1	Experimenteller Aufbau.....	121
7.2	Charakterisierung der mikroporösen Produkte.....	123
7.2.1	Kristallisationsgrad.....	123
7.2.2	Kristallhabitus.....	126
7.2.3	N <sub>2</sub> -Sorptionisothermen.....	127
7.2.4	Zusammenfassung und Interpretation der gemessenen Effekte.....	128
7.3	Literaturverzeichnis Kapitel 7.....	129
<b>Kapitel 8</b>	<b>- Glasfasergewebe-Zeolith-Verbund.....</b>	<b>131</b>
8.1	Glasfasergewebe und ihre Verwendung als Trägermaterial.....	131
8.2	Allgemeine Synthesebedingungen.....	132
8.3	Diskussion der Ergebnisse zum Glasfasergewebe-Zeolith-Verbund.....	133
8.4	Literaturverzeichnis Kapitel 8.....	134
<b>Kapitel 9</b>	<b>- Anhang.....</b>	<b>135</b>
9.1	XRD-Spektren.....	135
9.2	FT-IR Spektren.....	138
9.3	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM-Aufnahmen).....	142
9.4	Spektren zur Porenanalyse.....	153
9.5	Berechnung der prozentualen Belegung aus dem <i>t</i> -Plot.....	155
	Curriculum Vitae.....	157



# 1. Zusammenfassung/Summary

## 1.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Entwicklung geeigneter Strategien sowie verschiedene Synthesen zum Kristallisieren von zeolithischen und zeolithähnlichen Phasen auf Trägermaterialien beschrieben. Aufgrund der mikro- und mesoporösen Strukturen dieser Phasen, lässt sich hierdurch die spezifische Oberfläche des Trägermaterials signifikant erhöhen. Ziel war es dabei, einen möglichst geschlossenen krustenartigen Film aus Zeolithen oder zeolithähnlichen Materialien („Carrierfilm“) zu erzeugen. Dieses – zusammen mit der wohl definierten Form und Abmessungen der Zeolithe und zeolithähnlichen Materialien sowie ihrer besonderen katalytischen Eigenschaften – ergibt eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse.

Die Beschichtung der Trägermaterialien erfolgte dabei unter der Verwendung der *in situ* Kristallisation. Hierbei wird das Trägermaterial innig mit der Synthesemischung vermennt und anschließend die Kristallisation (in der Regel) durch Temperaturerhöhung gestartet. Die mikro- und mesoporösen Materialien wachsen dabei während der Synthese auf der Oberfläche der Trägermaterialien auf, wobei der gesamte Vorgang als „trägergestützte Kristallisation“ bezeichnet wird. Die chemische Bindung der beiden verschiedenartigen Materialien erfolgt dabei über die Kondensation von Hydroxy-Gruppen. Frühere Studien haben gezeigt, dass sich eine Vielzahl von Materialien als Träger für diese Art der Beschichtung eignet. Neben einer Vielzahl von Trägermaterialien, die von Natur aus eine Vielzahl von Hydroxy-Gruppen auf der äußeren Oberfläche besitzen, erwiesen sich auch dünne oxidische Oberflächen von Metallen und Legierungen als geeignet, einen festen Verbund zu schaffen.

Eine Vielzahl von kommerziell oft verwendeten Trägermaterialien sind unter den Bedingungen der *in situ* Synthesen nicht stabil und lösen sich - infolge der in der Regel hohen Temperatur und eines pH-Wertes im stark alkalischen Bereich - auf. Ein Ziel dieser Arbeit war es durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen den chemischen Angriff auf diese Materialien zu minimieren und dadurch eine Beschichtung mit Zeolithen zu ermöglichen. Für die Trägermaterialien  $\gamma$ -Aluminiumoxid und Glas mit Faserstruktur konnte dieses erfolgreich durchgeführt werden. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Schaffung eines mechanisch stabilen Verbundes, sowie die Möglichkeit einer technischen Realisierung und Anwendung gelegt.

Eine Vielzahl von Kristallisationsprozessen mikro- und mesoporöser Materialien zeichnen sich durch eine Induktions- und Nukleationsphase aus. In dieser Phase bildet sich in der Regel

ein amorphes Hydrogel aus, welches verantwortlich ist für die Ausbildung von Kristallisationskeimen und dem anschließenden Kristallwachstum. Eine Beeinflussung der trägergestützten Kristallisation erfolgt also in der Regel während der Induktions- und Nukleationsphase. Die Bildung des Hydrogels hängt im starken Maße von den Syntheseparametern der Reaktionsmischung – wie z.B. der chemischen Zusammensetzung und der Rheologie der Mischung sowie der Synthesetemperatur – ab. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass vor Allem sehr hohe Viskositäten und lange Kristallisationszeiten die Ausbildung des ZSM-5-Hydrogels stabilisieren, wodurch die trägergestützte Kristallisation unabhängig von der Art des zugegebenen Trägermaterials wird. Bei der Verwendung von Synthesemischungen mit niedriger Viskosität sowie kürzerer Synthesezeit hat die Zugabe des Trägermaterials zur Kristallisation einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung des Hydrogels, da seine Entstehung häufig an der äußeren Oberfläche von Feststoffen bevorzugt ist. Die äußere Oberfläche von Metallen und Legierungen besitzen in der Regel sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften, die neben der Anbindung der mikro- und mesoporösen Materialien, auch auf die Entstehung dieser Einfluss nimmt. Hier konnte gezeigt werden, dass bestimmte Legierungsbestandteile auf die trägergestützte Kristallisation einwirken und das Erscheinungsbild der aufgewachsenen Schicht beeinflussen. So benachteiligen auch geringe Mengen an Molybdän in Chrom-Nickel-Edelstählen das Aufwuchsverhalten von Zeolithen vom FAU- und MFI-Typ sowie von kristallinen Aluminophosphaten mit AFI-Struktur, wobei die Menge an aufgewachsenem Material bei steigendem Molybdängehalt zurück geht und die prozentuale Belegung der Edelstahloberfläche abnimmt. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Verwendung von pulvermetallurgischen Edelstählen für Vanadium aufgezeigt. Generell ist bei trägergestützten Kristallisationen die Verwendung von Edelstählen mit einem hohen Eisenanteil gegenüber hochlegierten Edelstählen oder Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen zu bevorzugen.

Weiterhin konnten kombinierte Aussagen zur trägergestützten ZSM-5-Kristallisation bei geänderten Syntheseparametern und der Verwendung diverser Legierungen getroffen werden. So reagieren ZSM-5-Synthesen sensitiv auf die Verwendung unterschiedlicher Legierungsbestandteile, falls gleichzeitig eine erhöhte Synthesetemperatur oder ein höheres Si/Al-Verhältnisses eingestellt wird; d.h. das Erscheinungsbild des aufgewachsenen ZSM-5-Films weicht bei der Verwendung von unterschiedlichen Legierungen im stärkeren Maße - durch die Erhöhung der Synthesetemperatur bzw. des Si/Al-Verhältnisses - voneinander ab. Entscheidend ist in diesem Fall wiederum die Viskosität des Hydrogels, welches sich erniedrigt bei einer Erhöhung der Synthesetemperatur bzw. des Si/Al-Verhältnisses.

Neben einem direkten Zusammenhang zwischen Syntheseparametern/Legierungsbestandteilen und dem Verlauf der trägergestützten Kristallisation lässt sich das Aufwuchsverhalten ebenfalls durch die Art der Vorbehandlung des Trägers beeinflussen. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Feinstruktur und die mechanische Stabilität des aufgewachsenen anorganischen Films sich durch eine passende Vorbehandlung positiv - im Sinne eines stabileren Verbundes - verändern lässt.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde überprüft, ob die trägergestützte Kristallisation von Carrierfilmen geeignet ist, um katalytische Packungen für den Einsatz im chemischen Reaktor herzustellen. Strukturierte Packungen aus Edelstahl dienen in diesem Fall als Substrat, auf denen zur Vergrößerung der Oberfläche durch trägergestützte Kristallisation Carrierfilme aufgebracht wurden. Als Testreaktion wurde die Hydrierung von Toluol verwendet, wobei die katalytisch aktive Komponente Platin bzw. Nickel vorher durch Imprägnierung oder Ionenaustausch auf die anorganische Beschichtung aufgebracht wurde. Infolge der zuvor vergrößerten äußeren Oberfläche führt dies zu einer verbesserten Verteilung (Dispersion) der katalytisch aktiven Komponente. Diese Reaktion besitzt zurzeit keine industrielle Bedeutung, kann aber als Modelreaktion für die Hydrierung von Aromaten – vor allen Dingen Benzol – dienen. Die Hydrierung von Benzol ist Startpunkt für die Synthese wichtiger chemischer Zwischenprodukte bis hin zur Herstellung von Adipinsäure,  $\epsilon$ -Caprolactam und Harzen sowie Lösungsmitteln für Lacke.

Die Testreaktion wurde in einem - im Zuge der vorliegenden Arbeit entwickelten - Laborreaktor für die Dreiphasenkatalyse durchgeführt, wobei sowohl strukturierte Packungen als auch Katalysatorschüttungen verwendet wurden. Strukturierte Packungen besitzen beim Einsatz in Dreiphasenreaktoren im Vergleich zu konventionellen Suspensionsreaktoren den Vorteil von optimierten Strömungsverhältnissen und der damit verbundenen Verkleinerung der Schichtdicke des Fest-Flüssig-Grenzfilms und folglich geringeren Stofftransportlimitierungen. Im Vergleich zur konventionellen Katalysatorschüttung mit großen Partikeln besitzt diese Packung weiterhin den Vorteil der geringeren Größe des Katalysatorkorns und der dadurch bedingten besseren Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Komponente. Die Vorteile gegenüber anderen Reaktionsfahrweisen – Suspensionsreaktor bzw. Katalysatorschüttung – konnten durch die Durchführung von Vergleichsstudien demonstriert werden.

## 1.2. Summary

This thesis describes the development of appropriate strategies as well as the various syntheses to the crystallization of zeolites and similar materials onto solid supports. The specific surface of the support can be increased by crystallization of micro- and mesoporous structures onto this support. The aim is to produce a closed crusty film of zeolites and similar material ("carrier film"). This - together with the well defined shape and dimension of zeolites and similar materials as well as their characteristic catalytic features - leads to a large number of potential applications in catalysis.

The coating of the support took place under the use of an *in situ* crystallization method. Therefore the support is mixed intimately with the synthesis mixture and the crystallization starts usually afterwards by an increase of the temperature. The micro- and mesoporous material grows during the synthesis directly onto the surface of the support. The whole procedure is called "carrier supported crystallization". The coated material is connected to the surface by condensation of hydroxide groups. Earlier studies showed that a large number of supports are appropriate for this kind of coating. A large number of supports with a high number of hydroxide groups on the outer surface are suitable for carrier supported crystallization. Furthermore a thin oxidize layer on top of metals or alloys is able to create a firm connection between the two materials, too.

A large number of commercially used supports are not stable under the conditions of a zeolitic *in situ* crystallization due to chemical reactions at the usually used high temperature together with the strongly alkaline media. The aim of this work was to decrease the chemical attack to the material by a suitable choice of the reaction conditions to achieve a coating with zeolites. This was successfully demonstrated and performed with  $\gamma$ -alumina and glass fibre. Special attention was directed to the mechanical stability of the final material as well as the possibility of technical realization and application.

A large number of micro- and mesoporous materials are showing an induction and nucleation phase during their crystallization. In this stage an amorphous hydrogel is normally formed. This is responsible for the generation of seeds and the subsequent crystal growth. The carrier supported crystallization should therefore be manipulated during the induction and nucleation phase. The formation of the hydrogel strongly depends on the treatment of the reaction mixture, for example the chemical composition and the rheology of the mixture as well as the temperature. The investigations in this thesis show the most critical criteria are very high viscosities of ZSM-5 reaction mixtures and long crystallization times of ZSM-5. A higher viscosity is stabilizing the formation of the hydrogel and therefore the carrier supported

crystallization becomes independent from the added support. If reaction media with lower viscosities and shorter synthesis times are used the carrier addition has a decisive influence on the formation of the hydrogel. Because of that the generation of the hydrogel is often favoured at the external surface of solids. The external surfaces of metals and alloys have very different chemical and physical properties. These varieties strongly influence the attachment of the micro- and mesoporous materials and also the formation of these materials. It could be shown that specific alloy components manipulate the carrier supported crystallization and influence the optical appearance of the coating. Small amounts of molybdenum within high-grade chrome-nickel steels handicap the growing behaviour of zeolites of the FAU- and MFI-type as well as of aluminophosphate-based sieves with AFI-structure. The amount of coated material reduces with increased molybdenum content and the coating coverage at the high-grade steel surface decreases, too. A similar effect as for molybdenum was shown for vanadium if powder metallurgical high-grade steels have been used. Usually the use of high-grade steel with high iron content is to be preferred over special high-alloy steels or Hastelloy<sup>®</sup>-alloys in case of carrier supported crystallization.

In addition combined statements for the carrier supported ZSM-5 crystallization with changed synthesis parameters and the use of various alloys could be found. The ZSM-5 synthesis is clearly affected by the addition of different alloy components at high temperatures and/or high Si/Al ratios. As a result the optical appearance of the grown up ZSM-5 films deviates in this case from each other if different alloys are used. The viscosity of the hydrogel is again decisive in this case; it decreases at a rise of the synthesis temperature and/or of the Si/Al ratio.

Next to a direct connection between synthesis parameters and/or alloy components to the progress of the carrier supported crystallization the growing behaviour can be influenced as well by the kind of pre-treatment of the support. It was clearly demonstrated that the fine texture and the mechanical stability of the coated inorganic film can be positively influenced by the appropriate pre-treatment.

In the further progress of this thesis it was checked whether a micro- and/or mesoporous coating onto supports is suitable to be applied as catalytic packings in chemical reactors. Structured packings of high-grade steel served in this case as a substrate, on which a coating leads to an enlargement of the surface by the carrier supported crystallization. As a test reaction the hydrogenation of toluene was carried out and the catalytic acting component was platinum or nickel, which has been deposited before through impregnation or ion exchange onto the inorganic coating. This leads to an improved distribution (dispersion) of the catalytic acting component due to the increase of the external surface. The reaction doesn't have any

industrial importance at this time; however, it can serve as a model experiment for the hydrogenation of other aromatics (especially benzene). The hydrogenation of benzene keeps on being starting point for the synthesis of important chemical intermediates up to the production of adipic acid,  $\epsilon$ -caprolactam and resins as well as solvents for paints.

For the use of this reaction a lab reactor for the three-phase catalysis - in which both structured packings as well as catalyst bed can be used - was designed and developed. Structured packings have the advantage of optimized flow behaviour with the use in three-phase reactors in comparison with conventional suspension reactors. This leads to a reduction of the solid-liquid-boundary film and lower mass transport limitations. In comparison to the conventional catalyst bed these packings also have the advantage of lower mass transport limitation due to the smaller size of the catalyst particles and the better accessibility of the catalytic acting component. The advantages to other reaction operations – suspension reactor and/or catalyst bed - have been demonstrated by the completion of comparison studies.



## 2. Aufgabenstellung

### 2.1. Einleitung

In der chemischen Industrie gilt immer noch der Reaktor als das Herzstück jeder chemischen Anlage, obwohl er von der Größe und den Betriebskosten nur einen kleinen Anteil an der Gesamtanlage einnimmt. Bei der Auslegung von Reaktoren ist es wichtig, ob die durchzuführenden Reaktionsschritte einfach oder komplex sind, ob die Fahrweise des Reaktors isotherm, adiabatisch oder polytrop ist und ob die Reaktionspartner in einem homogenen oder heterogenen System vorliegen. Heterogene Systeme stellen bei weitem den größten Anteil in der chemischen Industrie und nehmen eine zentrale Bedeutung ein. Aus diesem Grund ist die Anzahl der für heterogene Systeme entwickelten Reaktoren sehr groß und die Einsatzmöglichkeit des Reaktors wird oft einer speziellen Reaktion angepasst.

Neben hohen Umsatzraten und Selektivitäten spielen bei der Auslegung der Reaktoren mittlerweile auch andere Aspekte eine entscheidende Rolle. So zielte in den letzten Jahren eine Vielzahl von Untersuchungen auf die Entwicklung von neuen Reaktorkonzepten, die durch den Einsatz von optimierten Katalysatorpackungen für einen niedrigen Druckverlust im Reaktor sorgen. Monolithische Reaktoren, Reaktoren mit speziellen Durchflussgeometrien (radial oder lateral) sowie Reaktoren mit Kreuzkanalstruktur sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Beim Einsatz einer mobilen flüssigen Phase oder einer Dreiphasenreaktion haben vor allem die Reaktoren mit Kreuzkanalstruktur den Vorteil, dass sie neben der geringen kritischen Reynoldszahl auch die hydrodynamischen Eigenschaften positiv beeinflussen. Bereits bei sehr geringen Durchflussgeschwindigkeiten stellt sich eine turbulente Strömung ein, welche zu einem verbesserten Verweilzeitverhalten und Stofftransport führt. Der beim Durchströmen des Reaktors resultierende Druckverlust bleibt ebenfalls gering. Um die Vorteile einer Kreuzkanalstruktur auszunutzen werden in der Regel die katalytisch aktiven Materialien in Form von kleinen Partikeln in Taschen von strukturierten Stahlgewebepackungen eingebracht. Der Nachteil besteht darin, dass beispielsweise durch das Auftreten von stagnanten Zonen die Modellierung des Verweilzeitverhaltens der flüssigen Phase erschwert wird. Ferner sind Stofftransportlimitierungen auch von der Größe des Katalysatorkorns abhängig und die Größe der Katalysatorpartikel ist begrenzt durch die Maschenweite des Stahlgewebes.

Eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen, stellt das Aufbringen oder Beschichten von Katalysator- oder Katalysatorträger-Partikel direkt auf der Oberfläche von Gewebepackungen mit Kreuzkanalstruktur dar. Bei diesen so genannten Katalysator-Gewebepackungen ist die Katalysatorgröße nur begrenzt durch die Ausdehnung der Einzelpartikel.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Katalysator-Gewebepackungen ist das Aufbringen einer Haftbeschichtung auf das Stahlgewebe der Packung mit anschließendem Auftragen des

katalytisch aktiven Films mittels Bindern. Um dies zweistufige Beschichtungsverfahren zu umgehen und einen weiteren Produktionsschritt einzusparen, können die Katalysator- oder Katalysatorträger-Partikel direkt bei der Herstellung auf das Gewebe aufgebracht werden. Eine Vielzahl von Katalysatorträgermaterialien lassen sich aus einem viskosen Gel oder einer klaren Flüssigkeit z.B. durch die Veränderung des pH-Werts ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder die Erhöhung der Temperatur (Zeolithe) herstellen und gleichzeitig auf der Oberfläche von Stahlgeweben abscheiden. Das Aufbringen von Zeolithen oder zeolithähnlichen Materialien, die in der Regel eine sehr kleine Ausdehnung haben, durch eine *in situ* Kristallisation direkt auf die Oberfläche von Stahl ist bereits seit längerer Zeit in der Literatur bekannt. Neben den bereits oben beschriebenen Vorteilen der verbesserten Hydrodynamik, wird außerdem die spezifische Oberfläche durch das Porengefüge der Zeolithe stark erhöht. Ein solcher Verbund ist daher sehr interessant, wenn sehr schnelle Reaktionen oder starke Stofftransportlimitierungen vorherrschen. Durch die geschickte Anordnung der Zeolithe auf der äußeren Oberfläche der Trägermaterialien ist das Porengefüge sehr gut zugänglich, was infolge von verkürzten Kontaktzeiten vor allem bei komplexen Reaktionen zu höheren Selektivitäten führt.

Ziel der Arbeit ist es, diverse Zeolithe und zeolithähnliche Materialien durch eine *in situ* Kristallisation auf die Oberfläche von Stahlgeweben, die als Bestandteil von Gewebepackungen dienen können, aufzubringen. Wünschenswert ist dabei die Schaffung eines möglichst geschlossenen Films der als Trägermaterial für aktive Komponenten dienen kann (Carrierfilm). Die Versuche sollten dabei so variiert werden, dass auch der Einfluss des Stahlgewebes genau untersucht werden kann.

## 2.2. Aufgabenstellung

Reaktionen in einem heterogenen System werden in der Regel in Festbettreaktoren durchgeführt. Das fluide Medium durchströmt dabei häufig den Reaktor von oben nach unten. Ein großer Vorteil besteht darin, dass sich bei ausreichender Strömungsgeschwindigkeit eine Pfropfenströmung ausbilden kann. Das Verweilzeitspektrum nähert sich dabei dem eines idealen Strömungsrohres („plug flow“-Reaktor kurz PFR) an. Durch die Ausbildung einer idealen pfropfenförmigen Strömung ohne axiale Rückvermischung können bei bestimmten Reaktionsbedingungen höhere Umsätze im Vergleich zu anderen Reaktoren erzielt werden. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass es zu keinerlei Bewegung der Katalysatorpartikel kommt, wodurch ein Abrieb des Katalysators vermieden wird. Schwierigkeiten bei der Katalysatorabtrennung bestehen nicht. Der Druckverlust ( $\Delta P$ ) des strömenden Mediums in der Schüttschicht steigt mit der Strömungsgeschwindigkeit (bezogen auf den leeren Apparatequerschnitt ohne Schüttung  $\hat{= w}$ ) und hängt darüber hinaus von der Schütthöhe ( $h$ ), dem mittleren Durchmesser des Schüttgutes ( $d$ ) und der Dichte des Fluids ( $\rho$ ) ab:

$$\Delta P \approx \frac{h\rho w^2}{d} \quad (1)$$

Industriell werden deshalb nur Partikel mit einem Durchmesser größer zwei Millimeter eingesetzt. Dies kann jedoch ungünstig für die Poreausnutzung und damit für die Aktivität und Selektivität sein [1-2]. Zur besseren Handhabbarkeit und zum Erreichen der gewünschten Katalysatorkorngröße müssen die Katalysatorpartikel geformt werden. Dabei wird die Formgebung grob in die Herstellung von Schüttgut-Katalysatoren aus Partikeln bzw. in das Aufbringen auf regelmäßigen strukturierten Katalysatorformkörpern unterschieden [3]. Die Schüttgutkatalysatoren lassen sich durch verschiedene Methoden der Formgebung herstellen, wobei unterschiedliche Arten von Bindungskräften für die mechanische Festigkeit verantwortlich sind:

- Bei der Formgebung durch Verpressen werden die einzelnen Partikel durch van der Waals-, elektrostatische Bindungs- oder Kapillarkräften zusammengehalten.
- Beim Sintern einzelner Partikel oder durch die Zugabe von Bindemitteln entstehen Materialbrücken zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln [4].
- Katalysatorpartikel können durch so genannte Sol-Gel-Prozesse geformt werden. Die Katalysatormasse liegt als Suspension vor und wird z.B. durch Veränderung des pH-Wertes zu einem Gel umgewandelt. Dieses hochviskose Gel kann anschließend durch geeignete Verfahren verformt und getrocknet werden.
- Die Fixierung von bereits vorgefertigten Katalysatorpartikeln kann auch durch die Einbettung in Polymermatrizes erfolgen („Polymer-Sol-Gelprozesse“).

Unabhängig von der Art der Formgebung kommt es bei der Verwendung von großen Katalysatorpartikeln oft zum Auftreten von Stofftransportlimitierungen. Die Porosität und die Porenradialverteilung im Katalysatorkorn besitzen ebenfalls großen Einfluss auf Stofftransportlimitierungen und damit auf die Aktivität des Katalysators. Um die Oberfläche vollständig für einen Prozess in der Katalyse auszunutzen, ist ein hohes Maß an Zugänglichkeit der Poren erforderlich; die Zugänglichkeit ist proportional zu der Porosität und umgekehrt proportional zu der inneren Oberfläche eines Materials. Mit anderen Worten kann mit herkömmlichen Strategien nur einer der beiden Parameter auf Kosten des anderen optimiert werden. Aus diesem Grund müssen Verfahren entwickelt werden, die es erlauben, den porenstrukturellen Aufbau eines Festkörpers gezielt einzustellen. Ein Ansatzpunkt ist die Herstellung von Katalysatorteilchen mit hierarchischer Porenstruktur, d.h. es liegt ein bi- oder höhermodales Porensystem vor, wobei es sich um ein verknüpftes Porennetzwerk mit hoher Porenkonnektivität handelt. Aus der Natur sind zahlreiche Beispiele für die Verknüpfung von großer Oberfläche mit guter Zugänglichkeit, wie z.B. der Aufbau von Blättern oder die Lunge, bekannt. Die in der Literatur üblichen Vorgehensweisen zur Herstellung

hierarchischer, geordneter Porenstrukturen in anorganischen Materialien beruhen z.B. auf supra-molekularen Aggregaten [5], dem Einsatz von Makromolekülen [6], der Tropfbildung in Mikroemulsionen [7-8], der Verwendung kolloidaler Partikel [9-10] und eine Kombination dieser Verfahren [11]. Bei der Verwendung von nm-TiO<sub>2</sub>-Primärpartikeln, die durch Sprühgranulation zu größeren Partikeln granuliert wurden, zeigte sich, dass ein hierarchischer Aufbau der Partikel zu einer verbesserten Katalysatorperformance führt [12].

Beim Verpressen von Zeolithen oder der Zugabe von Bindemitteln zur Erzeugung größerer Katalysatorpartikel bildet sich eine hierarchische Struktur nicht aus. Werden die Zeolithe jetzt aber als dünne Schichten auf der Oberfläche von bereits vorgefertigten Katalysatorpartikeln aufgebracht, bildet sich ein bimodales Porensystem aus.  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist eines der am weitesten verbreiteten Trägermaterialien, bei dem sich der mesoporöse Aufbau sehr einfach während der Herstellung erzeugen lässt. Die in Kapitel 4 beschriebenen Arbeiten zeigen das Aufbringen von dünnen ZSM-5-Schichten auf der äußeren und inneren Oberfläche von  $\gamma$ -Aluminiumoxidpartikeln.

Um die Relativgeschwindigkeit zwischen Fluid und Katalysator, die Einfluss auf die Ausbildung der wichtigen Prozessgröße Filmdicke nimmt, zu erhöhen, können Schüttgut-Katalysatoren in Körben im Reaktor aufbewahrt werden [13]. Neben der Verkleinerung des Grenzfilmes kommt es auch zur Verringerung des Druckverlustes. Eine weitere Möglichkeit zur Fixierung von Katalysatorpartikeln stellen die strukturierten Packungen mit taschenförmigen Hohlräumen dar. Von der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH) werden solche Gewebepackungen unter dem Namen KATAPAK-S und -SB vertrieben und wurden erfolgreich in der reaktiven Rektifikation eingesetzt. Die in der Abb. 2.1 dargestellten Packungen ermöglichen das Fixieren von Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von 0.1 bis 3 mm.

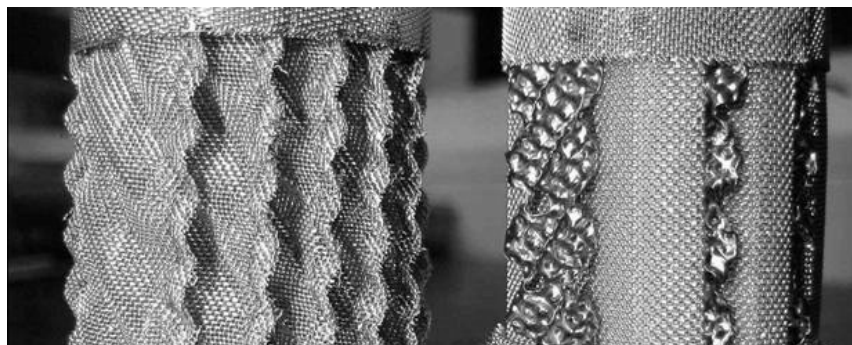


Abb. 2.1 a) KATAPAK-S- und b) KATAPAK-SP-Elemente

In durchströmten Systemen führt die besondere Anordnung des Edstahlgewebes bzw. -lochbleches mit Kreuzkanalstruktur zu einer verbesserten Hydrodynamik und einem geringeren Druckverlust [14]. Um den Einfluss von großen Katalysatorpartikeln und den damit verbundenen Schwierigkeiten weitestgehend zu vermeiden, können strukturierte Katalysatorpackungen eingesetzt werden. Insbesondere bei der Autoabgasreinigung werden häufig Keramik-Monolithe eingesetzt [15]. Diese lassen sich sehr einfach durch Extrudieren von Pulvern oder Gelen herstellen. Verwendet wird dabei häufig Cordierit wegen des sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Stabilität gegenüber hohen Temperaturen. Cordierit selbst besitzt keine große innere Porosität und damit auch eine sehr geringe spezifische Oberfläche. Aus diesem Grund werden die keramischen Extrudate in der Regel mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid als Trägermaterial beschichtet [16]. Eine Alternative zu den keramischen Monolithen stellen metallische Träger dar, die auch zum Teil in der Autoabgasreinigung eingesetzt werden. Edstahlgewebe lassen sich einfach in Form von gewellten oder netzförmigen Elementen zu strukturierten Packungen aufwickeln. Dadurch entstehen dreidimensionale Strukturen, die eine verbesserte Hydrodynamik im Gegensatz zu Monolithen aufweisen. Die Strömungsführung kann so verändert werden, dass ein turbulentes Strömungsverhalten bereits bei geringen kritischen Reynoldszahlen auftritt [17]. Durch die verbesserte Hydrodynamik reduzieren sich auch die Einflüsse von Stofftransportlimitierungen und es lassen sich höhere Katalysatorbelegungen bzw. höhere Katalysatoraktivitäten erzielen. Weitere Vorteile bei der Verwendung von metallischen Trägern liegen in der hohen thermischen Leitfähigkeit, die eine gezielte Temperaturführung am Ort der katalytischen Umsetzung zulässt. So wird bei der Verwendung von metallischen Trägern in der Autoabgasreinigung schneller die benötigte Betriebstemperatur erreicht, was zu einem abgasärmeren Kaltstartbetrieb führt. Des Weiteren lassen sich lokale thermische Überhitzungen minimieren.

Die metallischen Träger besitzen ebenfalls nur eine geringe spezifische Oberfläche. Das Edstahlgewebematerial kann aber als Trägermaterial für das Aufbringen eines weiteren Supports mit großer Oberfläche dienen. Gleichzeitig können kleine Katalysatorpartikel verwendet werden, was zu einer Reduzierung von Stofftransportlimitierungen führt. Durch „washcoat“-Verfahren lassen sich unter anderem Aluminiumoxide auf das Gewebe aufbringen. Infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist dieser Verbund aus Stahl und Aluminiumoxid aber nicht sehr temperaturstabil. Wünschenswert ist es starke Verankerungspunkte zwischen den beiden Materialien zu schaffen. Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, dass sich durch *in situ* Kristallisation von Zeolithen auf Edstahl ein sehr starker, temperaturstabiler Verbund schaffen lässt [18]. In Kapitel 5 wird aufgezeigt, wie die Aufkristallisation von Zeolithen optimiert werden kann und welchen Einfluss Edstahl auf die Synthese hat. In Kapitel 6 wird ein Laborreaktor vorgestellt, der für den Einsatz von strukturierten Packungen mit aufgewachsenen Zeolithen entwickelt wurde. Mit Hilfe dieses

Laborreaktors, der nach dem Prinzip eines Rieselbettreaktors mit externem Loop arbeitet, wurden kinetische Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen eines klassischen Suspensionsreaktors verglichen.

Die in Kapitel 7 beschriebene Abhandlung stammt ebenfalls aus Untersuchungen zum Aufkristallisieren von ZSM-5-Material auf Substraten und zeigt aber einen äußerst interessanten Effekt auf, der nicht in die anderen Kapitel eingeordnet werden sollte. Zeolithsynthesen lassen sich traditionsgemäß durch die Art der Edukte, der Synthesetemperatur, -bedingungen und -zeit sowie durch die Zugabe von strukturdirigierenden Substanzen (Templaten) steuern. Die Darstellung des Kristallisationsmechanismus von Zeolithen ist infolge der Komplexität nicht immer ganz eindeutig. Der Einfluss von tribochemischen Effekten auf die Zeolithsynthese und den Kristallisationsmechanismus sind bisher kaum untersucht worden. Im Kapitel 7 wird eine Methode zur Verkürzung von ZSM-5- und Zeolith A-Synthesen durch die Zugabe von kleinen, inerten Feststoffperlen vorgestellt. Die Synthesen finden unter Atmosphärendruck und unter starkem Rühren der Synthesemischung statt.

Im Verlauf dieser Promotion wurde die Diplomarbeit von Herrn Dipl.-Chem. Stefan Dirks mit dem Titel „Untersuchungen zur anwendungsorientierten Zeolithsynthese“ erfolgreich betreut. Ziel der Diplomarbeit war es - ähnlich wie in dieser Dissertation - Zeolithsynthesen unter Zugabe von Trägermaterialien durchzuführen, um durch eine „Ein-Topf-Synthese“ ein funktionalisiertes Kompositmaterial herzustellen. Als Trägermaterialien wurden Gewebe oder Filter aus Glasfasermaterialien benutzt, die nach der Synthese als anorganische Membranen eingesetzt werden können. Anorganische Membranen haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität deutlich an Bedeutung gewonnen. Eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse ist in Kapitel 8 dargestellt.

Die Dissertation schließt mit einer zweisprachigen Zusammenfassung in deutsch und englisch und einem Anhang (Kapitel 9), in dem weiterführende Untersuchungsergebnisse (Spektren, mikroskopischen Aufnahmen, usw.) dargestellt sind.

### 2.3. Literaturverzeichnis

- [1] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [2] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1*, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [3] A.B. Stiles, *Catalyst Manufacture, Chem. Ind. Vol. 14*, Dekker, New York, **1983**.

- 
- [4] J. Gmehling, A. Brehm, *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [5] E. Krämer, S. Förster, C. Göltner, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 2027.
- [6] S.A. Davis, S.L. Burkett, N.H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420.
- [7] S. Schacht, Q. Huo, I.G. Voigt-Martin, G.D. Stucky, F. Schüth, *Science* **1996**, *273*, 768.
- [8] P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D.J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 944.
- [9] B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- [10] O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A. Lenhoff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3597.
- [11] J.H. Smaat, B. Spliethoff, J.B. Rosenholm, M. Linden, *Chem. Comm.* **2004**, 2188.
- [12] a) J.B. Stelzer, H. Kosslick, J. Caro, D. Habel, E. Feike, H. Schubert, *Chem.-Ing.-Tech.* **2003**, *75*, 872;  
b) J.B. Stelzer, D. Habel, M.-M. Pohl, H. Kosslick, E. Feike, J. Caro, H. Schubert, *Chem.-Ing.-Tech.* **2003**, *75*, 1656.
- [13] J. M. Berty, *Experiments in Catalytic Reaction Engineering, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 124*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [14] P. Moritz, H. Hasse, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 1367.
- [15] R. Domesie, B. Engler, F. Schmidt, P. Schubert, E. Koberstein, in *EP-Pat. 0 441 173 A1*, Degussa, **1991**.
- [16] E.F. Gallei, H.P. Neumann, *Chem.-Ing.-Tech.* **1994**, *66*, 924.
- [17] M. Zogg, *Chem.-Ing.-Tech.* **1973**, *45*, 67.
- [18] J.C. Jansen, W. Nugroho, H. van Bekkum, in *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference* (Eds.: R. von Bailmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**, S. 247.





### **3. Katalyse**

Eine Vielzahl von thermodynamisch möglichen Reaktionen laufen infolge einer kinetischen Hemmung mit unmerklich langsamer Reaktionsgeschwindigkeit ab. Katalysatoren können durch die Beeinflussung der Aktivierungsenergie oder (in selteneren Fällen) der Häufigkeitskonstante die Geschwindigkeit, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt, verändern. In einem komplexen Reaktionsnetzwerk lassen sich durch Katalysatoren einzelne Teilschritte unterschiedlich beschleunigen. Dieses führt zu einer Beeinflussung der Selektivitäten des Prozesses. Jede Katalyse beruht auf der Ausbildung von Zwischenbindungen aus Katalysator und Reaktant, die zum Entstehen eines aktivierten Komplexes führt. Nach erfolgter Weiterreaktion des Komplexes werden die Zwischenbindungen gelöst und der Vorgang kann sich wiederholen. Ein Katalysator wird somit in der Bruttoreaktionsgleichung nicht berücksichtigt. Die Katalyse wird grundsätzlich in homogene und heterogene Katalyse unterschieden. In der homogenen Katalyse liegt der Katalysator in der gleichen Phase vor wie das Reaktionssystem. Ein homogener Katalysator wirkt meist spezifisch und selektiv, besitzt aber den großen Nachteil, dass er in der Regel nur schlecht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden kann [1].

#### **3.1. Heterogene Katalyse**

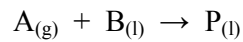
In der chemischen Industrie wird die heterogene Katalyse meist mit einem gasförmigen oder flüssigen Fluid als mobile und einem Feststoff als immobilisierte Phase durchgeführt und in ca. 85 % aller durchgeführten katalytischen Verfahren angewendet. Werden Metalle, Metalloxide oder Metallsalze als Katalysator benutzt, erfolgt, dadurch dass die Metalle eine sehr geringe spezifische Oberfläche besitzen, zumeist eine Abscheidung von kleinen Katalysatorpartikeln auf Trägermaterialien. Die Trägermaterialien dienen aber nicht nur zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, sondern in bestimmten Fällen treten Wechselwirkungen zwischen Träger und katalytisch aktiven Komponente auf („metal-support interaction“) [2]. In der Regel erfolgt die Reaktion an der Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten. Dabei werden die Edukte durch Adsorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche in den aktiven Zustand versetzt. Je nach Wärmetönung und Fahrweise einzelner Reaktionen werden unterschiedliche Typen von heterogenen Katalysatoren verwendet. Vollkatalysatoren bestehen aus dem reinen Katalysatormaterial, Schalenkatalysatoren besitzen eine katalytisch aktive Schicht auf der Oberfläche eines Trägers und bei Trägerkatalysatoren ist die katalytisch aktive Komponente dispers auf der Oberfläche eines Trägermaterials aufgebracht. Des Weiteren besteht die Möglichkeit ein relativ festes Trägermaterial zur Formgebung zu benutzen und diesen mit einem zweiten Material („secondary support“) zu beschichten. Der „secondary support“ dient anschließend

in der Regel als Trägermaterial für aktive Komponenten oder ist im seltenen Fall selbst katalytisch aktiv. Ein Beispiel für ein solches System ist der Verbund Cordierit/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Edelmetall, welches häufig in der Autoabgaskatalyse eingesetzt wird. Neben einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche dienen Trägermaterialien aber auch zur Verhinderung von Rekristallisations- und Sinterprozessen der dispers verteilten aktiven Komponente oder es kommt zur Ausbildung von synergetischen Effekten. Die in der Industrie am Häufigsten verwendeten Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Siliciumdioxide, Aktivkohle, Zeolithe sowie Polymermatrizes. In der Technik wird die heterogene Katalyse wie oben bereits erwähnt in der Regel mit einem Gas als kontinuierliche Phase an einem festen Katalysator durchgeführt. Bei einem System, in dem ein Gas und eine Flüssigkeit mit einem festen Katalysator in Kontakt treten, wird von Dreiphasenkatalyse gesprochen. Viele dieser Reaktionssysteme Gas-Flüssig-Katalysator werden allerdings mit einem gelösten Gas in einer flüssigen Reaktantphase an einem festen Katalysator durchgeführt.

### 3.2. Dreiphasenkatalyse

Die wichtigsten kommerziellen Anwendungsgebiete der heterogen katalysierten Reaktion mit flüssiger Reaktantphase oder der Dreiphasenkatalyse sind die Hydrierung von ungesättigten Ölen, die Synthese von Propargylalkohol und 2-Buten-1,4-diol, die Hydrodesulfurierung von Rohöl sowie die Fischer-Tropsch-Synthese. Es kommen dabei zwei verschiedene Arten von Reaktoren zum Einsatz: (I) Festbettreaktoren mit einem stationären festen Katalysator und (II) Fließbettreaktoren in denen sich der feste Katalysator in Suspension befindet. Die Festbettreaktoren (I), bei denen die beiden kontinuierlichen Phasen über den stationären Katalysator geleitet werden, werden je nach Flussrichtung der beweglichen Phasen in drei weitere Kategorien unterschieden: (I a) die beiden Phasen fließen im Gleichstrom abwärts, (I b) die flüssige Phase fließt abwärts und die Gasphase im Gegenstrom oder (I c) die beiden Phasen fließen im Gleichstrom aufwärts. Ein Reaktor mit nach unten gerichtetem Gleichstrom (I a) wird auch als Rieselbettreaktor („trickle-bed reactor“) [3] und ein Reaktor mit aufwärts strebendem Gleichstrom (I c) als gepackte Blasensäule („packed bubble-bed reactor“) bezeichnet [4]. Die Fließbettreaktoren (II) lassen sich ebenfalls in drei Kategorien einteilen: (II a) Mechanisch gerührte Fließbettreaktoren in denen die Katalysatorpartikel durch einen Rührer in Suspension gehalten werden, (II b) Blasensäulen bei denen die relativ kleinen Katalysatorpartikel durch einen Gasstrom von unten in Bewegung gehalten werden und (II c) Dreiphasen-Fließbettreaktoren in denen die Katalysatorpartikel durch einen Gleichstrom aus Gas- und Flüssigphase in Suspension gehalten werden. Der Hauptunterschied der Reaktoren II b und II c besteht darin, dass in dem Dreiphasen-Fließbettreaktor auch größere Partikel eingesetzt werden können.

Um die beiden Reaktorkonzepte Festbettreaktor und Fließbettreaktor besser vergleichen zu können, ist es notwendig, auf die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Katalysator einzugehen. Im Gegensatz zu homogen katalysierten Reaktionen spielen Stofftransportphänomene in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle und können je nach gewählten Reaktionsparametern sogar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Für heterogen katalysierte Dreiphasenreaktionen müssen unter der Annahme



folgende Einzelschritte in Betracht gezogen werden (siehe auch Abb. 3.1):

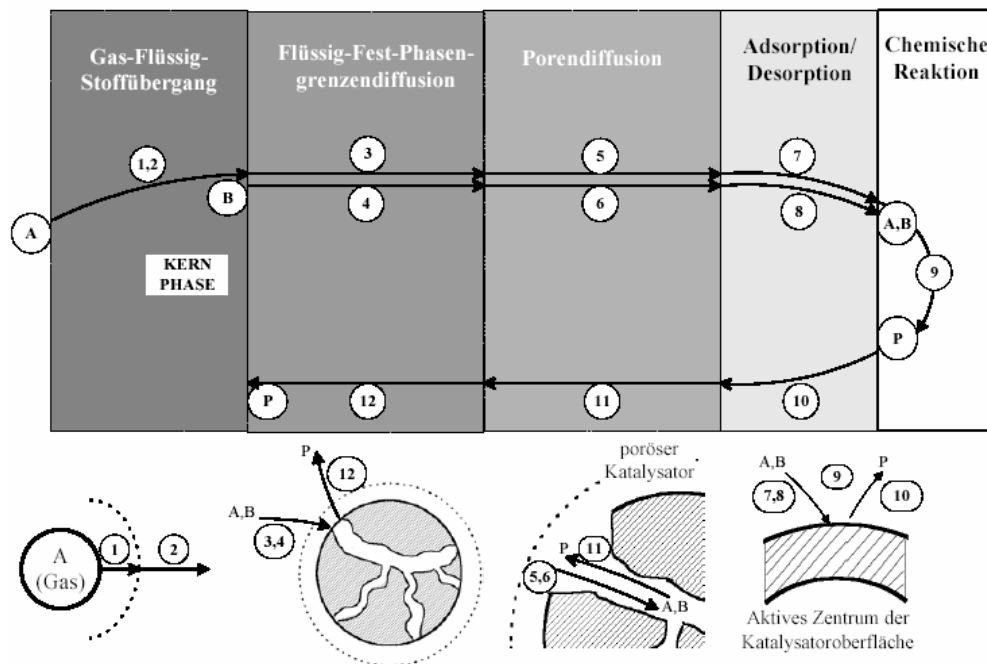


Abb. 3.1 Einzelschritte bei heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen [5].

1. Stoffübergang des gasförmigen Reaktanden aus der Gasphase an die Gas-Flüssigkeits-Phasengrenzschicht und Lösung in der Flüssigphase,
2. Stoffübergang durch Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktanden in die Kernphase der Flüssigkeit
3. Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktionspartners durch die Flüssigkeits-Feststoff-Phasengrenzschicht zum Katalysator,
4. Diffusion der flüssigen Eduktkomponente durch die Flüssigkeits-Feststoff-Phasengrenze zum Katalysator,
5. Diffusion des gelösten gasförmigen Reaktanden innerhalb der Poren des Katalysators bis zum aktiven Zentrum (Porendiffusion),

6. Diffusion der flüssigen Eduktkomponente durch die Poren zum aktiven Zentrum,
7. Adsorption des gelösten gasförmigen Reaktanden an der katalytisch aktiven Oberfläche (Chemisorption),
8. Adsorption der flüssigen Eduktkomponente an der katalytisch aktiven Oberfläche,
9. Chemische Reaktion(en) an der Katalysatoroberfläche,
10. Desorption des Produktes (hier nur für den vereinfachten Fall eines flüssigen Produktes),
11. Diffusion des Produktes aus den Poren an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels und
12. Diffusion des Produktes durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in die Kernphase der Flüssigkeit.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion hängt von diesen Parametern ab. Im einfachsten Fall ist ein Einzelschritt im Verhältnis zu den anderen viel langsamer und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

In der heterogenen Katalyse kann der feste Katalysator sowohl in mobiler (Suspensionsreaktoren) als auch immobil (Festbettreaktoren) Form im Reaktor vorliegen. In der Regel sind Stofftransportlimitierungen in Suspensionsreaktoren durch den Einsatz von kleineren Partikeln im Gegensatz zu Festbettreaktoren minimiert. Dies liegt vor allem daran, dass die Zugänglichkeit der aktiven Zentren bei kleinen Partikeln infolge der größeren äußeren Oberfläche erhöht ist. Die relativ geringe Relativgeschwindigkeit führt jedoch zur Ausbildung von starken Grenzfilmen. Durch den ungünstigen Aufbau von Festbettreaktoren wird ein hoher Druckverlust erzeugt, wodurch der Durchmesser der Katalysatorpartikel groß gehalten werden muss. Im Gegensatz dazu ist die Katalysatorbeladung (auf das Volumen bezogen) bei Suspensionsreaktoren niedriger und führt dadurch zu einer geringeren auf das Volumen bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit. Ausnahmen bilden hier nur sehr aktive Katalysatoren, bei denen der Stofftransport eine ausschlaggebende Rolle spielt. Homogene Nebenreaktionen treten infolge des relativ großen Flüssigkeits-Holdup öfters in Suspensionsreaktoren auf. Vermischungseffekte nehmen ebenfalls Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die zwei Grenzfälle der Vermischung sind (a) ein Durchströmen des Reaktors ohne axiale Vermischungseffekte (keine Rückvermischung, „plug flow“) und (b) eine vollkommene Vermischung der Reaktionsmasse im Reaktor (totale Rückvermischung). In der Regel verschlechtern Rückvermischungseffekte die Leistung des Reaktors. Die flüssige Phase in Suspensionsreaktoren ist nahezu total rückvermischt, während sie in Festbettreaktoren eher einem „plug flow“-Verhalten ähnelt. Hohe Umsätze lassen sich deshalb vorzugsweise in Festbettreaktoren erzielen.

Der Wärmeübergang ist in Suspensionsreaktoren effizienter als in Festbettreaktoren. Dies führt zu einer guten Temperaturverteilung und der Verminderung von lokalen Überhitzungspunkten („hot spots“). Die Abtrennung des Katalysators - in den meisten Fällen durch Filtration - bereitet Schwierigkeiten bei der kontinuierlichen Fahrweise von Suspensionsreaktoren, wird der Katalysator aber oft ausgetauscht, ist das Handling vereinfacht. Festbettreaktoren müssen vor dem Austausch des Katalysators erst abgeschaltet werden. In der Tabelle 3.1 sind die Vor- und Nachteile der beiden klassischen Verfahren für dreiphasige Systeme noch einmal zusammengefasst [6].

**Tabelle 3.1:** Vor- und Nachteile klassischer Verfahren für dreiphasige Reaktionssysteme

	Vorteile	Nachteile
Festbettreaktor	Keine Probleme mit der Katalysatorabtrennung Relativ einfaches Reaktordesign	Relativ geringe effektive massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit Schwieriges Scale-up Komplexe Temperaturkontrolle Geringe Katalysatoreffektivität Schnellere Desaktivierung des Katalysators („hot spot“) Relativ hoher Druckverlust
Suspensionsreaktor	Relativ hohe effektive Reaktionsgeschwindigkeit pro Katalysatormasse Einfache und sichere Temperaturkontrolle	Geringe auf das Reaktorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit Probleme mit der Katalysatorabtrennung (feine Partikel) Schwierige kontinuierliche Prozessführung Relativ komplexer Reaktoraufbau

### 3.3. Trägergestützte heterogene Katalyse

In der heterogenen Katalyse werden in der Regel Edelmetalle als aktive Komponenten eingesetzt (z.B. Hydrierung von Olefinen und Aromaten). Die Edelmetalle werden dabei sehr fein auf einen porösen Träger verteilt (trägergestützte Katalyse), um die meist geringe Menge an Edelmetall effektiv ausnutzen zu können. Die Trägermaterialien besitzen eine große spezifische Oberfläche und stabilisieren die Dispersion der aktiven Komponente. Die Wechselwirkungen zwischen Support und aktiven Material sind dabei für den chemischen Zustand und die Dispersion der aktiven Komponente verantwortlich. Ein Beispiel, bei der die Wechselwirkungen ausgenutzt werden, ist die bifunktionelle Katalyse mit einem sehr fein verteiltem Edelmetall und einer sauren Komponente als Träger.

In der chemischen Industrie sind die Trägermaterialien in der Regel über einen weiten Temperaturbereich stabil und chemisch inert gegenüber den Edukten. Außerdem müssen sie eine gute mechanische Stabilität besitzen. Die am meisten verwendeten Träger sind binäre Oxide ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , usw.) und ternäre Oxide unter denen auch amorphes Silicium-Aluminiumoxid und Zeolithe zählen. Interessante Eigenschaften besitzt die Aktivkohle, bei der die aktive Komponente leicht durch Abbrennen der Aktivkohle zurück gewonnen werden kann. Monolithische Reaktoren mit gradkanaligen Durchgängen, die oft Einsatz bei der Autoabgasreinigung finden, werden benutzt, wenn der Druckverlust niedrig gehalten werden muss [7]. Die Kanäle des Monolithen sind nicht porös oder besitzen nur relativ große Makroporen. Für diese Anwendungen werden deshalb oft Keramiken oder hochwertige rostfreie Stähle benutzt. Cordierit ( $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ) eignet sich für den Aufbau von Monolithen sehr gut, da es einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine ausreichende thermische Schockresistenz besitzt. Bei der Herstellung von Autoabgaskatalysatoren werden anschließend noch weitere anorganische Oxide als „secondary support“, die die spezifische Oberfläche erhöhen, im „washcoat“-Verfahren aufgebracht [8].

### 3.4. Aluminiumoxid

Aluminiumoxide (oder der im deutschen Sprachgebrauch oft verwendete Name „Tonerde“) gehören zu den am häufigsten verwendeten Trägermaterialien in der chemischen Industrie. Sie sind gegenüber organischen Lösungsmitteln in der Regel inert, sind über einen weiten Temperaturbereich stabil und weisen eine große spezifische Oberfläche auf. Eine Reihe von Aluminiumoxiden besitzen Säure-Base-Eigenschaften, weswegen sie auch oft direkt als Katalysator oder als Träger in der bifunktionellen Katalyse verwendet werden.  $\alpha$ -Aluminiumoxid (Korund) ist das einzige wasserfreie und auch thermodynamisch stabile Aluminiumoxid, die weiteren müssten richtigerweise als Aluminiumoxid-Hydroxid oder als Aluminiumhydroxid bezeichnet werden. Die Herstellung der technisch relevanten Aluminiumoxide erfolgt ausschließlich aus der thermischen Dehydroxylierung von Aluminium-Aquafoxiden. Die Bezeichnung Aluminium-Aquaoxide umfasst dabei alle Verbindungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Die Sequenzen des Abbaus sind dabei für die Verbindungen Gibbsite (Hydrargillit), Böhmit, Bayerit und Diaspore in Abb. 3.2 dargestellt:

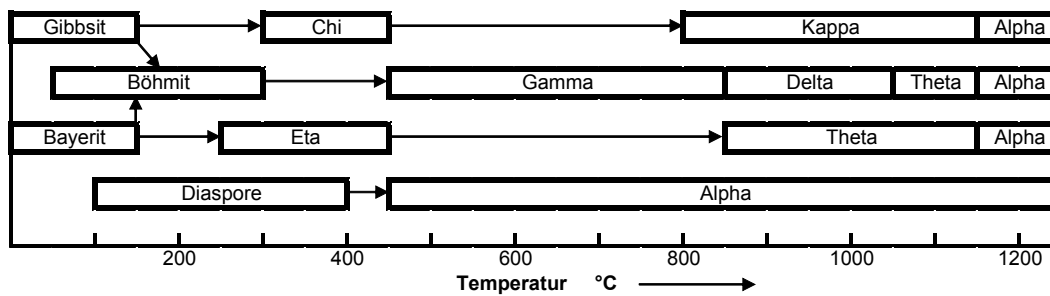


Abb. 3.2 Thermischer Abbau von Aluminium-Aquaoxiden [9]

Die thermische Umwandlung erfolgt meist topotaktisch; obwohl die Oxide 15 bis 34 Prozent ihrer Masse verlieren, bleibt der Habitus erhalten, die innere Porosität wird stark vergrößert und die spezifische Oberfläche steigt auf mehrere  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  an [9]. Protonen wandern dabei in Richtung von Hydroxidionen und bilden Wasser. Falls das Wasser nicht schnell genug aus den Kristallen diffundieren kann, bilden sich lokal hydrothermale Bedingungen aus. Die Gitterdefekte, die durch das austretende Wasser gebildet werden, können durch die langsame Diffusion in diesem Temperaturbereich noch nicht geschlossen werden [10]. Wie anhand des Systems Böhmit/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus der Abb. 3.3 zu erkennen ist, sinkt die spezifische Oberfläche nach Durchschreiten eines Maximums bei ca.  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  mit weiter steigender Temperatur ab. Dies ist auf die Neuordnung und die Verfestigung der Kristalle zurückzuführen.

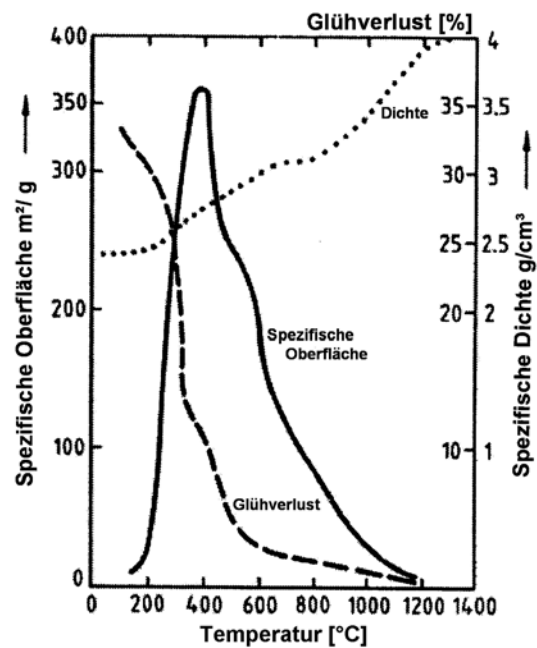


Abb. 3.3 Kalzinieren von Aluminiumoxid und die Auswirkung auf die Dichte, den Glühverlust und die spezifische Oberfläche [9]

### 3.5. Zeolithe und zeolithähnliche Materialien

Nach einem Vorschlag von Barrer [11] und Breck [12], werden Zeolithe als kristalline, hydratisierte Aluminosilikate mit einer Gerüststruktur definiert. Das dreidimensionale Gittergerüst ist polyanionisch durch  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder aufgebaut, welche über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Abhängig von der jeweiligen Zeolithstruktur ist das Gerüst von regelmäßigen Kanälen mit unterschiedlicher Größe durchzogen, die auch miteinander verbrückt sein können. In den Kanälen befinden sich Wasser und Kationen, welche die Ladung ausgleichen. Diese Kationen sind mobil und können ausgetauscht werden. Die Formel (2) gibt die Zusammensetzung der Zeolithe wieder, wobei M die Kationen darstellt, die nicht zum Gittergerüst gehören und n ihre Ladung.



Der in der Industrie am häufigsten verwendete Zeolith ist Na-A, der als Gerüststoff und Ionenaustauscher in Waschmitteln Einsatz findet. Zeolithe werden außerdem in Trennprozessen und zur Reinigung von Substanzen sowie als Katalysator und Trägermaterial in der chemischen und petrochemischen Industrie eingesetzt. Zeolithe wurden in den letzten Jahrzehnten, bedingt durch die große Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten, im Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften äußerst genau untersucht [13]. Neuere Veröffentlichungen schlossen dabei auch die zeolithähnlichen Molekularsiebe und Materialien ein. Bei diesen Materialien können die  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder der Zeolithe durch andere Atomgruppen substituiert sein oder sie werden schon in die Klasse der mesoporösen Materialien eingeteilt. Beispiele für diese Art von Molekularsieben und mesoporösen Materialien sind:

- Siliciumreine Zeolithe („Zeosile“),
- Metallsilikate mit tri- und tetravalenten Heteroatomen als Substituent für Aluminium, zum Beispiel Boro- und Gallosilikate [14], Ferrisilikate [15] und Titanosilikate [16],
- Alumino- und Gallophosphate [17]
- Mesoporöse Molekularsiebe vom Typ M41S [18]

Die Nomenklatur der Zeolithe ist teilweise sehr kompliziert und auch nicht immer eindeutig. Falls in der Natur vorkommende Analogon bestehen, werden sie nach diesen benannt (z.B. Faujasit, Mordenit, Ferrierit). Die ersten synthetisch hergestellten Zeolithe um 1950 erhielten ihre Namen nach lateinischen und griechischen Buchstaben. Beispiele sind die Zeolithe A und L (von der Firma Linde) sowie X und Y (von der Firma Union Carbide) und die Zeolithe vom Typ beta, rho und omega (ebenfalls Union Carbide). In der Folge erhielten neu hergestellte Zeolithe von den jeweiligen Herstellern eine Abkürzung und wurden durchnummeriert



(ZSM-5 [Mobil Oil], Nu-13 [ICI] oder ECR-1 [Exxon]). Dadurch konnte es vorkommen, dass in der Literatur verschiedene Namen für denselben Strukturtyp auftauchten. Vereinheitlicht wurde die Nomenklatur dann mit der immer wieder aktualisierten Ausgabe des „Atlas of Zeolite Framework Types“ [19]. Der Strukturtyp wird dort durch die Verwendung von drei Großbuchstaben beschrieben. Beispiele für diese Art der Nomenklatur sind Strukturtyp MFI für ZSM-5 und FAU für die Zeolithe X und Y.

Die Basiseinheit für den Aufbau der Zeolithe ist, wie bereits erwähnt, Tetraeder vom Typ  $TO_4$  ( $T = Al, Si$ ) welche über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Nach der Regel von Loewenstein ist aber die direkte Verbrückung von zwei Aluminiumtetraedern verboten [20]. Die Beschreibung und die Klassifizierung der Topologie erfolgt durch das Konzept der größeren Baueinheiten (so genannten „secondary building units“ [SBUs]). Durch die Kombination der in Abb. 3.4 dargestellten SBUs, lassen sich alle bekannten Zeolithe beschreiben.

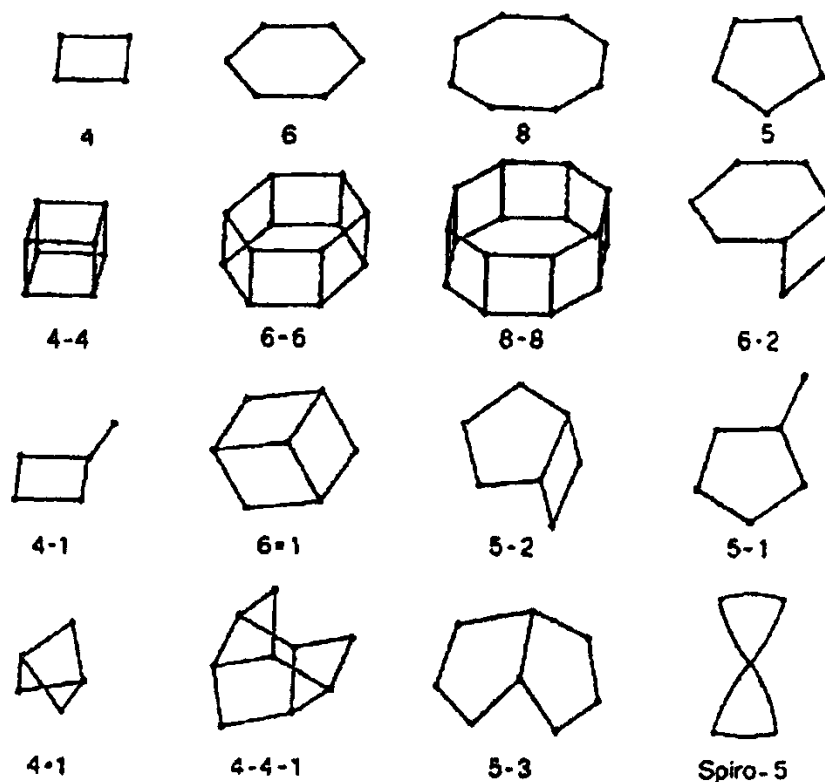


Abb. 3.4 Darstellung der verschiedenen SBUs für den Aufbau von Zeolithen

Oft lassen sich die SBUs noch zu weiteren polyhedralen Einheiten zusammenschließen. Das bekannteste Beispiel ist die Sodalith-Einheit, welche in der Struktur der wirtschaftlich sehr interessanten Zeolithe A, X und Y zu finden ist [9].

Charakteristisch für alle Zeolithe ist das Auftreten von Porensystemen innerhalb der Gerüststruktur der Zeolithe. Die Porengröße ist dabei sehr unterschiedlich und in erster Näherung abhängig von der Anzahl der  $\text{TO}_4$ -Tetramer. Kleine Poren bestehen aus acht Einheiten und werden dementsprechend 8-Ring-Systeme genannt. Mittlere Poren bestehen aus 10-Ring- und weitporige Kanäle aus 12-Ring-Systemen. Die daraus resultierenden kristallographischen Durchmesser liegen in den Bereichen 0.35 - 0.45, 0.45 - 0.60 und 0.60 - 0.80 nm. Zeolithe mit größeren Ringsystemen sind bisher nicht beobachtet worden, im Gegensatz dazu treten 14-, 18- und 20-Ringe aber bei den Alumino- und Gallophosphaten auf. Die Größe der Porensysteme der Zeolithe liegt im Bereich von kleinen Molekülgrößen. Der Aufbau der Zeolithstruktur begründet ebenfalls die fünf Haupteigenschaften, welche sich auch auf die katalytische Aktivität auswirkt. Sie beinhalten die Eigenschaften des „Molekularsiebens“, den Austausch von Kationen, die hohe spezifische Oberfläche, die unterschiedliche Säurestärke und die hohe chemische und thermische Stabilität [21].

Die immer noch häufigste Anwendung der Zeolithe basiert auf ihrer Ionenaustauschfähigkeit. Die Kationen, die für den Ladungsausgleich der Gerüststruktur sorgen, lassen sich leicht austauschen, weshalb ihre häufigste Einzelanwendung auch die Verwendung als Detergenzbilder ist. Bei der Entfernung von unerwünschten Ionen aus Abwässern oder Waschwässern werden Zeolithe vom Typ Na-A und Na-P eingesetzt. Durch Ionenaustausch lässt sich der Porendurchmesser der Zeolithe einstellen. Der Ionenaustausch von 30%  $\text{Na}^+$  in Zeolithen Na-A durch  $\text{Ca}^{2+}$  vergrößert den Porendurchmesser von 0.38 auf 0.43 nm. Ein Austausch von 25%  $\text{Na}^+$  durch  $\text{K}^+$  hingegen führt zu einer Verkleinerung auf 0.30 nm.

Neben Silicagel, Aluminiumoxid, Aktivkohle nehmen Zeolithe einen wichtigen Platz als Adsorptionsmittel in der Industrie ein [22]. Dabei zeichnen sich die Zeolithe durch eine große Vielseitigkeit aus, die sich in drei Punkten zusammenfassen lässt:

- Der kleine Porendurchmesser der Zeolithe verhindert, dass einige Moleküle in das Kanalsystem eindringen. Durch Variation des Porendurchmessers können Moleküle allein durch die Größe ausgeschlossen werden.
- Das Kanalsystem führt weiterhin zu der Ausbildung einer kinetischen Selektivität. Unterschiedliche Moleküle besitzen auch einen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten innerhalb des Porengefüges.
- Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol, Quadrupol etc.) innerhalb des Kanalsystems beeinflusst. In Zeolithen mit einem niedrigen Si/Al-Verhältnisses wird die negative Ladung des Gerüsts auch durch eine große Anzahl von Nicht-Gerüst-Kationen ausgeglichen, was die elektrostatischen Wechselwirkungen verstärkt. In diesen Zeolithen adsorbieren also Moleküle mit einem großen Dipolmoment (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) oder Quadrupolmoment ( $\text{N}_2$ ) sehr gut. Dieser

Effekt wird noch durch die Verwendung von Kationen mit einem sehr hohen Ladung-zu-Radius-Verhältnis verstärkt.

Zeolithe werden in der Trenntechnik sowohl beim Einsatz einer flüssigen wie auch einer gasförmigen Phase eingesetzt. Dabei werden bestimmte Bestandteile der mobilen Phase durch eine höhere Affinität zum Adsorbieren herausgefiltert. Das Abtrennen aus den Zeolithen erfolgt anschließend entweder durch einen Druck oder Temperaturwechsel. Es ist aber auch ein Umschalten auf ein anderes Spülmittel möglich. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet in der Trenntechnik ist das Entfernen von kleinen Spuren von Wasser. So werden hauptsächlich die Zeolithe A und X als Trockenmittel eingesetzt.

Nach Ionenaustausch und Trenntechnik ist das dritte große Anwendungsfeld der Einsatz in der Katalyse. Die Säureeigenschaft von Zeolithen ist von der Anzahl, der Stärke und der Position von Säurezentren abhängig und kann durch unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse während der Synthese oder eine anschließende Nachbehandlung eingestellt werden. Brönsted-Säurezentren sind Protonen, die an Sauerstoffatomen der Gerüststruktur binden und können durch Ionenaustausch mit verdünnten Säuren, Dissoziation von Wasser oder dem thermischen Abbau von Ammoniumionen erzeugt werden. Lewis-Säurezentren werden hauptsächlich durch die Kationen, die für den Ladungsausgleich zuständig sind, oder durch „extra framework“-Aluminium erzeugt. Diese Zentren können durch eine Dehydroxylierung von zwei Hydroxylgruppen generiert werden [23]. Die chemische und thermische Stabilität von Zeolithen kann durch ein Herauslösen von Aluminium aus der Gerüststruktur erhöht werden, dies führt aber auch zu einer Verringerung der Säurestärke und der Hydrophilie. Die Hauptanwendungsgebiete für Zeolithe in der Katalyse sind:

- Wichtige Teilschritte in der Ölaufbereitung (z.B. FCC, Dewaxing, Hydrocracken)
- Konvertierung von Gasen (z.B. MTG, MTO, CYCLAR)
- Synthese von organischen Zwischenprodukten (z.B. von Ethylbenzol, Cumol, Pyridin)
- Reduktion von  $\text{NO}_x$ -Gasen

### 3.5.1. ZSM-5-Zeolithe

Der Zeolith ZSM-5 mit MFI-Struktur (siehe auch Abb. 3.5) gehört nach seiner Entdeckung im Jahr 1972 [24] zu einer der am weitesten charakterisierten Zeolithe überhaupt. Die Herstellung von ZSM-5 kann durch eine Vielzahl von Synthesestrategien erreicht werden und die Charakterisierung der Kristalle ist in der Literatur äußerst ausführlich beschrieben [25].

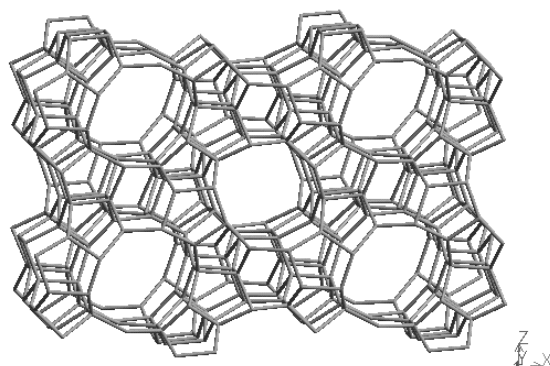


Abb. 3.5 Zeolith ZSM-5 mit MFI Struktur (Porengröße 0.53 nm x 0.56 nm) [26]

Die Anwendungsgebiete waren in den ersten Jahren im Bereich der Erdölaufbereitung und der Herstellung von Kraftstoff anzusiedeln [27]. So wurde und wird ZSM-5 in großtechnischen Prozessen - wie dem FCC-Verfahren, MTG- oder MTO-Prozessen sowie bei der  $C_5/C_6$  Alkanisomerisierung - eingesetzt. Sie werden mittlerweile aber auch in Verfahren zur Gewinnung wichtiger organischer Zwischenprodukte als Katalysator verwendet. Wichtige Beispiele hierfür sind in der Tabelle 3.2 dargestellt. Zeolithe im Allgemeinen und ZSM-5 im Speziellen werden dabei aus Umweltschutzgründen immer häufiger eingesetzt, um die korrosiven Säuren wie  $H_2SO_4$ , HF und  $H_3PO_4$  in bestehenden Prozessen zu ersetzen. Gleichzeitig können auch die formselektive Eigenschaft von Zeolithen des MFI-Typs ausgenutzt werden.

Tabelle 3.2 Katalytische Verfahren mit Zeolithen vom MFI-Typ als aktiver Komponente

Verfahren	Zeolith	Verfahrensentwickler	Literatur
Produktion von Ethylbenzol aus Benzol und Ethen	H-ZSM-5	Mobil-Badger	28
Isomerisierung von Xylol	Pt/H-ZSM-5	Mobil u.a.	28
Produktion von <i>m</i> -Chlortoluol, <i>m</i> -Di-chlorbenzol und 2,6-Di-chlortoluol durch Isomerisierung	H-ZSM-5	Toray	29
Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol	H-ZSM-5	Asahi	30
Herstellung von Pyridin aus Acetaldehyd, Formaldehyd und Ammoniak	H-ZSM-5	Nepera	31
Hochreines Isobuten aus MTBE	B-ZSM-5	Snamprogetti	32
Hydroxylierung von Phenol zu Hydrochinon/Cathechin	TS-1	Enichem	33

### 3.5.2. Zeolithe mit FAU-Struktur

Na-Y-Zeolithe bilden die Basis der derzeit verwendeten FCC-Katalysatoren, werden aber auch in Trennverfahren eingesetzt. Na-Y besitzt eine Zeolithstruktur vom FAU-Typ (siehe auch Abb. 3.6). Werden diese Zeolithe in der Katalyse eingesetzt, müssen sie ein hohes Si/Al-Verhältnis aufweisen, um eine gute thermische und hydrothermische Stabilität zu besitzen. Werden sie hingegen in der Trenntechnik eingesetzt, ist es oft wünschenswert Zeolithe mit FAU-Struktur, die ein sehr niedriges Si/Al-Verhältnis aufweisen, einzusetzen. Dies führte zur Entwicklung der „low silica“ X-Zeolithe (LSX) [34].

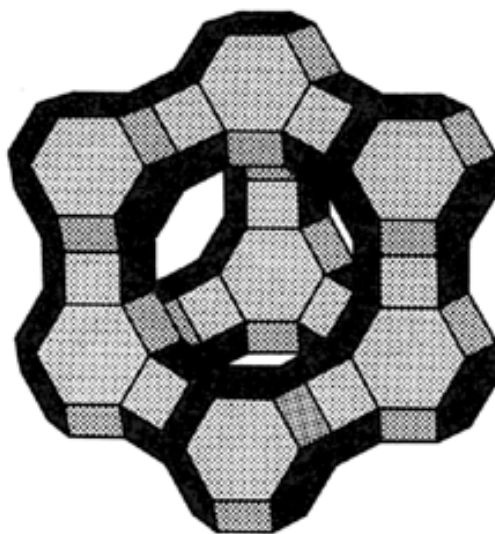


Abb. 3.6 Zeolith Y mit FAU Struktur (Porengröße 0.74 nm) [26]

### 3.5.3. Mesoporöse MCM-41-Materialien

In den letzten Jahren wurden verstärkt mesoporöse Molekularsiebe vom M41S Typ untersucht [18]. Dieses Material zeichnet sich durch eine Porenstruktur aus, deren Porengröße im Bereich von 2 bis 30 nm mit einer in vielen Fällen sehr engen Radienverteilung liegt. Sie bilden damit das Bindeglied zwischen den mikroporösen Zeolithen und den größer porigen Aluminiumoxiden. Die Porengröße erlaubt somit auch die katalytische Umsetzung größerer Moleküle innerhalb des Porensystems, ohne dass sie infolge ihrer Größe ausgeschlossen werden (z.B. bei mikroporösen Materialien). Sie sind weitgehend temperaturstabil und besitzen eine große spezifische Oberfläche (bis zu 1200 m<sup>2</sup>/g). Als Templat für die Synthese dieser Materialien dienen quartäre Ammonium-Verbindungen mit einer längeren gradkettigen Alkylkette. Diese seifenartigen Moleküle bilden während der Synthese Micellen, um die sich

anorganisches Material lagert (siehe auch Abb. 3.7). Durch die Länge der Alkylkette und der Zugabe weiterer Hilfsstoffe lässt sich relativ einfach die Porengröße des Materials einstellen.

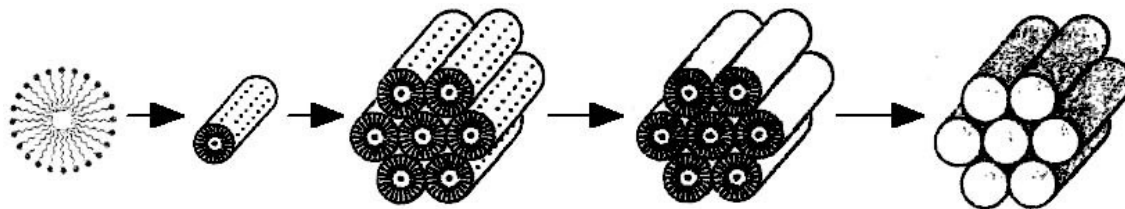


Abb. 3.7 Synthese von mesoporösen Materialien durch Micellen als Templat [18]

Katalytisch aktive Zentren innerhalb der Poren lassen sich entweder während der Synthese oder durch eine Nachbehandlung erzeugen. So lässt sich Aluminium schon während der Synthese in die Struktur der mesoporösen Materialien einbauen und erzeugt dadurch Säurezentren. Außerdem lassen sich die M41S Materialien durch eine Nachbehandlung mit verschiedenen Kationen (V, Ti, Mo, etc.) beladen. Dadurch lässt sich die chemische Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums relativ gut auf die Bedürfnisse der jeweiligen chemischen Reaktion zuschneiden. Die Makrostruktur des mesoporösen Materials ist jedoch relativ undefiniert, da es sich um ein amorphes Material handelt. Deshalb lassen sich keine Kristalle mit definiertem Habitus herstellen.

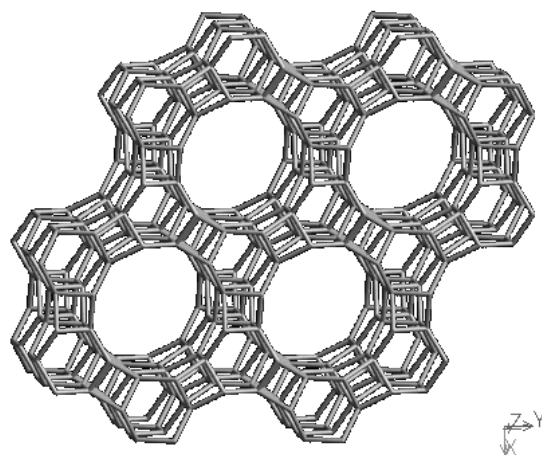
#### 3.5.4. Silicium-Aluminium-Phosphat SAPO-5

Kristalline, mikroporöse, dreidimensionale Oxidgerüststrukturen werden in die Klassen der Silikate bzw. Phosphate eingeteilt. Die Einteilung ist infolge der zeitlichen Entdeckung historisch gewachsen. Die Einteilung ist aber eher willkürlich, da einige Materialien sowohl Silicium als auch Phosphor enthalten. Die ersten Publikationen von Molekularsieben auf Basis von Aluminiumphosphaten sind 1982 erschienen [35]. Das Feld der auf Phosphat basierten Zeolithe und Molekularsiebe war daraufhin Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsvorhaben. Die Anzahl dieser Materialien überschreitet mittlerweile die der auf Silikat basierten Materialien [36].

In den Arbeiten von Wilson et al. [35] wurden Aluminiumphosphate mit dreidimensionaler Gerüststruktur beschrieben und mit dem Akronym „AlPO<sub>4</sub>-n“ versehen, was auf ein Verhältnis von 1:1 Phosphor- zu Aluminiumatomen in der Gerüststruktur zurückzuführen ist. Die Zahl „n“ definiert dabei die spezifische kristallographische Struktur. Werden die Aluminiumphosphate (partiell) isomorph ausgetauscht, so finden sich die Akronyme teilweise in den neuen Namen wieder (SAPO-5 vs. AlPO<sub>4</sub>-5 oder CoAPO-11 vs. AlPO<sub>4</sub>-11). Das erste Mal beschrieben wurden die Siliciumaluminiumphosphate (SAPOs) im Jahr 1984 [37], die

Metall substituierten Aluminiumphosphate (MAPOs) folgten später [38]. Einsatzgebiete der SAPOs sind die saure Katalyse, wo sie bereits bei der Umsetzung von Methanol zu Olefinen (MTO) ihr Potential als Industriekatalysator demonstriert haben [39]. Die Einsatzgebiete der MAPOs liegen in Redoxprozessen, wie der Oxidation einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen [40].

Bei SAPO-5 handelt es sich um ein mit Silicium teilweise isomorph gegen Aluminium ausgetauschten Analogon zu  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Der Strukturtyp ist der AFI-Typ mit einem Porendurchmesser von 0.73 nm, der in Abb. 3.8 dargestellt ist.

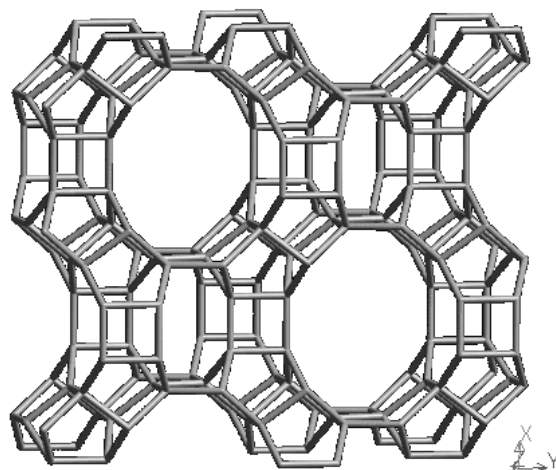


**Abb. 3.8** SAPO-5 Struktur (AFI, Porendurchmesser 0.73 nm) [26]

Die Siliciumatome erzeugen innerhalb der Gitterstruktur Brönsted Säurezentren sowie die Fähigkeit zum Ionenaustausch. Neben der Erzeugung von Brönsted Säurezentren spielt die Säurestärke eine wichtige Rolle in katalytischen Prozessen. SAPO-5 besitzt eine relativ geringe Säurestärke, welche aber noch höher als die der verwandten  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  Materialien [41] ist.

### 3.5.5. Zeolith Mordenit

Der Zeolith Mordenit gehört zu den natürlichen Zeolithen, die sich auch synthetisch herstellen lassen [42]. In der Natur wird der Mordenit jedoch in der Regel mit Eisen als Verunreinigung gefunden. Er gehört zu der Gruppe der 12-Ring Zeolithe mit kanalartiger Porenstruktur, wobei die großen Kanäle nur eindimensional gerichtet sind. Typische Si/Al-Verhältnisse des Mordenits sind 5-20. Die Gerüststruktur des Mordenit mit MOR-Struktur ist in Abb. 3.9 dargestellt. Mordenit gehört zu den wenigen Zeolithen die eine CAS-Nummer besitzen [12173-98-7].



**Abb. 3.9** Mordenit-Struktur (MOR, Porendurchmesser 12-Ring 0.65 x 0.70 nm; 8-Ring 0.26 x 0.57 nm) [26]

Eingesetzt wurde Mordenit schon früh in der Erdölaufbereitung. Dort ist es aber notwendig, dass er auf Grund seiner relativ schlechten thermischen und hydrothermischen Stabilität mit einem großem Si/Al-Verhältnis hergestellt wird [43]. Typische Verfahren in denen Mordenit als die aktive Komponente eingesetzt wird, sind in der Tabelle 3.3 dargestellt.

**Tabelle 3.3** Katalytische Verfahren mit Mordenit als aktiver Komponente

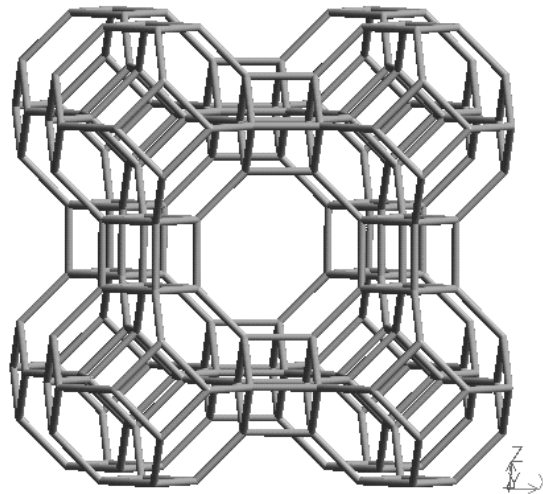
Verfahren	Zeolith	Verfahrensentwickler	Literatur
Isomerisierung von C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub> -Kohlenwasserstoffen	Pt/H-Mordenit	Shell u.a.	44
Dewaxing/ Hydrodewaxing	Pt/H-Mordenit	Diverse	45
Isomerisierung von Xylol	Pt/H-Mordenit	Mobil u.a.	46
Disproportionierung von Toluol	H-Mordenit	Mobil	46
Aminierung von Methanol durch Ammoniak zu Dimethylamin (Hauptprodukt)	Na/H-Mordenit	Nitto	47

### 3.5.6. Zeolith A

Zeolith A ist von der Tonnage her der am meisten hergestellte Zeolith weltweit und wird in großen Mengen in der Waschmittelindustrie eingesetzt. Aber auch die interessanten Adsorptionseigenschaften von Zeolith A begründen ein weites Anwendungsgebiet als Trockenmittel, im Ionenaustausch sowie in der Trenntechnik. Die in der Trenntechnik eingesetzten Zeolithe A sind die Hauptkomponenten in wichtigen Prozessen, wie der Luftzerlegung und der Trennung von *n*- und *iso*-Alkanen.



Die interessanten Eigenschaften des Zeolith A sind vor allen Dingen durch die besondere Gitterstruktur begründet. Bei Zeolith A handelt es sich um einen 8-Ring Zeolithen, der aus regelmäßig angeordneten Sodalitkäfigen aufgebaut ist. Die Sodalitkäfige sind über Würfel miteinander verbunden, deren regelmäßige Anordnung Fenster aus acht Silicium- bzw. Aluminiumatomen bilden (siehe dazu auch die Abb. 3.10). Im Gegensatz zu kanalartigen Strukturen, wie beim Zeolith ZSM-5 und Mordenit, sind beim Zeolith A größere Käfige über diese 8-Ring Fenster miteinander verbunden.



**Abb. 3.10** Zeolith A-Struktur (LTA, Porendurchmesser 0.41 nm in der Na-A-Form) [26]

Die wichtigste Eigenschaft, die den Einsatz von Zeolith A in der Waschmittelindustrie ermöglicht, ist die hohe Ionenaustauschkapazität von  $>160 \text{ mg CaO/ g Ionenaustauscher}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Außerdem erfüllt Zeolith A folgende weitere Eigenschaften:

- Schnelle Ionenaustauschrate
- Hohe Dispersität
- Geringe Tendenz zum Absetzen
- Gutes „weißes“ makroskopisches Erscheinungsbild

Um diese Eigenschaften zu erreichen müssen die Zeolithe phasenrein sein. Zeolithe A sind häufig mit Hydroxysodalit verunreinigt, welches sich leicht neben Na-A bildet. Außerdem dürfen die Kristalle eine Größe von  $4 \text{ }\mu\text{m}$  nicht überschreiten und die Ecken und Kanten müssen abgerundet sein, damit sie nicht die Textilien schneiden. Geeignete Herstellungsverfahren wurden von der Firma Degussa [48] oder auch von der Firma Henkel [49] entwickelt. Neben den Zeolith A-Synthesen speziell für die Waschmittelindustrie, lassen sich Na-A-Zeolithe auch über einen weiten Bereich im System

a SiO<sub>2</sub> : b Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : c Na<sub>2</sub>O : d H<sub>2</sub>O herstellen. Bei einer Synthesetemperatur von 100 °C ist dies in Abb. 3.11 dargestellt.

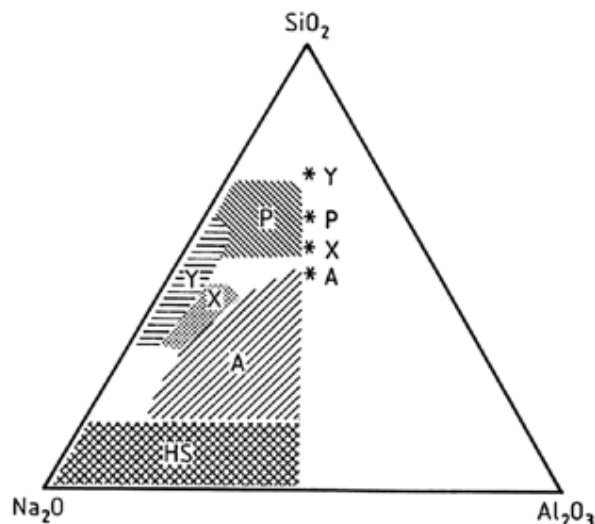


Abb. 3.11 Synthesefeld im System a SiO<sub>2</sub> : b Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : c Na<sub>2</sub>O : (90-100) H<sub>2</sub>O (HS=Hydroxysodalit) [9]

### 3.6. Literaturverzeichnis

- [1] P.H. Emmet et al., *Catalysis, Vols I to VII*, Reinhold, New York.
- [2] G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York, **1962**.
- [3] C.N. Satterfield, *AIChE J.* **1975**, *21*, 209.
- [4] H. Hofmann, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 71.
- [5] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis, Band 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [6] J.F. Jenck, in *Heterogeneous Catalysis & Fine Chemicals II*, (Eds.: M. Guisnet, J. Barrault), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 1.
- [7] J.L. Williams, *Catalysis Today* **2001**, *69*, 3.
- [8] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* **2001**, *69*, 307.
- [9] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Release 2004, 7<sup>th</sup> Edition* (Ed.: Wiley VCH), <http://interscience.wiley.com/ullmanns>.
- [10] A. Petzold, J. Ulbricht, *Aluminiumoxid: Rohstoff, Werkstoff, Werkstoffkomponente*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**.
- [11] R.M. Barrer, *Pure & Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1091.

- 
- [12] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-VCH, Weinheim, **1974**.
- [13] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal. 58*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [14] N.A. Kutz, in *Perspectives in Molecular Sieve Science, ACS Symp. Ser. 368*, (Eds.: W.H. Flank, T.E. Whyte, Jr.), ACS, Washington D.C., **1988**, S. 532.
- [15] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today* **1991**, *9*, 329.
- [16] G. Bellussi, M.S. Rigutto, in *Advanced Zeolite Science and Applications, Stud. Surf. Sci. Catal. 85*, (Eds.: J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 177.
- [17] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, in *Innovation in Zeolite Materials Science, Stud. Surf. Sci. Catal. 37*, (Eds.: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 13.
- [18] a) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.S. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834;  
b) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [19] C. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Edition*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [20] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92.
- [21] M.A. Luengo, M. Yates, *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 4483.
- [22] D.M. Ruthven, *Chem. Eng. Progr.* **1988**, *84*, 42.
- [23] R.B. Borade, A. Adnot, S. Kaliguine, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1990**, *86*, 3949.
- [24] R.J. Argauer, G.R. Landolt, in *US 3,703,886*, Mobil Oil Corp., **1972**.
- [25] Homepage der International Zeolite Association (IZA)– Synthesis Commission, <http://www.iza-synthesis.org>
- [26] Homepage der International Zeolite Association (IZA)– Structure Commission, <http://www.iza-structure.org>
- [27] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35*, 245.
- [28] N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Chem. Ind. Vol. 36*, Dekker, New York, **1989**.
- [29] K. Iwayama, Y. Magatani, K. Tada, in *EP-Pat. 0 278 729*, Toray Industries, **1987**.
- [30] a) O. Mitsui, K. Yohei, in *DE-Pat. 3 441 072*, Asahi Kasei Kogyo, **1984**;  
b) M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990**, *64*, 1.
- [31] D. Feitler, W. Schimming, H. Wetstein, in *EP-Pat. 0 131 887*, Nepera, **1984**.
- [32] M. Taramasso, G. Manara, V. Fattore, B. Notari, in *US 4 656 016*, Snamprogetti, **1984**.

- [33] B. Notari, in *Chemistry of Microporous Crystals, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 60* (Eds.: T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 343.
- [34] G.H. Kühn, *Zeolites*, **1987**, 7, 451.
- [35] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146.
- [36] J.A. Martens, P.A. Jacobs, in *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications I* (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer-Verlag, Berlin, **1999**, S. 53.
- [37] B.M. Lok, C.A. Messina, P.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6092.
- [38] a) E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, in *New Developments in Zeolite Science and Technology, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 28* (Eds.: Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 103;  
b) E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, in *Innovation in Zeolite Materials Science, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 37* (Eds.: P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 13;  
c) M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 632.
- [39] a) Z. Liu, J. Lian, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 80;  
b) Z. Liu, C. Sun, G. Wang, Q. Wang, G. Cai, *Fuel Process. Tech.* **2000**, 62, 161.
- [40] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature* **1999**, 398, 227.
- [41] M. Bried, A. Lamy, S. Dzwigaj, D. Barthomeuf, *Zeolite Chemistry and Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 69* (Eds.: P. Jacobs, N.I. Jäger, L. Kabelkova, B. Wichterlova), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 313.
- [42] R.M. Barrer, E.A.D. White, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1561.
- [43] G.J. Kim, W.S. Ahn, *Zeolites* **1991**, 11, 745.
- [44] I.E. Maxwell, W.H.J. Stork, in *Introduction to Zeolite Science and Practice, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 58* (Eds.: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen), **1991**, S. 571.
- [45] K.W. Smith, W.C. Starr, N.Y. Chen, *Oil Gas J.* **1980**, 78, 75.
- [46] N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Chem. Ind. Vol. 36*, Dekker, New York, **1989**.
- [47] a) Y. Ashina, T. Fujita, M. Fukatsu, J. Yagi, in *EP-Pat 125 616*, Nitto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, **1984**;  
b) M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990**, 64, 1.
- [48] a) H. Strack, W. Roebke, D. Kneitel, E. Parr, in *DE-Pat 2 660 722*, Degussa, **1976** ;  
b) H. Strack, W. Roebke, D. Kneitel, E. Parr, in *DE-Pat 2 660 725*, Degussa, **1976**.

- [49] a) P. Christophliemk, P. Gerike, M. Potokar, in *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 F (Detergents)* (Eds.: P. Hutzinger, N.T. de Oude), Springer Verlag, Berlin, **1992**, S. 205 ;  
b) F.J. Carduck, B.W. Peters, O. Koch, R. Vogler, P. Cristophliemk, W. Wüst, in *EP-Pat. 0 037 018*, Henkel, **1981**.



#### 4. Tonerde-Zeolith-Verbund

Der Verbund aus Zeolith und thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Tonerden ist aus der Literatur bekannt [1]. Bislang sind jedoch nur wenige stabile kristalline Verbünde von Zeolith und metastabilen  $\gamma$ -Tonerdepartikel erwähnt (in der Regel ist  $\gamma$ -Tonerde nur in sehr dünnen Schichten auf  $\alpha$ -Tonerden verwendet worden) [2]. Dies liegt hauptsächlich daran, dass  $\gamma$ -Tonerdepartikel in wässriger Lösung nur im pH-Bereich von vier bis neun stabil sind ( $\gamma$ -Tonerde verhält sich ähnlich wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Abb. 4.1).

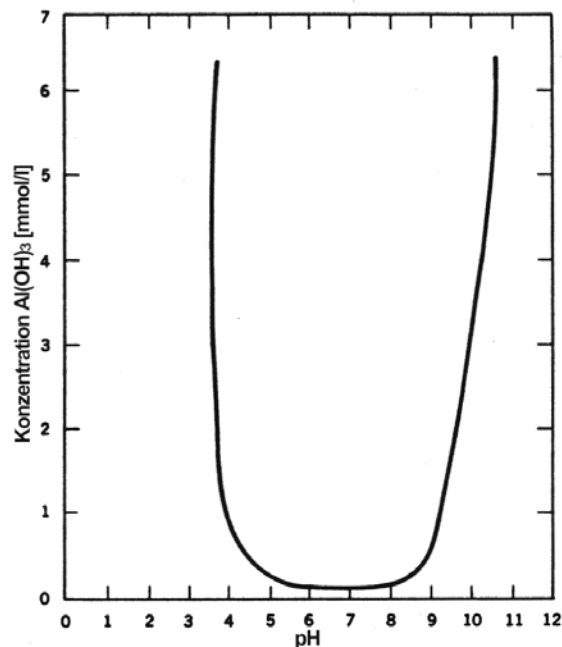


Abb. 4.1 Amphoteres Verhalten von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei 25 °C [3]

In anderen Fällen wurden Zeolithe und Tonerde mittels Sol-Gel-Prozessen miteinander vermischt und Katalysatorpartikel erzeugt. Anschließend liegen aber immer noch diskrete Partikel vor und die Zeolithe befinden sich nicht direkt auf der äußeren und inneren Oberfläche der  $\gamma$ -Tonerde. Ein Aufbringen durch Suspensions- oder „washcoat“-Verfahren bereitet hingegen Schwierigkeiten, da das Porensystem der  $\gamma$ -Tonerdepartikel im mesoporösen Bereich liegt. Die Größe von Zeolithpartikeln übersteigt in der Regel die Größe der Mesoporen. Als sehr vielversprechend erscheint das Aufwachsen von Zeolithpartikeln durch eine *in situ* Kristallisation. Die  $\gamma$ -Tonerdepartikel werden dabei zu einer Zeolithsynthese hinzugefügt und die Zeolithe wachsen auf der äußeren und inneren Oberfläche auf. Vorteile der *in situ* Synthese gegenüber anderen Methoden sind:

- Einstufige Methode
- Erzielen von hohen Zeolith-Bedeckungsgraden ist möglich
- Direktes Verwachsen mit dem Trägermaterial (bindemittelfrei)

So wurde die *in situ* Kristallisation von ZSM-5 und anderen Zeolithen sowie zeolithähnlichen Materialien auf verschiedenen Trägermaterialien, wie Metallen [4] oder Glaskugeln und Sinterglaskugeln [5] durchgeführt. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Aufkristallisation von Zeolithen auf der äußeren und inneren Oberfläche ist die Instabilität der  $\gamma$ -Tonerde unter den Bedingungen der Synthese der Zeolithe. Der industriell sehr interessante Zeolith ZSM-5 wird z.B. in der Regel bei Temperaturen von größer  $150^{\circ}\text{C}$  und pH-Werten von größer neun hergestellt. Aufgabe war es einen stabilen kristallinen Verbund zwischen einem katalytisch aktiven Zeolithen mit MFI-Struktur (ZSM-5, Silicalite-1) und einem Trägermaterial in Partikelform (siehe Abb. 4.2) mit hoher Oberfläche aus  $\gamma$ -Tonerde zu schaffen und ein Verfahren zur Herstellung solcher geträgerter Zeolithe bereitzustellen, ohne dass die Festigkeit des Trägermaterials verloren geht und die katalytisch aktiven Poren verstopfen.

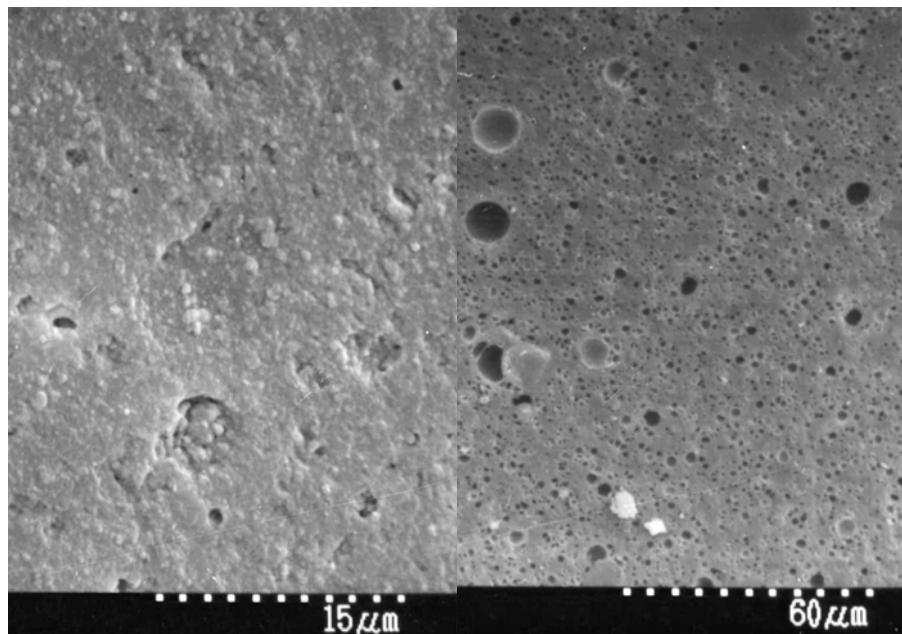


Abb. 4.2 a) Äußere und b) innere Oberfläche verwendeter Tonerdepartikel ( $\varnothing$  ca. 3 mm)

Die  $\gamma$ -Tonerdepartikel wurden von der SASOL Germany (früher CONDEA, Brunsbüttel) geliefert. Eine ausführliche Charakterisierung der verwendeten Rohsubstrate ist im Anhang beschrieben (Abb. 9.1, Abb. 9.7, Abb. 9.39). Für das Aufbringen von Zeolithen auf diese Partikel wurden unterschiedliche Synthesestrategien durchgeführt. Eine Vielzahl dieser Ergebnisse wurden bereits in einer Diplomarbeit veröffentlicht [6]. Weiterführende



Untersuchungen wurden ebenfalls durchgeführt und in einer zweistufigen Abhandlung sowie in einem Industriepatent publiziert [7-8]. An dieser Stelle werden noch einmal die inzwischen patentrechtlich abgesicherten Ergebnisse zusammengefasst.

#### 4.1. Synthese bei niedrigem pH-Wert (<9)

Zeolithsynthesen lassen sich durch den Einsatz von Fluoridionen (statt Hydroxidionen) als Mineralisator bei relativ milden pH-Werten durchführen. Die  $\gamma$ -Tonerdepartikel sollten bei diesen milden Bedingungen nicht angegriffen werden. Es wurden Synthesen nach einer Vorschrift von Aiello et al. durchgeführt [9]. Als Templat diente Tetrapropylammoniumbromid (TPABr), als Aluminiumquelle wurde  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  und als Siliciumquelle kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40) verwendet. Die Fluoridionen wurden in Form von  $\text{NH}_4\text{F}$  der Synthesemischung zugegeben. Die Synthesemischung hatte eine molare Zusammensetzung von:



Die Ausgangsmaterialien der Zeolithsynthese wurden zusammen mit den  $\gamma$ -Tonerdepartikeln vermischt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der pH-Wert der Mischung betrug 8.5. Die Synthesemischung wurde in einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav gegeben und bei 6 U/min des Autoklavs für 48 h bei 180 °C gehalten. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Wie aus Abb. 4.3 zu erkennen ist, wachsen Kristalle an der Oberfläche, die sich aber infolge des langen Einwirkens von Fluoridionen umgewandelt hat.

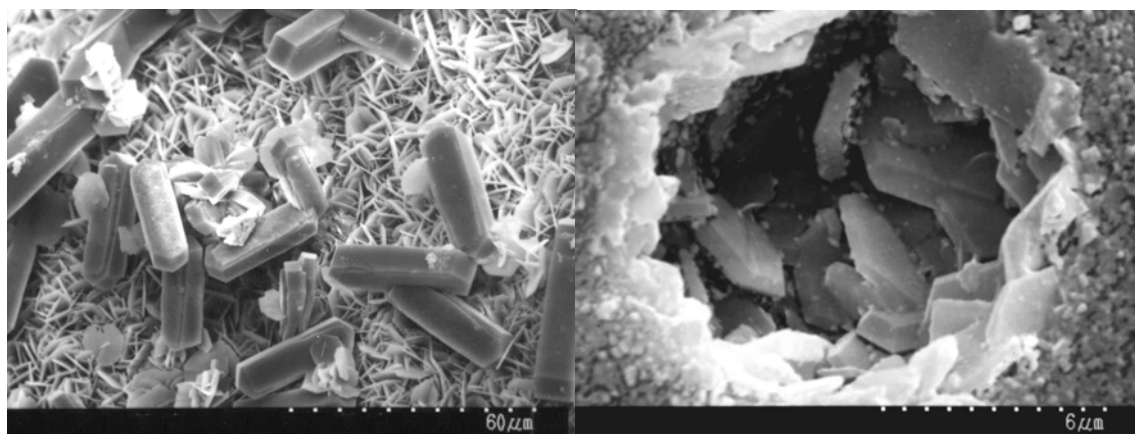


Abb. 4.3 ZSM-5 Kristalle auf der a) äußeren Oberfläche von  $\gamma$ -Tonerpartikeln und b) inneren Oberfläche einer Tonerdekugel

Auch die innere Oberfläche weist nach der Synthese ein völlig anderes Bild auf und nur am Rand der in Abb. 4.2 erkennbaren großen „Blasen“ finden sich Kristalle wieder.

Anhand von XRD-Daten lässt sich ebenfalls die Umwandlung der  $\gamma$ -Tonerde (wahrscheinlich in eine Aluminium-Fluorid-Verbindung, siehe auch Abb. 9.2, Seite 135) belegen. Die Werte für die Porenanalyse sind der Tabelle 4.1 zu entnehmen:

Tabelle 4.1: Porenanalysedaten für mit ZSM-5 beaufschlagte  $\gamma$ -Tonerdepartikel

	Unbehandelte $\gamma$ -Tonerdepartikel	Synthese „pH<9“	Synthese „späte Zugabe“	Synthese „templatfrei“
Multipoint BET (0.1 -0.35 p/p <sub>0</sub> )	206.3 m <sup>2</sup> /g	104.4 m <sup>2</sup> /g	197.9 m <sup>2</sup> /g	119.2 m <sup>2</sup> /g
Porenvolumen (Porenradius 1.8-100 nm)	0.65 cm <sup>3</sup> /g	0.30 cm <sup>3</sup> /g	0.64 cm <sup>3</sup> /g	0.49 cm <sup>3</sup> /g
Mittl. Porenradius	3.4 nm	11.3 nm	5.0 nm	12.7 nm
Proz. mikroporöses Material	0 %	0.5 %	0.4 %	4.5 %
	Synthese „Kurzzeit“	Syn. „Atmosphärendruck“	Na-ZSM-5	
Multipoint BET (0.1 -0.35 p/p <sub>0</sub> )	120.1 m <sup>2</sup> /g	202 m <sup>2</sup> /g	368.1 m <sup>2</sup> /g	
Porenvolumen (Porenradius 1.8-100 nm)	0.49 cm <sup>3</sup> /g	0.51 cm <sup>3</sup> /g	0.18 cm <sup>3</sup> /g	
Mittl. Porenradius	16.2 nm	4.3 nm	n.b.	
Proz. mikroporöses Material	6.7 %	5.9 %	100 %	

Der prozentuale Wert für das entstandene mikroporöse Material ist aus den Achsenabschnitten der Daten eines *t*-Plots abgeleitet, wobei der Achsenabschnitt von reiner

Tonerde als 0 % und der von reinem Zeolith ZSM-5 als 100 % gesetzt werden (beispielhafte Berechnung ist im Anhang Kapitel 9.5, Seite 155 dargestellt). Der  $t$ -Plot ist ein wertvolles Tool zur Bestimmung von mikroporösem Materialien und wurde bereits erfolgreich zur Bestimmung von Zeolithen in mesoporösen Matrizes eingesetzt [10]. Eine Bestimmung der prozentualen Menge an mikroporösem Material mit Hilfe von XRD-Daten ist bei diesen geringen Konzentrationen nicht möglich.

## 4.2. Synthese durch spätere Zugabe der $\gamma$ -Tonerdepartikel

Die Kristallisation von Zeolithen lässt sich oft in zwei große Teilbereiche untergliedern. Erstens in eine Induktions- und Nukleationsphase, in der sich die Keime bilden und zweitens eine Kristallwachstumsphase, in der die Kristalle so lange wachsen, bis die Edukte verbraucht sind. Eine Möglichkeit den alkalischen Angriff auf die Tonerde zu minimieren, ist es die  $\gamma$ -Tonerdepartikel erst nach der Nukleationsphase zur ZSM-5-Synthesemischung hinzu zugeben. Um den Zeitpunkt der Nukleation gut abschätzen zu können, wurde eine Synthese nach Müller und Unger verwendet, die nach einem Zeitraum von 5 Tagen abgeschlossen ist [11]. Als Templat diente Tetrapropylammoniumbromid (TPABr); als Aluminiumquelle wurde Pural SB und als Siliciumquelle kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40) verwendet. Der Mineralisator wurde in Form von einer ammoniakalischen Lösung der Synthesemischung zugegeben. Die Synthesemischung hatte eine molare Zusammensetzung von:



Zuerst wurden die Siliciumquelle und das entmineralisierte Wasser zusammengegeben. Die Lösung wurde gut durchmischt und die Aluminiumquelle sowie das Templat zugegeben. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Ammoniaklösung zusammen mit den  $\gamma$ -Tonerdepartikeln zudosiert und für weitere 30 min gerührt. Die Synthesemischung wurde in einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav gegeben und bei 6 U/min des Autoklavs für 120 h bei 180 °C gehalten. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Wie anhand der Abb. 4.4 zu erkennen ist, wachsen die Kristalle sehr gut an der äußeren Oberfläche auf. Aus den Daten der Porenanalyse Tabelle 4.1 (Seite 40) ist zu entnehmen, dass sich die Tonerdepartikel zwar nur im sehr geringen Umfang auflösen, sich gleichzeitig aber nur sehr wenig mikroporöses Material auf und in den Tonerdekugeln abscheiden lässt.

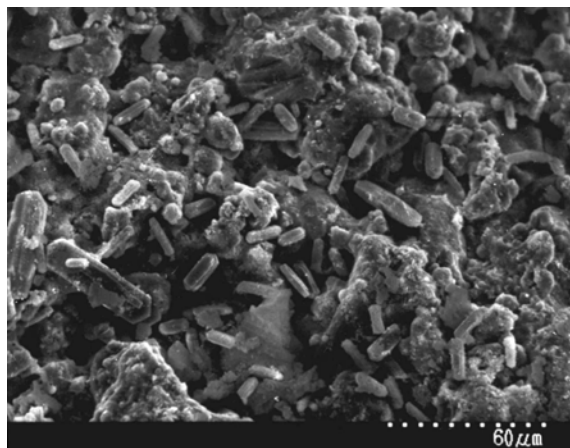


Abb. 4.4 ZSM-5-Kristalle an der äußeren Oberfläche von  $\gamma$ -Tonerdepartikeln

### 4.3. Templatfreie Synthese

Templatfreie ZSM-5-Synthesen zeichnen sich durch relativ kurze Synthesezeiten und der Herstellung relativ kleiner Kristalle aus sowie der Möglichkeit bei relativ niedrigen Si/Al-Verhältnissen zu arbeiten. Da sich immer Aluminiumoxid aus den Partikeln herauslösen kann und sich damit das Si/Al-Verhältnis im Gel erniedrigt, sollte sich diese Methode sehr gut eignen um Zeolithe auf Tonerde aufzukristallisieren. Es wurde eine Synthese nach Machado et al. angewandt [12]. Die Ausgangsmaterialien waren  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  und als Siliciumquelle kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40). Die Synthesemischung hatte eine molare Zusammensetzung von:



Es wurde zunächst eine Lösung aus  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  und entmineralisiertem Wasser unter Rühren hergestellt. In diese Lösung wurde das kolloidale Silica und die  $\gamma$ -Tonerdepartikel gegeben und für weitere 30 min gerührt. Die Synthesemischung wurde in einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav gegeben und bei 6 U/min des Autoklavs für 24 h bei 200 °C gehalten. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Wie anhand der Tabelle 4.1 (Seite 40) und der Abb. 4.5 zu erkennen ist, lässt sich im guten Maße mikroporöses Material auf den Kugeln abscheiden. Gleichzeitig wird aber auch die spezifische Oberfläche auf die Hälfte reduziert und die Poren auf den fast vierfachen Radius erweitert. Dies führte zu einem nicht hinnehmbaren Verlust der Bruchhärte (< 20 N).

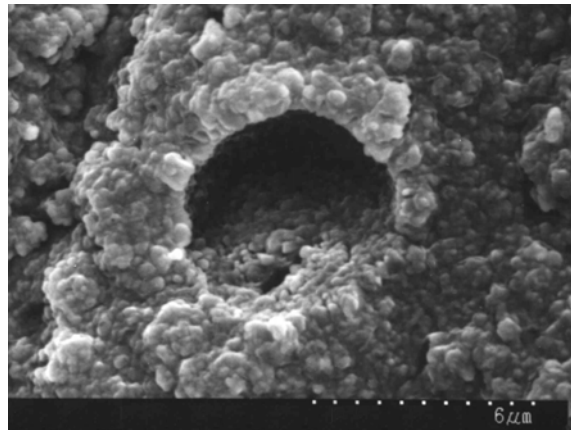


Abb. 4.5 Innere Oberfläche einer  $\gamma$ -Tonerdekugel nach Zugabe zu templatfreien ZSM-5-Synthesen

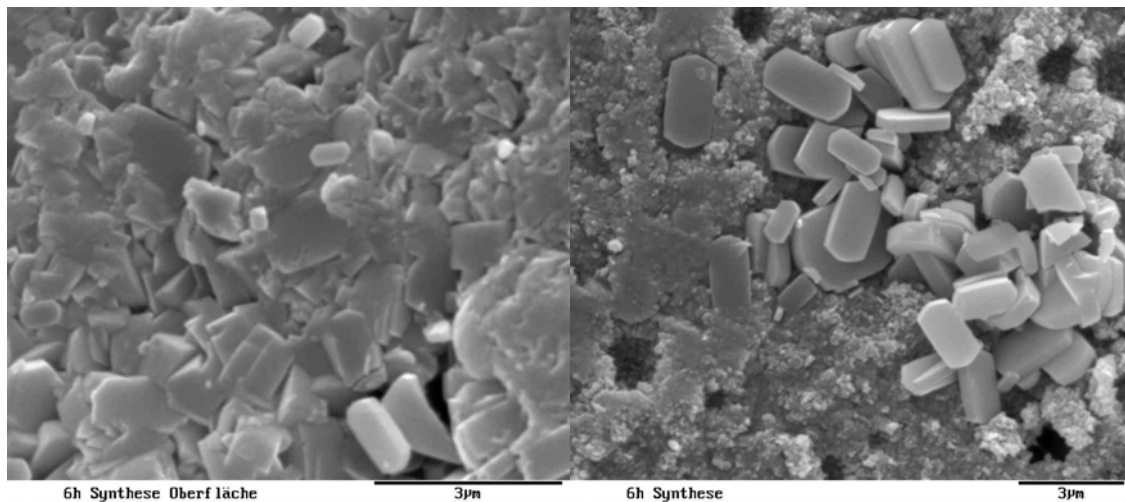
#### 4.4. Beaufschlagung durch kurze Kontaktzeit (Kurzezeitsynthese)

Durch geeignete Variation der Syntheseparameter (u.a. Synthesetemperatur, Templatkonzentration und Aluminium- und Siliciumquelle) lassen sich die ZSM-5-Synthesen erheblich verkürzen. Je nach Si/Al-Verhältnis betragen die Syntheseweiten nach einer in der Arbeitsgruppe von Brehm weiterentwickelten Synthese 4-10 Stunden. Durch die Verwendung einer solchen Synthese wird die Kontaktzeit zwischen Tonerdepartikel und Synthesegel erheblich reduziert. Die Ausgangsmaterialien für die Synthese sind kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40), NaOH, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) sowie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Die Synthesemischung hatte eine molare Zusammensetzung von:



Als erstes wurden NaOH, TPABr und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  im entmineralisierten Wasser gelöst, so dass eine klare Lösung entstand. In diese Lösung wurde das kolloidale Silica und die  $\gamma$ -Tonerdepartikel gegeben und für weitere 30 min gerührt. Die Synthesemischung wurde in einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav gegeben und bei 6 U/min des Autoklavs für 4-10 h bei 150-180 °C gehalten. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) der äußeren und inneren Oberfläche der Tonerdepartikel sind in den Abb. 4.6 a und Abb. 4.6 b dargestellt.



**Abb. 4.6 a)** Äußere Oberfläche und **b)** innere Oberfläche einer mit ZSM-5 beaufschlagten Tonerdekugel („Kurzzzeitsynthese“)

Die Aufkristallisation von ZSM-5 ist anhand des Kristallhabitus gut zu erkennen. Die Porenanalysedaten in der Tabelle 4.1 (Seite 40) zeigen hingegen, dass die spezifische Oberfläche wieder stark reduziert wurde und der Porenradius stark vergrößert wurde. Dies führt abermals zu einer nicht tolerierbaren Abnahme der Bruchhärte ( $< 20$  N).

#### 4.5. Synthese bei niedrigen Temperaturen und Atmosphärendruck

Bei den bisher vorgestellten Synthesen wurden stets hohe Temperaturen und erhöhte Drücke angewandt (in der Regel  $180^{\circ}\text{C}$  und ca. 15 bar autogener Druck). Dies führte fast immer zu einer starken Aufweitung des Porengefüges und einem damit verbundenen Verlust an Stabilität und spezifischer Oberfläche. ZSM-5-Synthesen lassen sich aber ebenfalls bei Temperaturen unter  $100^{\circ}\text{C}$  und Atmosphärendruck durchführen [13]. Die ZSM-5-Synthesen wurden nach einer Vorschrift von Kim et al. durchgeführt [14]. Die Ausgangsmaterialien für die Synthese waren kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40), NaOH, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) sowie  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Die Synthesemischung hatte eine molare Zusammensetzung von:



Als erstes wurden NaOH, TPABr und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  im entmineralisierten Wasser gelöst, so dass eine klare Lösung entstand. In diese Lösung wurde das kolloidale Silica und die  $\gamma$ -Tonerdepartikel gegeben und für weitere 30 min gerührt. Die Mischung wurde in einen Kolben überführt, der aus Perfluor-Alkoxy-Polymer (PFA) bestand, und mit KPG-Rührer sowie Rückflusskühler versehen. Die Synthesemischung wurde mit einer konstanten

Geschwindigkeit von 350 U/min gerührt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Wie in der Abb. 4.7 dargestellt, ist es durch Wahl dieser ZSM-5-Synthesemethode gelungen einen stabilen Verbund aus Tonerdepartikeln und ZSM-5-Kristallen zu schaffen. In der Tabelle 4.1 (Seite 40) sind die Daten für die Porenanalyse dargestellt. Die spezifische Oberfläche der beaufschlagten Tonerdepartikel hat sich nur geringfügig verkleinert, das Porenvolumen ist infolge der ZSM-5-Kristalle kleiner geworden und der mittlere Porenradius hat sich nur unerheblich aufgeweitet. Die Schaffung eines stabilen Tonerde-Zeolith-Verbundes lässt sich durch ein schnelles Aufwachsen der Kristalle und einen geringfügigen basischen Angriff der Tonerde bei diesen relativ milden Bedingungen interpretiert. Die Bruchhärte solcher Tonerde-Zeolith-Partikel liegt bei 35 N, was für technische Anwendungen ausreichend ist.

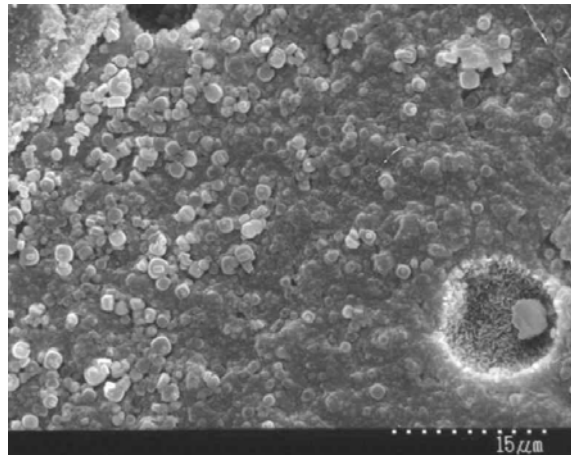


Abb. 4.7 Stabiler Tonerde-Zeolith-Verbund

#### 4.6. Literaturverzeichnis

- [1] E.R. Geus, M.J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* **1992**, 88, 3101.
- [2] V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3635.

- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Release 2004, 7<sup>th</sup> Edition* (Ed.: Wiley VCH), <http://interscience.wiley.com/ullmanns>.
- [4] A. Brehm, U. Antons, A. Bekurdt, in *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes, Stud. Surf. Sci. Catal. 122* (Eds.: G.F. Froment, K.C. Waugh), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 451.
- [5] A. Prasse, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg (Oldenburg), **1997**.
- [6] K.-D. Zanter, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg (Oldenburg), **2000**.
- [7] a) A. Brehm, R. Glöckler, K.F. Noweck, J. Schimanski, K.-D. Zanter, *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 527;  
b) A. Brehm, R. Glöckler, K.F. Noweck, J. Schimanski, K.-D. Zanter, *Chem.-Ing.-Tech.* **2002**, 74, 108.
- [8] K.F. Noweck, J. Schimanski, R. Glöckler, A. Brehm, K.-D. Zanter, in *DE-Pat. 101 10 521 A1*, Sasol Germany GmbH, **2002**.
- [9] R. Aiello, F. Crea, E. Nigro, F. Testa, R. Mostowicz, A. Fonseca, J.B. Nagy, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 28, 241.
- [10] M.F.L. Johnson, *J. Catal.* **1978**, 52, 425.
- [11] U. Müller, K.K. Unger, *Zeolites* **1988**, 8, 154.
- [12] F.J. Machado, C.M. Lopez, M.A. Centeno, C. Urbina, *App. Catal. A: General* **1999**, 181, 29.
- [13] Y. Kiyozumi, K. Suzuki, S. Shin, H. Okado, K. Noguchi, in *US 4,579,994*, Itaru Todoriki, **1986**.
- [14] W.J. Kim, M.C. Lee, D.T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 26, 133.



## 5. Synthese von mikro- und mesoporösen Materialien auf Metallsubstraten

Die Entwicklung der Beschichtung von Trägermaterialien mit mikro- und mesoporösen Materialien ist in den letzten Jahren mit wachsendem Interesse verfolgt worden [1, 2]. Dabei werden in der Regel zwei Ziele verfolgt:

- Die Erzeugung eines geschlossenen Filmes, wobei die Kristalle parallel auf dem Trägermaterial ausgerichtet sind. Die Dicke des Films liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. Anwendungen für diese Art von Filmen sind sehr selektiv arbeitende Membranen und chemische Sensoren (Abb. 5.1 a).
- Die Erzeugung einer weitestgehend geschlossenen festen Phase auf der Oberfläche des Trägermaterials. Die mikro- und mesoporösen Materialien sollen eine Schicht mit möglichst großer Grenzfläche zum umgebenden Fluid bilden, das heißt, die Partikel wachsen möglichst unregelmäßig auf der Oberfläche des Metallsubstrates. Die Dicke einer solchen Schicht liegt im Bereich von fünf bis fünfzig Mikrometer. Anwendungsgebiete für solche Schichten sind die Katalyse sowie die Ausnutzung bevorzugter Adsorptionsvorgänge (Abb. 5.1 b)



**Abb. 5.1 a)** parallel orientierte und **b)** unorientierte mikro- bzw. mesoporöse Schicht

Die großen Vorteile bei der Verwendung von porösen Schichten sind:

- Verbesserte Adsorptionskapazität
- Verkürzte Diffusionszeiten
- Niedriger Druckverlust bei der Verwendung von strukturierten Substraten als Träger
- Anwendung als Membran mit katalytischer Aktivität
- Verbesserter Wärmetransport bei Edelstählen als Trägermaterialien
- Schnelle Response-Zeiten bei der Verwendung als (elektrochemischer) Sensor

Für die Herstellung des Materials wurde eine Reihe von Methoden mit und ohne den Einsatz von Bindern diskutiert. Der Binder arbeitet dabei als eine Art Klebstoff, der einen guten Kontakt zwischen Support und Zeolithkristall schafft. Wird kein Binder benutzt wachsen die

Kristalle durch eine *in situ* Synthese direkt auf der Oberfläche des Trägermaterials auf. Die vier Hauptmethoden zur Erzeugung von Zeolithschichten sind:

1. dip-coating [3]: Die Oberfläche wird mit vorher bereits hergestellten Zeolithen durch den Zusatz von Binder belegt. Dabei entsteht ein Kompositmaterial aus Trägermaterial, Binder und Zeolithschicht. Das dip-coating ist ein sehr vielseitiges Werkzeug für das Abscheiden von dünnen Schichten auf oxidischen Materialien unterschiedlichster Form. Die Verbindung zwischen Zeolithkristallen und dem Trägermaterial wird durch Kondensationsreaktionen zwischen SiOH-Gruppen auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe und Hydroxylgruppen des Trägermaterials erzeugt. Es ist also zwingend notwendig, dass sowohl die Zeolithe als auch das Trägermaterial eine reaktive Oberfläche besitzen. Zur Verstärkung dieser (relativ schwachen) Wechselwirkungen wird der Binder zugesetzt. Durch die Verwendung von Bindern lässt sich ein sehr starker Gesamtverbund schaffen. Der große Nachteil ist, dass sich eine einheitliche und geschlossene Zeolithschicht nur sehr schwer realisieren lässt. Aus diesem Grund wird diese Methode nicht bei der Herstellung von Membranen angewandt.
2. slurry coating [4]: Die Bedeckung des Trägermaterials erfolgt durch eine Benetzung mit Lösung, in der Zeolithe suspendiert vorliegen. Die Flüssigkeit wird anschließend verdampft. Die abgeschiedenen Zeolithe binden durch van der Waals-Kräfte auf der Oberfläche. Durch diese Methode kann eine Monolage Kristalle aufgebracht werden. Das Hauptproblem besteht im homogenen Abscheiden der Zeolithpartikel und der anschließenden Verdampfung. Diese Methode wird oftmals bei der Herstellung von Chromatographie-Säulen angewandt.
3. *in situ* Synthese aus einer verdünnten Reaktionslösung [5]: Das Aufwachsen der Kristalle erfolgt aus einer klaren, verdünnten Reaktionslösung. Die Keime entstehen direkt auf dem Trägermaterial und die Zeolithschicht wächst direkt auf.
4. *in situ* Synthese aus einem kondensiertem Hydrogel [5]: Eine Vielzahl von Zeolithsynthesen finden aus einem stark viskosen Gel statt, welches sich im Laufe der Synthese in der Synthesemischung bildet. Dieses Hydrogel kondensiert als erstes auf der Oberfläche des Trägermaterials. Die Keime werden an der Grenzschicht Gel-Flüssigkeit gebildet. Die Keime wachsen anschließend in Richtung Trägermaterial und können dadurch orientierte Filme auf der Oberfläche erzeugen (siehe auch die Synthese aus einem Gelfilm in Abb. 5.2). Das Hydrogel wird vor allen Dingen bei siliciumreichen Synthesemischungen gebildet. Ist das gebildete Hydrogel jedoch zu viskos und während der Synthese nicht mehr fließfähig, so kann sich das Gel nicht mehr auf die Oberfläche der Substrate legen. Die Kristallisation erfolgt anschließend aus der in Abb. 5.2 dargestellten kugelartigen Gelhülle („Gelkügelchen“). Die Kristalle aus dieser Synthese

sind in der Regel wesentlich größer als die Kristalle, die aus einem weniger viskosen Gel hergestellt wurden.

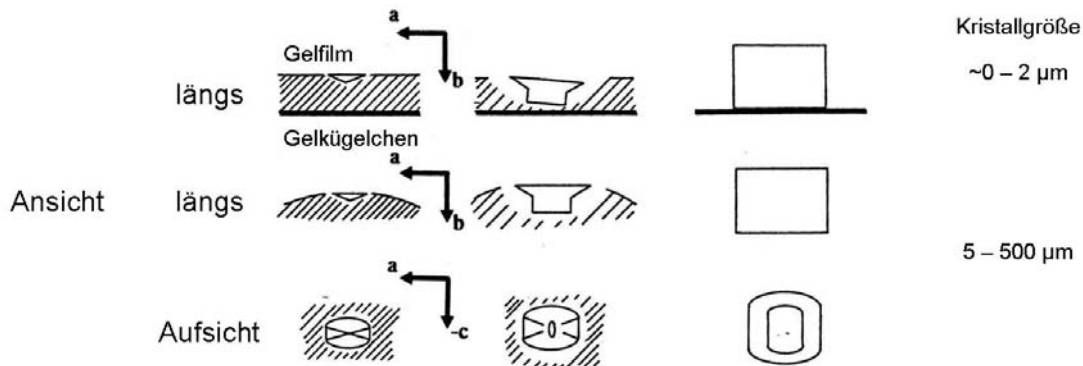


Abb. 5.2 Wachstum von ZSM-5-Kristallen in Richtung des Substrates (nach [5])

Der Einsatz von Edelstählen als Trägermaterial birgt große Vorteile im Gegensatz zu anderen Trägermaterialien. Die eingesetzten Edelstahl-Materialien können sowohl porös wie auch unporös hergestellt werden. Der Einsatz von porösen Metallen führt in der Regel zur Produktion von selektiven Membranen [6-7]. Nicht poröse Edelstähle können in den verschiedensten Formen (z.B. Edstahlgewebe, (Loch-)Bleche, Rohre) hergestellt werden und besitzen je nach Legierungsbestandteil hohe thermische und relativ hohe chemische Stabilität. Aus diesen Gründen sind die Hauptanwendungsgebiete von Verbänden aus Edelstahl und Zeolithen die Katalyse und die Herstellung chemischer Sensoren. In der Katalyse kann oftmals der Effekt der hohen thermischen Leitfähigkeit ausgenutzt werden. Zum anderen kann auch die Orientierung der Zeolithkristalle - und damit der Flüssigkeitsstrom entlang des Trägermaterials - Einfluss auf das katalytische Verhalten nehmen.

### 5.1. Metall gestützte Zeolithbeschichtung – Literaturübersicht

Einen der ersten Versuche einen festen Verbund aus Zeolith und Metall zu schaffen wurde von Davis et al. durchgeführt [8]. Es wurde das Aufwachsen von Zeolith Y auf Kupferträgern untersucht und auch eine Reihe von analytischen Informationen präsentiert. Die Synthese von weiteren Zeolithen wie Na-A [5] und Zeolithe vom Typ MFI [9] wurde auf einer Vielzahl von Metall- und Siliciumträgern beschrieben. Dabei wurden Filmdicken von 3 bis 30 µm erzielt. Der Einfluss der Verdünnung einer ZSM-5-Synthese und der damit verbundenen Orientierung des Zeolithfilms wurde von Jansen et al. untersucht [9]. Dabei konnte festgestellt werden, dass stark viskose Lösungen nicht orientierte Filme erzeugen. Ab einer Verdünnung von

$H_2O/Si=2800$  hingegen liegen die Kristalle seitlich orientiert auf dem Trägermaterial vor (siehe auch Abb. 5.1 a). Ab einer Verdünnung von  $H_2O/Si=6900$  - und der damit verbundenen klaren Lösung - zeigen die Kristalle hingegen eine axiale Orientierung (siehe auch Abb. 5.1 b).

Die Synthese von Mordenit auf Chrompulvern wurde von Xu et al. untersucht [10]. Das Komposit H-MOR/Cr wurde anschließend erfolgreich bei der Isomerisierung von Xylol eingesetzt [11]. Die Synthese wurde bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  und autogenem Druck unter Verwendung einer „vapor phase method“ durchgeführt. Die Beschichtung von Edelmetallgeweben mit ZSM-5 wurde das erste Mal von Calis et al. untersucht [12]. Durch einen Cu-Ionenaustausch konnten diese Materialien daraufhin bei der Selektiven Katalytischen Reduktion (SKR) von  $NO_x$  eingesetzt werden. Das Aufwachsen von großen ZSM-5-Kristallen, welches zu einer hohen Belegung der Edelmetallnetze führt, konnte erfolgreich beschrieben werden [13]. Diese Methode eignete sich auch zum Abscheiden von ZSM-5-Kristallen auf KATAPAK-Elementen und der Austattung dieser Elemente unter reaktiven Bedingungen [14].

Durch den Einsatz einer „seed“-Methode, bei der zuerst Nanopartikel als Keime auf der Oberfläche abgeschieden werden und das Beschichten in einem zweiten Schritt erfolgt, wurden erfolgreich die Zeolithe Na-A [15] und ZSM-5 [16] abgeschieden. Eine andere Methode, bei der vorher Templatomoleküle auf der Oberfläche von vorgefertigten Trägermaterialien abgeschieden wurden, wurde benutzt, um eine große Beladung von Zeolith beta Kristallen auf der Oberfläche sicher zu stellen [17]. Die Beschichtung mit mesoporösem Material ist das erste Mal von Louis et al. beschrieben worden [18].

## 5.2. Vorbehandlung und Reinigung der Edelmetallträger

Bevor die Edelmetallträger mit Zeolithfilmen beschichtet werden, müssen sie gründlich gereinigt werden. Auch andere Formen der Vorbehandlung können zur Verbesserung des Aufwachsens führen, in dem die Anzahl der Keimpunkte auf der Oberfläche des Edelmetalls erhöht wird. Dies führt in der Regel zu einer einheitlicheren und fester gebundenen Zeolithschicht.

Der Einfluss der Reinigung des Supports ist in der Literatur nicht ausreichend diskutiert, aber er stellt einen wichtigen Faktor dar, da Zeolithsynthesen sehr sensitiv auf Verunreinigungen reagieren. Ziel ist es die organischen und anorganischen Verunreinigungen zu entfernen und eine saubere und hydrophile Oberfläche zu schaffen. Die organischen Rückstände wurden in dieser Arbeit durch ein Bad der Trägermaterialien in siedendem Toluol über zwei Stunden entfernt. Die anorganischen Verunreinigungen werden in der Regel durch den Einsatz von verdünnten Säuren oder Basen beseitigt. Diese können aber in höheren Konzentrationen die Oberfläche der Edelmetallträger angreifen, weswegen die Träger in der Regel mit siedender Natronlauge (0.1 molar) für zwei Stunden gereinigt wurden. In Kapitel 5.4 wird der Einfluss

der Vorbehandlung der Edelstahlträger mit Säuren und Basen unterschiedlicher Konzentration beschrieben.

Die Reinigung mit Aceton scheint ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Ausbildung einer kontinuierlicheren Zeolithschicht zu haben [19]. Wahrscheinlich ist dies aber auf die Reinigungswirkung des Acetons und nicht auf eine Veränderung der Oberfläche zurückzuführen. Die große Bedeutung des Säuberns des Supports wird auch in einer Arbeit von Jansen et al. verdeutlicht [9], die eine Reinigungsprozedur verwenden, die auch in der Halbleiterproduktion verwendet wird.

Nach der Reinigung der Edelstahlträger können ebenfalls noch weitere Vorbehandlungen folgen, die die Nukleation von Zeolithkristallen auf der Oberfläche fördert. Ein Ansatz, der von einer Vielzahl von Arbeitsgruppen verfolgt wurde, ist, dass die Templatmoleküle in geeigneter Form auf der Oberfläche des Trägers gebunden werden. Anderson et al. erreichten dies, in dem sich positiv geladene Dabco Polymertemplate<sup>1</sup> während der Synthese von Gmelinit auf PTFE abscheiden und einen Zeolithfilm erzeugen [20]. Auch das Eintauchen des Trägermaterials in eine verdünnte Templatlösung mit anschließender Trocknung führt zu einer Erhöhung der Beladung mit Zeolith beta [17]. Äußerst interessant ist auch der Ansatz von Althof et al. [21] oder Mintova et al. [22]: der strukturdirigierende Effekt des Templats Tetrapropylammonium (TPA) für die Synthese von Zeolithen mit MFI-Struktur wurde simuliert, in dem eine Tripropylammoniumgruppe über eine Thiolbrücke mit einer Goldoberfläche verbunden wurde. Die erzeugten ZSM-5-Filme erwiesen sich als sehr einheitlich und geschlossen.

Abgesehen von chemischen Vorbehandlungen hat eine thermische oder mechanische Behandlung des Trägermaterials ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Ausbildung von Zeolithfilmen auf Kupfersubstraten. Dies wird durch die Erhöhung der Nukleationsrate auf der Oberfläche und eine verbesserte Benetzbarkeit des Trägers erklärt [23]. Der Einfluss einer thermischen Behandlung von Edelstahlträgern wird in Kapitel 5.4 genauer beschrieben.

### **5.3. Beschichtung von Substraten aus Edelstahl in Abhängigkeit der Legierungsbestandteile**

Zeolithsynthesen zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität auf die Art des Metalls, den Synthesebedingungen und der Positionierung des Metallsubstrates im Syntheseautoklav aus [24]. Ein eindeutiger Mechanismus für das Aufwachsen von zeolithischen Schichten wurde

---

<sup>1</sup> Polymer aus 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1,4-Dibrombutan:  $-\left[-\left(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\right)^{2+}-\text{C}_4\text{H}_8-\right]_x \cdot \left[2\text{Br}^-\right]_x$

bisher noch nicht gefunden. Es darf vermutet werden, dass die Anbindung über oxidische Spezies auf der Oberfläche erfolgt. Die verschiedenen Legierungsbestandteile des Stahls haben dabei einen sehr großen Einfluss auf die Ausbildung der äußeren Oberfläche. Grundsätzlich werden die Bestandteile in Karbid-, Austenit- oder Ferritbildner unterschieden [25]. Sie wirken sich außerdem auf das Aussehen der Kornstruktur aus, die womöglich entscheidend für das Auftreten von Ankerpunkten ist [26]. Aus diesem Grund wurden diverse Stahlsorten als Substrat für das Aufkristallisieren von zeolithischen Filmen ausgewählt.

Es wurden handelsübliche Stahlsorten, die von der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH) und der Firma Sintec HTM (Biel, CH) geliefert wurden, verwendet und zusätzlich das Sortiment erweitert, um gezielt den Einfluss der Legierungsbestandteile Chrom und Nickel zu untersuchen. Eine genaue Darstellung der verwendeten Trägermaterialien ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Im weiteren Verlauf wird nur noch die Werkstoff-Nummer (Werk.-Nr.) oder falls diese nicht vorhanden ist, die Bezeichnung für die jeweilige Edelstahlzusammensetzung verwendet. In der Tabelle 5.1 erscheinen in der Spalte „Bezeichnung“ neben dem Symbol der Elemente (z.B. Ni, Mo, Cr) auch die Symbole X, P und S. X steht dabei für hochlegierte Stahlsorten; P und S sind interne Bezeichnungen des Edelstahlherstellers.

Chrom bildet zum Schutz gegen Korrosion eine dünne Oxidschicht und ist damit in Stahllegierungen Träger der Passivität. Chrom wandert außerdem beim Erhitzen des Stahls an die Oberfläche und bildet dort wiederum eine stabile Oxidschicht. Für eine gute Korrosionsbeständigkeit von Stählen ist aber ein Mindestgehalt von etwa 13% Chrom erforderlich [25]. Die Zusätze an Nickel verleihen den Stählen vor allem eine hohe Zugfestigkeit und Zähigkeit. In Verbindung mit Chrom verleiht Nickel ab einem Gehalt von 7% chemische Beständigkeit. Die Primärpassivität des Nickels beruht auf der Ausbildung eines schützenden und selbstheilenden Oxid- oder Hydroxidfilms [26]. Der Abbau dieses Films ist zwar kinetisch stark gehemmt, hohe Zusätze an Nickel machen den Stahl aber nur rostträge. Beide Metalle (Chrom, Nickel) setzen ebenfalls noch die Wärmeausdehnung herab. Chrom liegt wie Aluminium in einer Oxidschicht hauptsächlich in der Oxidationsstufe +3 vor und kann wie auch andere dreiwertige Ionen (z.B. B, Al, Ga, Fe) in das Gitter vieler Zeolithe eingebaut werden. Bei Nickel, welches vor allen Dingen in der Oxidationsstufe +2 und +4 auftritt, ist dieser Effekt nicht bekannt. Deswegen sollte ein Verbund aus Chromoxid und Zeolith zu einem stabilen Verbund durch Sauerstoffspezies auf der Oberfläche von chromreichen Stählen führen, wohingegen dies bei nickelreichen Stählen nicht unbedingt zu erwarten ist.

Des Weiteren werden Metall- oder Nichtmetallzusätze eingesetzt, um legierten Stahl zu gewinnen und die Eigenschaften des Stahls in gewünschter Weise positiv zu verändern. Nickel vermindert thermische Spannungen beim Abschmelzen und verleihen dem Stahl eine große Zähigkeit. Nickelstahl mit 36 % Ni („Invarstahl“) dehnt sich beim Erwärmen praktisch nicht aus und wird daher vielfach für Präzisionsinstrumente benutzt. Ein Zusatz von Chrom

setzt die kritische Abkühlgeschwindigkeit herab, die Anlassbeständigkeit herauf; ferner erhöht sie - neben der Resistenz des Stahls gegenüber korrosiv wirkenden Stoffen - die Härte und die Wärmefestigkeit. Zusätze von Vanadium, Molybdän und Wolfram schränken das Austenitgebiet ein und bilden beständige, sehr harte Carbide. Vanadium wird deshalb in Bau- und Werkzeugstählen zur Verbesserung der Zähigkeit, Molybdän in Stählen für den Dampfkessel- und Turbinenbau, Wolfram in Schnelldrehstählen verwendet. Als Zusatz zu nichtrostenden Stählen erhöht Molybdän die Korrosionsbeständigkeit. Gewisse Wolframstähle mit Zusatz von Cobalt zeichnen sich durch besonders gute magnetische Eigenschaften aus und dienen daher zur Herstellung von Permanentmagneten [27].

**Tabelle 5.1** Form und Zusammensetzung der verwendeten Edelstahlträgermaterialien

Werkst.-Nr.	Bezeichnung	Form*	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Sonstige Metalle >2.5
1.4301	X5 CrNi 18 10	G1, L, P1	17.0-19.0	8.5-10.5	—	—
1.4571	X6 CrNiMoTi 17 12 2	P1	16.5-18.5	10.5-13.5	2.0-2.5	—
1.4034	X46 Cr 13	P1	12.5-14.5	—	—	—
2.4819	NiMo 16 Cr 15 W <sup>†</sup>	G1, P1	14.5-16.5	50.5-59.0	15.0-17.0	W 3.0-4.5; Co 2.5; Fe 4.0-7.0
2.4602	NiCr 21 Mo 14 W <sup>‡</sup>	G1, P1	20.0-22.5	51.0-60.5	12.5-14.5	W 2.5-3.5; Co 2.5; Fe 2.0-6.0
1.3912	Ni 36	P1	—	35.0	—	—
1.2379	X 155 CrVMo 12 1	P2	12.0	—	0.8	—
1.2380	X 220 CrVMo 13 4	P2	12.5	—	1.1	V 4.1
1.2083	X42 Cr 13	P2	14.0	—	—	—
	X 145	P2	6.5	—	1.1	V 6.0
	X 235	P2	20.0	—	1.0	V 4.2
	X 245	P2	5.3	—	1.3	V 9.6
	X 260	P2	26.0	—	1.1	C 2.6
	P4	P2	4.3	—	4.5	W 5.75; V 4.0
1.3344	S 6-5-3	P2	4.2	—	5.0	W 6.4; V 3.1
1.3207	S 10-4-3-10	P2	4.2	—	5.0	W 6.4; Co 8.5; V 3.1
1.3241	S 6-7-6-10	P2	4.2	—	7.0	W 6.5; Co 10.5; V 6.5
1.4539	X1 NiCrMo 25 20 5	G1	19.0-21.0	24.0-26.0	4.0-5.0	—
1.4541	X6 Cr NiTi 18 10	G2	17.0-19.0	9.0-12.0	—	—
1.4435	X2 CrNiMo 18 14 3	G1	16.5-18.5	11.0-14.0	2.5-3.0	—
1.4404	X2 CrNiMo 17 13 2	G1, L	16.5-18.5	11.0-14.0	2.0-2.5	—
1.4306	X2 CrNi 19 11	G2	17.0-19.0	8.5-10.5	—	—
1.4401	X5 CrNiMo 17 12 2	G1	16.5-18.5	10.5-13.5	2.0-2.5	—
1.4439	X2 CrNiMoN 17 13 5	L	16.5-18.5	12.5-14.5	4.0-5.0	—

\* G1 = Gewebe (15x60 mm, Drahtstärke 175  $\mu\text{m}$ ), G2 = Gewebe (15x60 mm, Drahtstärke 250  $\mu\text{m}$ ), L = Lochbleche (15x60 mm), P1 = Plättchen (rund; 8x1 mm), P2 = Plättchen aus pulvermetallurgischen Edelstählen (quadratisch; 10x10x2 mm); † auch Hasteloy<sup>®</sup> C-276; ‡ auch Hasteloy<sup>®</sup> C-22

Das Verhalten der wichtigsten Legierungsbestandteile in alkalischen Lösungen ist ebenfalls zu berücksichtigen, da die Zeolithsynthesen in der Regel bei sehr hohen pH-Werten durchgeführt werden. Bei Eisen und Chrom ist es auf Grund der Spannungsreihe nicht zu erwarten, dass sie bei hohen pH-Werten stabil sind. Sie bilden aber eine geschlossene und gegenüber alkalischen Lösungen stabile Oxidschicht aus. Nickel besitzt auch ohne die Ausbildung einer solchen Schicht eine sehr gute Stabilität gegenüber alkalischen Lösungen. Nur die Legierungsbestandteile Molybdän und Kupfer sind nicht allzu beständig gegenüber einem alkalischen Angriff. So konnte Molybdän in der Struktur von auf Stahl aufgewachsenen Zeolithen wieder gefunden werden [28].

Ziel - der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen - war es aufzuzeigen, dass auch das verwendete Metallsubstrat Einfluss auf das Erscheinungsbild von aufgewachsenen mikro- und mesoporösen Materialien nimmt. In der Regel sollten die anorganischen Schichten in einem einfachen Syntheseschritt in einer einzigen Stufe („Ein-Topf-Synthese“) auf das verwendete Metallsubstrat aufgebracht werden. Neben der mechanischen und thermischen Stabilität der gebildeten anorganischen Schichten kam es bei den Untersuchungen vor allen Dingen auf den Bedeckungsgrad, die Größe, die Anzahl und die Form der aufgewachsenen Partikel sowie die Filmdicke an. Ermittelt wurden diese Parameter anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM-Aufnahmen). Dazu wurden die Bilder durch visuelle Methoden und Bildung von Flächenintegralen durch entsprechende Software ausgewertet.

### 5.3.1. Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 durch Einsatz eines hochviskosen Gels

Die ZSM-5-Synthese von Müller et al. [29] hat sich als sehr zuverlässig erwiesen und führt zu einheitlichen und großen Zeolithkristallen (in der Regel 20-100  $\mu\text{m}$  groß in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis, Abb. 9.15, Seite 142) Als Templat wurde, wie in den meisten ZSM-5-Synthesen, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) eingesetzt. Als Siliciumquelle diente kolloidales  $\text{SiO}_2$ , die Aluminiumquelle war hydratisiertes Aluminiumoxid (Pural SB, Condea). Ammoniak wurde als 25%ige wässrige Lösung eingesetzt. Die Kristallisationszeit betrug 72-120 Stunden unter hydrothermalen Bedingungen und einer Synthesetemperatur von 180 °C und 6 U/min des Autoklavs. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:





Nachteilig bei der Anwendung dieser Synthese sind die langen Syntheszeiten, ein vergleichsweise hoher Templatverbrauch sowie der recht hohe pH-Wert während der Keimbildungsphase. Ein Vorteil hingegen ist der Einsatz von Ammoniak als Mineralisator und die Gewinnung von  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 aus der Synthesemischung. Die Ammoniumform des ZSM-5 lässt sich einfach durch Kalzinieren in die saure H-ZSM-5-Form überführen.

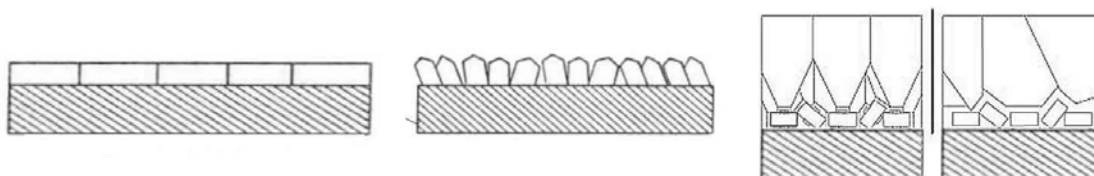
Bei der Synthese der großen ZSM-5-Kristalle zeigte sich, dass die Legierungszusammensetzung keinen Einfluss auf die Ausbildung der zeolithischen Schichten hat. Verantwortlich dafür ist das Auftreten einer hochviskosen, fast gallertartigen Synthesemischung, die nach etwa zwei Tagen gebildet wird. Dieser Film ist zu viskos um sich auf das Substrat zu legen und die ZSM-5-Kristalle können nicht - wie in Abb. 5.2 (Seite 49) dargestellt - aus einem Gelfilm in Richtung Substrat wachsen. Die Startpunkte der Kristallisation sind Gelkügelchen, die anschließend in Kontakt mit dem Substrat treten müssen um ein Aufwachsen der Kristalle zu erreichen. Durch dieses Wachstum der Kristalle verliert die Beschaffenheit des Substrates ihren Einfluss auf die Zeolithsynthese und die Kristalle wachsen für die verschiedenen Legierungen gleich auf. Beispiele für diesen festgestellten Effekt sind die REM-Aufnahmen im Anhang in Abb. 9.16. Obwohl die beiden Edelstahlplättchen eine völlig andere Legierungszusammensetzung haben (Werk.-Nr. 1.4571 und 2.4602) ist zu erkennen, dass sich erst eine dünne Schicht aus ZSM-5-Kristallen auf den Plättchen bildet und sich anschließend eine (mehr oder weniger) geschlossene Schicht aus Kristallen auf die Primärschicht legt.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der ZSM-5-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.9 a entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.9 b) [30]. Das XRD-Spektrum (dargestellt in Abb. 9.3, Seite 136) entsprach einer reinen ZSM-5-Phase ohne Verunreinigung.

### 5.3.2. Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 durch Einsatz einer templatfreien Synthese

Für die Synthese von ZSM-5-Filmen aus einer templatfreien Synthesemischung sollte sich infolge anderer Mechanismen ein völlig anderes Bild zeigen. Bedingt durch die hohe Konzentration an Aluminiumionen und das Fehlen des Templats in der Lösung wird die Ausbildung eines Gelfilms/-hülle nach dem oben beschriebenen Mechanismus (Abb. 5.2, Seite 49) stark gestört. Die Synthese der Kristalle kann jetzt auch direkt an der oxidischen Oberfläche des Substrates beginnen. Die Oberflächenbeschaffenheit hat bei diesem Mechanismus einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Zeolithschicht. Eine weitere Möglichkeit, das Erscheinungsbild des Films zu verändern, ergibt sich bei

ZSM-5-Synthesen, die zur Ausbildung von relativ kleinen Kristallen führt [31]. Hier kann eine erste Schicht aus unorientierten ZSM-5-Kristallen trotzdem zu einem orientierten Zeolithfilm führen, wie in Abb. 5.3 c dargestellt. Die drei möglichen Formen einer Zeolithschicht sind in Abb. 5.3 zusammengefasst. ZSM-5-Kristalle besitzen einen anisotropen Ausdehnungskoeffizienten, weswegen die Kristalle wie in Abb. 5.3 b + c aufgewachsen sein sollten, um eine gute thermische Stabilität zu gewähren. Durch die Orientierung der Kristalle auf dem Substrat lässt sich auf relativ einfache Weise der Kristallisationsmechanismus überprüfen oder feststellen.

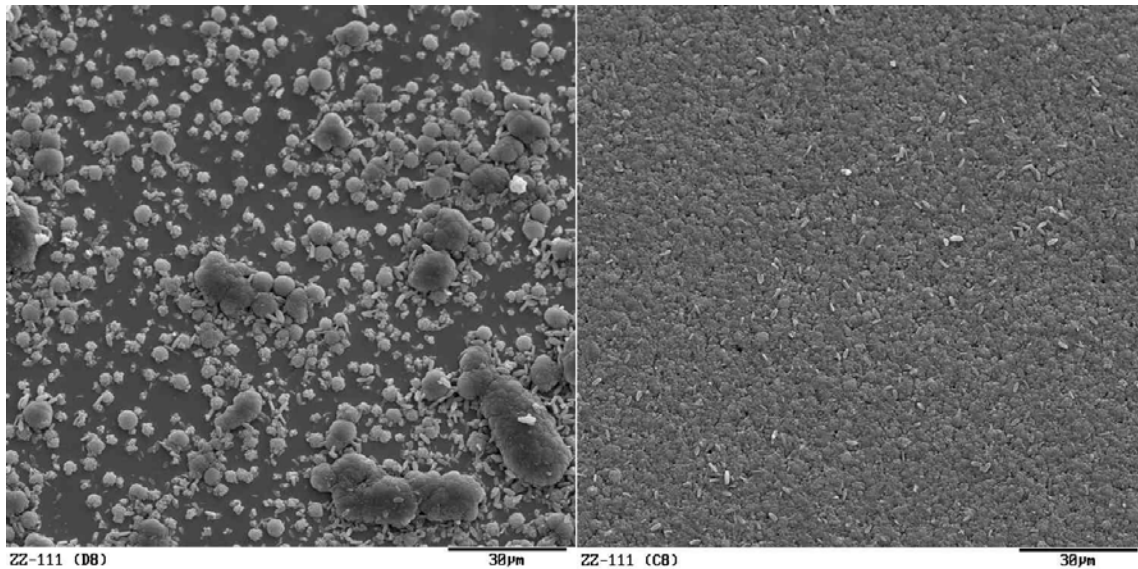


**Abb. 5.3** Wachstum von Zeolithschichten **a)** aus einem Gelfilm **b)** direkt von der Oberfläche **c)** unter Bildung einer Polylage an Kristallen [31]

Die templatfreie Synthese wurde nach einer Vorschrift von Schwieger et al. durchgeführt [32]. Natriumsilikat, Natriumaluminat, und NaOH wurden als Ausgangsmaterialien benutzt. Als erstes wurde das NaOH in Wasser gelöst und anschließend die Silicium- und Aluminiumquelle in gelöster Form unter ständigem Rühren gegeben. Die Mischung wurde für weitere 15 min gerührt und zusammen mit den Edelstahlsubstraten in einen mit PTFE ausgekleideten Autoklav gegeben. Der Autoklav wurde bei 6 U/min bei 175 °C für 36-72 Stunden gewälzt. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



Bei der templatfreien Synthese konnte festgestellt werden, dass eine hohe Konzentration von Nickel, wie z.B. in den sehr eisenarmen Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen (Werk.-Nr. 2.4602 und 2.4819), die Ausbildung einer geschlossenen Schicht stört, während ein gewisser Chromanteil in der Legierung die Ausbildung fördert (Abb. 5.4). Die schlechtesten Ergebnisse wurden erhalten, wenn der Gehalt an Nickel (>50 %) und an Molybdän (>15 %) extrem hoch waren.



**Abb. 5.4** ZSM-5-Schicht auf Stahl **a)** Hastelloy<sup>®</sup> mit Werk.-Nr. 2.4819 **b)** Chromstahl mit Werk.-Nr. 1.4034 nach einer templatfreien Synthese

Die Auswirkung der Legierungsbestandteile auf das Aussehen des Zeolithfilms lässt sich grob in drei Teilbereiche einteilen:

1. Der Zeolithfilm ist zu 100 % geschlossen und die Zeolithkristalle haben einen wesentlich kleineren Durchmesser als das beiliegende Pulver. Eine Verkleinerung des Durchmessers ist ein wesentliches Anzeichen dafür, dass sich eine Vielzahl von Keimpunkten für die Zeolithe auf der Oberfläche befindet. In diese Kategorie gehören Chromstähle ohne den Zusatz von Nickel oder Molybdän als Legierungsbestandteil. Beim Stahl mit der Werk.-Nr. 1.4034 hat sich z.B. der Durchmesser von max. 5.0 µm (Pulver) auf 3.3 µm (Zeolithschicht) verkleinert.
2. Der Zeolithfilm ist zu 100 % geschlossen und die Zeolithkristalle haben den gleichen Durchmesser wie das beiliegende Pulver. In diese Kategorie fallen Edelstähle mit Legierungsbestandteilen von maximal 20 % Nickel, 20 % Chrom und 5 % Molybdän.
3. Der Zeolithfilm ist nicht geschlossen und es bilden sich Bereiche in denen die ZSM-5-Kristalle zu großen „Haufen“ (siehe Abb. 5.4 a) zusammengewachsen sind. Zu dieser Kategorie gehören Nickelbasislegierungen mit einem Molybdänanteil von mehr als 15 %.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der ZSM-5-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.9 a ist analog dem Aufgenommenen und entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum in

Abb. 9.9 b [30]. XRD-Spektren wurden stichprobenartig aufgenommen und entsprachen (analog der Abb. 9.3, Seite 136) der reinen ZSM-5-Phase ohne Verunreinigung.

### 5.3.3. Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf das Erscheinungsbild von ZSM-5-Filmen unter moderaten Synthesebedingungen

Die Ausbildung von ZSM-5-Schichten wurde unter Verwendung einer ZSM-5-Synthese mit mittlerem Templatgehalt und mittlerem Si/Al-Verhältnis genauer überprüft. Bei dieser Synthese handelt es sich um eine im Zuge dieser Arbeit entwickelte, sehr flexible ZSM-5-Synthese. Die Synthesetemperatur kann zwischen 100 und 200 °C gewählt werden; durch die Zugabe von Aluminiumsulfat kann das Si/Al-Verhältnis zwischen 25 und  $\infty$  eingestellt werden. Die Ausgangsmaterialien für diese Synthese waren kolloidales SiO<sub>2</sub> (Ludox AS 40), Aluminiumsulfat, NaOH und als Templat Tetrapropylammoniumbromid (TPABr). Die Ausgangsmaterialien wurden in Wasser gegeben und die Mischung für 30 min gerührt. Zusammen mit den Edelstahlsubstraten wurden sie dann in Autoklaven überführt. Die Synthesezeit in einem bei 6 U/min gewälzten mit PTFE ausgekleideten Autoklav betrug 4-72 Stunden je nach Temperatur und Si/Al-Verhältnis oder bei den hauptsächlich verwendeten Temperaturen von 150-180 °C zwischen 6 und 16 Stunden. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die molare Zusammensetzung entsprechend des Syntheseansatzes lautete:



Bei einer Synthesetemperatur von 180°C und einem mittleren Si/Al-Verhältnis von 60 wurde der Einfluss der Legierungsbestandteile auf den Bedeckungsgrad ermittelt und ist in Abb. 5.5 dargestellt.

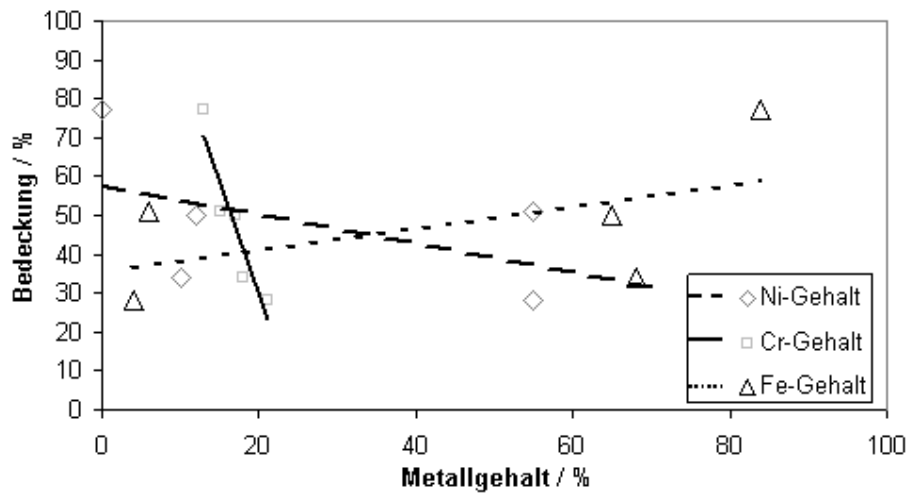


Abb. 5.5 Abhängigkeit des ZSM-5-Bedeckungsgrades vom Metallgehalt

Während der Einfluss der Legierungskomponenten Eisen und Nickel keinen eindeutigen Rückschluss zulassen, ist zu erkennen, dass die Zunahme an Chrom den Bedeckungsgrad an ZSM-5 stark herabsetzt. Es ist aber auch zu erkennen, dass der höchste Bedeckungsgrad mit einer Legierung erzielt wurde, die kein Nickel und 13 % Chrom enthielt. Die Einteilung der Auswirkung der Legierungsbestandteile gelingt wie in Kapitel 5.3.2 auch hier und ist in Tabelle 5.2 dargestellt:

Tabelle 5.2 Einteilung der Edeltstahlarten in Kategorien

Kategorie	Stahlsorte	Bedeckungsgrad [%]	Anzahl der Kristalle N [Kristalle/1000 $\mu\text{m}^2$ ]
1	Chromstahl (Ni, Mo=0)	ca. 75	20
2	Chromnickelstahl (Ni und Cr je <20 %, Mo<5 %)	30-50	30-50
3	Nickelbasislegierung (Mo>15 %)	30-50	10-15

Die Kategorien zwei und drei unterscheiden sich nicht im Bedeckungsgrad. Unterschiede sind aber bei der Anzahl der Kristalle pro Fläche festzustellen. Diese Größe wurde durch einfaches Abzählen der Kristalle und gleichzeitiger Bestimmung der zugehörigen Fläche anhand von REM-Aufnahmen ermittelt. Die höhere Anzahl an Kristallen spricht wiederum für eine gesteigerte Anzahl an Keimpunkten auf der Oberfläche des Stahls.

Verändert wurde daraufhin die Gelzusammensetzung durch Variation der Aluminiumkonzentration. Die Ergebnisse im Bezug auf die Legierungsbestandteile sind in der Abb. 5.6 zusammengefasst. Beim Si/Al-Verhältnis von 25 wurde nicht der

Bedeckungsgrad sondern die Anzahl der Kristalle pro Fläche bestimmt, da die Oberfläche zu 100% mit Zeolithen bedeckt war.

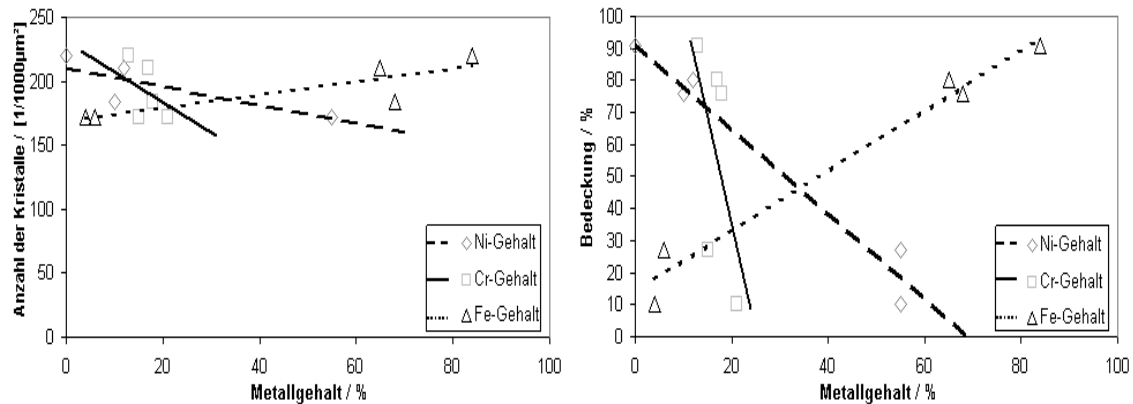


Abb. 5.6 Bedeckung mit ZSM-5-Kristallen a) Synthese mit Si/Al=25 b) Synthese mit Si/Al=∞

Es konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Aluminiumkonzentration generell zu einer Erhöhung des Bedeckungsgrades führt. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die Legierungsbestandteile mit steigendem Aluminiumgehalt weniger Einfluss auf die Ausbildung der Zeolithfilme nehmen (Vergleich der Steigungen der Geraden in Abb. 5.5 und Abb. 5.6). Dies kann durch eine Änderung des Mechanismus des Aufwachsens erklärt werden. Während bei hohem Si/Al-Verhältnis die Beschichtung aus einem Gelfilm (siehe auch Abb. 5.2, Seite 49) erfolgt, was zu einer Orientierung der Zeolithkristalle führt (Abb. 9.17, Seite 143), wachsen die Kristalle mit einem hohen Aluminiumanteil direkt auf der oxidischen Oberfläche des Supports auf (Abb. 9.18, Seite 143). Die Fixierung eines gleichmäßigen Gelfilms auf der Oberfläche reagiert somit sensibler auf verschiedene Legierungsbestandteile als eine Kristallisation aus einzelnen Keimstellen auf der Oberfläche. Zur Unterstützung der Aussage, dass ein niedriges Si/Al-Verhältnis wenig Einfluss auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten nimmt, wurde eine ZSM-5-Synthese analog Formel (10) (Seite 58) mit einem Verhältnis von 45 und einer Synthesetemperatur von 150 °C durchgeführt. Die Synthese verläuft analog der dort beschriebenen Synthese, nur mit dem Unterschied, dass diesmal Edstahlgewebe und -lochbleche hinzugefügt wurden. Einen großen Einfluss der Legierungsbestandteile konnte bei diesen Untersuchungen – wie erwartet - nicht festgestellt werden. Die Gewichtszunahme der Gewebe lag bei verschiedenen Syntheseansätzen und auch verschiedenen Legierungen immer zwischen 1.3- und 9.8 %. Die Verteilung der Gewichtszunahme war aber ohne erkennbares Muster. Anhand der REM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass die Verteilung der Zeolithe auf den Stahlgeweben ebenfalls sehr willkürlich aussah. Neben Bereichen mit einer dichten Zeolithschicht schlossen sich Bereiche an, wo die Oberfläche nur zu 10 % mit Zeolithen

bedeckt war. Was hingegen festzustellen war, dass eine dichte Zeolithschicht vor allen Dingen dort gebildet wurde, wo der Draht des Gewebes vorher besonders mechanisch beansprucht wurde. Dies waren z.B. Stellen, wo der Draht infolge der Gewebestruktur leicht geknickt vorlag. Ein Beispiel für eine geschlossene ZSM-5-Schicht auf einem Bereich, der vorher mechanisch beansprucht wurde, ist in Abb. 9.21 a dargestellt. Liegt der Draht hingegen gerade ohne vorherige mechanische Beanspruchung vor, befinden sich weniger Zeolithe auf der Oberfläche des Stahls. Ein Beispiel für einen Bereich mit wenigen ZSM-5-Kristallen, der vorher nicht mechanisch beansprucht wurde, ist in Abb. 9.21 b dargestellt.

Zusätzlich zu den Untersuchungen bezüglich des Si/Al-Verhältnisses wurden auch Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Aufwachsens von Zeolithkristallen durchgeführt. Dazu wurde die Synthesemischung (10) bei verschiedenen Temperaturen über den jeweils gleichen Zeitraum mit Metallsubstraten in Kontakt gebracht. Es konnte gezeigt werden, dass das Aufwachsen von Zeolithen mit einem mittleren Si/Al-Verhältnis von 60 stark von der Temperatur abhängt und der Gehalt an Zeolithen auf der Oberfläche mit sinkender Temperatur zunimmt. Der Einfluss der Legierungsbestandteile auf das Erscheinungsbild der Zeolithfilme nimmt hingegen mit niedrigerer Temperatur ab (siehe dazu Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3** *Bedeckungsgrad von ZSM-5 in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur*

Werk.-Nr.	Fe-Gehalt [%]	Ni-Gehalt [%]	Cr-Gehalt [%]	Bedeckungsgrad [%]		
				180 °C	165 °C	150 °C
1.4301	68	10	18	34	100	100
1.4571	65	12	17	50	100	100
1.4034	84	0	13	77	100	100
2.4819	6	55	15	51	71	100
2.4602	4	55	21	28	45	100

Wie anhand der Tabelle 5.3 zu erkennen ist, ist das Aufwachsen von ZSM-5-Kristallen bei einer Synthesetemperatur von 165 °C vor allem für nickelreiche und eisenarme Legierungstypen stark eingeschränkt. Wie in den REM-Aufnahmen der Stahllegierung mit der Werk.-Nr. 2.4602 (Abb. 9.19, Seite 144) zu erkennen ist, kristallisieren die ZSM-5-Kristalle direkt auf der Oberfläche des Stahls auf. Mit erhöhter Temperatur wird also die Anzahl der Keimpunkte herabgesetzt, was zu einer Verringerung der Anzahl der Kristalle auf der Oberfläche führt.

Diese Ergebnisse stehen im sehr guten Einklang mit den Untersuchungen von Valtchev et al. [19]. Hier wurde das Aufwachsen von ZSM-5 bei einer Synthesetemperatur von 170 °C auf diversen Metallsubstraten untersucht. Die Erzeugung eines zeolithischen Films gelang auf Stahlplättchen mit der chemischen Zusammensetzung: 0.05-0.08 % C, 0.01 % Si, 0.3-

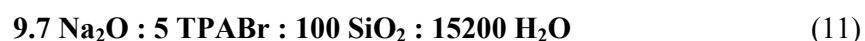
0.45 % Mn, 0.03 % Cr, 0.1 % Ni, 0.03 % S, 0.03 % P und 96-98 % Fe. Nur vereinzelte Zeolithkristalle wurden auf der Oberfläche von Chromplättchen sowie Edelstahlplättchen mit folgender Zusammensetzung abgeschieden: 0.07 % C, 0.6 % Si, 1.0 % Mn, 18.0 % Cr, 13.0 % Ni, 2.0 % W, 0.02 % S, 0.03 % P und 65.28 % Fe. Dies ist in guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen und zeigt auf, dass für die Erzeugung eines ZSM-5-Film der Anteil der Legierungsbestandteile (außer Eisen) nicht zu hoch gewählt werden sollte. Damit die Edelstähle aber eine ausreichende chemische und thermische Stabilität besitzen, ist der Zusatz an gewissen Bestandteilen jedoch unerlässlich.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der ZSM-5-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.9 a ist analog dem Aufgenommenen und entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.9 b) [30]. XRD-Spektren wurden stichprobenartig aufgenommen und entsprachen (analog der Abb. 9.3, Seite 136) der reinen ZSM-5-Phase ohne Verunreinigung.

#### 5.3.4. Die Erzeugung von Silicalite-1-Filmen auf Edstahlgeweben

Im vorangegangenen Abschnitt wurde aufgezeigt, dass mit größerem Si/Al-Verhältnis der Einfluss der Legierungsbestandteile auf die aufgewachsene Schicht zunimmt. Deshalb wurden weiterführende Untersuchungen mit Silicalite-1 ( $\text{Si/Al}=\infty$ ) als aufzuwachsene Komponente durchgeführt. Silicalite-1 besitzt die gleiche MFI-Struktur wie ZSM-5, hat aber aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung eine spezielle Bezeichnung erhalten [33]. Beim Silicalite-1 handelt es sich streng genommen nicht mehr um einen Zeolithen, da er in der Gerüststruktur vollkommen Aluminium frei ist.

Bei der im Zuge dieser Arbeit entwickelten Vorschrift zum Aufwachsen von Silicalite-1, handelt es sich um einen sehr stark verdünnten Ansatz. Ein verdünnter Ansatz erlaubt es, das Verhältnis der Masse an aufgewachsenem Material zu beiliegendem Pulver zu steigern. Als Ausgangsmaterialien für diese Synthese dienten Natriumhydroxid, kolloidales  $\text{SiO}_2$  (Ludox AS 40) und als Templat Tetrapropylammoniumbromid (TPABr). Die Ausgangsmaterialien wurden in Wasser gegeben und die Mischung für 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung besitzt eine ähnliche Viskosität wie Wasser. Die molare Zusammensetzung entsprechend des Syntheseansatzes lautete:



Die Reaktionsmischung wurde zusammen mit den Edstahlträgern in einen mit PTFE ausgekleideten Autoklav überführt. Die Synthesezeit betrug 16 Stunden bei einer



Synthesetemperatur von 180 °C und 6 U/min des Autoklavs. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet. Durch geschicktes Wählen der Menge an Edelstahlgeweben und –lochblechen konnte das Verhältnis des aufgewachsenen Materials zu dem beiliegenden Pulver auf 4:1 gesteigert werden.

Die Legierungsbestandteile der Lochbleche wurden so gewählt, dass bei etwa gleich bleibender Konzentration an Chrom und Nickel der Gehalt an Molybdän variiert. Anhand der Gewichtszunahme (Tabelle 5.4) konnte festgestellt werden, dass eine Steigerung des Molybdängehaltes zu einer Verschlechterung des Aufwachsens von Silicalite-1 führt.

**Tabelle 5.4** Aufwachsverhalten von Silicalite-1 in Abhängigkeit des Molybdängehaltes

Werk.-Nr.	Mo-Gehalt [%]	Gewichtszunahme[%]
1.4301	0	26.1
1.4404	2	16.3
1.4439	5	10.8

Wie bereits vorausgesagt, nehmen die Legierungsbestandteile einen großen Einfluss auf die Ausbildung von Silicalite-1-Schichten. Leider standen keine Substratgewebe aus Chromstählen zur Verfügung, so dass die Abwesenheit von Nickel nicht genauer untersucht werden konnte. Trotzdem konnten die verschiedenen Legierungen in zwei Kategorien einteilt werden:

1. Eisenreiche Stahlgewebe mit einem Eisengehalt von mindestens 65 %. Diese Stähle zeichnen sich durch einen Bedeckungsgrad von 50-90 %. Die Gewichtszunahme liegt bei einer Drahtstärke von 175 µm bei 3-5 %. Die Kristalle wachsen außerdem zum größten Teil orientiert auf der Oberfläche auf (siehe dazu Abb. 9.20 a).
2. Edelstahlgewebe mit einem Eisengehalt von maximal 50 %, dazu gehören die eisenarmen Nickelbasislegierungen aber auch der Edelstahl mit der Werk.-Nr. 1.4539. Diese Legierungen zeichnen sich durch Bedeckungsgrad von 10-50 % aus und die Gewichtszunahme liegt bei einer Drahtstärke von 175 µm bei maximal 3 %. Die Kristalle liegen nicht orientiert auf der Oberfläche vor (siehe dazu Abb. 9.20 b).

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass durch geeignete Wahl der Legierungsbestandteile das Erscheinungsbild von Silicalite-1-Schichten auf gewebeartigen Stahlsubstraten gesteuert werden kann. Sogar die Orientierung der Zeolithkristalle auf der Oberfläche der Substrate lässt sich gezielt steuern.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der ZSM-5-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten

abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.9 a ist analog dem Aufgenommenen und entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.9 b) [30]. XRD-Spektren wurden stichprobenartig aufgenommen und entsprachen (analog der Abb. 9.3, Seite 136) der reinen ZSM-5-Phase ohne Verunreinigung.

#### 5.3.5. Die Erzeugung von ZSM-5-Filmen auf nickelfreien, pulvermetallurgischen Edelstählen

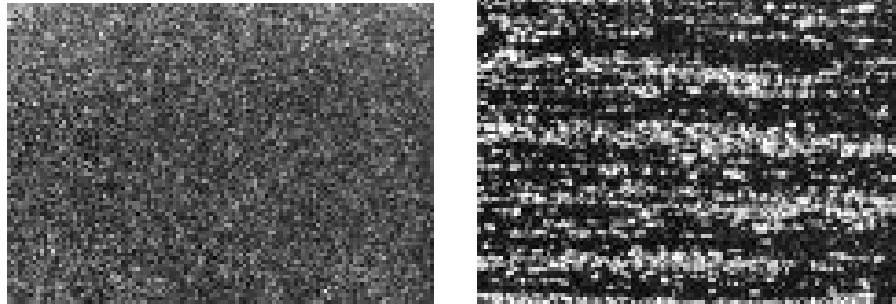
Die Anforderungen an die Edelstähle sind in den letzten Jahren stetig gestiegen. Bedingt durch die hohen Fertigungskosten werden höhere Standzeiten erwartet. Aus diesem Grund sind verstärkt Hochleistungsmaterialien im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik gefordert. Für Edelstähle bedeutet dies, neben der hohen thermischen Stabilität und Druckfestigkeit, auch höhere Verschleißfestigkeit. Ermöglicht werden kann dieses durch eine Erhöhung des Karbidgehaltes. Bei der konventionellen Herstellung von erschmolzenen Stählen führt ein hoher Karbidgehalt aber zu großen und zeitig angeordneten Karbiden und damit zu einer verminderten Zähigkeit. Maximale Standzeiten erreichen die Werkzeuge aber nur dann, wenn der Stahl auch bei hoher Härte und Verschleißfestigkeit noch zäh ist.

Für diese Anforderungen wurden die pulvermetallurgischen Stähle (PM) entwickelt. Sie kombinieren extreme Verschleißfestigkeit und Härte mit einer besonders guten Zähigkeit. Die guten Eigenschaften der PM-Stähle beruhen auf einem aufwendigen Herstellungsverfahren. Das erschmolzene Material wird in kugelartige Tropfen verdüst und anschließend schnell abgekühlt. Dabei erstarren die Tropfen schnell in Form feiner Pulverkörner und die Ausbildung der großen Karbidpartikel wird vollständig unterdrückt. Die so gewonnenen Pulverkörner werden in Kapseln gegeben und bei hohen Temperaturen und Drücken verdichtet und porenfrei gepresst. Das Verfahren zum Verdichten wird heißisostatisches Pressen oder HIP-Verfahren genannt. Die Kapseln lassen sich anschließend zu den handelsüblichen Materialien schmieden.

Der große Vorteil bei diesem Verfahren ist das Vorliegen von fein verteilten Karbidpartikeln die verschleißtragend sind. Die feine und gleichmäßige Karbidanordnung der PM-Stähle führt nun zu einer deutlich verbesserten Zähigkeit. Die pulvermetallurgische Herstellung ermöglicht es außerdem, einen wesentlich höheren Legierungsanteil als bei konventionellen Stählen einzustellen. So wird die Karbidmenge und damit die Verschleißfestigkeit gesteigert, ohne dass die gleichmäßige, feine Struktur mit ihrer guten Zähigkeit verloren geht.

Die feine Karbidverteilung, die in Abb. 5.7 [34] dargestellt ist, bewirkt außerdem, dass Teile aus PM-Stählen beim Wärmebehandeln in allen drei Raumrichtungen dieselbe Maßhaltigkeit aufweisen. Gleichzeitig weisen pulvermetallurgische Stähle durch den hohen Gehalt an Sonderkarbiden ein besonders ausgeprägtes Sekundärhärte-Maximum auf: Nach dem Anlassen steigt die Härte oberhalb von 500 °C nochmals an, wodurch sich eine willkommene

Eigenschaftsverbesserung für das Werkzeug ergibt. Hervorzuheben ist auch, dass die Stähle eine hohe Druckbelastbarkeit aufweisen und sich sehr gut polieren lassen, was ebenfalls auf die feine und gleichmäßige Karbidverteilung zurückzuführen ist.



**Abb. 5.7** Oberfläche von **a)** PM-Stählen und **b)** herkömmlich hergestellter Stahl [34]

Die von der Firma Sintec (Biel, CH) hergestellten PM-Stähle wurden in kleineren Quadern geliefert, aus denen in den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg 10 x 10 mm großen Metallplättchen mit einer Dicke von 2 mm geschnitten wurden. Die Oberfläche der Plättchen wurde anschließend poliert. In der Tabelle 5.1 (Seite 53) sind diese Plättchen mit der Nummer P2 in der Spalte „Form“ gekennzeichnet. Die PM-Stähle sind nickelfrei und zeichnen sich durch eine starke Variation der anderen Legierungsbestandteile aus, die in Tabelle 5.5 dargestellt ist.

**Tabelle 5.5** *Variation der chemischen Zusammensetzung der verwendeten PM-Stähle*

C	Si	Mn	Cr	W	Mo	Co	V
0.5-2.6	0.0-1.6	0.0-0.7	4.2-26.0	0.0-6.5	0.0-7.0	0.0-10.5	0.0-9.6

Durch die Verwendung einer ZSM-5-Synthese mit mittleren Si/Al-Verhältnis und hoher Synthesetemperatur soll der Einfluss der Legierungsbestandteile sowie des besonderen Edelstahlherstellungsverfahrens auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten untersucht werden. Die Untersuchungen sollen mit dem Aufwachsen von ZSM-5-Schichten auf herkömmlich hergestellten Edelstählen verglichen werden.

Als ZSM-5-Synthese wurde eine Synthesemischung benutzt, die an die Zusammensetzung analog der Formel (10) (Seite 58) angelehnt war. Es wurden die gleichen Ausgangsmaterialien und das gleiche Si/Al-Verhältnis sowie dieselbe Prozedur zur Herstellung des Synthesegels verwendet. Die Synthesemischung wurde aber ein wenig verdünnter gewählt, um zu überprüfen, ob eine Verdünnung des Synthesegels die Menge an aufgewachsenen ZSM-5-Kristallen steigert.

Die molare Zusammensetzung entsprechend des Syntheseansatzes lautete in ähnlicher Darstellung wie Formel (10):

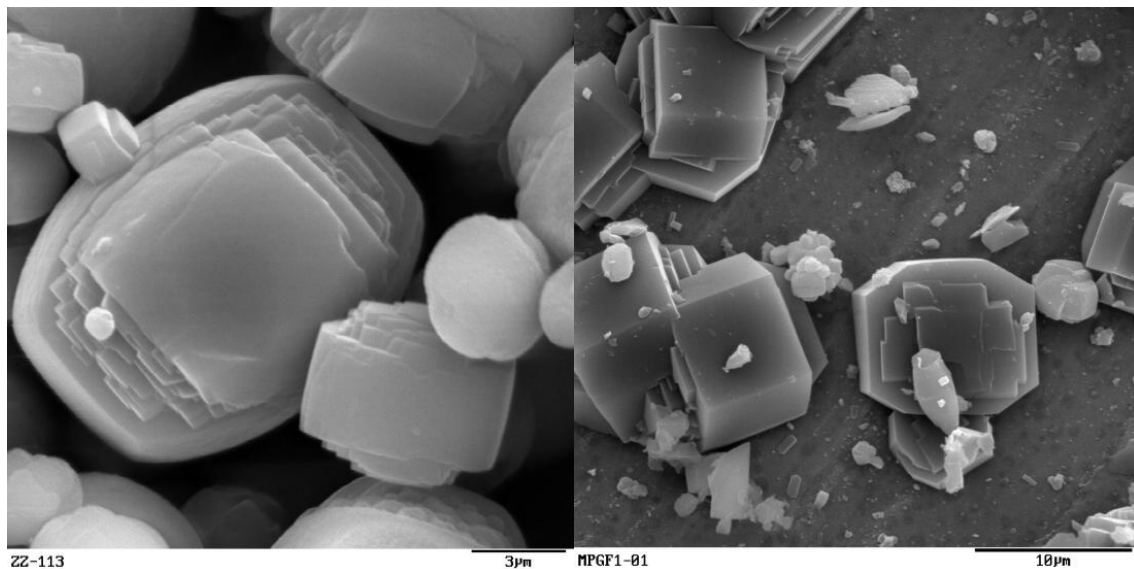


Zusammen mit den Edelstahlsubstraten wurde die Synthesemischung dann in die Autoklaven überführt. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Die Auswertung erfolgte hauptsächlich durch REM-Aufnahmen, durch die der Belegungsgrad an ZSM-5 und die Kristallgröße bestimmt wurden. Durch die Vielzahl der verwendeten Legierungsbestandteile wurde die Auswertung jedoch sehr erschwert. So konnte der Einfluss von Cobalt, Wolfram und auch Molybdän auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten nicht genau geklärt werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 5.3.3 konnten bei diesen Untersuchungen geschlossene Zeolithschichten erzielt werden. Der festgestellte Einfluss der Legierungsbestandteile sei hier kurz skizziert:

- **Chrom:** Der Einfluss von Chrom konnte nicht eindeutig untersucht werden. Bei hohen Chromanteilen konnte zwar eine geschlossene Zeolithschicht auf dem PM-Stahl mit der Bezeichnung X 260 (Cr=26 %) erzielt werden. Der Bedeckungsgrad lag aber beim PM-Stahl X 235 (Cr=20 %, aber auch V=4.2 %, siehe weiter unten unter Punkt „Vanadium“) nur bei ca. 40 %. Auch bei niedrigeren Konzentrationen an Chrom waren die Bedeckungsgrade unterschiedlich. Insgesamt wurden aber bei den (fast) reinen Chromstählen durchgehend bessere Ergebnisse und auch die größten Einzelkristalle erzielt (siehe auch Tabelle 5.6).
- **Wolfram, Molybdän:** Es standen nur vier PM-Stähle mit einem Wolfram- bzw. Molybdängehalt größer 1.3 % zur Verfügung. Bei diesen vier Stählen waren die anderen Legierungsbestandteile so verschieden, dass keine sinnvollen Aussagen getroffen werden konnten. Die maximale Kristallgröße war aber kleiner als auf den anderen PM-Stählen (siehe auch Tabelle 5.6).
- **Cobalt:** Auf der Werk.-Nr. 1.3207 mit einem Cobaltgehalt von 8.5 % wurde eine geschlossene Zeolithschicht erzielt, auf der Werk.-Nr. 1.3241 mit einem Cobaltgehalt von 10.5 % jedoch nur ein Bedeckungsgrad von 80 %.
- **Vanadium:** Auf allen PM-Stählen mit einem Gehalt an Vanadium größer 4.2 % konnte keine geschlossene Zeolithschicht erzielt werden, auf dem Stahl mit der Werk.-Nr. 1.2083 (kein Vanadium) hingegen eine geschlossene Schicht. Des Weiteren wurde eine Besonderheit bei Stählen mit einem Gehalt an Vanadium von > 6 % festgestellt. Der

Habitus der aufgewachsenen Kristalle ist, im Gegensatz zu den Kristallen die normalerweise aus einem solchen Syntheseansatz stammen, leicht verändert. Die Kristalle hatten in der Regel ein Erscheinungsbild, wie es in Abb. 5.8 a dargestellt ist. Der Habitus ist von der Grundfläche oval, wobei die kurzen Seiten gegebenenfalls plan sein können. Auf dem stark vanadiumhaltigen PM-Stählen wurden ZSM-5-Kristalle gefunden, die einen achteckigen Habitus hatten, der in der Abb. 5.8 b zu sehen ist. Dieser achteckige Habitus wurde bisher nur auf diesen Stählen gefunden. Dies ist ein Effekt, der bisher nicht geklärt werden konnte.



**Abb. 5.8** ZSM-5-Kristalle mit **a)** abgerundetem Habitus **b)** achteckigem Habitus auf PM-Stahl mit der Bezeichnung X 245 (V=9.6 %)

Der Bedeckungsgrad und die anhand der REM-Aufnahmen ermittelte maximale Kristallgröße der Kristalle sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

**Tabelle 5.6** Bedeckungsgrad und maximale Kristallgröße von ZSM-5 auf PM-Stählen

Bez.	1.2379	1.2380	1.2083	X 145	X 235	X 245	X 260	P4	1.3344	1.3207	1.3241
Bedeckungsgrad [%]	95	100	100	90	40	25	100	100	100	100	80
Max. Kristallgröße [μm]	11.6	13.3	13.3	12.0	12.6	10.9	12.5	8.5	9.6	11.4	9.7

Bei den herkömmlich hergestellten Edelstählen war zu erkennen, dass nur auf dem reinen Chromstahl eine geschlossene Schicht erzielt werden konnte. Der konventionell hergestellte Edelstahl mit der Werk.-Nr. 1.4034 entsprach etwa genau dem PM-Stahl mit der Werk.-Nr.

1.2083. Auf beiden Edelstählen wurde eine geschlossene, sich entsprechende ZSM-5-Schicht gebildet. Deshalb konnte ein bevorzugtes Aufwachsen von ZSM-5-Kristallen auf PM-Stählen nicht verifiziert werden. Die hier dargestellte Synthesemethode wurde außerdem mit der Synthesemethode in Kapitel 5.3.3 verglichen, wobei diese Methode nur einem etwas verdünnten Ansatz entsprach. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.7 dargestellt.

**Tabelle 5.7** Vergleich zweier ZSM-5-Synthesen

Stahlart	Werk.-Nr.	Bedeckungsgrad [%]		Max. Kristallgröße [ $\mu\text{m}$ ]	
		Kap. 5.3.3	Kap. 5.3.5	Kap. 5.3.3	Kap. 5.3.5
Chrom-Nickel-Stahl	1.4301	34	85	12.4	12.0
	1.4571	50	95	12.9	6.4
Chromstahl	1.4034	77	100	13.5	4.7
	2.4819	51	15	14.1	12.8
Nickelbasislegierung	2.4602	28	50	13.5	9.2
	1.3912	*	5	*	4.0

\* nicht eingesetzt

Durch den Einsatz eines verdünnten Synthesegels kann auf den Chrom-Nickel- und den Chromstählen der Belegungsgrad gesteigert werden. Dieser Effekt ist bereits in der Literatur beschrieben [9]. Er wird dadurch erklärt, dass bei verdünnten Synthesemischungen der Einfluss der heterogenen Keimbildung an der Oberfläche von Substraten im Vergleich zur homogenen Keimbildung in Kern der Synthesemischung gesteigert ist. Überraschenderweise trifft dieses bei Nickelbasislegierungen nicht zu. Das Aufwachsen von ZSM-5-Kristallen auf reinen Nickelstählen misslingt hingegen fast vollständig (siehe dazu auch Abb. 9.22, Seite 145).

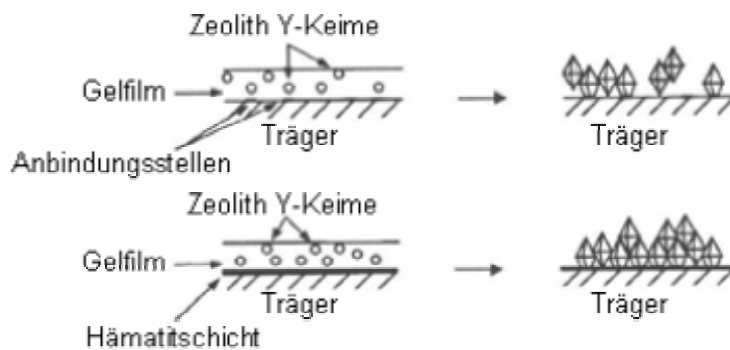
Die Charakterisierung der aufgewachsenen ZSM-5-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der ZSM-5-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Ausnahmen von dem bekannten Habitus wurden oben beschrieben. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.9 a ist analog dem Aufgenommenen und entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.9 b) [30]. XRD-Spektren wurden stichprobenartig aufgenommen und entsprachen (analog der Abb. 9.3, Seite 136) der reinen ZSM-5-Phase ohne Verunreinigung.

### 5.3.6. Die Erzeugung eines Na-Y-Zeolithfilms

Die Erzeugung von Zeolith Y-Filmen auf Edelstahl besitzt, durch die Vielzahl der durch diesen Zeolithyp katalysierten Reaktionen, ein großes Potential. Die Synthese von

Zeolithfilmen mit FAU-Struktur wurde bisher fast ausschließlich durch eine mit Zeolith Y-Kristallen geimpfte Synthesemischung bzw. Substratoberfläche durchgeführt. Verschiedene Substrate wie z.B. Aluminiumoxid [35], Kupfer [36] und metallische Träger [37] wurden erfolgreich eingesetzt. Normalerweise werden die Substrate mit kolloidal suspendierten Zeolith Y-Kristallen in Kontakt gebracht. Die Kristallisationskeime werden dabei mit Bindern wie Böhmit auf der Oberfläche abgeschieden [38] und anschließend durch Kalzinieren gebunden [39]. Alternativ dazu kann die Oberfläche des Trägermaterials auch mit speziellen Polymerlösungen vorbehandelt werden, um die Ladung des Trägers umzukehren. Im weiteren Verlauf wird der Support mit der kolloidalen Suspension in Kontakt gebracht, getrocknet und kalziniert [40]. Die adsorbierten Kristallisationskeime werden anschließend durch einen zweiten Kristallisationsschritt in eine verwachsene Schicht aus Zeolith Y umgewandelt.

Der zweite, nicht so oft durchgeführte, Ansatzpunkt für das Aufwachsen von Zeolith Y ist eine einstufige *in situ* Kristallisation. Diese Kristallisation ist wesentlich einfacher zu handhaben; die Filme besitzen jedoch - infolge der zufälligen Nukleation auf dem Träger - einen nicht so großen Verwachsungsgrad. Während der *in situ* Kristallisation wird zuerst ein amorpher Gelfilm auf der Oberfläche des Trägermaterials abgeschieden. Die Kristalle wachsen anschließend innerhalb des Films und entstehen so in unmittelbarer Nähe des Trägers [41]. Weitere mögliche Startpunkte der Kristallisation sind die Grenzfläche zwischen dem Gelfilm und der Synthesemischung [42] sowie im Kern der Synthesemischung durch einen homogenen Mechanismus (mit anschließender Abscheidung auf dem Träger) [43]. Eine Unterscheidung zwischen diesen verschiedenen Mechanismen ist oft nicht möglich, wenn sich das Trägermaterial (z.B. Aluminiumoxid oder Silicium) während der Synthese auflösen kann. Bei der Aufkristallisation von Zeolith Y scheint es aber äußerst wichtig zu sein, dass durch einen Angriff der Synthesemischung (infolge des hohen pH-Wertes) auf das Trägermaterial Keimpunkte auf der Oberfläche geschaffen werden [44]. Dieser Angriff liegt bei Edelstählen ebenfalls vor, bei denen die Oberfläche der Träger vorher durch einen chemischen Angriff mit Säure oder Base bzw. thermischen Angriff anoxidiert wurde. Diese oxidische Schicht erwies sich als Schlüsselstelle bei der Erzeugung eines geschlossenen Zeolith Y-Films durch eine *in situ* Kristallisation (siehe auch Abb. 5.9) [45]. So wurde festgestellt, dass das Si/Na-Verhältnis der aufgewachsenen Zeolith Y-Partikel mit 100 extrem hoch war. Dies wurde auf eine Stabilisierung durch andere Kationen, die aus der Oberfläche des Stahls herausgelöst wurden, zurückgeführt.



**Abb. 5.9** Die Erzeugung eines Zeolith Y-Films **a)** ohne und **b)** mit oxidischer Zwischenschicht auf der Oberfläche von Edelstahlträgern [45]

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Möglichkeit zu überprüfen, auf unterschiedlichen Stahlsorten auch verschiedenartige Zeolith Y-Filme zu erzeugen, ohne auf dem Edelstahlträger vorher eine oxidische Schicht zu generieren. Dazu wurden die Edelmetallplättchen vorher in siedenden Toluol und 0.1 molarer NaOH-Lösung für jeweils zwei Stunden gereinigt. Die Zeolith Y-Synthese wurde nach einer Vorschrift von Zhao et al. durchgeführt [46]. Der große Vorteil bei der Verwendung dieser Synthesevorschrift liegt darin, dass das Synthesegel vorher nicht bei Raumtemperatur gealtert werden muss (in der Regel 24 Stunden oder länger). Die Synthesemischung kristallisiert auch ohne den Zusatz an Kristallisationskeimen durch. Nachteilig dagegen ist, dass die Synthese relativ anfällig auf Verunreinigungen ist. Das Auftreten von amorphen Material sowie den Zeolithen P (SOD) und Gmelinit (GME) konnte während der Synthese beobachtet werden.

Die Herstellung der Reaktionsmischung erfolgte durch die Zugabe einer Lösung aus  $\text{NaAlO}_2$  und NaOH zu einer verdünnten kolloidalen Siliciumdioxid Lösung (Ludox AS 40). Die Synthesemischung wurde bis zum Zeitpunkt einer konstanten Viskosität für etwa 30 min gerührt. Die Synthesemischung wurde anschließend zusammen mit den Edelmetallträgern in einen mit PTFE ausgekleideten Autoklav überführt. Die Synthesezeit betrug 16 Stunden bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  und Wälzen des Autoklavs bei 6 U/min. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:

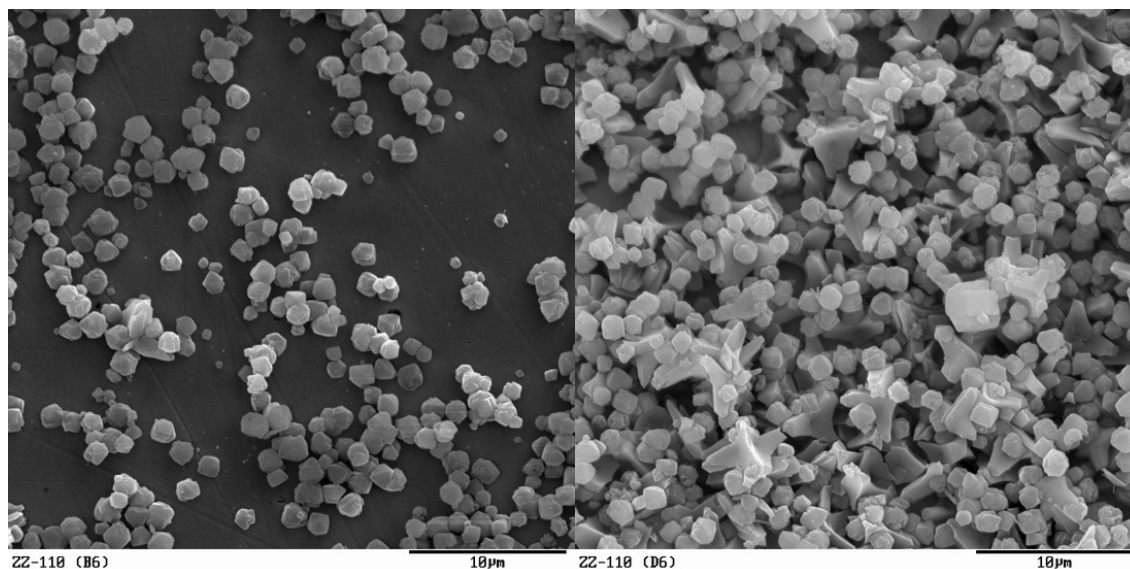


Die Beurteilung der Zeolithfilme und die anschließende Einteilung der Edelstahlträger in Kategorien, die bestimmten Legierungsbestandteilklassen zugeordnet werden können, ist bei



Zeolith Y-Filmen, wie bereits aus der Literatur bekannt, nur sehr schwer möglich [37, 45]. Anhand der REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass auf der Oberfläche der Trägermaterialien bei großen Zeolith Y-Belegungen auch noch eine Fremdphase vorhanden ist. Die XRD-Spektren für diese Proben zeigen aber nur eine reine Zeolith Y-Phase (siehe Anhang, Abb. 9.4). Daraus ist zu schließen, dass es sich bei dieser Fremdphase um amorphes Material handelt. Mit steigendem Belegungsgrad nimmt der Anteil der Fremdphase ebenfalls zu. Dies sind Anzeichen dafür, dass das Aufwachsen der Zeolithe nach dem Mechanismus, der in Abb. 5.9 beschrieben wird, abläuft. Zuerst legt sich eine Gelschicht auf das Trägermaterial, aus dem anschließend die Zeolith Y-Kristalle wachsen. Die Größe und die Dicke dieser Gelschicht sind anschließend entscheidend für die Ausbildung des Zeolith Y-Films. Ist die Gelschicht sehr mächtig, reicht die Kristallisationszeit von 16 Stunden nicht aus, um die ganze Schicht in Zeolithe umzuwandeln, obwohl die Kristallisation im Kern der Reaktionsmischung bereits abgeschlossen ist. Die Dicke der Gelschicht wird durch die Eigenschaften der Edelstahlträger bestimmt. Wie bereits in der Literatur beschrieben [37, 44], beruht dieses nicht nur auf der chemischen Zusammensetzung, sondern auch auf der chemischen, thermischen oder mechanischen Vorbehandlung, dem chemischen Angriff durch Basen während der Kristallisation sowie der Oberflächenspannung des Stahls. Aus diesen Gründen lassen sich die Edelstahlträger nur in zwei Kategorien einteilen:

1. Eisenreiche Edelstähle mit einem Eisenanteil von mindestens 60 %:  
Diese Stähle zeichnen sich durch eine geringere Gesamtbelegung mit anorganischem Material von bis zu 80 % aus. Dafür ist der Fremdphasenanteil mit maximal 20 % relativ klein. Ein Beispiel für diese Zeolith Y-Belegung ist in Abb. 5.10 a dargestellt.
2. Eisenarme Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen mit einem sehr hohen Nickelanteil von über 50 %:  
Diese Legierungen zeichnen sich durch eine sehr hohe Belegung mit anorganischem Material von 90-95 % aus. Der Anteil an der Fremdphase liegt bei diesen Legierungen aber zwischen 40 und 50 %. Ein Beispiel für diese Zeolith Y-Belegung ist in Abb. 5.10 b dargestellt.



**Abb. 5.10** Zeolith Y auf der Oberfläche von Edelstählen mit der a) Werk.-Nr. 1.4571 und b) 2.4819

Die Charakterisierung der aufgewachsenen Zeolith Y-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der Zeolith Y-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das erhaltene Spektrum entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.10) [47].

### 5.3.7. Die Erzeugung von MCM-41-Filmen auf Edelstahl

MCM-41 Katalysatoren werden vorzugsweise in Festbettreaktoren eingesetzt, wo sie als gepacktes Granulat oder extrudierte Pellets mit der Größe von ein paar Millimeter vorliegen. Um die Nachteile solcher Festbettreaktoren, wie z.B. limitierter Wärme- und Stofftransport, hoher Druckverlust und schlechte Hydrodynamik, zu umgehen, können katalytisch aktive Materialien auf der Oberfläche von strukturierten Packungen aufgebracht werden.

Das Aufwachsen von MCM-41-Materialien wurde in der Literatur selten beschrieben. In einer Arbeit von Louis et al. wurden Edstahlgewebe mit einer Drahtstärke von 250 µm und einer Siebgröße von 800 µm verwendet [18]. Die Gewebe wurden durch siedendes Toluol und einer Salzsäurelösung von Verunreinigungen befreit. Anschließend wurden die Gewebe mit einer 0.1 molaren Templatlösung (Cetyltrimethylammoniumbromid [CTMABr]) vorbehandelt. Die Vorbehandlung mit Templatlösung steigerte die Ausbeute an aufgewachsenen MCM-41 Materialien signifikant. So wurden bei nicht vorbehandelten Edstahlgeweben in den REM-Aufnahmen teilweise Bereiche ohne MCM-41 gefunden, während die vorbehandelten Gewebe mit einer dicken, geschlossenen Schicht bedeckt waren.

Ziel dieser Untersuchungen war es festzustellen, ob durch eine Änderung der Legierungszusammensetzung des Stahls sich unterschiedliche Bedeckungsgrade erzielen lassen. In der Vorbehandlung adsorbieren die Templatmoleküle auf der Oberfläche des Edelstahls. Die Templatmoleküle können aber auch während der Synthese auf der Oberfläche adsorbieren. Durch eine Änderung der Legierungsbestandteile kann gegebenenfalls die Affinität des Templats zur Edelstahloberfläche verändert werden. Außerdem ist der Einsatz des Templats kostenintensiv, weswegen der Verzicht auf eine Vorbehandlung mit Templat wünschenswert ist.

Die für die Si-MCM-41 Synthese verwendeten Ausgangsmaterialien waren in dieser Arbeit amorphes  $\text{SiO}_2$  (durchschnittlicher Partikeldurchmesser  $34 \mu\text{m}$ ), Tetramethylammoniumhydroxid (TMA-OH) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTMABr). Zuerst wurde das TMA-OH in Wasser zusammen mit 10 % des Siliciumdioxids gelöst (Lösung A). Anschließend wurde das Templat in Wasser aufgelöst und zu Lösung A gegeben. Zu dieser Mischung wurde der Rest des Siliciumdioxids unter starkem Rühren über einen Zeitraum von zwei Stunden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden gerührt und zusammen mit den Edelstahlträgermaterialien in einen mit PTFE ausgekleideten Autoklav gegeben. Die Synthesezeit betrug 44 Stunden bei einer Umwälzgeschwindigkeit von 6 U/min des Autoklavs und einer Temperatur von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



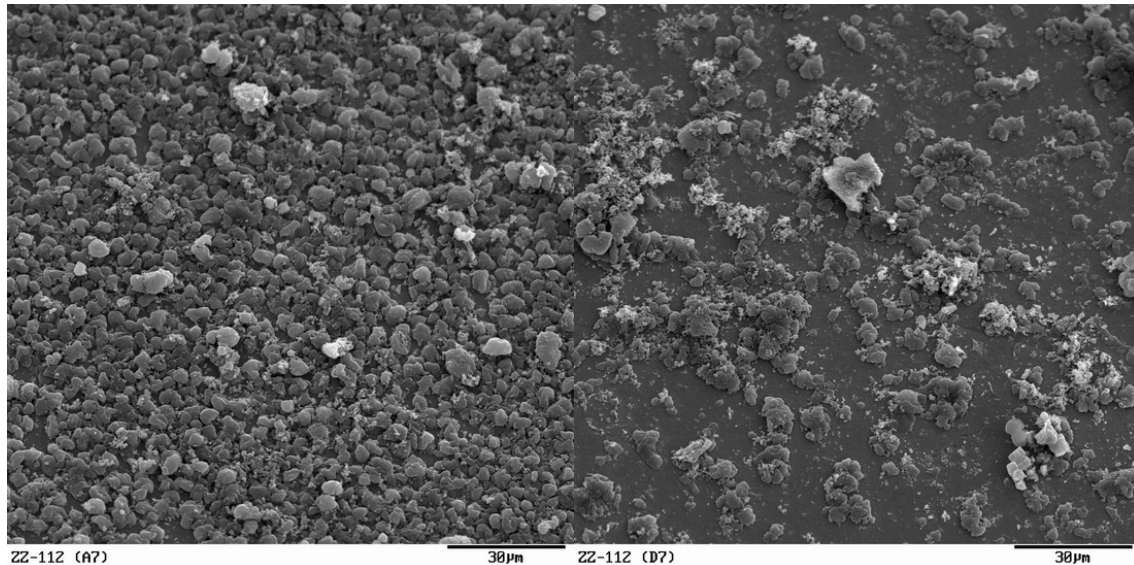
Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.

Anhand der REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass auf keinem Edelstahlplättchen eine geschlossene MCM-41 Schicht erzeugt werden konnte. Die Benetzbarkeit der Edelstahlplättchen mit Templat scheint während der Synthese stark gestört zu sein. Die homogene Bildung der Micellen in der Lösung ist gegenüber der heterogenen Bildung auf der Oberfläche bevorzugt. Nichtsdestotrotz konnten Unterschiede des Bedeckungsgrades für die verschiedenen Legierungen festgestellt werden. Bei diesen Untersuchungen konnte jedoch nicht festgestellt werden, durch welchen Mechanismus die unterschiedlichen Bedeckungsgrade zu erklären waren. Die Einteilung der Legierungen kann wie in Kapitel 5.3.6 in zwei Teile erfolgen:

1. Eisenreiche Edelstähle mit einem Eisenanteil von mindestens 60 %:  
Diese Edelstähle zeichnen sich durch einen hohen Bedeckungsgrad von 85-98 % aus. Es bilden sich auf der Oberfläche partikelartige Teilchen mit einer Größe von bis zu  $8 \mu\text{m}$

aus, die miteinander Verwachsen sind. Ein Beispiel für diese Si-MCM-41-Belegung ist in Abb. 5.11 a dargestellt.

2. Eisenarme Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen mit einem sehr hohen Nickelanteil von über 50 %: Diese Legierungen zeichnen sich durch einen maximalen Bedeckungsgrad von 70 % aus. Die Partikelgröße des mesoporösen Materials ist ungleichmäßig verteilt. Ein Beispiel für diese Si-MCM-41-Belegung ist in Abb. 5.11 b dargestellt.



**Abb. 5.11** Si-MCM-41 auf der Oberfläche von Edelstählen mit der **a)** Werk.-Nr. 1.4301 und **b)** 2.4819

Die Charakterisierung der aufgewachsenen MCM-41-Partikel erfolgte anhand von FT-IR-Spektren. In den Spektren, die in der Abb. 5.12 dargestellt sind, sind die kalzinierte und die unkalzinierte Form der synthetisierten Si-MCM-41-Materialien dargestellt. Das Verschwinden der Transmissionsminima bei ca. 2900 sowie bei 1490 und 1468  $\text{cm}^{-1}$  nach dem Kalzinieren beruht auf dem Entfernen des Templates aus den Poren des mesoporösen Materials. Die langkettigen Alkylgruppen des Templates sind für diese Minima im unkalzinierten Material verantwortlich. Die beiden Spektren entsprechen denen aus der Literatur bekannten Spektren [48], die in der Abb. 9.11 dargestellt sind. Die für MCM-41-Material aus  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisothermen (Abb. 9.41) ermittelten BET Oberflächen lagen im Bereich von 900-1200  $\text{m}^2/\text{g}$  und einer engen Porenradienverteilung (siehe dazu Abb. 9.42).

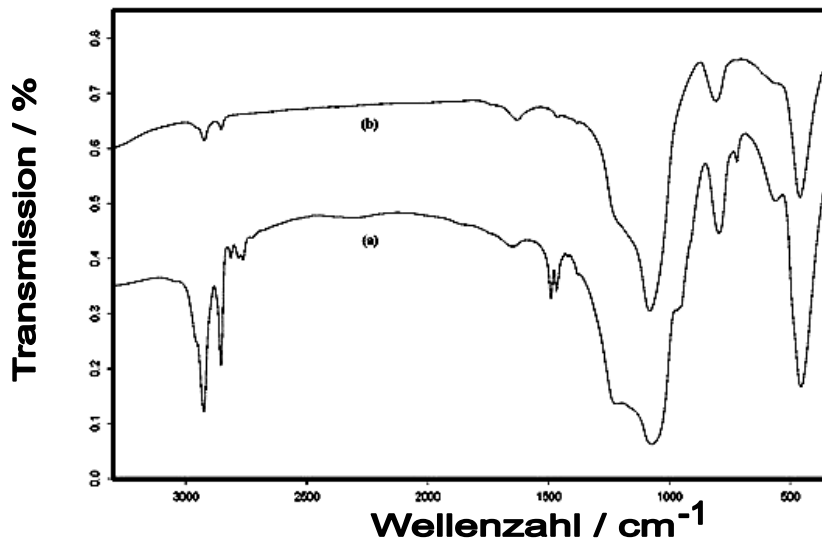
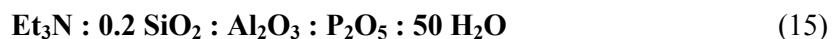


Abb. 5.12 FT-IR-Spektren vom synthetisiertem Si-MCM-41 a) unkalziniert und b) kalziniert

### 5.3.8. Synthese von SAPO-5-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edelstahl

Untersuchungen zum Aufwachsen von SAPO-5 auf Metallsubstraten wurden von Mintova et al. durchgeführt [37]. Die Erzeugung eines geschlossenen SAPO-5 Films gelang nur auf hochlegierten Stahlsubstraten. Auf den anderen Metallsubstraten (z.B. Nickel, Chrom, Kupfer) konnte kein geschlossener oder nur lose gebundener Film erzeugt werden. Deshalb wird angenommen, dass die verschiedenen Legierungsbestandteile des Edelstahls Einfluss auf das Erscheinungsbild von SAPO-5 Filmen nehmen.

Die Synthesevorschrift für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurde von Mintova et al. übernommen [37]. Als Ausgangsmaterialien für die SAPO-5 Synthese dienten hydratisiertes Aluminiumoxid (pseudo-Böhmit), kolloidales SiO<sub>2</sub> (Ludox AS 40), Phosphorsäure und als Templat Triethylamin (Et<sub>3</sub>N). Das hydratisierte Aluminiumoxid wurde in Wasser gegeben und gerührt. Zu dieser Suspension wurde verdünnte Phosphorsäure gegeben. Die Mischung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend das Templat Triethylamin zugegeben und für eine Stunde weitergerührt. Im Anschluss wurde die Siliciumquelle hinzugefügt und weitere 10 min vermischt. Die gesamte Mischung wurde zusammen mit den Edelstahlgeweben in einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav überführt. Die Reaktionszeit betrug 20 Stunden bei 180 °C und 6 U/min des Autoklavs. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet.

Bei den verschiedenen Edelstahlsubstraten ist zu unterscheiden, ob es sich um Lochbleche oder Gewebe handelte und welche Drahtstärke diese Gewebe besaßen. Die Legierungsbestandteile der Lochbleche wurden so gewählt, dass bei etwa gleich bleibender Konzentration an Chrom und Nickel der Gehalt an Molybdän variierte. Anhand der Gewichtszunahme und der REM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass eine Steigerung des Molybdängehaltes zu einer Verschlechterung des Aufwachsens von SAPO-5 führt. Die wichtigsten Daten sind in der Tabelle 5.8 zusammengefasst.

**Tabelle 5.8** Aufwachsverhalten von SAPO-5 auf Edelstahllochblechen in Abhängigkeit des Molybdängehaltes

Werk.-Nr.	Mo-Gehalt [%]	Gewichtszunahme[%]	Bedeckungsgrad [%]
1.4301	0	1.48	85
1.4404	2	0.91	50
1.4439	5	0.28	45

Die Einteilung der Edelmetalle in verschiedene Kategorien - wie in den vorangegangenen Abschnitten - fällt hingegen nur sehr schwer, da die Unterschiede in den einzelnen SAPO-5 Schichten nicht sehr groß sind. Der Bedeckungsgrad lag zwischen 60 und 95 % mit einer Gewichtszunahme der Gewebe nach der Synthese von 0.30 bis 1.20 %. Eindeutig lassen sich wieder nur die eisenreichen Edelstähle und die Nickelbasislegierungen unterscheiden. Bei den vorherigen Untersuchungen war häufig das Aufwachsen auf eisenreichen Edelstählen bevorzugt. Im Gegensatz dazu sieht hier das Erscheinungsbild der SAPO-5 Filme auf den Nickelbasislegierungen geschlossener aus und es lassen sich auch höhere Beladungen an SAPO-5 Materialien erzielen. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die höhere Stabilität der Nickelbasislegierungen bei niedrigen pH-Werten. Die durchgeführten SAPO-5 Synthesen wurden bei einem pH-Wert von ca. 3 durchgeführt. Die Einteilung der Legierungen erfolgt also in zwei Teile:

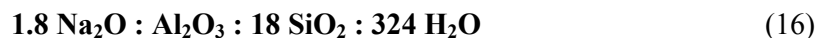
1. Eisenarme Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen mit einem sehr hohen Nickelanteil von über 50 %:  
Diese Legierungen zeichnen sich durch einen Bedeckungsgrad von ca. 95 % und einer Belegung mit SAPO-5-Material von mindestens 11 g SAPO-5/ kg Gewebe aus. Dargestellt ist eine solche SAPO-5-Schicht in Abb. 9.23 a.
2. Eisenreiche Edelstähle mit einem Eisenanteil von mindestens 60 %:  
Diese Edelstähle zeichnen sich durch einen Bedeckungsgrad von maximal 75 % und einer Belegung mit SAPO-5-Material von maximal 11 g SAPO-5/ kg Gewebe aus. Dargestellt ist eine solche SAPO-5-Schicht in Abb. 9.23 b.

Der in der Abb. 9.23 dargestellte Habitus entspricht dem aus der Literatur bekannten [49]. Aus einem Syntheseansatz können sowohl kugelartige als auch hexagonale Kristalle entstehen. Das FT-IR Spektrum in Abb. 9.12 a entspricht ebenfalls dem aus der Literatur bekannten (Abb. 9.12 b) [50].

### 5.3.9. Synthese von Mordenit-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edelstahl

Die Synthese von Mordenitfilmen ist gleich in zweierlei Sicht von besonderem Interesse. Da Mordenit häufig in der Katalyse verwendet wird, kann durch ein Aufwachsen von Mordenit auf strukturierten Packungen, wie bereits aufgezeigt, die Performance des Reaktors verbessert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, eine geschlossene Mordenitschicht auf porösen Materialien als Membran einzusetzen. Mordenit ist infolge seines gradkanaligen, eindimensionalen 12-Ring Porensystems und seiner Hydrophilie (bedingt durch das niedrige Si/Al-Verhältnis) besonders interessant für anorganische Membranen [51].

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurden verschiedene Edstahlgewebe und -lochbeche als Substrat zum Aufwachsen von Mordenit eingesetzt. Einen Mechanismus für das Aufwachsen von Mordenit auf Trägermaterialien wurde bisher noch nicht ermittelt, so dass keine Voraussagen über den Einfluss der Legierungsbestandteile gemacht werden konnten. Diese Synthese von Mordenit erfolgte analog einer Vorschrift von Machado et al. [52]. Die Ausgangsmaterialien waren NaAlO<sub>2</sub>, NaOH und kolloidales SiO<sub>2</sub> (Ludox AS 40). Zuerst wurden die Aluminiumquelle und das NaOH in Wasser gelöst und anschließend unter Rühren die Siliciumquelle zugegeben. Die gesamte Reaktionsmischung wurde für 30 min weitergerührt und daraufhin zusammen mit dem Substrat in einen mit PTFE ausgekleideten Autoklav überführt. Die Synthesezeit betrug 48 Stunden bei einer Temperatur von 200 °C und 6 U/min des Autoklavs. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substratteilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



Sowohl anhand der Gewichtszunahme der Substrate, als auch durch die Auswertung der REM-Aufnahmen des Substrates nach der Synthese ließ sich kein verändertes Aufwachsverhalten der Mordenitkristalle bei veränderter Legierungszusammensetzung erkennen. Die Gewichtszunahme der Gewebe und Lochbleche liegt bei allen Ansätzen und Substraten infolge der kleinen Kristallgröße bei 1-2 %. Wie anhand der REM-Aufnahmen zu

erkennen ist, liegt die Kristallgröße nur bei etwa 1  $\mu\text{m}$ . Trotzdem verwachsen die Kristalle sehr stark miteinander und bilden dadurch eine geschlossene Zeolithschicht, wie in Abb. 9.24 a dargestellt ist. Die geschlossene Zeolithschicht ist aber immer wieder von größeren Bereichen unterbrochen, auf denen, wie in der Abb. 9.24 b zu erkennen ist, keine Zeolithe aufwachsen.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen Mordenitkristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus der Mordenitkristalle wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.13 a entspricht dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.13 b) [30].

### 5.3.10. Synthese von Zeolith A-Beschichtungen auf Geweben und Lochblechen aus Edelstahl

Die Anwendungsfelder von auf Substraten aufgewachsenen Zeolith A-Kristallen können weit gesteckt werden. Eine geschlossene Schicht aus einer Monolage Zeolith A-Kristallen kann als Membran mit bisher unerreichten Trenneigenschaften eingesetzt werden. Eine geschlossene Schicht auf der inneren Oberfläche von GC-Säulen verspricht wiederum interessante Trenneigenschaften. Eine dicke Zeolith A-Schicht (bis 1 mm) auf Metallsubstraten kann wiederum - infolge der sehr hohen Adsorptionswärme bei Wasser – als Bestandteil von effektiven Wärmepumpen dienen [53].

Das Aufwachsen von Zeolith A ist bereits seit Anfang der 90er Jahre bekannt und auf diversen Substraten durchgeführt worden [54]. Die meisten Arbeiten beschränken sich aber auf die Herstellung von Membranen, wobei die Herstellungsmethoden sehr stark variieren. Neben einem Syntheseansatz aus einem viskosen Gel wurden auch eine Reihe von Synthesen aus klaren Lösungen durchgeführt [55-56]. Aber auch Mikrowellensynthesen wurden durchgeführt, um in kurzer Zeit Zeolith A-Membranen mit reproduzierbaren Dicken zu erzeugen [57]. Äußerst interessant ist auch die Synthese von ultradünnen, orientierten Zeolith A-Filmen durch eine zweistufige Methode [58].

Für die hier dargestellten Untersuchungen zum Aufwachsen von Zeolith A auf Geweben und Lochblechen aus Edelstahl wurde ebenfalls eine Synthese aus einer klaren Lösung verwendet [54]. Dies hat den Vorteil, dass die heterogene Keimbildung an der Oberfläche gegenüber der Keimbildung aus der Lösung bevorzugt ist. Als Ausgangsmaterialien für die Synthese dienten Natronwasserglas als Siliciumquelle, dünne Aluminiumbleche und NaOH. Eine Lösung aus der Hälfte der eingesetzten Menge an Wasser und NaOH sowie der ganzen Menge an klein geschnittenem Aluminiumblech wurde so lange gerührt, bis sich das Aluminium aufgelöst hatte (Lösung A). Gleichzeitig wurde eine zweite Lösung aus dem verbleibenden Wasser, NaOH und dem Natronwasserglas hergestellt (Lösung B). Die Lösung



A und B wurden anschließend in eine gründlich gereinigte Polypropylenflasche mit Deckel überführt und für 15 min gerührt. Die Syntheszeit betrug drei Stunden bei einer Synthesetemperatur von 90 °C unter statischen Bedingungen. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde das feste Produkt abfiltriert und die großen Substrateilchen mit einem groben Sieb vom beiliegenden Pulver abgetrennt. Die Feststoffe und Substrate wurden anschließend mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatzes lautete:



Die Auswertung des Aufwachsverhaltes von Zeolith A-Kristallen wurde anhand der Gewichtszunahme der Substrate und REM-Aufnahmen verfolgt. Alle verwendeten Substrate waren mit einer geschlossenen Zeolith A-Schicht belegt, ohne dabei Unterschiede durch eine Veränderung der Legierungszusammensetzung festzustellen. Die Gewichtszunahme der Substrate ist in der Tabelle 5.9 dargestellt und zeigt bis auf das Lochblech mit der Werk.-Nr. 1.4439, welches das Lochblech mit dem höchsten Molybdängehalt in dieser Versuchsreihe war, keine besonderen Ausreißer. Das Molybdän das Aufwachsen von Zeolithen unterdrückt, steht im gutem Einklang mit den Ergebnissen aus dem Abschnitt 5.3.4. Die Gewichtszunahme der Gewebe mit kleinerer Drahtstärke ist infolge der größeren Oberfläche höher als für die Gewebe mit einer Drahtstärke von 250 µm.

**Tabelle 5.9** *Gewichtszunahme der Edelstahlsubstrate*

Substrat	Min. Gewichtszunahme [%]	Max. Gewichtszunahme [%]
Gewebe (Drahtstärke 175 µm)	3.6	5.0
Gewebe (Drahtstärke 250 µm)	2.8	3.3
Diverse Lochbleche	7.2	7.4
Lochblech Werk.-Nr. 1.4439	4.2	6.2

Für das Auftreten von unterschiedlichen Erscheinungsbildern von Zeolith A-Schichten auf der Oberfläche von Substraten lassen sich wiederum Erklärungsversuche finden, wobei der Ansatzpunkt häufig der Mechanismus der Keimbildung ist. Wie in der Arbeit von Jansen et al. [9] beschrieben, startet im Allgemeinen die Nukleation sowie das Kristallwachstum früher auf der Oberfläche von Substraten als im Kern der Flüssigkeit und eine Gelphase legt sich im frühen Stadium der Kristallisation schnell auf der Oberfläche des Substrates. In dieser Arbeit waren Unterschiede im Erscheinungsbild der Zeolithschicht auf diversen Substraten, wie Kupfer, Nickel, Edelstahl oder Titan - die sich während der Synthese nicht auflösen - nicht festzustellen. Auch auf den - in dieser Arbeit verwendeten - diversen Edelstahllegierungen legt sich ein Gel auf die Oberfläche der Substrate und die Bildung dieser

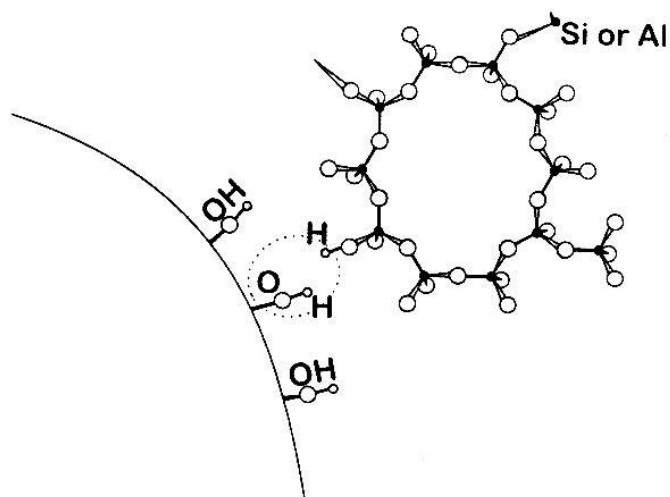
Schicht in unabhängig von den Legierungsbestandteilen. Nur ein hoher Anteil an Molybdän in der Legierung zeigte einen negativen Einfluss auf die Formierung der Gelschicht oder der Ausbildung der Zeolithschicht.

Neben der Bildung von Zeolithen auf oder in der Nähe der Oberfläche entstehen gleichzeitig Zeolithe im Kern der Flüssigkeit. Im Zuge der Kristallisation legen sich diese Kristalle auf die Oberfläche der Substrate und können mit dieser verwachsen. Das Erscheinungsbild der Zeolith A-Schicht weist deshalb auch häufig eine ungleichmäßige Verteilung der Kristallgröße (dargestellt in Abb. 9.25) auf.

Die Charakterisierung der aufgewachsenen Zeolith A-Kristalle erfolgte anhand von REM-Aufnahmen, in denen der aus der Literatur bekannte Habitus für Zeolith A-Kristalle und – Schichten wieder gefunden werden konnte. Zudem wurde Material von den Substraten abgekratzt, um ein FT-IR-Spektrum aufzunehmen. Das Spektrum in Abb. 9.14 a entspricht dem aus der Literatur bekannten Spektrum (Abb. 9.14 b) [47]. XRD-Spektren wurden stichprobenartig aufgenommen und entsprachen (analog der Abb. 9.5, Seite 137) der reinen Zeolith A-Phase ohne Verunreinigung.

#### **5.4. Beschichtung von Edelstahlträgern mit ZSM-5 in Abhängigkeit der Vorbehandlung**

Das diverse Zeolithe bevorzugt auf oder in der Nähe der Oberfläche gebildet und wachsen können, gilt aufgrund der zahlreichen Publikationen als gesichert [5, 59]. Die Art der Zeolithe sowie die Form und Natur der Trägermaterialien können dabei sehr stark variieren. Der exakte Mechanismus, wie Zeolithe auf der Oberfläche anhaften, bleibt bisher jedoch noch ungeklärt. Die gute thermische und mechanische Stabilität der aufgewachsenen Kristalle lassen aber auf eine sehr feste, chemische Bindung schließen. Viele Anzeichen sprechen für eine Kondensationsreaktion zwischen OH-Gruppen des Trägermaterials mit OH-Gruppen der Zeolithkristalle (siehe dazu auch Abb. 5.13). Die OH-Gruppen des Trägermaterials stammen dabei von Oxiden oder von der dünnen, oxidischen Oberfläche von Metallen oder Stählen.



**Abb. 5.13** Möglicher Mechanismus des Anhaftens von Zeolithkristallen auf der Oberfläche von Trägermaterialien [59]

Wenn der in Abb. 5.13 beschriebene Mechanismus zutrifft, lässt sich gegebenenfalls die Anzahl der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Substrates durch eine Vorbehandlung steigern. Eine gesteigerte Anzahl von OH-Gruppen würde dann zu einem besseren Aufwuchsverhalten und zu einer festeren Zeolithschicht führen. Dass Verunreinigungen das Aufwachsen von Zeolithen stören und dass das Reinigen der Trägermaterialien von entscheidender Bedeutung ist, wurde bereits früh erkannt [5]. In der Regel werden die organischen Bestandteile mit einem organischen Lösungsmittel entfernt. In der – in dieser Arbeit verwendeten - Standardprozedur zur Reinigung wurden die Substrate für zwei Stunden in siedendem Toluol unter Rückfluss gehalten. Die anorganischen Bestandteile werden in der Regel mit verdünnten Säuren entfernt. Der Nachteil bei der Verwendung von Säuren ist, dass sie die Oberfläche von vielen Edelstählen angreifen und deshalb zum Abbau der Oberfläche führen. Deshalb werden die Trägermaterialien durch 0.1 molare Natronlauge gereinigt, welches der - in dieser Arbeit verwendeten - Standardprozedur zur Entfernung von anorganischen Verunreinigungen entspricht. In diesem Abschnitt sollen die Unterschiede zwischen verschiedenen Methoden zum Entfernen der anorganischen Verunreinigungen dargestellt werden. Dazu wurden im ersten Teil dieses Abschnittes die Lösungen, die zum Reinigen der Substrate verwendet wurden, verändert. Im zweiten Teil dieses Abschnittes wurde der Einfluss einer thermischen Vorbehandlung der Trägermaterialien untersucht. Eine thermische Vorbehandlung wirkt sich auf die oxidische Oberfläche der Substrate aus. Da unterschiedliche Legierungsbestandteile im Stahl die thermische und chemische Stabilität des Stahls verändern, wurden ebenfalls diverse Edelmetallträger verwendet.

#### 5.4.1. Einfluss der chemischen Vorbehandlung auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten auf Edelstahlträgern

Für die chemische Vorbehandlung wurde als Säure eine zwei molare Salzsäure verwendet. Eine basische Vorbehandlung wurde mit Natronlauge mit unterschiedlichen Konzentrationen und einer 25 %igen ammoniakalischen Lösung durchgeführt. Als Synthese von ZSM-5-Schichten wurde eine Methode ausgewählt, die in den vorangegangenen Abschnitten eine geschlossene Zeolithschicht auf den Edelstahlsubstraten erzeugte. Die molare Zusammensetzung war analog der Formel (10) (Seite 58) mit einem Si/Al-Verhältnis von 25. Die Synthesegelherstellung, die Ausgangsmaterialien und die Aufarbeitung waren ebenfalls analog der dort dargestellten Methode. Die Synthesetemperatur betrug 150 °C bei einem Wälzen des Autoklavs von 6 U/min und einer Synthesezeit von 24 Stunden.

Wurden Edstahlgewebe mit der Werk.-Nr. 1.4301 mit zwei molarer Salzsäure vorbehandelt, ließ sich eine Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche feststellen. Die saure Vorbehandlung bei Raumtemperatur wurde deshalb nur 15 min durchgeführt. Anhand der REM-Aufnahmen, die nach der ZSM-5-Synthese aufgenommen wurden, lässt sich erkennen, dass die Oberfläche des Stahlgewebes stark angegriffen wurde (Abb. 9.26 a, Seite 147). Auch die prozentuale Belegung mit ZSM-5-Kristallen ist - wie in Abb. 9.26 b dargestellt - nur sehr gering. Wird das Gewebe nach der sauren Behandlung einer thermischen Behandlung von 300 °C für 16 Stunden ausgesetzt, so ist durch eine anschließende Zeolithsynthese die Anzahl an ZSM-5-Kristallen auf der Oberfläche im Vergleich zur rein sauren Behandlung gesteigert. Die thermische Nachbehandlung hat außerdem einen regenerativen Einfluss auf die Edstahloberfläche, da das Erscheinungsbild wesentlich glatter aussieht als ohne.

Die Edstahlgewebe mit der Werk.-Nr. 1.4301 wurden ebenfalls einer basischen Vorbehandlung mit zwei molarer Natronlauge bei Raumtemperatur für zwei Stunden unterzogen und anschließend einer ZSM-5-Synthese zugeführt. Die Ergebnisse wurden mit einem Edstahlgewebe verglichen, welches vorher nur durch Toluol entfettet wurde. Die REM-Aufnahmen zeigen keine Erhöhung des Belegungsgrades der Gewebe durch eine Vorbehandlung mit Natronlauge. Beide Gewebe sind mit einer fast geschlossenen Zeolithschicht belegt. Alleine die mechanische Stabilität der Zeolithschicht ist gesteigert. Dies ist daran zu erkennen, dass weniger Material durch leichtes Kratzen mit einem Spatel von den Geweben abfällt.

Um die basische Vorbehandlung noch ein wenig zu intensivieren, wurden die Edstahlgewebe in diversen alkalischen Lösungen unter Rückfluss für zwei Stunden gehalten. Es wurden Natronlaugen mit einer Konzentration von 0.1 bis 5 molar eingesetzt. Des Weiteren wurde eine 25 %ige ammoniakalische Lösung eingesetzt, in der die Edstahlgewebe für zwei Stunden bei 105 °C im Autoklav gehalten wurden. Die Edstahlgewebe wurden anschließend wieder einer oben beschriebenen Zeolithsynthese

zugefügt. Bei allen vorbehandelten Geweben konnte eine vollständig geschlossene Zeolithschicht erzielt werden. Die Zeolithschicht, die in Abb. 9.27 a (Seite 148) dargestellt ist, sieht zu dem wesentlich homogener aus als die in Abb. 9.27 b dargestellte Zeolithschicht ohne Vorbehandlung.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung der Edelstahlträger mit alkalischer Lösung unter Rückfluss zu einer wesentlich dichteren und mechanisch stabileren ZSM-5-Schicht führt.

#### 5.4.2. Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Ausbildung von ZSM-5-Schichten auf Edelstahlträgern

Bei den Untersuchungen zur thermischen Vorbehandlung wurden Edelstahlplättchen als Substrat verwendet. Die Metallplättchen wurden zuerst in Toluol für zwei Stunden unter Rückfluss entfettet und anschließend einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Dabei wurden die Plättchen auf Temperaturen von 150, 250 und 350 °C erhitzt und die Temperatur für fünf Stunden gehalten. Zum Vergleich wurden Plättchen eingesetzt, die vorher nur entfettet wurden. Alle Plättchen wurden anschließend zu einer ZSM-5-Synthese gegeben, die eine molare Zusammensetzung analog der Formel (12) hatte. Die Syntheszeit betrug bei einer Synthesetemperatur von 180 °C und statischen Bedingungen 16 Stunden. Die Ausgangsmaterialien, die Herstellung der Synthesemischung und die Aufarbeitung verliefen analog der in Kapitel 5.3.5 beschriebenen Prozedur. Die Bewertung der erzeugten ZSM-5-Schichten erfolgte anhand der aufgenommenen REM-Aufnahmen. Die Edelstahlplättchen konnten durch die verschiedenen Legierungsbestandteile in vier Kategorien eingeteilt werden:

- **Chrom-Nickel-Stähle:**

Chrom-Nickel-Stähle sind über einen weiten Temperaturbereich stabil. Diese Legierungen zeichneten sich durch eine geschlossene ZSM-5-Schicht auf allen verwendeten Metallplättchen aus. Dies steht im Einklang mit den bisher vorgestellten Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln.

- **Chromstähle:**

Chromstähle sind nur über einen begrenzten Bereich temperaturstabil. Bei einer Vorbehandlung mit 350 °C ist dies an einer leichten Verfärbung der Edelstahlplättchen zu erkennen. Auch der Belegungsgrad der ZSM-5-Schicht nimmt bei dieser Temperatur von einer geschlossenen Schicht auf etwa 90 % ab.

- **Nickelstähle:**

Nickelstähle sind ebenfalls nicht temperaturstabil. Dies ist an der leichten Blaufärbung der Plättchen bei 250 °C und bzw. der starken Blau-Violett-Färbung der Plättchen bei 350 °C in Abb. 9.28 zu erkennen. ZSM-5-Kristalle wachsen in der Regel nur sehr

schlecht auf der Oberfläche dieser Stähle auf, was sich auch bei den nicht vorbehandelten Plättchen mit einer prozentualen Belegung von 65 % zeigt. Auf den Plättchen, die bei 150 und 250 °C vorbehandelt wurden, konnte aber eine geschlossene ZSM-5-Schicht erzielt werden, die in Abb. 9.29 a zu erkennen ist. Bei den stark verfärbten Plättchen sank die Belegung aber wieder auf 90 % ab.

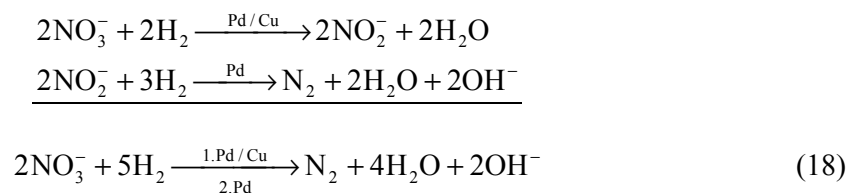
- **Nickelbasislegierungen:**

Die Nickelbasislegierungen (Hastelloy<sup>®</sup>-Legierungen) zeichnen sich durch eine äußerst gute Temperaturstabilität bis über 500 °C aus. Das Aufwachsen von ZSM-5-Kristallen gelang bisher aber nicht im zufrieden stellenden Maße. Bei den nicht vorbehandelten Plättchen lag der prozentuale Belegungsgrad bei 50 %. Auf den mit 150 und 250 °C vorbehandelten Plättchen konnte der Belegungsgrad auf etwa 65 % gesteigert werden. Auf den mit 350 °C vorbehandelten Plättchen konnte sogar eine geschlossene Zeolithschicht erzielt werden, die in Abb. 9.29 b dargestellt ist.

Eine thermische Vorbehandlung wirkt sich zusammenfassend positiv auf die Ausbildung einer geschlossenen ZSM-5-Schicht aus. Es muss vorher aber bekannt sein, wie temperaturstabil die jeweils verwendete Legierung ist, um eine optimale Temperatur für die thermische Vorbehandlung zu bestimmen.

## 5.5. Herstellung von MFI-Kupfer-Kompositen

Der Ausgangspunkt für die Untersuchungen zu MFI-Kupfer-Kompositen war die Entwicklung eines Verfahrens zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion im Trinkwasser (KNR-Verfahren) [60]. Das KNR-Verfahren wurde von der Firma Solvay Deutschland in Zusammenarbeit mit den Universitäten Braunschweig und Oldenburg entwickelt und erhielt 1992 den Umweltschutzpreis des Verbandes der Europäischen Chemie. Nachfolgend ist der Reaktionsmechanismus der katalytischen Nitratreduktion für den Hauptreaktionsweg zum Stickstoff aufgeführt:



Katalysatoren, die lediglich Palladium als hydrieraktiver Komponente enthalten und nicht durch Aktivatoren dotiert sind, weisen zwar eine hohe Aktivität bezüglich der Reduktion von Nitrit - nicht aber bezüglich der Reduktion von Nitrat - auf. Der für den Reaktionsschritt von Nitrat zu Nitrit verwendete Pd/Cu-Katalysator zeigt sowohl eine hohe Nitrat Abbauaktivität

als auch eine hohe Selektivität. Durch den Anteil an Kupfer ist der Pd/Cu-Katalysator jedoch empfindlich gegenüber Sauerstoff. Aus diesem Grund muss vor der eigentlichen Nitratreduktion der gelöste Sauerstoff aus dem Wasser entfernt werden. Dieses geschieht im KNR-Prozess ebenfalls reduktiv an einem fluidisierten Pd-Katalysator.

Am Beispiel der Gelöstsauerstoffreduktion (mit Wasserstoff als Reduktionsmittel) wurden an der Universität Oldenburg umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die auch allgemeingültige Verfahrensbeschreibungen für heterogen katalysierte Trinkwasseraufarbeitungen zulassen. So konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von strukturierten Katalysatorpackungen und die daraus resultierende Verbesserung der hydrodynamischen Verhältnisse eine Limitierung durch Filmdiffusion erst bei vergleichsweise hohen Palladiumbelegungen auftritt. Aus den Untersuchungen, die an suspendiertem Palladium-Katalysator durchgeführt wurden, wurde ab einer Palladiumbelegung von 0.6 Masse-% eine Beeinträchtigung der Mikrokinetik durch Filmdiffusion gemessen. Bei Verwendung der Gewebepackungen mit zeolithischen Film wird die Reaktion erst bei 2.5 Masse-%iger Belegung durch die Makrokinetik limitiert.

Da Brunnenwasser gelöste Nährstoffe und Keime enthält, kann es bei Verfahren zur katalysierten Aufarbeitung zu einem mikrobiellen Bewuchs kommen. Dieser Bewuchs siedelt sich besonders leicht in Bereichen geringer Strömungsgeschwindigkeiten und auf porösen Materialien (z.B. den Katalysatorträgern) an. Deshalb muss durch eine Zugabe von Natriumhypochlorit oder mittels UV-Strahlung die Keimzahl im Wasser reduziert werden. Des Weiteren kann einem mikrobiellen Bewuchs auch durch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie einer Intensivierung der hydrodynamischen Verhältnisse, entgegengewirkt werden. Dennoch wurde auch bei den optimierten Strömungsverhältnissen in strukturierten Packungen nach einer Versuchszeit von ca. 3 Wochen eine Desaktivierung des Katalysators durch biologischen Bewuchs beobachtet. Nach Beendigung der Versuche wiesen die Packungen eine leichte grünliche Verfärbung auf. Da einerseits Kupfer eine der katalytisch aktiven Komponenten ist und andererseits mikrobiell toxisch wirkt, sollte durch die Verwendung von Kupfer als Substrat eine vereinfachte Prozessführung ermöglicht werden.

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen erfolgte die Synthese von Zeolithschichten mit MFI-Struktur unter Anwendung von unterschiedlichen Synthesestrategien. Zur Schaffung eines kompositartigen Verbundes zwischen ZSM-5 (bzw. Silicalite-1) und Kupfer wurden die Substrate dem jeweiligen MFI-Syntheseansatz zugefügt.

#### 5.5.1. *in situ* Kristallisation aus einem hochviskosen Gel

Die Synthese von ZSM-5-Kupfer-Kompositen erfolgte nach einer Synthese, die in Abschnitt 5.3.1 (Seite 54) genau beschrieben wurde. Bei dieser ZSM-5-Synthese handelt es sich um eine sehr etablierte und führt zu einheitlich großen Zeolithkristallen.

Für orientierende Versuche wurden handelsübliche Kupferdrähte als Substrat dem Zeolithsyntheseansatz zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 90 Stunden bei einer Temperatur von 180 °C hatte sich auf den Drähten eine ungleichmäßige, teils sehr kompakte und in sich verwachsene ZSM-5-Kristallschicht ausgebildet. Wie die Abb. 9.30 zeigt, haftet diese Schicht nur sehr schwach auf der Kupferoberfläche und löst sich bei mechanischer Belastung ab. Auch eine Vorbehandlung der Kupferdrähte mit Templat führt nicht zu einem stabilen Aufwachsen der ZSM-5-Kristalle. Die Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass sich der Kupferdraht während der Synthese durch eine Wechselwirkung mit der ammoniakalischen Reaktionsmischung auflöst, was durch die Bildung von Kupfer-Amino-Komplexen analytisch nachgewiesen werden konnte.

#### 5.5.2. Zweistufige Synthese einer geschlossenen ZSM-5-Schicht

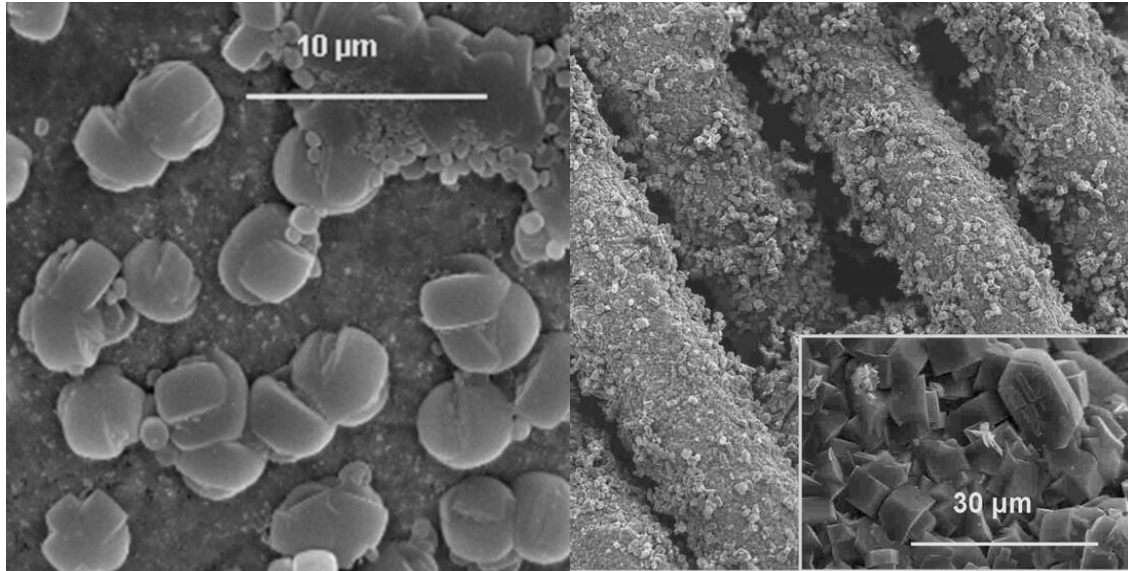
Durch den Austausch der Base Ammoniak durch NaOH und durch den Einsatz wesentlich niedriger Synthesetemperaturen sollte der Angriff auf die Kupfersubstrate minimiert werden. Der Syntheseansatz ähnelte dem Ansatz, der in Abschnitt 4.5 (Seite 44) vorgestellt wurde. Die Synthese wurde bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 100 °C durchgeführt, wobei die Synthesemischung mit 350 U/min für 72 Stunden gerührt wurde. Die Kupfersubstrate wurden in den verwendeten Polypropylenkolben so arretiert, dass sie weder aufgewirbelt wurden, noch mit dem Rührblatt in Kontakt kamen. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem leicht abgewandelten lautete:



Als Substrate wurden Kupferdrahtnetze verwendet, die auch als Ausgangsmaterial für strukturierte Gewebepackungen dienen. Wie die Abb. 5.14 a zeigt, wuchsen auf der Kupferoberfläche ZSM-5-Kristalle in kubischer Form auf. Die Kristalle bildeten keine geschlossene Schicht, halten allerdings mechanischen Beanspruchungen (scharfer Wasserstrahl, Hebel- und Scherkräfte) sowie thermischer Beanspruchung (mindestens bis 300 °C) stand. Neben den großen ZSM-5-Kristallen war auf der Oberfläche noch eine äußerst dünne Schicht zu erkennen. Diese ist wahrscheinlich maßgeblich für die gute mechanische und thermische Stabilität. Aufgrund der guten Stabilität und der Tatsache, dass kleine Kristalle oft als Keime für weitere Kristalle dienen, wurden die ZSM-5-Kupfernetze wiederum als Substrat in einer weiteren *in situ* Kristallisation eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine templatfreie ZSM-5-Synthese, die analog, der in Abschnitt 5.3.2 (Seite 55) dargestellten Methode, durchgeführt wurde. Die Kupfernetze waren nach der Synthese mit einer dicken und geschlossenen ZSM-5-Schicht bedeckt, wie in Abb. 5.14 b zu erkennen ist. Bei der oben erwähnten dünnen Schicht aus der ersten Stufe handelt es sich somit mit großer



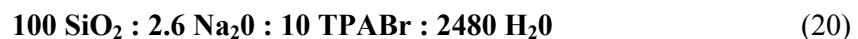
Wahrscheinlichkeit ebenfalls um ZSM-5-Kristalle oder deren Vorläufer. Die geschlossene ZSM-5-Schicht wächst deshalb nach dem in Abb. 5.3 c (Seite 56) beschriebenen Mechanismus auf, welche kleine ZSM-5-Keime auf der Oberfläche benötigt. Die erhaltene ZSM-5-Schicht zeichnet sich wiederum durch eine ausreichende mechanische und thermische Stabilität aus.



**Abb. 5.14** Zweistufige Methode zur Erzeugung einer geschlossenen Zeolithschicht auf Kupfer mit **a)** der ersten Stufe und **b)** der zweiten Stufe

### 5.5.3. Synthese von Silicalite-1-Schichten

Die Synthese von Silicalite-1 (dem aluminiumfreien kristallinen Analogon von ZSM-5) wurde analog den Arbeiten von Feokistova et al. [61] unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Als reaktive Siliciumquelle diente ein kolloidales Silica mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 40 % (Ludox AS 40). Bei einer Temperatur von mindestens 170 °C erwies sich eine Kristallisationsdauer von 72 Stunden und statischen Bedingungen als optimal. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz mit Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) als Templat lautete:



Die Zugabe der Kupfer-Substrate erfolgte nach Herstellung der Synthesemischung zur Beginn der hydrothermalen Synthese. Die mechanische Stabilität der Silicalite-1-Kupfer-Verbindung ist vergleichbar mit der Stabilität der ZSM-5-Kupfer-Komposite (zweistufige Methode) aus dem vorherigen Abschnitt. Wie die Abb. 9.31 (Anhang Seite 150) zeigt, bildete sich aber eine

geschlossene MFI-Schicht in nur einer Stufe aus. Beim Schneiden der Netze kommt es zu Absplitterungen. An den Bruchstellen ist sowohl die Dicke des Kristallfilms als auch das durchgängige Kristallisieren zu erkennen (siehe dazu Abb. 9.31 b).

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse basieren teilweise auf bereits veröffentlichten Ergebnissen [62].

## 5.6. Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Ozin, A. Kuperman, A. Stein *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 373;  
b) G. Ozin, A. Kuperman, A. Stein *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 359.
- [2] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636.
- [3] H. van Bekkum, E.R. Geus, H.W. Kouwenhoven, in *Advanced Zeolite Science and Applications, Stud. Surf. Sci. Catal. 85* (Eds.: J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 509.
- [4] M.P.F. Delmas, D.M. Ruthven, *Zeolites* **1996**, *16*, 313.
- [5] J.C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatalar, in *Advanced Zeolite Science and Applications, Stud. Surf. Sci. Catal. 85* (Eds.: J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 215.
- [6] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Mircopor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 3.
- [7] M. Hanebuth, R. Dittmeyer, G. Mabande, W. Schwieger, *Chem.-Ing.-Tech.* **2003**, *75*, 221.
- [8] S.P. Davis, E. von Rehren Borgstedt, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 712.
- [9] J.C. Jansen, W. Nugroho, H. van Bekkum, in *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference* (Eds.: R. von Bailmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**, S. 247.
- [10] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 755.
- [11] J. Li, J. Dong, G. Liu, in *Acid-Base Catalysis II, Stud. Surf. Sci. Catal. 90* (Eds.: H. Hattari, M. Misono, Y. Ono), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 327.
- [12] H.P. Calis, A.W. Gerritsen, C.M. van den Bleek, C.H. Legein, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Canad. J. Chem. Eng.* **1995**, *73*, 120.
- [13] A. Brehm, U. Antons, A. Bekurdt, in *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes, Stud. Surf. Sci. Catal. 122* (Eds.: G. F. Froment, K. C. Waugh), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 451.
- [14] a) A. Brehm, U. Antons, A. Bekurdt, *Chem.-Ing.-Tech.* **1999**, *71*, 388;  
b) A. Brehm, K.-D. Zanter, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 917.
- [15] J. Hedlund, B. Schoeman, H. Sterte, *Chem. Comm.* **1997**, 1193.

- [16] J. Hedlund, *J. Porous Mat.* **2000**, *7*, 455.
- [17] N. van der Puil, H.P.A. Calis, O.L. Oudshoorn, J.C. Jansen, H. van Bekkum, in *WO 98/06495*, Technische Universiteit Delft, **1998**.
- [18] B. Louis, C. Subrahmanyam, L. Kiwi-Minsker, B. Viswanathan, P.A. Buffat, A. Renken, *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 159.
- [19] V. Valtchev, S. Mintova, *Zeolites* **1995**, *15*, 171.
- [20] M.W. Anderson, K.S. Pachis, J. Shi, S.W. Carr, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 255.
- [21] R. Althoff, B. Sellegren, B. Zibrowius, K.K. Unger, F. Schüth, *Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1995**, *40*, 240.
- [22] S. Mintova, J. Hedlund, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, *Chem. Comm.* **1997**, 15.
- [23] V. Valtchev, S. Mintova, I. Vasilev, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 979.
- [24] V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, *Zeolites* **1995**, *15*, 679.
- [25] C.W. Wegst, *Stahlschlüssel*, 16. Auflage, Verlag Stahlschlüssel Wegst, Marbach, **1992**.
- [26] U. Brill, in *Korrosion und Korrosionsschutz*, (Ed.: E. Kunze), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 1076.
- [27] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [28] Persönliche Mitteilung: G. Mabande, W. Schwieger, Universität Nürnberg-Erlangen, **2004**.
- [29] U. Müller, K.K. Unger, *Zeolites* **1988**, *8*, 154.
- [30] P.A. Jacobs, H.K. Beyer, J. Valyon, *Zeolites* **1981**, *1*, 161.
- [31] J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 185.
- [32] W. Schwieger, K.-H. Bergk, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, in *Zeolite synthesis, ACS Symp. Ser. Vol. 398* (Eds.: M.L. Occelli, H.E. Robson), ACS, Washington D.C., **1989**, S. 274.
- [33] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature* **1978**, *271*, 512.
- [34] Homepage der Firma Böhler, <http://www.boehler.de>.
- [35] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 649.
- [36] S.P. Davis, E.V.R. Borgsted, S.L. Suib, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 712.
- [37] S. Mintova, D.D. Radev, V. Valtchev, *Metall* **1998**, *52*, 447.
- [38] M.C. Lovallo, M. Tsapatsis, *AIChE J.* **1996**, *42*, 3020.
- [39] R. Lai, G.R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4275.
- [40] V. Valtchev, J. Hedlund, B.J. Schoemann, J. Sterte, S. Mintova, *Micropor. Mater.* **1997**, *8*, 93.
- [41] Y. Yan, S.R. Chaudhuri, A. Sarkar, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 473.

- [42] J.H. Koegler, H. van Bekkum, J.C. Jansen, *Zeolites* **1997**, 19, 262.
- [43] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Micropor. Mater* **1996**, 7, 299.
- [44] G. Clet, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Chem Mater*. **1999**, 11, 1696.
- [45] G. Clet, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Langmuir* **2000**, 16, 3693.
- [46] J.P. Zhao, C.S. Cundy, J. Dwyer, in *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 105* (Eds.: H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 181.
- [47] E.M. Flanigen, in *Zeolite chemistry and catalysis, ACS Monograph 171 ed.* (Ed.: J.A. Rabo), ACS, Washington D.C., **1976**, S. 80.
- [48] G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Catal. Lett.* **2002**, 78, 65.
- [49] D. Young, in *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (Ed.: H. Robson), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 93.
- [50] X.S. Han, C.D. Williams, D.F. Lee, C.I. Round, *Chem. Comm.* **2002**, 186.
- [51] M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamariá, *Chem. Comm.* **1998**, 125.
- [52] F.J. Machado, C.M. Lopez, M.A. Centeno, C. Urbina, *App. Catal. A: General* **1999**, 181, 29.
- [53] G. Cacciola, G. Restuccia, *Heat Recovery Systems and CHP* **1994**, 14, 409.
- [54] G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, S.W. Carr, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1103.
- [55] I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4682.
- [56] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 43, 299.
- [57] Y. Han, H. Ma, S. Qiu, F. S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 30, 321.
- [58] J. Hedlund, B. Schoeman, J. Sterte, *Chem. Comm.* **1997**, 1193.
- [59] O.L. Oudshoorn, *Zeolitic Coatings Applied in Structured Catalyst Packings*, Delft University of Technology, Delft, **1998**.
- [60] a) T. Tacke, K.D. Vorlop, M. Sell, in *Dechema-Monographie, Bd. 122 (Katalyse)*, Wiley-VCH, Weinheim, **1991**, S. 15;  
b) D. Bonse, A. Brehm, K.-H. Bretz, H. Derleth, B. Darda, V. Koch, M. Sell, in *EP-Pat. 94/00585*, Solway-Deutschland GmbH, **1994**.
- [61] N.N. Feokistova, S.P. Zhdanov, W. Lutz, M. Bülow, *Zeolites* **1989**, 9, 136.
- [62] A. Brehm, U. Antons, S. Deeken, M. Knauss, K.-D. Zanter, *Chem.-Ing.-Tech.* **2001**, 73, 1028.

## **6. Entwicklung und Austestung von Katalysator-Gewebepackungen mit krustenartigen Carrierfilmen**

### **6.1. Katalysator-Gewebepackungen**

In einer Vielzahl verfahrenstechnischer Prozesse werden Festbettschüttungen eingesetzt. Dazu gehören Anwendungen der Trenntechnik, wie Adsorption oder Chromatographie, und vor allem im Bereich der heterogenen Katalyse, in Reaktoren und reaktiven Trennverfahren. Die Verwendung eines festen, immobilisierten Katalysators hat den entscheidenden Vorteil, dass eine umständliche Abtrennung vom Produkt sowie eine Produktverunreinigung entfällt. Darüber hinaus können Folgereaktionen durch eine definierte Reaktionszone unterdrückt und die Selektivitäten durch die Katalysatorwahl maßgeblich gesteuert werden.

Während die chemischen Aspekte der Katalysatorperformance (Resistenz gegen Vergiftung, Aktivität und Selektivität) genauestes untersucht wurden und werden, sind bisher vergleichsweise wenige Untersuchungen zur Verbesserung der Hydrodynamik (Wärme- und Stofftransport, Druckverlust, gleichmäßige Konzentrations-, Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile) in heterogenen Systemen durchgeführt worden. Bei der heterogenen Katalyse sind aber oftmals Stofftransportvorgänge sehr entscheidend und können die Reaktion maßgeblich beeinflussen. Neben den Transportvorgängen im inneren poröser Katalysatorpartikel spielen Prozesse an der Partikeloberfläche eine wichtige Rolle. Der äußere Stofftransportwiderstand hängt im entscheidenden Maße von der Umströmung der Katalysatorpartikel ab.

Die heutzutage verwendeten heterogenen Katalysatoren und Katalysatorträger werden in der Regel in zwei Grundformen eingesetzt, die Katalysatorschüttungen sowie monolithische oder wabenartige Strukturen mit parallelen Kanälen. Seltener werden auch andere Katalysatorsysteme – z.B. Katalysatornetze bei der Salpeter- und Blausäureherstellung - verwendet. Katalysatorschüttungen haben den großen Nachteil, dass eine Quervermischung nur begrenzt stattfindet und der Flüssigkeitsstrom hauptsächlich durch Kanalbildung oder Totzonen charakterisiert werden kann. Außerdem sind die bei Katalysatorschüttungen auftretenden hohen Druckverluste sehr kostenintensiv. Monolithische oder wabenartige Packungen werden in der Regel dort eingesetzt, wo der Druckverlust von entscheidender Bedeutung ist (z.B. bei der Autoabgasreinigung). Die Strömung innerhalb der parallelen Kanäle ist üblicherweise laminar, weshalb der Stofftransport durch molekulare Diffusionsvorgänge limitiert ist und im Gegensatz zur turbulenten Strömung langsamer ist. Dies führt aufgrund des laminaren Strömungsprofils zu einem schlechten Stofftransport vom Kern der Strömung zu der Katalysatoroberfläche. Bei heterogenen Reaktionen mit einer sehr schnellen Kinetik kann dieser schlechte Stofftransport die Umsatzrate beeinflussen.

Zusätzlich fehlt bei monolithischen oder wabenartigen Strukturen die radiale Rückvermischung, weshalb Inhomogenitäten in der Konzentration, der Temperatur und dem Geschwindigkeitsprofil, verteilt über die Länge des Reaktors, auftreten.

Strukturierte Packungen mit Kreuzkanal-Struktur (OCFS für „Open Cross-Flow Supports“) haben sich als Einbauten in Rektifikationskolonnen sowie als statische Mischer bewährt. In Rektifikationskolonnen optimierten sie die Gas-Flüssigkeits-Kontaktfläche und zeichneten sich durch einen niedrigen Druckverlust und einer hohen Trennleistung aus. In statischen Mischern haben sie sich durch gute Mischeigenschaften sowie einem verbesserten Wärme- und Stofftransport bewährt.

Die Funktionsweise statischer Mischer wurde bereits in der Literatur diskutiert [1]. Der Hauptstrom wird durch die OCFS in eine Vielzahl von kleinen Strömen unterteilt. Durch das Drehen des nächsten Packungselementes um 90 ° waagrecht zur Strömungsrichtung werden die kleineren Ströme wiederum zerteilt und mit anderen Teilströmen vermischt. Durch eine geschickte Anordnung statischer Mischerpackungen lässt sich der Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömung bei Reynoldszahlen zwischen 200-300 erzielen [2]. Weitere verbesserte Eigenschaften dieser statischen Mischer sind

- eine intensive radiale Vermischung, die zu gleichmäßigen Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturprofilen führt, und
- ein enges Verweilzeitpektrum, durch eine geringe Rückvermischung und der Verminderung von Totzonen (resultiert in Bodensteinzahlen  $Bo$  von größer 50).

Die besonderen Stofftransporteigenschaften der statischen Mischer machen aber auch einen Einsatz in der Katalyse sinnvoll, wenn die Oberfläche der Mischer katalytisch aktiviert wird. Ein guter Wärmetransport begünstigt ebenfalls den Einsatz bei exo- oder endothermen Reaktionen.

Das Aufbringen einer katalytischen Komponente auf die OCFS kann durch eine Vielzahl von Methoden erreicht werden.

#### 1. „Washcoated“-Metallpackungen

OCFS aus Metallgeweben oder -blechen können mit einer Schicht aus anorganischen Trägermaterialien nach dem „washcoat“-Verfahren belegt werden. Die geometrische Oberfläche solcher OCFS pro Reaktorvolumen liegt im Bereich von 300-1800  $m^2/m^3$ . Die Wahl der Metallkomponente wird dabei durch die Anwendung und durch die Stabilität der Trägermaterialschicht bestimmt. Dieses System hat sich bei der Herstellung von Dreiwege-Autoabgas-Katalysatoren bewährt. Die Dicke der Schicht liegt dabei im Bereich von 5-100  $\mu m$ .

## 2. Taschenförmige Sandwichpackungen

Wie in Kapitel 2 bereits beschrieben, lassen sich Katalysatorpartikel auch in die Taschen von sandwichartigen Packungselementen einbauen. Diese Variante erwies sich als äußerst interessant für heterogene Gas-Flüssigkeits-Systeme, wie z.B. in Rieselbettreaktoren, Blasensäulen oder der reaktiven Rektifikation.

Das Volumen an Granulat liegt üblicherweise im Bereich von 20-30 % des Reaktorvolumens. Dieser Anteil ist wesentlich geringer als die 60 % des Reaktorvolumens bei Katalysatorschüttungen, kann aber in Fällen, wo Stofftransportlimitierungen auftreten, kompensiert werden, indem kleine Katalysatorpartikel benutzt werden können. Die Größe der Katalysatorpartikel liegt in der Regel zwischen 0.5-3 mm.

## 3. Keramische Extrudate

Anorganische Trägermaterialien (Cordierit, Steatit, Mullit,  $\alpha$ -Aluminiumoxid) lassen sich zu Elementen mit Kreuzkanal-Struktur extrudieren. Die Suspension, die zur Herstellung der Elemente verwendet wird, kann bereits die katalytisch aktiven Komponenten beinhalten. So konnte ein Element aus einer Vanadium/Titan/Keramik-Matrix erfolgreich für DeNO<sub>x</sub>-Verfahren hergestellt werden [3].

## 4. Beschichtung von OCFS durch *in situ* Kristallisation

Die Beschichtung von metallischen Gewebepackungen kann durch eine *in situ* Kristallisation erfolgen. Beispiele für die Beschichtung von Metallgeweben sind in Kapitel 5 gegeben.

### 6.1.1. Mathematische Beschreibung strukturierter Packungselemente

Weitreichende mathematische Beschreibungen wurden bisher hauptsächlich für das Zwei-Phasensystem (Gas/OCFS bzw. Flüssigkeit/OCFS) durchgeführt. Gaiser und Kottke [4] benutzten eine Methode, die von Marcinkowski und Zielinski [5] entwickelt wurde, um den Stoff- und Wärmetransport in OCFS zu visualisieren und mit parallel angeordneten Kanälen zu vergleichen. Aus den Experimenten wurde abgeleitet, dass der Stofftransport vom Kern eines Gasstromes zur Oberfläche des Packungselements um den Faktor 5-10 höher lag als im Vergleich mit einem geraden Kanalsystem.

Kambing [6] hat seine Ergebnisse zur vergleichenden Untersuchungen des Stofftransports in OCFS und Monolithen unter Verwendung der Propenoxidation quantifiziert. Bei gleicher Verweilzeit konnte der Umsatz bei der Verwendung von Packungselementen gesteigert werden. Der Stofftransport in Form der Sherwoodzahl (Sh) kann mit der Reynolds- (Re) und der Schmidtzahl (Sc) korreliert werden:

$$\text{Sh} = A \cdot \text{Re}^b \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (21)$$

Die Werte  $A$  und  $b$  sind abhängig von der Geometrie der Packungselemente (z.B. Zahnwinkel  $\gamma$  der Gewebe- oder Blechbänder oder Neigungswinkel  $\varphi$  zwischen der Kolonnenachse und der Zahnkanalrichtung) und liegen für  $A$  im Bereich von 0.8-2.5 und für  $b$  von 0.3-0.6.

Der Wärmetransport wird durch folgende Koeffizienten beschrieben: radialer Wärmetransportkoeffizient des Packungselement  $\lambda_r$ , dem Wärmetransportkoeffizient der Wand  $\alpha_w$  und der Radius  $R$  [7]. Der gesamte Wärmetransportkoeffizient  $\alpha_{total}$  wird beschrieben als:

$$\frac{1}{\alpha_{total}} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R}{4\lambda_r} \quad (22)$$

In einer Arbeit von Stringaro et al. [2] wurden metallische OCFS, die per „washcoat“-Verfahren belegt wurden, mit herkömmlichen Schüttungen verglichen. Bei den Schüttungen handelte es sich um Zylinder oder Ringe mit einer vergleichbaren Oberfläche pro Reaktorvolumen. Wie die Abb. 6.1 zeigt, liegt der Druckverlust („pressure drop“) in OCFS bei gleichem Durchsatz („superficial gas velocity“) um den 10-100 niedriger als bei Schüttungen. Die Steigung der Geraden zeigt an, dass die Strömungsverhältnisse in beiden Systemen gleich ist (entweder Übergangsbereich oder turbulent).

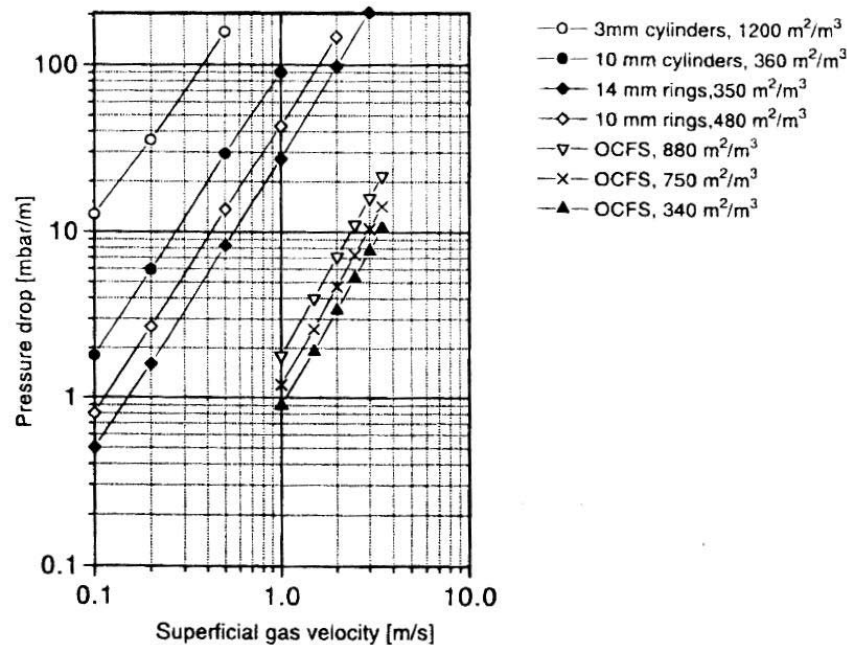


Abb. 6.1 Vergleich des Druckverlustes von OCFS mit Schüttungen [2]



Der Vergleich von OCFS mit Monolithen zeigt in der gleichen Studie, dass der Druckverlust beider in derselben Größenordnung liegt, die Steigung der Geraden variiert und zeigt für Monolithe ein laminares Strömungsverhalten auf.

## **6.2. Flüssigphasenhydrierung von Toluol als Testreaktion**

Die Hydrierung gehört zu einer der industriell am weitesten verbreiteten Reaktion; bei der Hydrierung von Aromaten ist die Hydrierung von Benzol der von der Tonnage am meisten durchgeführte Prozess. Zurzeit wird Cyclohexan fast ausschließlich durch die Hydrierung von Benzol hergestellt. Fast 90 % der Weltproduktion an Cyclohexan wird für die Herstellung von Nylon 6 und 66 benutzt. Weitere wichtige Einsatzgebiete von Cyclohexan ist der Einsatz als Lösungsmittel in Lacken und Harzen sowie als Zwischenstufe bei der Herstellung von Cyclamaten (Süßstoffen).

Die Hydrierung von Toluol findet industriell praktisch keine Anwendung, wurde jedoch wegen der wesentlich höheren Giftigkeit von Benzol in dieser Arbeit als Modellreaktion ausgewählt. Zwei vorstellbare Anwendungsgebiete, die in Zukunft Bedeutung haben könnten, wurden hingegen in der Literatur diskutiert und werden hier kurz skizziert.

Die - bei der Verbrennung fossiler Energieträger entstehenden - Schadstoffe Kohlenmonoxid, Ruß, Stickoxide, Schwefeldioxid und flüchtige Kohlenwasserstoffe können nicht nur lokal zu Umweltbeeinträchtigungen führen, vielmehr sollte in der Zukunft die Energie viel effizienter genutzt und der Anteil der erneuerbare Energiequellen gesteigert werden. Da sich das Angebot der erneuerbaren Energiequellen nicht vollständig dem zeitlichen und örtlichen Bedarfsprofil anpassen lässt, muss Energie gespeichert und transportiert werden können. Ein oft genannter und in Hinsicht auf eventuell entstehende Schadstoffe nahezu idealer Energieträger ist Wasserstoff. Der Transport und die Speicherung von elementarem Wasserstoff werfen jedoch zahlreiche technische Probleme auf, so dass eine chemische Bindung des Wasserstoffs vorgeschlagen wurde. Eine Möglichkeit zur Speicherung ist die Hydrierung von nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen [8], die zum Zeitpunkt des Energiebedarfs wieder dehydriert werden. Dieser Zyklus wurde anhand des Systems Methylcyclohexan/Toluol untersucht [9], während auch das System Decalin/Naphtalin vorstellbar wäre [10]. Als weiterer Speicherprozess wurde die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu einfach zu speicherndem Methanol vorgeschlagen [11].

Weit weniger in die Zukunft gerichtet ist das zweite mögliche Anwendungsgebiet für die Hydrierung von Toluol oder im Allgemeinen auch anderen Aromaten. Der Bedarf an Dieselkraftstoffen ist in den letzten Jahren, im Gegensatz zum stagnierenden Bedarf an Benzin, stark gestiegen, während die Anforderungen an den Kraftstoff immer weiter steigen. Die Entfernung von Blei aus Kraftstoffen gehörte zu den ersten Schritten zur Reduzierung der Umweltbelastung. Es folgte die Schrittweise Reduzierung von Heteroatomen (S, N, O) und

Aromaten aus Dieselkraftstoffen. Das Entfernen von Aromaten aus Diesel führt zu einer Steigerung der Cetanzahl [12]. Außerdem erhöhen Aromaten gleichzeitig die Anzahl der Partikel und der NO<sub>x</sub> Emission von Verbrennungsmotoren [13-14]. Verordnungen limitieren den Gesamtaromatenteil auf 36 % in den Vereinigten Staaten und den Polyaromatenanteil auf 11 % in der Europäischen Union.

Hydrierreaktoren, die für die Dearomatisierung benutzt werden, sind üblicherweise Riesebettreaktoren, die mit einem abwärts gerichteten Gleichstrom betrieben werden. Geträgertes Nickel oder Platin sind die am häufigsten verwendeten Katalysatoren. Während Platin aktiver ist, hat Nickel den Vorteil, dass es wesentlich kostengünstiger ist und sich niedrigere Reaktionstemperaturen fahren lassen. Beide Katalysatoren sind empfindlich auf Katalysatorvergiftung (hauptsächlich durch Schwefel), weshalb die Edukte vorher entschwefelt werden müssen.

#### 6.2.1. Experimenteller Aufbau

Voruntersuchungen zur Bestimmung der Mikrokinetik wurden in einem Suspensionsreaktor durchgeführt. Bei dem Reaktor handelt es sich um einen mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklav, der magnetisch gerührt werden kann. Der Aufbau des Reaktors mit einem Reaktorvolumen von 250 ml ist in Abb. 6.2 dargestellt.

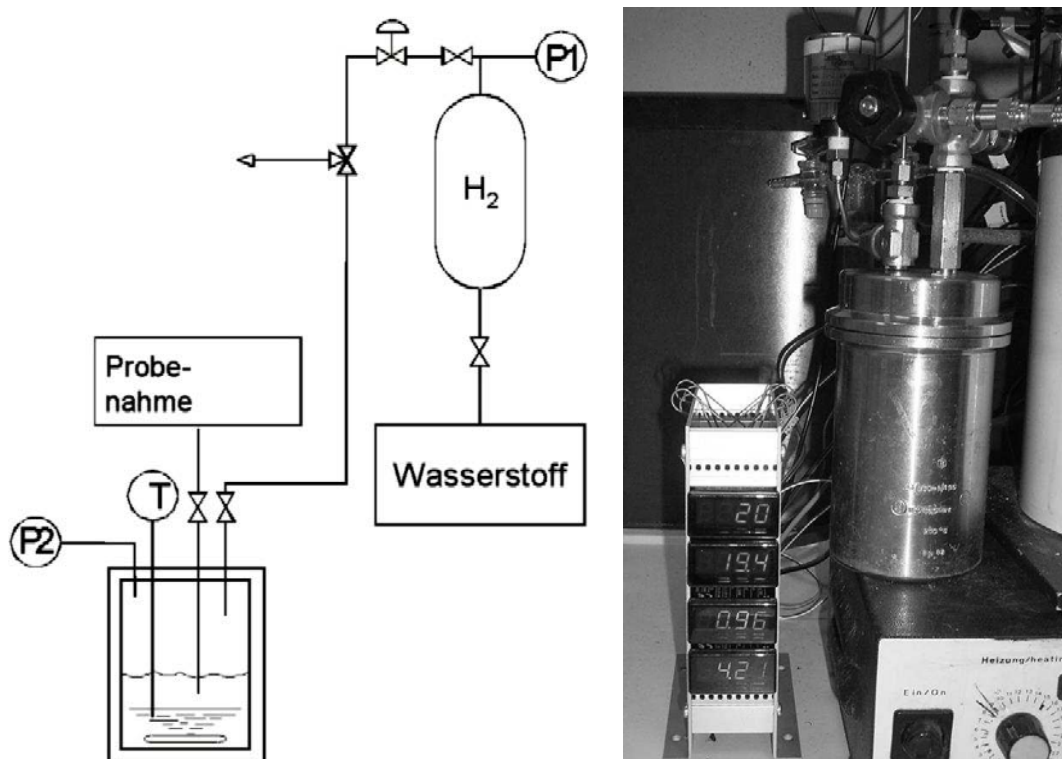


Abb. 6.2 a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Suspensionsreaktors

Der Wasserstoff wird in einem 1 l großen Vorratsgefäß mit einem Druck von maximal 50 bar vorgelegt. Der Druck und die Temperatur im Vorratsgefäß kann während der Reaktion online abgefragt werden. Über ein Ventil, an den sich ein konstanter Druck im Reaktor während der Reaktion einstellen lässt, gelangt der Wasserstoff in den Reaktor. Im Reaktor können bis zu 150 ml Toluol vorgelegt werden, während gleichzeitig der Reaktordruck und die Reaktortemperatur online an einen PC übertragen und Proben gezogen werden können. Über die Temperatur und die Druckabnahme im Vorratsgefäß lässt sich während der Reaktion der Wasserstoffverbrauch aufzeichnen. Bei stationären Bedingungen (Reaktortemperatur und -druck, Rührergeschwindigkeit) entspricht der Wasserstoffverbrauch der Menge an Wasserstoff die bei der Reaktion abreagiert.

Nach demselben Prinzip der Aufzeichnung des Wasserstoffverbrauches wurde ein Rieselbettreaktor entworfen. Rieselbettreaktoren mit abwärts gerichteten Gas und Flüssigkeitsstrom sind übliche Reaktoren bei der Hydrierung von Aromaten. Der Aufbau des Rieselbettreaktors ist in Abb. 6.3 dargestellt.

Das Vorratsgefäß hat eine Größe von 2 l und es lassen sich gleichzeitig die Temperatur und der Druck im Reaktor ermitteln. Über ein Ventil lässt sich der Druck im Reaktor konstant halten. Ein Flüssigkeitsstrom, der im Kreis geführt wird, wird durch eine magnetgekoppelte Zahnradpumpe erzeugt und über einen Schwebekörperdurchflussmesser der Volumenstrom

gemessen. Alle Leitungen des Flüssigkeitsstromes sind elektrisch beheizbar. Im Reaktor ist Platz für einen statischen Mischer, der für eine gute Verteilung des Flüssigkeitsstroms sorgt und mehreren katalytisch aktiven Packungselementen mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Gesamtlänge von bis zu 300 mm. Der Reaktor lässt sich mit Hilfe eines Thermostatisiermantels und eines Temperaturbads auf maximal 220 °C erhitzen. Der Reaktor ist auf maximal 30 bar ausgelegt, ein Sicherheitsventil öffnet aber bereits bei 15 bar. Es lassen sich die Temperatur im Reaktor am Anfang und am Ende der Packungselemente ermitteln sowie zusätzlich der Differenzdruck im Reaktor. Während der Messung lassen sich Proben aus dem Flüssigkeitsstrom entnehmen.

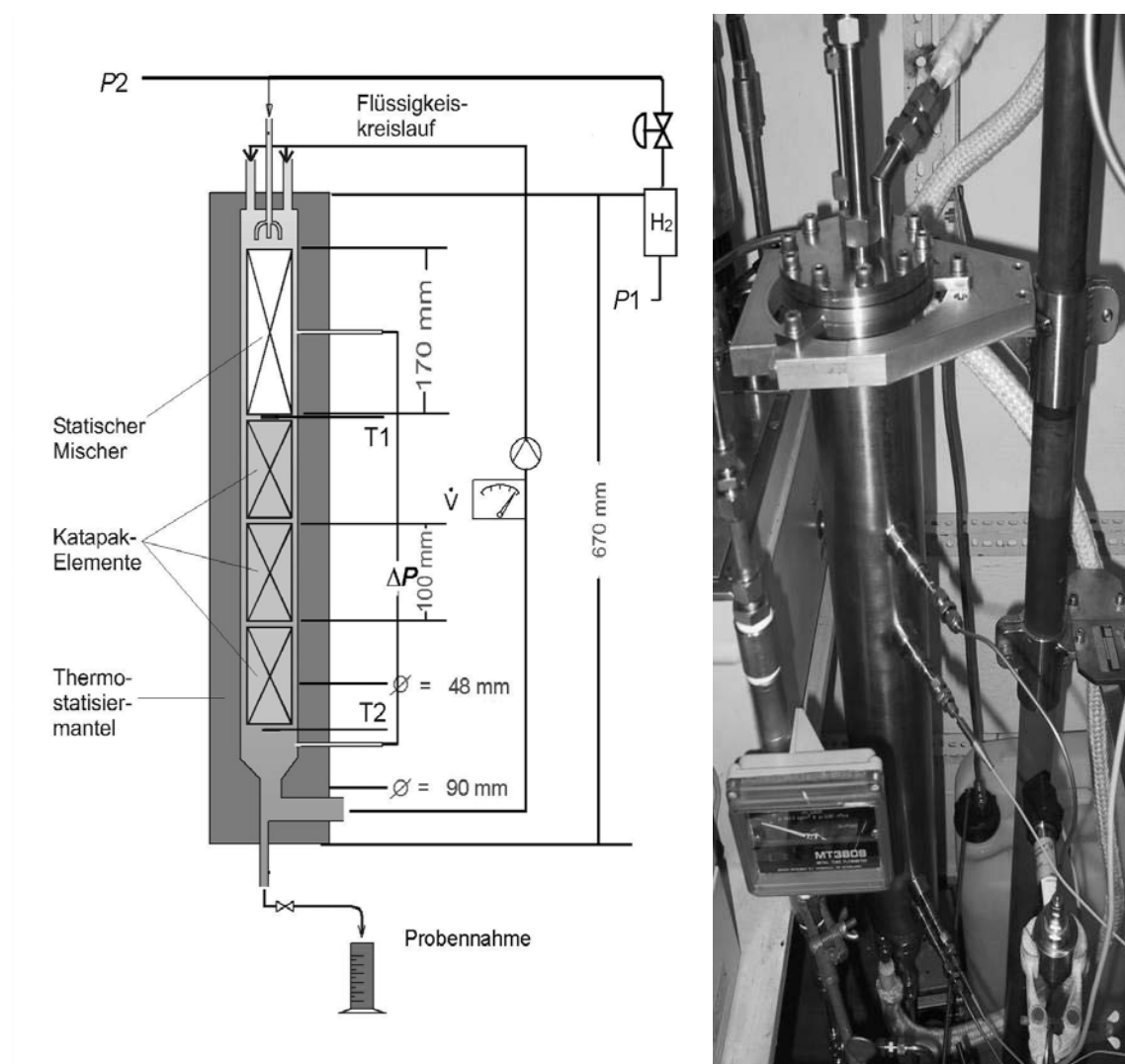


Abb. 6.3 a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Rieselbettreaktors

### 6.2.2. Herstellung der verwendeten Katalysatoren

Die für die Hydrierung von Toluol verwendeten Trägermaterialien wurden im Falle von zeolithischen und zeolithähnlichen Materialien nach denen in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Methoden zur Herstellung synthetisiert. Die molare Zusammensetzung sowie das Herstellungsverfahren sind dort angegeben.

Bei der Herstellung von krustenartigen Trägermaterialfilmen auf Gewebepackungen wurden Packungselemente vom Typ BX der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH) verwendet. Diese wurden nach vorheriger Reinigung (beschrieben in Kapitel 5.2) in einen Syntheseansatz zur Herstellung von Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien gegeben. Die genaue Beschreibung der Herstellungsmethode des Syntheseansatzes ist unter der in Tabelle 6.1 angegebenen Formel nachzulesen.

**Tabelle 6.1** Verwendete Hydrierkatalysatoren

Aktive Komponente	Belegungsgrad [Gew. %]	Form	Trägermaterial	Nach Formel
Nickel	1.0; 2.5; 5.0; 10.0	Pulver	Puralox 150/150 *	-
Nickel	5.0	3mm Kugeln	TKA-600 <sup>+</sup>	-
Nickel	5.0	Pulver	H-ZSM-5	(4)
Platin	0.1; 0.25; 0.5; 1.0	Pulver	Puralox 150/150 *	-
Platin	0.25; 0.5; 1.0	3mm Kugeln	TKA-600 <sup>+</sup>	-
Platin	0.25; 0.5; 1.0	Pulver	H-ZSM-5	(4)
Platin	0.25; 0.5	Pulver	Na-ZSM-5	(6); Si/Al=25
Platin	0.5	Pulver	Na-MOR	(16)
Platin	0.5	Pulver	Si-MCM-41	(14)
Platin	0.5	0.5-0.8 mm Kugeln	13X (Na-X) <sup>†</sup>	-
Platin	0.5	1-2 mm Kugeln	13X (Na-X) <sup>†</sup>	-
Platin	0.5	3x3 Pellets	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>‡</sup>	-
Platin	0.25 (74.4 g/m <sup>3</sup> )	Gewebepackung	ZSM-5/Typ BX	(4)
Platin	0.5 (132.5 g/m <sup>3</sup> )	Gewebepackung	ZSM-5/Typ BX	(6); Si/Al=25
Platin	0.5 (185.9 g/m <sup>3</sup> )	Gewebepackung	MOR/Typ BX	(16)
Platin	0.5 (47.7 g/m <sup>3</sup> )	Gewebepackung	Si-MCM-41/Typ BX	(14)

\*  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver mit durchschnitt. Durchmesser 150  $\mu$ m und spez. Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g (Sasol Deutschland GmbH, Brunsbüttel)

<sup>+</sup>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln mit durchschnitt. Durchmesser 3 mm und spez. Oberfläche von 250 m<sup>2</sup>/g (Sasol Deutschland GmbH, Brunsbüttel)

<sup>†</sup> kommerzielle Molekularsieb 13X-Kugeln (Chempur, Karlsruhe)

<sup>‡</sup> kommerzieller Hydrierkatalysator (Chempur, Karlsruhe)

Des Weiteren wurden Trägermaterialien aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid in Form von Pulvern und Kugeln verwendet. Trägermaterialien, die mit Hilfe von organischen Templaten synthetisiert wurden, wurden vor der Weiterverarbeitung kalziniert. Die Kalzinierung erfolgte bei 550 °C für 8 Stunden an Luft, wobei die Kalziniertemperatur durch eine Aufheizrate von 1 °/min erreicht wurde. Die Trägermaterialien wurden anschließend mit aktiver Komponente (Nickel oder Platin) belegt. Die Belegung erfolgte entweder durch Ionenaustausch oder durch Imprägnierung, die nach der „incipient wetness“-Methode durchgeführt wurde. Die verwendeten Metallsalze waren  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{HCOO})_2$  bzw.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  und der Ionenaustausch wurde bei Raumtemperatur für 16 Stunden durchgeführt. Die hergestellten Katalysatorsysteme sind in Tabelle 6.1 aufgelistet, wobei für die Gewebepackungen auch die Beladung pro Kubikmeter angegeben ist.

Die Katalysatoren wurden vor dem Einsatz im jeweiligen Reaktor an der Luft bei 400 °C aktiviert. Die Aufheizrate betrug 1 °C/min und die Aktivierungszeit fünf Stunden. Die Pulverproben wurden ohne Verpressen im Suspensionsreaktor eingesetzt. Die Katalysatoren in Form von Kugeln bzw. Pellets wurden für vergleichende Messungen im Rieselbettreaktor in die Taschen von KATAPAK-SP-Elementen eingefüllt. Zum Vergleich wurde das gemörserte Pulver dieser Substrate im Suspensionsreaktor eingesetzt. Des Weiteren wurden Zeolith und zeolithähnliche Materialien auf Gewebepackung vom Typ BX der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH) aufkristallisiert. Die Gewebepackungen vom Typ BX zeichnen sich durch eine Basislänge  $b_0$  von 10.2 mm, einem Neigungswinkel  $\varphi$  von 30 ° und einem Zahnwinkel  $\gamma$  von 78 ° aus [15].

### 6.2.3. Mechanismus der Hydrierung von Toluol

Der Mechanismus der Hydrierung von Toluol wurde von einer Vielzahl von Autoren untersucht [16, 17, 18, 19 und 20]. Unabhängig von der Vielzahl der Publikationen wurde bisher keine Einigkeit über den genauen Mechanismus der Hydrierung des aromatischen Ringes erzielt. Eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Toluols und nahe erster Ordnung für Wasserstoff wurde öfters vorgeschlagen [21]. Ein Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur wurde ebenfalls gefunden [22, 23]. Die Hydrierungsprodukte enthalten selten Ringe aus Cyclohexen und das Auftreten von Cyclohexadien wurde bisher noch nicht beschrieben. Cyclohexadiene wurde öfters als Zwischenstufe vorgeschlagen [12, 17, 21-23], obwohl die Bildung thermodynamisch nicht begünstigt ist [24, 25]. Dieser Umstand wird durch eine äußerst schnelle Weiterreaktion erklärt, welche die Konzentration an Cyclohexadienen nahe Null hält [26]. Der dahinter stehenden Theorie der kinetischen Kupplung wurde aber bereits widersprochen [25]. Es wurde ein alternativer Mechanismus entwickelt, der die Hydrierung mit einem mehr aromatischen Charakter beschreibt und nicht den aromatischen Ring als eine Anhäufung von

drei Doppelbindungen ansieht [24, 25, 27]. Der Aromat adsorbiert auf der Oberfläche des Katalysators und bildet einen Komplex mit der katalytisch aktiven Komponente und Wasserstoff. Dieser Komplex isomerisiert zu Cyclohexen und das thermodynamische ungünstige Cyclohexadien wird in diesem Reaktionsmechanismus nicht gebildet. Die auf der Oberfläche gebildeten Komplexe sind in der Abb. 6.4 dargestellt [27].

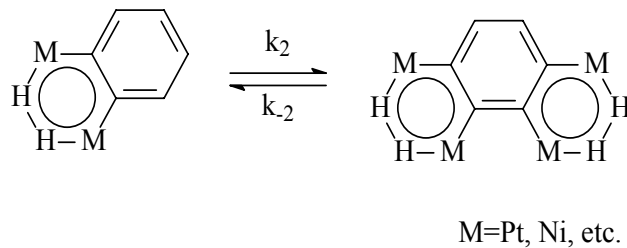
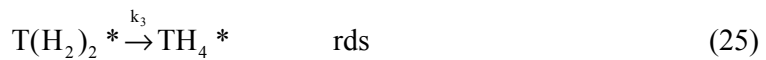


Abb. 6.4 Mögliche Zwischenstufen bei der Hydrierung von aromatischen Ringen [27]

Toluol wird zuerst auf der katalytisch aktiven Komponente adsorbieren und Wasserstoff wird anschließend in maximal drei Schritten an den aromatischen Ring addiert (In Abb. 6.4 ist bereits der erste und zweite Schritt angedeutet). Der Wasserstoff wird dabei aus einem physisorbierten Zustand an den aromatischen Ring addiert. Für physisorbierten Wasserstoff spricht das Auftreten von einem Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur bei niedrigem Wasserstoffdruck. Die einzelnen Reaktionsschritte dieses Modells sind wie folgt dargestellt, wobei der Schritt (25) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (rds=rate determining step) ist [24]:



In den Schritten (23) und (24) werden die in Abb. 6.4 dargestellten Naphthalin- bzw. Phenanthren ähnlichen Komplexe gebildet. Der Letztere reagiert dann weiter zu Cyclohexen,

während die Desorption von Cyclohexadien (Komplex (23)) thermodynamisch nicht begünstigt ist. Das Cyclohexen kann anschließend in einer sehr schnellen Weiterreaktion zu Cyclohexan reagieren. Das Modell kann weiter vereinfacht werden, wenn eine irreversible Komplexbildung angenommen wird ( $k_{-1} = k_{-2} = k_{-4} = 0$ ). Weitere Vereinfachungen können getroffen werden, wenn einer der ersten beiden Reaktionsschritte wesentlich schneller ist als der andere ( $k_1 \ll k_2$  oder  $k_1 \gg k_2$ ). Beide Fälle würden zur gleichen Vereinfachung führen, obwohl die dahinter stehenden Mechanismen unterschiedlich sind. Mit  $k_1 \gg k_2$  und gleichzeitig  $k_4$  wesentlich größer als 1, würde die Belegung mit Reaktant sehr hoch sein. Im Gegensatz dazu, würde mit  $k_1 \ll k_2$  die Belegung mit der Zwischenstufe  $T(H_2)^*$  hoch sein, was zu einer Reaktionsordnung von Null bezüglich Toluol führen würde. Eine Belegung der Oberfläche mit wasserstoffärmeren Zwischenstufen wurde bereits in der Literatur beschrieben [17, 28] und führt zu folgender vereinfachten kinetischen Gleichung:

$$r = \frac{k_2 c_T c_H}{\frac{k_2}{k_3} c_T c_H + \frac{1}{k_4} c_{TH_6} + c_T} \quad (28)$$

Rautanen et al. [29] haben Werte für die Konstanten ermittelt und daraus weitere Vereinfachungen getroffen. Es konnte festgestellt werden, dass  $k_4^{-1} c_{TH_6}$  bei allen Reaktionsbedingungen sehr niedrig war und vernachlässigt werden kann. Die Formel (28) kann damit weiter vereinfacht werden:

$$r = \frac{k_2 c_H}{\frac{k_2}{k_3} c_H + 1} \quad (29)$$

Bei niedrigen Temperaturen ist der Term  $(k_2/k_3)c_H$  wesentlich größer als 1, was zu einer Gesamtreaktionsordnung von Null führt ( $r = k_3$ ). Bei hohen Temperaturen hingegen ist der Term  $(k_2/k_3)c_H$  wesentlich kleiner als 1, was zu einer Gesamtreaktionsordnung von Eins führt ( $r = k_2 c_H$ ). Gleichzeitig lässt sich bei der Annahme, dass der Wasserstoff adsorbiert vorliegen muss, erklären, dass bei kleinen aktiven Oberflächen und niedrigem Wasserstoffdruck ein Maximum in der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur auftritt.

#### 6.2.4. Voruntersuchungen zur Hydrierung von Toluol

Gaslöslichkeiten lassen sich unter der Voraussetzung, dass die Fugazitäten in allen Phasen gleich sind (Gleichgewichtsbedingungen), mittels Henry-Konstanten berechnen. Bei nicht zu hohem Druck lässt sich der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i$  und durch geeignete Wahl der Standardfugazität auch der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^*$  vernachlässigen.



$$x_1 H_{1,2} = y_1 P = p_1 \quad (30)$$

Als Standardreaktionsdruck wurde in dieser Versuchsreihe 10 barG (10 bar + Atmosphärendruck) gewählt. Die Werte für die temperaturabhängige Henrykonstante sowie den Sättigungsdampfdruck von Toluol wurden aus der Dortmunder Datenbank übernommen [30]. Werte für die Gaslöslichkeit sind in der Tabelle 6.2 dargestellt.

**Tabelle 6.2** Gaslöslichkeiten von Wasserstoff in Toluol bei verschiedenen Temperaturen [30]

Temperatur [°C]	$p_2^S$ [bar]	P [bar]	$p_1$ [bar]	$H_{1,2}$ [bar]	$x_1$
100	0.73	11.01	10.28	2004	0.0051
110	0.98	11.01	10.03	1894	0.0053
120	1.28	11.01	9.73	1792	0.0054
130	1.68	11.01	9.33	1697	0.0055
140	2.15	11.01	8.86	1608	0.0055
150	2.72	11.01	8.29	1524	0.0054
160	3.40	11.01	7.62	1443	0.0053
170	4.18	11.01	6.83	1364	0.0050
180	5.11	11.01	5.90	1286	0.0046
190	6.17	11.01	4.84	1209	0.0040
200	7.48	11.01	3.54	1130	0.0031

Aus der Tabelle 6.2 ist gut zu erkennen, dass die Gaslöslichkeit aufgrund sinkender Henry-Konstanten mit steigender Temperatur zunehmen sollte. Gleichzeitig nimmt aber der Sättigungsdampfdruck von Toluol zu und damit der Druck an Wasserstoff ab. Dies resultiert in einen nahezu konstanten Molenbruch  $x_1$  für gelösten Wasserstoff bis zu einer Temperatur von 160 °C. Ab einer Temperatur von 160 °C nimmt der Molenbruch  $x_1$  stark ab.

### 6.2.5. Makrokinetik und Stofftransport

Der Stofftransport des Wasserstoffs, der aus kleinen Gasblasen gelöst werden muss, ist häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer großen Reaktionsfolge. Wasserstoff muss erst durch die Grenzfilme Gas/Flüssigkeit (GL) diffundieren und gelangt durch den Kern der Flüssigkeit zu dem Grenzfilm Flüssigkeit/Fest (LS). Daraufhin muss er durch den LS Grenzfilm und den Poren an die aktiven Zentren des Katalysators transportiert werden und abreagieren. Um Limierungen durch den Stofftransport aufzuzeigen und auszuschließen, müssen Voruntersuchungen durchgeführt werden.

Eine Vielzahl von Berechnungen diesbezüglich wurden bereits veröffentlicht [29]. Der Stofftransport an den GL Grenzflächen kann in beide Richtungen erfolgen. Kalkulationen (Zustandsgleichung Soave-Redlich-Kwong [SRK]) zum thermodynamischen Dampf-

Flüssigkeits-Gleichgewicht (VLE) haben gezeigt, dass die flüssigen Komponenten (Toluol und Reaktionsprodukte) bei den Reaktionsbedingungen schwerflüchtig sind. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass Limitierungen nur flüssigkeitsseitig auftreten und dass nur der Wasserstofftransport die Reaktionsgeschwindigkeit limitieren kann. Beim Stoffübergang ist die Stoffflussdichte proportional zur treibenden Konzentrationsdifferenz:  $\dot{n}/A \propto c_{\text{total}}(x^i - x^b)$ . Unter Einführung des Stoffmengenstroms  $j_A a$ , der sich auf das Volumen der flüssigen Phase bezieht, lässt sich der Stoffübergang wie folgt beschreiben:

$$\frac{\dot{n}}{A} = j_A a = k_{L,H_2} a \cdot c_{\text{total}}(x_{L,H_2}^i - x_{L,H_2}^b) \quad (31)$$

Mittels der Gleichung (31) lassen sich Berechnungen zum Unterschied der Wasserstoffkonzentration über den flüssigkeitsseitigen Film  $[(x_{L,H_2}^i - x_{L,H_2}^b)/(x_{L,H_2}^b)]$  durchführen, die anzeigen, dass Stofftransportlimitierungen des Wasserstoffs vernachlässigbar sind. Das Ausbleiben von Stofftransportlimitierungen ließ sich auch durch eine Variierung der Rührergeschwindigkeit im Suspensionsreaktor experimental nachweisen. Dazu wurde die Rührergeschwindigkeit während der Hydrierung schrittweise erhöht. Über den ganzen Bereich der Rührergeschwindigkeit wurde eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Die Rührergeschwindigkeit konnte - infolge des magnetischen Rührsystems mit Zirkulus als rührendes Element - nicht quantifiziert werden und die Ergebnisse sind somit nicht in geeigneter graphischer Auftragsung präsentierbar.

In einer Vielzahl von Publikationen wurde der Einfluss der Masse an aktivem Katalysator auf Dreiphasenreaktionen untersucht [31, 32]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die katalysierte Reaktion durch einen kinetischen Faktor  $k_r$  und einen Stofftransportfaktor  $k_m$  charakterisiert wird. Die Beziehung dieser Faktoren und der Masse an Katalysator  $x$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist in der Gleichung (32) dargestellt (bzw. in linearisierter Form in Gleichung (33)) [33].

$$r = \frac{k_r k_m x}{k_r x + k_m} \quad (32)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_r x} \quad (33)$$

Haben Stofftransportlimitierungen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nähert sich  $1/k_m$  Null an und die Geschwindigkeit  $r$  ist gleich  $-k_r x$ . Wird die Masse an Katalysator erhöht, nähert sich die Geschwindigkeit  $r$  immer mehr  $k_m$  an. Durch Linearisierung der Gleichung (32) lassen sich die Faktoren besser ermitteln (Gleichung (33)). Der

Achsenabschnitt der Gleichung (33) ist der reziproke Wert von  $k_m$  und entspricht dem Teil der Gleichung, der Stofftransportlimitierungen aufzeigt. Die Steigung der Kurven entspricht dem reziproken Wert von  $-k_r$  aus dem ebenfalls wichtige kinetische Daten abgeleitet werden können [32]. Für Voruntersuchungen wurde die Hydrierung von Toluol im Suspensionsreaktor unter Einsatz verschiedener Mengen an aktiver Katalysatormasse (sowohl Nickel als auch Platin) durchgeführt. Als Trägermaterial wurde in allen Fällen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Puralox 150/150) verwendet. Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Abb. 6.5 dargestellt, während die Werte für die quantifizierten Geradengleichungen in Tabelle 6.3 zu erkennen sind.

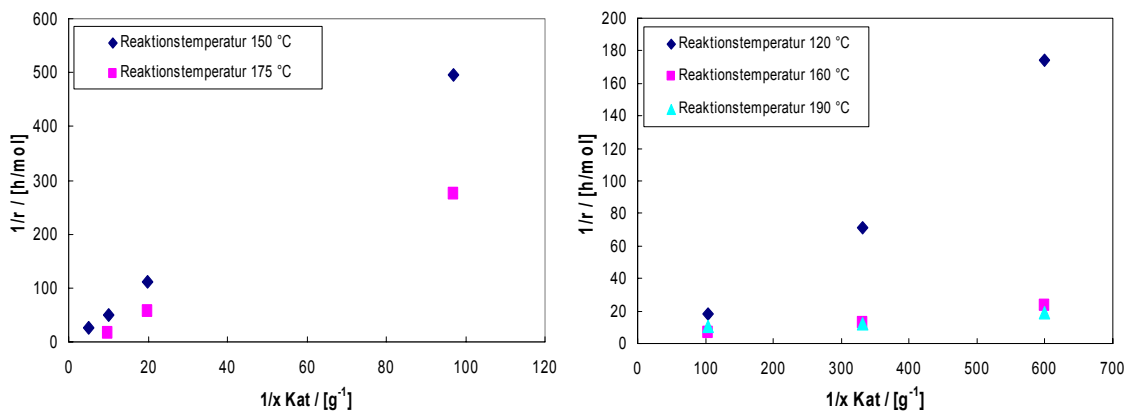


Abb. 6.5 Effekt der Katalysatormasse  $x$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  bei der Hydrierung von Toluol mit **a)** Nickel und **b)** Platin als aktiver Komponente

Tabelle 6.3 Werte für die aus Abb. 6.5 ermittelten Steigungen und Achsenabschnitte

Akt. Komponente	Temperatur	Steigung $-1/k_r$ [h/mol]	Achsenabschnitt $1/k_m$ [h/mol]
Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	150 °C	5.2990	0.424
Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	175 °C	2.8273	1.596
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	120 °C	0.3163	-2.101
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	160 °C	0.0331	2.902
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	190 °C	0.0172	7.901

Beim Katalysatorsystem Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind die Achsenabschnitte niedrig im Vergleich zum reziproken Wert der Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Mengen an aktiver Komponente (die Punkte auf der rechten Seite des Graphen) und die Steigung ist dementsprechend groß. Die größte Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der größten Menge an aktiver Komponente und der größten Reaktionstemperatur ermittelt (die Punkte auf der linken Seite des Graphen). Der Achsenabschnitt ist aber in allen Fällen kleiner als die Steigung. Dies zeigt auf, dass GL

Stofftransportlimitierungen nur einen ganz geringen Einfluss auf die Hydrierung von Toluol bei der Verwendung von Nickel als aktiver Komponente haben.

Beim Katalysatorsystem Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einer Reaktionstemperatur von 120 °C ist der Achsenabschnitt ebenfalls niedrig im Vergleich zum reziproken Wert der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C bzw. 190 °C verflacht die Kurve aber stark. Mit steigender Temperatur nähert sich die Gleichung (33) immer mehr  $r=k_m$  an. Dies sind deutliche Anzeichen dafür, dass GL Stofftransportierungen bei niedrigen Temperaturen vernachlässigbar sind, bei Temperaturen von größer 160 °C aber schon eine sehr wichtige Rolle spielen.

Voruntersuchungen zur Porendiffusion und zur Größe der Katalysatorpartikel konnten im Suspensionsreaktor nicht durchgeführt werden, da der Magnetrührer größer Partikel zermahlen würde. Diese Untersuchungen wurden, zusammen mit Untersuchungen zum Reaktordruck, nur im Rieselbettreaktor durchgeführt.

#### 6.2.6. Voruntersuchungen zur Deaktivierung

Für die Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators wurde eine Hydrierung im Suspensionsreaktor über einen Zeitraum von zwei Tagen gemessen. Dabei wurde so viel Toluol im Reaktor vorgelegt, dass die Hydrierung am Ende nicht vollständig abgeschlossen war. Als Katalysatorsystem wurde 0.742 g 0.5 Gew.% Pt/13 X-Zeolith vorgelegt. Die Hydrierung am ersten Tag durchlief stufenweise ein Temperaturprofil und die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden ermittelt (Lauf 1). Am Ende des Temperaturprofils bei ca. 180 °C wird der Reaktor abgekühlt und die Versorgung mit Wasserstoff aus dem Vorratsgefäß zugedreht. Am nächsten Tag wird die Wasserstoffversorgung wieder aufgedreht und der Versuch vom Vortag wiederholt (Lauf 2). Die gemessenen Ergebnisse sind in der Abb. 6.6 dargestellt.

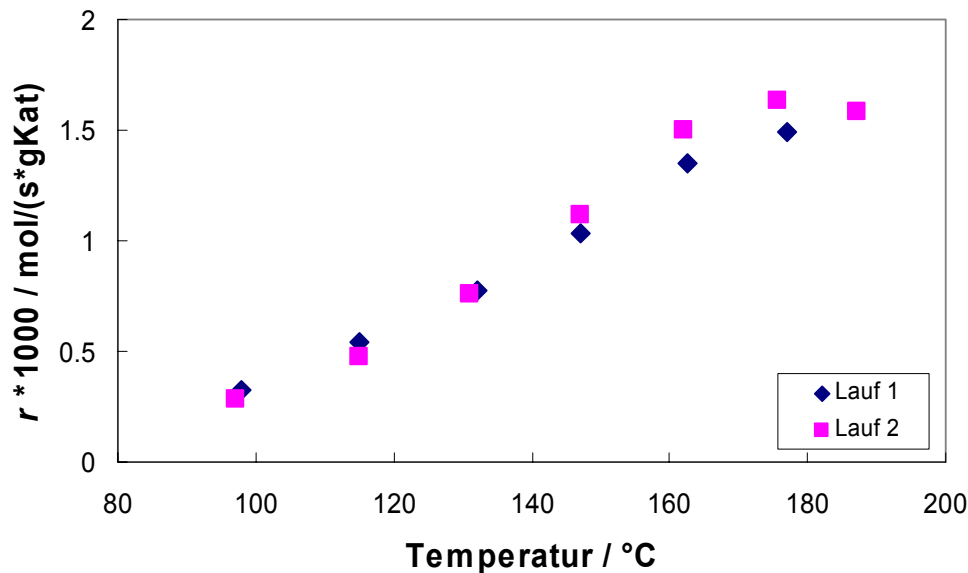


Abb. 6.6 Temperatur gegen Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  für zwei verschiedene Durchläufe

Aus der Abb. 6.6 ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 130 °C sich die Ergebnisse aus dem Lauf 1 nahezu wiederholen lassen. Ab einer Temperatur von 140 °C werden die Ergebnisse vom Vortag sogar leicht übertroffen. Die Platinpartikel sind also auch über einen längeren Zeitraum stabil und werden im Suspensionsreaktor nicht deaktiviert.

### 6.3. Ergebnisse zur Hydrierung von Toluol

Während der Hydrierung von Toluol wurde die Druckabnahme aus einem Wasserstoff-Vorratsgefäß während der Reaktion aufgezeichnet. Die Hydrierungen wurden in der Regel bei 10 barG (10 bar + Atmosphärendruck) durchgeführt und der Druck wird durch das verwendete Regelventil konstant gehalten. Vor der Reaktion wurde eine abgewogene Menge Toluol in die Reaktoren (Suspensions- oder Rieselbettreaktor) eingefüllt. Anschließend wurde der aktivierte Katalysator in den jeweiligen Reaktor gegeben und verschlossen. Immobilisierte Katalysatoren (in KATAPAK-SP-Taschen bzw. auf Packungselementen aufkristallisiert) wurden mit den Packungselementen zusammen aktiviert. Die Zugabe der Katalysatoren in den Suspensionsreaktor kann unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, während der Einbau in den Rieselbettreaktor an Luft durchgeführt wird. Der jeweilige Reaktor wird anschließend ausreichend mit Wasserstoff gespült, ein Druck von 6 bar eingestellt und der Reaktor auf Undichtigkeiten überprüft. Die flüssige Phase wird daraufhin im Suspensionsreaktor gerührt bzw. im Rieselbettreaktor umgewälzt und der Reaktor auf Reaktionstemperatur gebracht. Der Reaktordruck steigt dabei infolge der

Erwärmung erst an und nimmt aber ab einer Temperatur von etwa 80 °C wieder ab. In diesem Zeitraum wurde die aktive Komponente durch den Wasserstoff zum fertigen Hydrierkatalysator aktiviert. Nach Erreichen der jeweiligen Reaktionstemperatur wird der endgültige Reaktordruck eingestellt und gewartet, bis sich stationäre Bedingungen einstellen (Temperatur und Druck).

Die stationären Bedingungen wurden für etwa 15-30 Minuten gehalten und die Druckabnahme aufgezeichnet. Anschließend wurde der zu veränderte Parameter variiert (Heizen, Kühlen, Druckänderung, Pumpendrehzahl, etc.), gewartet bis sich stationäre Bedingungen einstellen, die Druckaufnahme für 15-30 Minuten aufgezeichnet und der nächste Parameter in gleicher Weise verändert.

Die Hydrierung von Toluol wird durch folgende Bruttoreaktionsgleichung beschrieben:



Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht einer Stoffmengenabnahme pro Zeit nach Gleichung (35):

$$r = -\frac{1}{g_{\text{KAT}}} \frac{dn_{\text{Toluol}}}{dt} \quad (35)$$

Liegen während der Reaktion stationäre Bedingungen vor, kann aus der Druckabnahme im Vorratsgefäß auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden, da weder Folge- noch Parallelreaktionen vorliegen. Die Druckabnahmen waren während der stationären Bedingungen immer konstant, so dass  $dn_{\text{Toluol}}/dt$  direkt aus der Steigung der Kurve der Druckabnahme gegen die Zeit ermittelt werden konnte. Die Abnahme der Stoffmenge an Toluol  $dn_{\text{Toluol}}$  wird dabei mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, der Druckabnahme  $dp$  im Vorratsgefäß und dem stöchiometrischen Faktor zwischen Toluol und Wasserstoff analog Gleichung (36) gebildet. Um Druckveränderungen im Vorratsgefäß durch Temperaturschwankungen während der Reaktion auszuschließen, wird ebenfalls die Temperatur  $T_{\text{Vorrat}}$  im Vorratsgefäß während der Reaktion aufgezeichnet.

$$dn_{\text{Toluol}} = \frac{1}{3} \frac{dp_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{Vorrat}}}{R \cdot T_{\text{Vorrat}}} \quad (36)$$

Für den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird weiterhin angenommen, dass die Reaktion bei niedrigen Temperaturen analog der Gleichung (29) nullter Ordnung im Bezug auf Toluol und Wasserstoff ist. Erst ab Temperaturen von 150 °C sollte eine Abweichung aufgrund der Gaslöslichkeit und Stofftransportlimitierungen auftreten. Außerdem ist die Adsorption von Wasserstoff temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur. Analog des Gesetzes von Arrhenius kann die

Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Gleichung (29) und  $k_2/k_3 \gg 1$  auch wie folgt beschrieben werden.

$$r = k_3 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (37)$$

Die übliche Darstellung der Gleichung erfolgt im Arrheniusplot, in dem die Gleichung (37) linearisiert wird und graphisch aufgetragen wird. Um die Werte  $r$  und  $k_3$  logarithmieren zu können, erfolgt vorher eine Division durch die Standardreaktionsgeschwindigkeit bzw. -geschwindigkeitskonstante [ $1 \text{ mol}/(\text{gKat}\cdot\text{s})$ ] (dimensionslose Werte für  $r$  und  $k_3$ ).

$$\ln(r) = \ln(k_3) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (38)$$

Die Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnten durch zwei verschiedene Fahrweisen der Reaktortemperatur durchgeführt werden, die aber die gleichen Ergebnisse lieferten. Zum einen kann der Reaktor zuerst auf die maximale Reaktortemperatur gebracht werden und anschließend die zu bestimmenden Punkte durch eine stufenweise Abkühlung bestimmt werden. Zum anderen kann erst die niedrigste Reaktortemperatur gewählt werden und daraufhin die zu bestimmenden Punkte während des schrittweisen Aufheizens gemessen werden.

### 6.3.1. Nickel als aktiver Komponente

In den Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei der Hydrierung von Toluol mit Nickel als aktiver Komponente, Stofftransportlimitierungen durch eine Vielzahl von Faktoren ausgeschlossen werden können. In den weiteren Untersuchungen soll festgestellt werden, ob beim Übergang vom Suspensionsreaktor zum Rieselbettreaktor Stofftransportlimitierungen infolge der größeren Katalysatorkorndurchmesser auftreten. Zu diesem Zweck wurden Arrheniusplots angefertigt, um die erhaltenen Ergebnisse in geeigneter Weise darzustellen (siehe dazu Abb. 6.7).

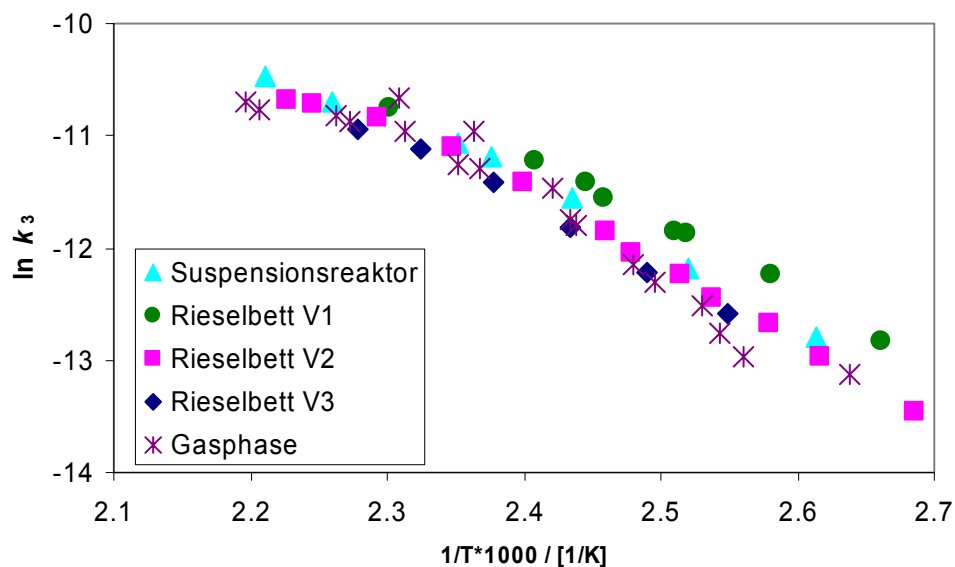


Abb. 6.7 Arrheniusplot für die Hydrierung von Toluol mit Nickel als aktiver Komponente

Im Suspensionsreaktor wurde ein Katalysatorsystem 5 Gew% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox 150/150) bei einer Katalysatormasse von 5.3 g in 60 g Toluol eingesetzt. Im Rieselbettreaktor wurde hingegen ein System aus 5 Gew% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 mm Kugeln) verwendet. Es wurden in die Taschen eines KATAPAK-SP-Element jeweils 33 g Katalysator gefüllt und beim Durchgang V1, V2 bzw. V3 jeweils ein, zwei bzw. drei aktive Elemente bei einem Toluolanteil von 300 g eingesetzt. Die Gesamtkatalysatormasse betrug bei den Versuchen somit 33, 66 bzw. 99 g. Zudem bestand die Möglichkeit das Katalysatorsystem 10 Gew% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox 150/150) in einem Gasphasenreaktor zu überprüfen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse in allen drei Reaktortypen reproduzieren lassen. Auch die Verwendung größerer Katalysatorpartikel und –mengen führte nicht zum Auftreten von Stofftransportlimitierungen. Die aus den Ergebnissen ermittelten Aktivierungsenergien lagen im Bereich von 48.0-53.5 kJ/mol und decken sich damit recht gut mit Werten von 52.9±1.7 kJ/mol aus der Literatur [34]. Bei der Verwendung im Rieselbettreaktor können aber größere Katalysatorpartikel verwendet werden und die Abtrennung des Katalysators bereitet keine Schwierigkeiten. Durch die Verwendung von KATAPAK-SP-Elemente lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls der Druckverlust im Vergleich zu Katalysatorschüttungen minimieren. Der Einsatz von Gewebepackungen mit krustenartigen Carrierfilmen kommt infolge der sehr hohen Beladung mit aktiver Komponente nicht in Frage.



### 6.3.2. Platin als aktiver Komponente

Bei der Hydrierung von Toluol mit Platin als aktiver Katalysatorkomponente wurde zuerst die Mikrokinetik im Suspensionsreaktor aufgenommen. Dabei wurden verschiedene Trägermaterialien für das Platin verwendet. Aufgrund der Voruntersuchungen ist damit zu rechnen, dass Stofftransportlimitierungen ab einer Temperatur von 160 °C auftreten werden. Die Stofftransportlimitierungen sind einerseits durch eine für Platinsysteme hohe Beladung mit aktiver Komponente, aber auch durch die abnehmende Konzentration an Wasserstoff im Toluol bei höheren Temperaturen, bedingt. Zudem desorbiert Wasserstoff bei höheren Temperaturen in stärkerem Maße von der metallischen Oberfläche. Die Ergebnisse wurden analog des in Gleichung (37) angenommenen Geschwindigkeitsgesetzes im Arrheniusplot dargestellt (siehe dazu Abb. 6.8).

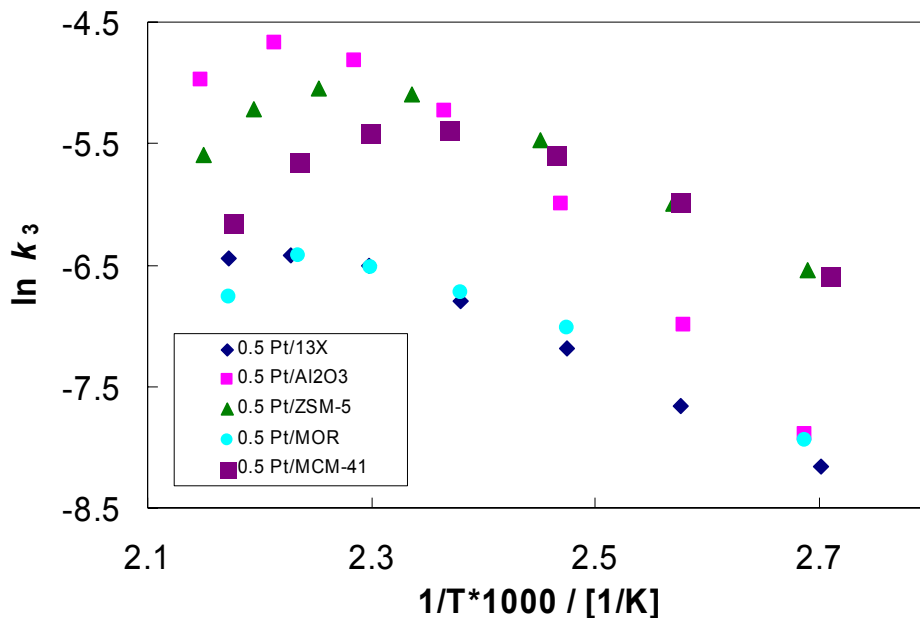


Abb. 6.8 Arrheniusplot für die Hydrierung von Toluol mit Platin als aktiver Komponente im Suspensionsreaktor

Aus allen Kurven lässt sich ermitteln, dass Stofftransportlimitierungen ab einer Reaktionstemperatur von 130 °C ( $1/T = 0.00247$ ) die Geschwindigkeitskonstante und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Ab einer Reaktionstemperatur von 160 °C ( $1/T = 0.00230$ ) sind die Stofftransportlimitierungen sogar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Steigung der Kurven ist null bei dieser Temperatur). Bei höheren Temperaturen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, wahrscheinlich durch die geringere Konzentration an Wasserstoff im Toluol oder durch eine gesteigerte Desorption an Wasserstoff vom Platin, ab. Für die Desorption spricht der Trend, dass das Abknicken der Kurven mit der Abnahme an

Säure-Base-Zentren zunimmt. Die Stärke des Abknickens der Kurven korreliert nämlich exakt mit den Si/Al-Verhältnis der verwendeten mikro- und mesoporösen Materialien (Si/Al bei 13X=5, MOR=9, ZSM-5=25; MCM-41= $\infty$ ). Säure-Base-Zentren können vielleicht als „Zwischenspeicher“ für aktivierten Wasserstoff dienen und somit die Desorption von Wasserstoff verringern oder die Eigenschaften des aktiven Zentrums beeinflussen. Auch  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt die Möglichkeit zum „Speichern“ von Wasserstoff auf bzw. besitzt Säure-Base-Zentren.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei den Zeolithen X und Mordenit am niedrigsten sind. Dies kann auf die Zugänglichkeit der aktiven Zentren zurückgeführt werden. Der Porendurchmesser der 12-Ring Zeolithe ist gerade so groß, dass sich aktive Metallkomponenten in dem Porensystem abscheiden können. Dies führt zu einer schlechteren Erreichbarkeit der aktiven Zentren im Gegensatz zu anderen Systemen, in denen die aktiven Zentren auf einer leicht zugänglichen Oberfläche sitzen. Die Geschwindigkeitskonstanten bei ZSM-5 und MCM-41 liegen bei niedrigen Temperaturen im gleichen Bereich. Die aktiven Zentren sollten bei beiden Materialien sehr gut erreichbar sein; beim ZSM-5 wird angenommen, dass sich das meiste Platin auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle befindet, da der Porendurchmesser mit 0.53x0.56 nm für Platinpartikel recht klein ist [35].

Die ermittelten Aktivierungsenergien aus der Steigung der Kurven bis 130 °C liegen für die siliciumhaltigen Trägermaterialien um die Hälfte niedriger als die für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (für MCM-41 34.4, für 13X 35.5, für MOR 35.8, Für ZSM-5 37.3 und für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72.4 kJ/mol). Niedrigere Aktivierungsenergien treten häufig bei metallgeträgerten sauren Trägermaterialien (wie Zeolithen) auf [36], wobei zwei Mechanismen angenommen werden. Der erste Mechanismus beschreibt Metall/Trägermaterial-Wechselwirkungen, welche den elektronischen Zustand von Metallclustern auf der Oberfläche der Trägermaterialien verändern [37]. Die zweite Möglichkeit zur Veränderung der Aktivierungsenergie beruht auf Spillover. Spillover ist die Aktivierung der Wasserstoffs und der anschließende Übergang auf die Trägerphase ohne Reaktion [38, 39]. Der Spillover-Mechanismus ist inzwischen akzeptiert [40]; diskutiert wird derzeit, ob dieser aktivierte Wasserstoff an Reaktionen (Isomerisierung, Hydrierung) teilnimmt [41]. Bei der Hydrierung von Aromaten wird angenommen, dass der aromatische Reaktant auf sauren Zentren in der Nähe von Metallclustern adsorbiert und durch atomaren Wasserstoff hydriert wird, der von den Metallclustern zum Aromaten wandert („spilt-over“). In beiden Fällen wird aber durch eine Änderung des Reaktionsmechanismus eine andere (niedrigere) Aktivierungsenergie gemessen. Weitergehende Untersuchungen waren aber nicht Gegenstand dieser Dissertation.

Die Aktivierungsenergie von 72.4 kJ/mol bei der Verwendung des Katalysatorsystems Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist frei von starken Wechselwirkungen zwischen Metallclustern und Trägermaterial und entspricht der reinen Mikrokinetik.

Bei der Durchführung solcher Untersuchungen im Rieselbettreaktor wurde festgestellt, dass die Aktivität der Katalysatoren etwa um den Faktor 15 zurückgeht. Dies wurde nicht nur an den Gewebepackungen mit krustenartigen Carrierfilmen, sondern auch an im Haus entwickelten sowie kommerziellen Katalysatorpartikeln in den Taschen von KATAPAK-SP-Elementen, festgestellt. Die Desaktivierung wird auf die lange Einbauzeit der Katalysatoren, die nicht unter Schutzgasatmosphäre erfolgt, zurückgeführt. Auch eine anschließende Reaktivierung der Katalysatoren unter Wasserstoffatmosphäre bei 11 bar und 220 °C führt zu keiner Verbesserung der Aktivitäten. Damit lassen sich die Messungen nur sehr schwer mit den Ergebnissen im Suspensionsreaktor vergleichen. Durch die Reduzierung der Menge an aktivem Platin können z.B. keine vergleichbaren Ergebnisse zur Mikrokinetik ermittelt werden. So zeigten die Arrheniusplots für die verwendeten Katalysatoren über einen weiten Temperaturbereich eine Gerade (siehe Abb. 6.9). Stofftransportlimitierungen können durch die reduzierte Menge an aktiver Komponente nicht auftreten und es wird die reine Mikrokinetik vermessen.

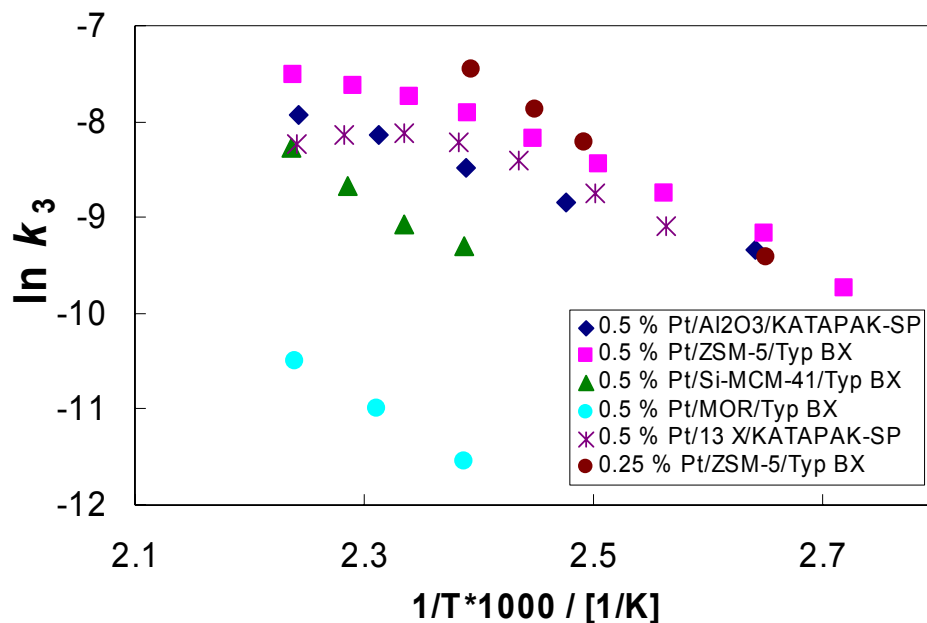


Abb. 6.9 Arrheniusplot für die Hydrierung von Toluol mit Platin als aktiver Komponente im Rieselbettreaktor

Die aus den Kurven ermittelten Aktivierungsenergien entsprechen mit 50-70 kJ/mol den Ergebnissen im Suspensionsreaktor, wobei die Werte über den ganzen Temperaturbereich ermittelt wurden. Erklärungen über die Aktivitätsunterschiede der einzelnen Katalysatoren lassen sich infolge der Deaktivierung nicht treffen. Alleine die Kurve für das

Katalysatorsystem 0.5 Gew% Pt/13X/KATAPAK-SP knickt bei hohen Temperaturen ab. Bei dem Trägermaterial handelt es sich um Kügelchen mit einem mittleren Durchmesser von 1.5 mm. Das Abknicken der Kurve lässt auf Stofftransportlimitierungen – infolge zu großer Partikel – schließen und es wurden weitere Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße durchgeführt.

Durch Veränderung der Rührergeschwindigkeit können Stofftransportlimitierungen in Suspensionsreaktoren aufgezeigt werden. Im Rieselbettreaktor, in dem die Katalysatorpartikel immobilisiert vorliegen, können solche Stofftransportlimitierungen auch durch die Änderung der Durchflussgeschwindigkeit ermittelt werden. Ein weiterer Aspekt von Stofftransportlimitierungsphänomenen stellt der Einfluss der Diffusion des Reaktanden durch die Poren der Katalysatorpartikel auf die Reaktionsgeschwindigkeit dar. Limitierungen der Porendiffusionen werden auf die Größe der Katalysatorpartikel, der Größe der Poren und die Lage der katalytisch aktiven Zentren zurückgeführt. Um den Einfluss der Katalysatorkorngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden verschieden große Katalysatoren in die Taschen von KATAPAK-SP-Elementen eingefügt und mit auf Gewebepackungen aufgewachsen Partikeln verglichen. Dazu wurde die Durchflussrate gegen die aus dem Experiment ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit aufgetragen. Die gemessenen Ergebnisse bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C sind in Abb. 6.10 dargestellt.

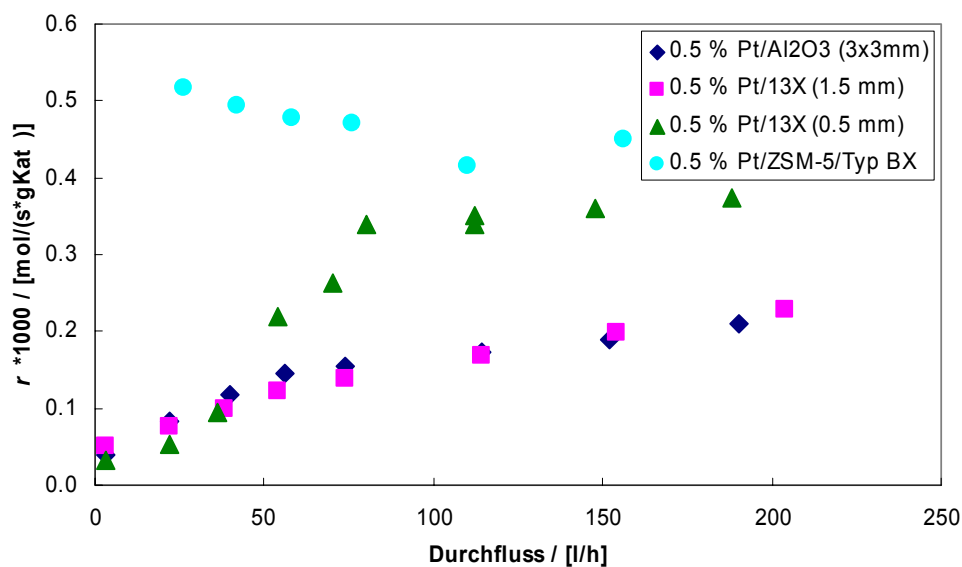


Abb. 6.10 Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatorkorngröße

Beim Katalysatorsystem Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt es sich um einen kommerziellen Hydrierkatalysator in den Taschen von KATAPAK-SP-Elementen, die Katalysatorpartikel des Systems Pt/13X

wurden vorher gesiebt und ebenfalls in die Taschen dieser Elemente gegeben. Die Partikelgröße der ZSM-5-Kristalle, die auf der Oberfläche von Gewebepackungen vom Typ BX aufgewachsen sind, beträgt 10  $\mu\text{m}$ . Die Partikel mit einer Größe von mehr als 1.5 mm erreichten bis zum Ende der Messskala des Durchflussmessgerätes kein Plateau. Solange kein Plateau erreicht ist, liegen Stofftransportlimitierungen vor. Bei Partikeln mit einer Größe von 0.75 mm wurde dieses Plateau ab einer Durchflussgeschwindigkeit von 80 l/h erreicht. Bei der Verwendung der Gewebepackungen mit aufgewachsenen Katalysatorpartikeln traten keine Stofftransportlimitierungen infolge der Katalysatorgröße auf. Die Ergebnisse zeigen auf, dass die Größe der Partikel einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung von Stofftransportlimitierungen nimmt. Kleinere Partikel, die sich am Besten durch eine *in situ* Kristallisation aufbringen lassen, zeigen sich am Unempfindlichsten auf Stofftransportlimitierungen.

Die Erhöhung des Druckes an Wasserstoff erhöht nicht nur die Konzentration an Wasserstoff in der Gasphase, sondern auch den Transport durch die GL Grenzfilme und die Löslichkeit des Wasserstoffes in der flüssigen Phase. Bei diversen Hydrierungen wurde festgestellt, dass der Wasserstoffdruck aber nicht beliebig erhöht werden kann und es zur Ausbildung eines Plateaus der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Druckes kommt [42]. Aus diesem Grund wurde im Rieselbettreaktor der Einfluss des Druckes auf die Hydrierung von Toluol untersucht. Die Ergebnisse für die Auftragung des Reaktordruckes gegen die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C sind in Abb. 6.11 dargestellt.

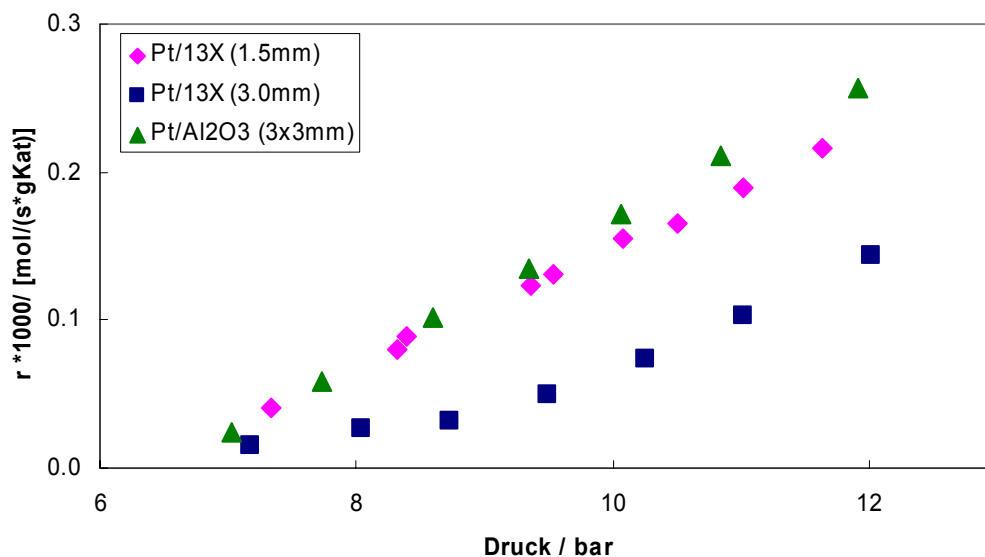


Abb. 6.11 Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Hydrierung von Toluol

Die Steigung der Geraden ist für alle Katalysatorsysteme in der Abb. 6.11 gleich und linear. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion erster Ordnung bezüglich Wasserstoff sein muss ( $r = k_2 \cdot c_{\text{H}_2}$ ). Aufgrund des bisher immer gleich gewählten Reaktordrucks und der Konstanz der Wasserstoffkonzentration über einen weiten Temperaturbereich kann die Konzentration an Wasserstoff als konstant angesehen werden. Die bisherigen Annahmen zur Reaktionsgeschwindigkeit ( $r = k_3$ ) konnten somit bis zu einer Reaktionstemperatur von ca. 150 °C experimentell bestätigt werden.

#### 6.4. Literaturverzeichnis

- [1] W. Tauscher, G. Schütz, in *Static Mixing Elements, Sulzer Technical Review Vol. 2*, Sulzer, Winterthur, **1973**.
- [2] J.-P. Stringaro, P. Collins, O. Bailer, in *Structured Catalysts and Reactors* (Eds.: A. Cybulski, J.A. Moulijn), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 393.
- [3] Homepage der Firma Ceram, <http://www.frauenthal.net/cms/cms.php>
- [4] G. Gaiser, V. Kottke, *Chem.-Ing.-Tech.* **1989**, 61, 729.
- [5] a) Marcinkowski, Zielinski, *Chemia Stosowana (Angewandte Chemie)* **1970**, VII, 515;  
b) Marcinkowski, Zielinski, *Przemysl Chemiczny (Technische Chemie)* **1970**, 49, 283.
- [6] C. Kambing, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **1994**.
- [7] G. Eigenberger, V. Kottke, T. Daszkowski, G. Gaiser, H.-J. Kern, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 112*, **1993**.
- [8] M. Taube, D.W.T. Rippin, D.L. Crosswell, W. Knecht, *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, 8, 213.
- [9] G. Maria, A. Marin, C. Wyss, S. Müller, E. Newson, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 2891.
- [10] A. Wokaun, *Erneuerbare Energien*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [11] S. Schulien, G. Sandstede, H.W. Hahn, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, 24, 299.
- [12] B.H. Cooper, B.B.L. Donnis, *Appl. Catal. A: General* **1996**, 137, 203.
- [13] D. Karonis, E. Lois, S. Stournas, F. Zannikos, *Energy Fuels* **1998**, 12, 230.
- [14] Y. Kidoguchi, C. Yang, R. Kato, K. Miwa, *J. SAE Rev.* **2000**, 21, 469.
- [15] M. Zogg, *Chem.-Ing.-Tech.* **1973**, 45, 67.
- [16] a) M.V. Rahaman, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1991**, 127, 251;  
b) M.V. Rahaman, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1991**, 127, 267.
- [17] S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1993**, 143, 544.
- [18] L.P. Lindfors, T. Salmi, S. Smeds, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 3813.
- [19] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 206, 43.

- [20] J.L. Rousset, L. Stievano, F.J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A.J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* **2001**, *197*, 335.
- [21] A. Stanislaus, B. Cooper, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1994**, *36*, 75.
- [22] L.P. Lindfors, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 34.
- [23] N. Karanth, R. Hughes, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1972**, *23*, 817.
- [24] M. Temkin, D. Murzin, N. Kulkova, *Kinet. Katal.* **1989**, *30*, 637.
- [25] S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *63*, 47.
- [26] M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2786.
- [27] S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, *Appl. Catal. A: General* **1995**, *125*, 271.
- [28] D. Lafyatis, G. Creten, O. Dewaele, G. Froment, *Can. J. Chem. Eng.* **1997**, *75*, 1100.
- [29] P.A. Rautanen, J.R. Aittamaa, A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4032.
- [30] DDB, Dortmund Datenbank, Version 2003, DDBST GmbH, Oldenburg (<http://www.ddbst.de>), **2003**.
- [31] C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T. Press, London, **1970**.
- [32] G.W. Roberts, in *Catalysis in Organic Synthesis* (Eds.: P.N. Rylander, H. Greenfield), Academic Press, New York, **1976**, S. 1.
- [33] W.R. Alcorn, T.J. Sullivan, *Catal. Org. React., Chem. Ind. Vol. 18*, Dekker, New York, **1984**.
- [34] M.S. Lylykangas, P.A. Rautanen, A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5632.
- [35] J.A. Martens, R. Parton, L. Uytterhoeven, P.A. Jacobs, *Appl. Catal.* **1991**, *76*, 95.
- [36] J.W. Thybaut, M. Saeys, G.B. Marin, *Chem. Eng. J.* **2002**, *90*, 117.
- [37] F. Figueras, R. Gomez, M. Primet, in *Molecular Sieves, Adv. Chem. Ser. 121* (Eds.: W.M. Meier, J.B. Uytterhoeven), ACS, Washington D.C., **1973**, 480.
- [38] W.C. Conner Jr., J.L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759.
- [39] a) P. Chou, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1987**, *107*, 129;  
b) P. Chou, M.A. Vannice, *J. Catal.* **1987**, *107*, 140.
- [40] a) U. Roland, F. Roessner, in *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 112* (Eds.: C. Li, Q. Xin), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 191;  
b) F. Roessner, U. Roland, R. Dmitriev, in *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. 112* (Eds.: C. Li, Q. Xin), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 63.
- [41] F. Roessner, U. Roland, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *112*, 401.
- [42] K.M. Ng, C.F. Chu, *Chem. Ing. Prog.* **1987**, *83*, 55.





## **7. Verkürzte Zeolithsynthese unter Zugabe kleiner Feststoffperlen**

Zeolithe wurden in den letzten Jahrzehnten unter Verwendung verschiedenster Synthesemischungen und Reaktionstemperaturen hergestellt. Die Struktur der Zeolithe, die Kristallgröße und die Synthesezeit können z.B. durch die Temperatur, die Art der Silicium- bzw. Aluminiumquelle und den Einsatz von Templaten beeinflusst werden. Während der Synthese bildet sich ein Multiphasengemisch (flüssig, gelartig, amorph, kristallin) aus, dessen Konsistenz sich auf die Nukleation und die Kristallisation auswirkt. Die Zeolithkristallisation beginnt mit einer Induktionsphase, in der sich durch Übersättigung eine meta-stabile Phase bildet. Anschließend folgt die Bildung von Kristallisationskeimen, wobei der Entstehungsort dieser Keime noch nicht genau bestimmt wurde. Genaue Informationen über den Kristallisationsmechanismus sind deshalb sehr wertvoll für die Synthese von Zeolithen mit speziellen Eigenschaften.

Eine Vielzahl von Autoren beschreiben, dass die Kristallisation von Zeolithen in einer festen Phase stattfindet, wobei die feste, amorphe Phase direkt zur kristallinen Phase umgewandelt wird (heterogener Mechanismus) [1]. Gemäß anderen findet die Kristallisation in flüssiger Phase statt, wobei die löslichen Bestandteile zur kristallinen Phase umgewandelt werden (homogener Mechanismus) [2]. Derouane et al. [3] berichten wiederum, dass beide Mechanismen möglich sind, je nachdem welche Synthesemischungen und Bedingungen eingesetzt werden.

Grundsätzlich kann der Mechanismus der Zeolithnukleation im System flüssig/fest wie bei allen Kristallbildungsprozessen in verschiedene Teilbereiche eingeteilt werden. Diese Teilbereiche beinhalten die (homogene bzw. heterogene) primäre Nukleation sowie die sekundäre Nukleation (Keimzuchtung/ Agglomerieren mehrerer Keime bzw. Keimwachstum/ Scherbeanspruchung/ Zerbrecen von Keimen/ Abrieb) [4]. Prozesse wie die Scherbeanspruchung, die Agglomeration, das Zerbrecen oder der Abrieb benötigen eine Bewegung der Flüssigkeit, um die physikalische Beschädigung der Ausgangskeime durchzuführen.

Der Kristallisationsmechanismus von Zeolithen des MFI-Typs wurde bisher am genauesten untersucht und in der Literatur am häufigsten beschrieben. ZSM-5-Zeolithsynthesen wurden von Argauer und Landolt [5] von der Mobil Co. 1972 das erste Mal vorgestellt. Die konventionelle Methode zur Herstellung von ZSM-5 findet in Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 100-200 °C und autogenem Druck statt.

Bisher wurde angenommen, dass ein Rühren während der Synthese von ZSM-5 die Kristallisation nicht entscheidend beeinflusst [6]. Subotic [7] fand jedoch heraus, dass

Kristallisationskeime auch aus einem amorphen Gel herausgelöst werden können und homogen (in der Lösung) wachsende Einzelkristalle bilden. Der Kristallisationsvorgang wird durch das gleichzeitige Kristallwachstum einer konstanten Anzahl  $N_0$  an Zeolithkeimen-I, die seit dem Anfang der Kristallisation vorhanden sind, und der Anzahl  $N_A$  an Zeolithkeimen-II beeinflusst. Die Zeolithkeime-II sind die Keime, die sich ständig aus dem sich auflösenden Gel während der Kristallisation herauslösen. Einige Eigenschaften von Kristallisationsvorgängen, wie die Induktionsphase im Allgemeinen sowie deren Verkürzung oder das Ansteigen der Kristallisationsrate, können durch das Verhältnis  $N_A/N_0$  während der Kristallisation erklärt werden.

ZSM-5-Synthesen unter Atmosphärendruck, die unter starkem Rühren durchgeführt werden, sind aus der Literatur bekannt. Suzuki et al. [8] untersuchten den Einfluss des Wassergehaltes der Synthesemischung auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und Wirkungsweise von ZSM-5 basierten Katalysatoren auf die Umsetzung von Methanol. Sie synthetisierten ZSM-5 bei 100 °C unter Atmosphärendruck in Polypropylenkolben unter Rückfluss. Die Synthese von ZSM-5 unter Atmosphärendruck benötigt eine sehr lange Induktionsphase, in der der Kristallisationsmechanismus aufgrund des offenen Systems sehr gut untersucht werden kann. In einer Arbeit von Yi und Ihm [9] wurde der Mechanismus für einen siliciumreichen ZSM-5 (Si/Al=175 innerhalb der Startsynthesemischung) bei 90 °C unter Verwendung von XRD, IR, REM, EDX, XRF und  $^{29}\text{Si}$ -NMR untersucht. Der Kristallisationsmechanismus wird in dieser Arbeit wie folgt dargestellt:

Die Induktionsphase der Kristallisation dauert etwa 68 Stunden an. In den ersten fünf Stunden bilden sich dünne lamellenförmige Partikel mit einer Breite von 100-150  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 800-1000  $\mu\text{m}$ . Diese Partikel sind amorph und besitzen ein Si/Al-Verhältnis von 500. Im weiteren Verlauf werden diese Partikel in kleinere Teile zerbrochen. Nach 48 Stunden Reaktionszeit werden diese kleineren Partikel kompakter; kugelartige Teilchen bilden sich auf der Oberfläche dieser Partikel. Nach 68 Stunden ist eine Vielzahl dieser kugelartigen Teilchen mit einer Größe von 0.014-0.086  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Die Keime besitzen ein Si/Al-Verhältnis von 500 und sind im IR- und XRD-Spektrum als Zeolithe mit MFI-Struktur identifizierbar, während die amorphen Partikel nur noch ein Si/Al-Verhältnis von 45 besitzen. Einige dieser Kristallisationskeime können sich aus den kleinen Partikeln herauslösen und in der Lösung suspendiert vorliegen. Im weiteren Verlauf beginnt das Kristallwachstum der Keime, wobei sich das Si/Al-Verhältnis der Kristalle auf 250 reduziert, während das der amorphen Partikel gleich bleibt. Das niedrige Verhältnis resultiert dabei daraus, dass das amorphe Gel, aus dem die Kristalle wachsen, ebenfalls ein niedriges Verhältnis hat. Ab einer Reaktionszeit von 115 Stunden ist der kugelförmige verzwilligte Habitus der ZSM-5-Kristalle zu erkennen; nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Die Kristallisationskurven, die aus IR- und XRD-Spektren abgeleitet werden, erreichen ein

Maximum. Das Si/Al-Verhältnis der Kristalle ist mit 50 sehr niedrig, während das Si/Al-Verhältnis im Kern der Lösung während der Synthese von 250 auf 200 abgenommen hat. Ab 260 Stunden fangen die Kristalle an sich wieder aufzulösen, da ZSM-5-Kristalle nur eine meta-stabile Phase sind. Der gesamte Kristallisationsmechanismus kann durch das Schaubild (Abb. 7.1) abgebildet werden.

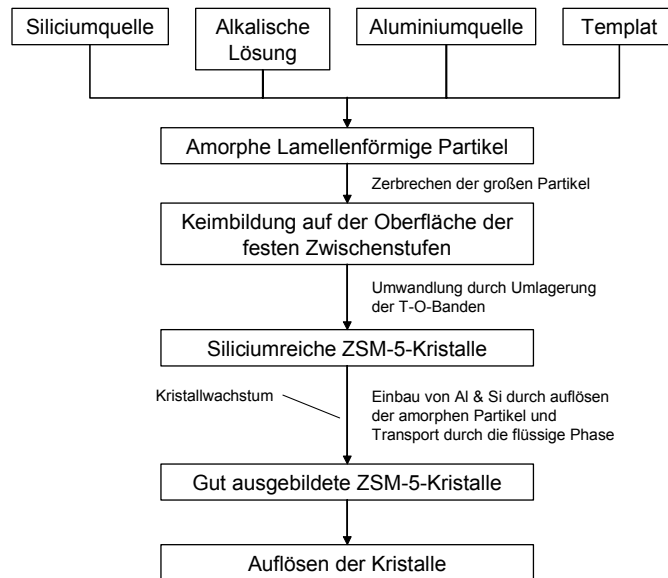


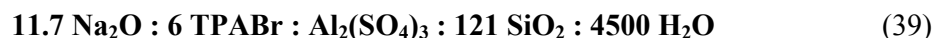
Abb. 7.1 Flowchart der Kristallisation von ZSM-5 unter Atmosphärendruck unter 100 °C [9]

Obwohl die ZSM-5-Synthesen bei Atmosphärendruck stark gerührt werden, bilden sich in der Induktionsphase große Partikel aus. Ansatzpunkt in der hier vorgestellten Dissertation war, die Idee, dass die Zugabe von feinen, suspendierten Feststoffperlen einen Einfluss auf die Kristallisation von Zeolithen hat, z.B. in dem die großen, amorphen Partikel in der Suspensionsphase zerstört werden. Dazu wurden ZSM-5- und Na-A-Synthesen bei Atmosphärendruck im Reaktionskolben unter Zugabe von feinen Feststoffperlen mittels der IR-Spektroskopie verfolgt. Die Rührwerkgeschwindigkeit wird dabei so eingestellt, dass alle Perlen aufgewirbelt werden ( $> 300$  U/min) und dadurch die Zeolithsynthese ständig gestört wird.

## 7.1. Experimenteller Aufbau

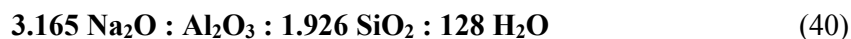
Die ZSM-5-Synthese wurde analog einer Prozedur von Kim et al. [10] durchgeführt. Die dort beschriebene Methode erlaubt die Kristallisation von ZSM-5-Kristallen in nur 72 Stunden bei Atmosphärendruck und 100 °C. NaOH, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) und

Aluminiumsulfat wurden nacheinander in Wasser aufgelöst. Anschließend wurde die Siliciumquelle (kolloidales SiO<sub>2</sub> – Ludox AS 40) zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



Das Gel wurde in einen Zweihalskolben mit Rührwerk und Rückflusskühler überführt und bei einer Synthesetemperatur von 100 °C für drei Tage unter Rühren und Rückfluss gehalten.

Der Syntheseansatz, der zur Herstellung von Zeolithe Na-A benutzt wurde, wurde von Thompson und Huber [11] publiziert. Als Ausgangsmaterialien dienten Natrium-*meta*-Silikat (Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si · 5 H<sub>2</sub>O) und Natriumaluminat (NaAlO<sub>2</sub>). Die Siliciumquelle wurde in  $\frac{3}{4}$  der Gesamtmenge Wasser aufgelöst und anschließend zu dem, im restlichen Wasser aufgelösten, NaAlO<sub>2</sub> gegeben. Die Synthese fand unter Verwendung des Reaktionsaufbaus der ZSM-5-Synthese statt. Die Reaktionszeit betrug bei 100 °C 8 Stunden. Die molare Zusammensetzung entsprechend dem Syntheseansatz lautete:



Beide Synthesen wurden mit und ohne die Zugabe von kleinen suspendierten Feststoffperlen durchgeführt; die Masse an zugegebenen Feststoffteilchen wurde variiert. Die kleinen festen Kügelchen, die für diese Untersuchungen benutzt wurde, bestanden aus Glas und Stahl sowie aus Zirkonsilikat- und Wealum-Mahlperlen (Wealum ist eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik mit einem Anteil von 10 % SiO<sub>2</sub> und < 0.5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Während der Synthese können leicht Proben genommen werden, um den Kristallisationsfortschritt zu beobachten. Der Kristallisationsgrad wurde aus FT-IR- und XRD-Spektren bestimmt, wobei eine hoch reine Zeolithphase als Standard benutzt wurde. Die Bestimmung der Struktur und des Kristallisationsgrades aus IR-Spektren ist eine sehr gute und einfache Methode Zeolithe zu untersuchen [12]. Die Hauptverunreinigung von Zeolithen des MFI-Typs und anderen 5-Ring Zeolithen ist amorphes SiO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub> besitzt wie die meisten Zeolithe eine Adsorptionsbande bei 450 cm<sup>-1</sup>, eine zweite Bande bei 500-650 cm<sup>-1</sup>, die einem Doppel-5-Ring zugeordnet wird, bleibt aber aus [13]. Der Kristallisationsgrad konnte durch die IR-Spektroskopie auch für äußerst kleine ZSM-5-Partikel (< 8 nm) durch Bildung des Verhältnisses der optischen Dichten der beiden Banden bestimmt werden [14], obwohl das Material anhand von XRD-Spektren amorph erschien. REM-Aufnahmen und N<sub>2</sub>-Sorptionisothermen wurden aufgenommen, um den Einfluss der Feststoffperlen auf die Kristallgröße und den Habitus sowie die BET-Oberfläche zu untersuchen.

## 7.2. Charakterisierung der mikroporösen Produkte

### 7.2.1. Kristallisationsgrad

Die XRD-Spektren von allen synthetisierten Fertigprodukten zeigten alle charakteristischen Maxima für den jeweiligen Zeolithtyp (ZSM-5 bzw. Na-A) und sind in der Abb. 9.6 dargestellt. Der Kristallisationsgrad der ZSM-5-Synthese lässt sich unter Auswertung von XRD-Spektren oder FT-IR-Spektren ermitteln; in beiden Fällen gleicht sich der Kurvenverlauf. Die Veränderung des Kristallisationsgrades während der Synthese von ZSM-5-Kristallen unter der Zugabe verschiedener Mengen an Glasperlen ist in Abb. 7.2 dargestellt.

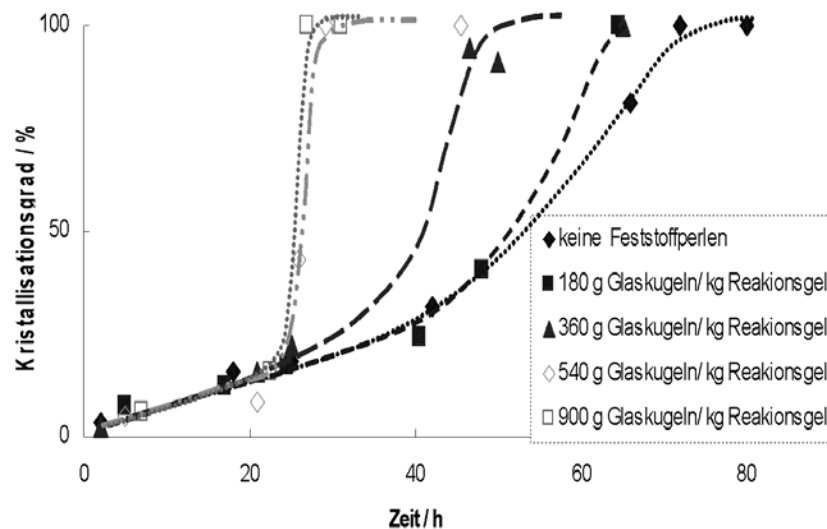


Abb. 7.2 Kristallisationskurve für ZSM-5-Synthesen unter Zugabe von feinen Glaskugeln (Durchmesser 0.5 mm)

Es ist zu erkennen, dass Reaktion ohne die Zugabe von feinen Feststoffperlen nach 72 Stunden abgeschlossen ist. Die Kristallisationsdauer nimmt mit gesteigerter Zugabemenge an Feststoffperlen (in diesem Fall Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0.5 mm) ab und nähert sich einem Minimum von ca. 28 Stunden an. Der Effekt der verkürzten Syntheszeit durch gesteigerte Zugabemenge war dabei unabhängig von der Art der Feststoffperlen. Es wird kein zeolithisches Material auf der Oberfläche der Feststoffperlen gebildet und der Abrieb der Partikel beträgt weniger als 0.5 %. Die Induktionsphase von etwa 20 Stunden lässt sich nicht verkürzen. Nach der Induktionszeit kommt es bei Synthesen, die unter Zugabe von Kugeln durchgeführt wurden, zu einem sprunghaften Anstieg des Kristallisationsgrades.

Für die Charakterisierung des Kristallisationsgrades der Zeolith-A-Synthesen wurde eine neue Methode entwickelt, die es ebenfalls erlaubt den Verlauf der Kristallisation anhand von FT-IR-Spektren zu beobachten. Bei der Bestimmung des Kristallisationsgrades von ZSM-5-Synthesen wird das Verhältnis der optischen Dichten der beiden Banden bei  $450$  und  $550\text{ cm}^{-1}$  gebildet. Für reine Zeolith ZSM-5-Phasen wird ein Wert von  $0.8$  ermittelt [13]. Bei der hier vorgestellten Methode zu Bestimmung des Kristallisationsgrades von Na-A-Synthesen, wurden Proben während Synthese gezogen und direkt mittels der Infrarotspektroskopie untersucht. Eine Darstellung verschiedener FT-IR-Spektren, die nach dieser Methode während einer Na-A-Synthese ermittelt wurden, ist in Abb. 7.3 zu erkennen.

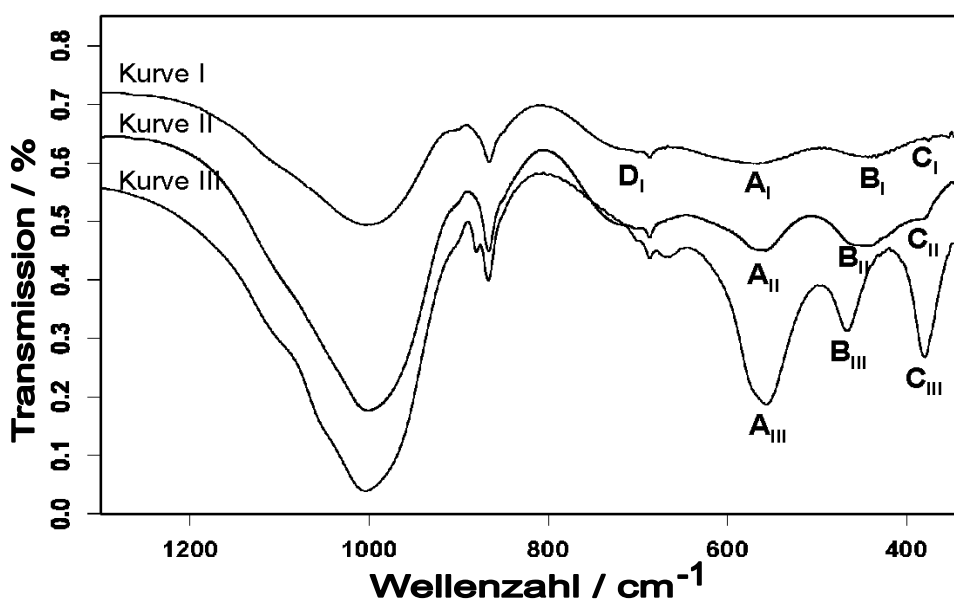


Abb. 7.3 FT-IR-Spektrum von verschiedenen Kristallisationsstufen während einer Na-A-Synthese:  
(Kurve I) 30 min (Kurve II) 4.5 h (Kurve III) 8 h

Im Spektrum des amorphen Materials nach 30 min in Abb. 7.3 (Kurve I) lassen sich im Bereich von  $300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  drei Transmissionsminima erkennen. Das Minimum  $D_I$  bei  $690\text{ cm}^{-1}$  wird einer asymmetrischen Streckschwingung,  $A_I$  bei  $580\text{ cm}^{-1}$  einem Doppel-6-Ring, der sich sofort am Anfang der Synthese bildet, und  $B_I$  bei  $435\text{ cm}^{-1}$  einer T-O-Biegeschwingung zugeordnet. Das Minimum  $C_I$  fehlt am Anfang der Synthese vollständig. Am Ende einer Na-A-Synthese sind in diesem Bereich ebenfalls drei Hauptminima zu erkennen. Das Minimum  $A_{III}$  bei  $550\text{ cm}^{-1}$  wird einem Doppel-4-Ring im Zeolithgitter,  $B_{III}$  bei  $464\text{ cm}^{-1}$  einer T-O-Biegeschwingung und  $C_{III}$  bei  $378\text{ cm}^{-1}$  einer Porenöffnung des planen 8-Rings zugeordnet. Die beiden Minima  $A_{III}$  und  $C_{III}$  sind äußerst charakteristisch für Zeolithe mit LTA-Struktur. Des Weiteren tauchen drei Minima bei  $880$ ,  $867$  und  $687\text{ cm}^{-1}$  auf, die in

der reinen Zeolith A-Phase (siehe dazu auch Abb. 9.14, Seite 141) nicht vorkommen. Diese Banden stammen von Si-OH Schwingungen aus in Lösung vorliegenden Spezies. Werden die Proben durch Filtration aufgearbeitet, verschwinden diese Banden wieder, sie stören bei der hier vorgestellten Methode jedoch nicht.

Bei dem in dieser Dissertation entwickelten Ansatz zur Bestimmung des Kristallisationsgrades wurden die optischen Dichten der Minima  $A_x$ ,  $B_x$  und  $C_x$  bestimmt und die Verhältnisse  $A_x/B_x$  und  $C_x/B_x$  gebildet, da diese beiden Werte mit fortschreitender Syntheszeit ansteigen. Die beiden gebildeten Verhältnisse werden addiert, um sichere Aussagen während der Synthese zu erhalten. Der Kristallisationsgrad für die jeweilige Na-A-Synthese wird somit mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$K = \frac{A_x}{B_x} + \frac{C_x}{B_x} \quad (41)$$

Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Werte für K von 0.3-2.8 erhalten, wobei der jeweilige kleinste Wert als amorphes Material (100 % amorph) und der jeweilige größte Wert als reine Zeolithphase (100 % kristallin) definiert wird. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich diese Methode bei dieser Synthesezusammensetzung als sehr nützlich und auch richtig herausgestellt hat. Nichtsdestotrotz muss eine Überprüfung auf Allgemeingültigkeit bei weiteren Ansätzen zur Zeolith A-Synthese und anderen Synthesestrategien erfolgen.

Der Kristallisationsgradverlauf der für die Synthese von Na-A mit und ohne die Zugabe von Feststoffperlen (in diesem Fall Zirkonsilikat mit einem Durchmesser von 0.6 mm) ermittelt wurde, ist in Abb. 7.4 dargestellt. Zum Vergleich ist auch der Kristallisationsgradverlauf für die Synthese ohne Zusatz von Feststoffperlen dargestellt, die unter Verwendung von XRD-Daten berechnet wurden. Bei der Synthese von Zeolith A wird durch die Zugabe von Feststoffperlen die Induktionsphase - die normalerweise drei Stunden dauert – auf ein Minimum reduziert. Die Kristallisation beginnt sofort, das Kristallwachstum wird aber nicht entscheidend beeinflusst, so dass die Steigung der Kurven ähnlich ist. Durch die Verkürzung der Induktionsphase ist die Kristallisation aber eher abgeschlossen.

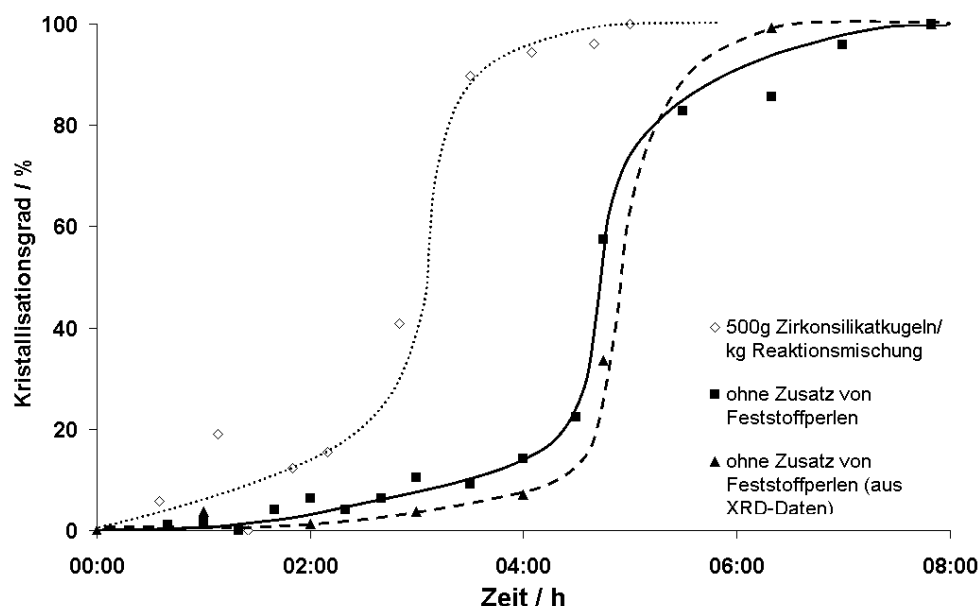


Abb. 7.4 Kristallisationsgrad in Abhängigkeit von der Synthesedauer für Na-A-Synthesen bestimmt aus FT-IR- und XRD-Spektren

Beim Vergleich des Kristallisationsgradverlaufes aus FT-IR- und XRD-Spektren ist ebenfalls ein Effekt zu erkennen, der bei anderen Zeolithsynthesen bereits aufgezeigt wurde [14]. Der Kristallisationsgrad der aus FT-IR-Spektren ermittelt wurde, steigt früher an. Dies wird dadurch erklärt, dass kleine Partikel ( $< 8$  nm) in einer amorphen Matrix röntgenamorph sind. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Kristallisationsgradverlauf, der aus FT-IR-Spektren ermittelt wurde, später ein Maximum erreicht. Dies ist ebenfalls durch die hohe Empfindlichkeit der Infrarotspektroskopie zu erklären, welche auch eine kleinere Menge an amorphem Material detektiert.

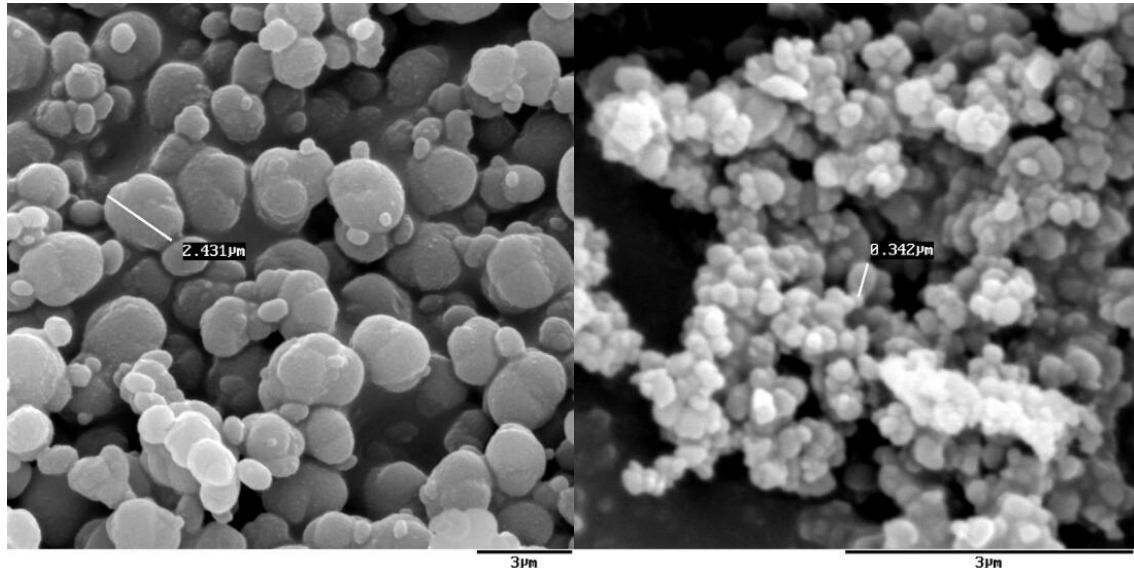
Die Zugabe von 500 g Zirkonsilikat pro kg Reaktionsmischung erwies sich für diese Art von Feststoffperlen als optimal. Die Reaktionszeit ließ sich durch weitere Zugabe an Feststoffperlen nicht weiter minimieren.

### 7.2.2. Kristallhabitus

Die Charakterisierung des Kristallhabitus erfolgt mittels der Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die REM-Aufnahmen zeigten für die Synthese ohne Zusatz von Feststoffpartikeln den aus der Literatur bekannten Habitus für ZSM-5-Kristalle, der auch in Abb. 7.5 a dargestellt ist. Die Kristalle sind verzwilligt und sind infolge des starken Rührens und der niedrigen Temperaturen stark abgerundet. Durch die Zugabe von feinen Feststoffperlen wird das Erscheinungsbild der Kristalle drastisch geändert (siehe dazu Abb. 7.5 b). Die Kristallgröße hat sich um den Faktor zehn verkleinert und die Kristalle erschienen als



kugelartige Teilchen. Dies ist ein Habitus der bei äußerst kleinen ZSM-5-Kristallen aber schon oft beobachtet wurde.



**Abb. 7.5** ZSM-5-Kristalle **a)** ohne Zugabe von Feststoffperlen und **b)** unter Zugabe von Glaskugeln (900 g Kugeln/ kg Reaktionsmischung mit einem Durchmesser von 0.5 mm) synthetisiert

Bei der Synthese von Zeolith A wurde ein ähnlicher Effekt festgestellt. Zeolithe die ohne die Zugabe von Feststoffperlen synthetisiert wurden, besitzen eine Partikelgrößenverteilung von 2.5-5.0  $\mu\text{m}$ , während die Größenverteilung unter der Zugabe auf 0.8-2.3  $\mu\text{m}$  absank.

### 7.2.3. $\text{N}_2$ -Sorptionisothermen

ZSM-5-Proben mit einer durchschnittlichen Kristallgröße von 0.4  $\mu\text{m}$  wurden durch die Zugabe von feinen Feststoffperlen synthetisiert, während ZSM-5-Kristalle ohne Zugabe eine durchschnittliche Kristallgröße von 3  $\mu\text{m}$  haben. Zusätzlich wurde noch ein Referenz-Material mit dergleichen chemischen Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei 180  $^\circ\text{C}$  unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Das Referenz-Material hatte eine durchschnittliche Kristallgröße von 10  $\mu\text{m}$ . Alle ZSM-5-Proben wurden für acht Stunden bei 550  $^\circ\text{C}$  kalziniert, wobei die Aufheizrate 1  $^\circ\text{C}/\text{min}$  betrug. Die  $\text{N}_2$ -Sorptionisothermen der drei ZSM-5-Proben sind in der Abb. 9.40 dargestellt. Weitere Daten wurden aus den Isothermen mittels der  $t$ -plot-Methode (Für die Berechnung wurde der Bereich  $4.4 < t < 8.0$  herangezogen, entspricht dem Bereich  $0.2 < p/p_0 < 0.65$ ) berechnet und sind in der Tabelle 7.1 angegeben.

Tabelle 7.1 Aus  $N_2$ -Sorptionsisothermen kalkulierte Oberflächendaten

ZSM-5-Probe	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporen-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Äußere Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporen-Volumen [cm <sup>3</sup> /g]
Ø 0.4 µm	399	277	122	0.161
Ø 3 µm	368	271	97	0.158
Ø 10 µm	294	255	39	0.149

Die Berechnung der Mikroporenoberflächen mit Hilfe der  $t$ -Plot-Methode eignet sich hervorragend zur Überprüfung von Zeolithen vom MFI-Typ [15]. Alleine die äußere Oberfläche wird dabei äußerst schlecht wiedergegeben. Die Werte sind, bedingt durch Agglomeration vor allem von kleinen Partikeln, deutlich zu hoch berechnet. Wie bei Kim et al. [10] beschrieben, ist die BET-Oberfläche infolge weniger Defektstellen bei ZSM-5-Kristallen, die bei Atmosphärendruck synthetisiert wurden, wesentlich höher als bei Kristallen, die mit Hilfe einer Hydrothermalmethode dargestellt wurden. Offensichtlich liegt dies hauptsächlich an der falsch berechneten äußeren Oberfläche. Die Mikroporen-Oberfläche und das Mikroporen-Volumen erweisen sich als viel besseres Tool zur Überprüfung von Defektstellen [15]. Die Mikroporen-Oberfläche und das Mikroporen-Volumen sind bei den bei Atmosphärendruck hergestellten ZSM-5 etwa gleich. Die konventionell hergestellten Kristalle weisen, obwohl sie wesentlich größer sind, mehr innerkristalline Defektstellen auf. Werte für das Mikroporenvolumen aus der Literatur [15] für äußerst große ZSM-5-Kristalle liegen bei 0.134 cm<sup>3</sup>/g und für ideal gerechnete Kristalle bei 0.180 cm<sup>3</sup>/g [16].

#### 7.2.4. Zusammenfassung und Interpretation der gemessenen Effekte

Durch die Zugabe diverser, inerte, kleiner Feststoffperlen zu einer Zeolith ZSM-5- und Zeolith A-Synthese bei Atmosphärendruck lässt sich der Kristallisationsprozess beeinflussen. Die Kristallgröße der Zeolithkristalle werden bei ZSM-5-Synthesen um den Faktor 10 und bei Zeolith A-Synthesen um den Faktor 2.5 reduziert. Die Synthesezeit wird ebenfalls um den Faktor 2.5 bei ZSM-5-Synthesen und um den Faktor 1.6 bei Zeolith A-Synthesen reduziert. Die Feststoffpartikel müssen dabei in suspendierter Form in der Reaktionsmischung vorliegen. So erwiesen sich Partikel mit einem Durchmesser von größer 0.8 mm als zu schwer, um suspendiert zu werden. Bei einem Durchmesser der Perlen von kleiner 0.2 mm wurde dieser Effekt nicht festgestellt. Zu kleine Perlen schweben dabei zu stark in suspendierter Form, ohne das Gel auf geeignete Weise zu durchmischen.

Bei der ZSM-5-Synthese konnte anhand der Kristallisationskurven festgestellt werden, dass die Kristallwachstumsphase stark verkürzt wird, die Induktionsphase hingegen nicht beeinflusst wird. In der Induktionsphase werden kleine, amorphe Partikel gebildet, an deren Oberfläche sich die Kristallisationskeime bilden. Die Anzahl dieser Kristallisationskeime auf

der Oberfläche dieser Partikel ist laut Literatur für ZSM-5-Synthesen konstant [7]. Werden die Kristallisationskeime während der Synthese ständig von der Oberfläche gelöst und in den Kern der Lösung gebracht, müssen ständig Kristallisationskeime auf der Oberfläche nachgebildet werden. Das Herauslösen der Kristallisationskeime erfolgt durch das fortlaufende aneinander Reiben der zugegebenen Feststoffperlen. Aus diesem Grund ist dieser Effekt auch nicht bei extrem kleinen Feststoffperlen (<0.2 mm) zu erkennen, da hier die Reibung nicht mehr intensiv genug ist.

Bei der Zeolith A-Synthese konnte festgestellt werden, dass die Induktionsphase von drei Stunden fast aufgehoben wurde, die Kristallwachstumsphase wird hingegen nicht beeinflusst. Es wird gefolgert, dass die Zeolith A-Kristallisation eher einem homogenen Mechanismus folgt. So ist die Zeolith A-Synthese aus einer klaren Lösung in Abschnitt 5.3.10 (Formel (17), Seite 79) bereits in drei Stunden abgeschlossen, die Synthese aus einem stark heterogenen Gel analog der Formel (40) in acht Stunden. Anhand von FT-IR-Spektren konnte erkannt werden, dass gleich am Anfang der Synthese Doppel-6-Ring-Systeme gebildet werden. Das Gel wird durch das homogenere und intensivere Rühren schneller aufgelöst und die Synthese kann ohne Induktionsphase direkt aus der Lösung heraus starten.

### 7.3. Literaturverzeichnis

- [1] a) J. Ciric, *J. Colloidal Interface Sci.* **1968**, 28, 315;  
b) I.S. Kerr, J.A. Card, R.M. Barrer, I.M. Galabova, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 41;  
c) R.D. McNicol, G.T. Pott, K.R. Loos, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 3388;  
d) E.M. Flanigen, in *Zeolite Chemistry and Catalysis, Adv. Chem. Ser. 171 Ed.* (Ed.: J.A. Rabo), ACS, Washington D.C., **1976**, S. 80.
- [2] a) G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1047;  
b) R.A. Cournoyer, W.L. Kranich, L.B. Sand, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 1578;  
c) J.L. Guth, P. Caullet, R. Wey, in *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Zeolites* (Ed. L.V. Rees), Heyden, London, **1980**, S. 30;  
d) S. Ueda, H. Murata, M. Koizume, H. Nishimura, *Am. Mineral.* **1980**, 65, 1012;  
e) J. Warzywoda, R.D. Edelman, R.W. Thompson, *Zeolites* **1991**, 11, 318.
- [3] E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* **1981**, 1, 201.
- [4] a) A.D. Randolph, M.A. Larson, *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, San Diego, **1988**;  
b) A.G. Jones, in *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation* (Ed. D.J. Wedlock), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1994**, S. 61.
- [5] R.J. Argauer, G.R. Landolt, in *US 3,703,886*, Mobil Oil Corp., **1972**.

- [6] C. Falamaki, M. Edrissi, M. Sohrabi, *Zeolites* **1997**, *19*, 2.
- [7] B. Subotic, in *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser. Vol. 398* (Eds.: M.L. Occelli, H.E. Robson), ACS, Washington D.C., **1989**, S. 110.
- [8] K. Suzuki, Y. Kiyozumi, K. Matsuzaki, S. Shin, *Appl. Catal.* **1987**, *35*, 401.
- [9] K.-H. Yi, S.-K. Ihm, *Micropor. Mater.* **1993**, *1*, 115.
- [10] W.J. Kim, M.C. Lee, D.T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *26*, 133.
- [11] R.W. Thompson, M.J. Huber, *J. Crystal Growth* **1982**, *56*, 711.
- [12] E.M. Flanigen, K. Hassan, H.A. Szymanski, in *Molecular Sieves, Adv. Chem. Ser. 101 Ed.*, ACS, Washington D.C., **1971**, 201.
- [13] a) G. Coudurier, C. Naccache, J.C. Viedrine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1413.  
b) J.C. Jansen, F.J. van der Gaag, H. van Bekkum, *Zeolites* **1984**, *4*, 369.
- [14] P.A. Jacobs, E.G. Derouane, J. Weitkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 591.
- [15] P. Voogd, J.J.F. Scholten, H. van Bekkum, *Colloids Surf.* **1991**, *55*, 163.
- [16] D.H. Olsen, W.O. Haag, R.M. Lago, *J. Catal.* **1980**, *61*, 390.

## **8. Glasfasergewebe-Zeolith-Verbund**

### **8.1. Glasfasergewebe und ihre Verwendung als Trägermaterial**

Die Glasfaser wird seit mehr als 3500 Jahren, zuerst im alten Ägypten, später bei den Römern und in Venedig, zu Schmuckzwecken hergestellt. Der Physiker Ferchault de Reaumur verwendete 1713 Glasfasern in Form von Geweben. Die erste Fabrik für Glasfaser wurde 1866 in Wien gegründet. In größerem Umfang industriell genutzt werden sie seit etwa 1910, als die Technik des Pressens der Schmelze durch feine Löcher entwickelt wurde. Die industrielle Großproduktion begann in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts.

Glasfasergewebe sind sehr temperaturstabil, wetterbeständig, nicht entflammbar, haben gute dielektrische Eigenschaften, einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und leiten die Wärme schlecht. Die Flexibilität einer Glasfaser hängt von ihrem Durchmesser ab, liegt aber im Bereich eines Drittels der Flexibilität von Stahl. Die Einteilung der Glasfaser erfolgt nach einer speziellen Nomenklatur, die Auskunft über Glassorte, Art der Faser, Durchmesser, tex-Wert ( $1 \text{ tex} \cong 1 \text{ g/km Garn}$ ) und eventuell Art der Verdrillung angibt.

Die Herstellung kann nach dem Düsenblas-, Schleuder- und Düsenzieh-Verfahren erfolgen, wobei die Temperaturen in der Regel über  $1225 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen. Das Hauptanwendungsgebiet der Glasfaser liegt in der Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen, wofür im Jahr 1960 etwa 10.000 t und im Jahr 1987 ca. 240.000 t Glasfasermaterial verwendet wurden.

Als Trägermaterialien werden Glasfasermaterialien von der Firma Haldor-Topsøe (Lyngby, DK) in der Abgasreinigung verwendet. Hierfür wird der Träger in Form eines Wabengewebes eingesetzt, das mit einer titanoxidhaltigen Lösung getränkt und anschließend mit einer katalytisch aktiven Substanz belegt wird.

Der Einsatz von Glasfasermaterialien als Trägermaterial für Zeolithe würde die Nachteile der Zeolithe (oft sehr kleine Kristallgrößen) verringern. Zur besseren Handhabbarkeit ist es deshalb günstig, Glasfasermaterialien mit einer Zeolithkruste bewachsen zu lassen. Glasfasern sind aber bei den hohen pH-Werten, die typisch sind für Zeolithsynthesen, nicht stabil.

In der Diplomarbeit von Dirks sollte untersucht werden, in wie weit Strategien für das Belegen von Glasfaseroberflächen mit ZSM-5 entwickelt werden können [1]. Die Glasfasern wurden als Gewebe oder filzartige Materialien vorgelegt. Dabei wurde auch beachtet, dass Glasfasern wegen ihrer großen Oberfläche/Volumenverhältnisses besonders anfällig gegen den alkalischen Angriff während der Zeolithsynthese sind. Dabei wurde nie die Grundidee der Untersuchungen (ob eine Nutzung der entstehenden Komposite als Membran in Frage käme) außer Acht gelassen.

## 8.2. Allgemeine Synthesebedingungen

Für die Herstellung von anorganischen kristallinen Kompositmaterialien wurden die Glasfasersubstrate zu einer hydrothermalen Zeolithsynthese (*in situ* Synthese) gegeben. Die Synthese fand dabei in einem mit PTFE ausgekleideten Edelstahllautoklav statt. Im Anschluss wurde das Kompositmaterial vom überschüssigen Zeolithpulver abgetrennt und der Bedeckungsgrad (prozentuale Belegung und Gewichtszunahme) für den getrockneten und den kalzinierten Zustand ermittelt. Um den alkalischen Angriff auf die Glasfasersubstrate zu minimieren, wurden folgende Strategien (analog dem Kapitel 4) verfolgt:

- Große ZSM-5-Kristalle (60-70  $\mu\text{m}$ ) können aus einer alkalifreien hydrothermalen Synthese nach Müller und Unger [2] erhalten werden. Der relativ langsame Kristallisationsprozess kann dabei in die Teilschritte Übersättigung, Nukleation und Kristallwachstum eingeteilt werden und durch Abkühlung zu jeder Zeit angehalten werden. Um den alkalischen Angriff zu minimieren wurden die Glasfasersubstrate erst nach der Nukleationsphase zu der Synthesemischung gegeben. Bis zu diesem Zeitpunkt hatte sich ein übersättigtes Gel gebildet, welches die Base bindet. Im Anschluss ist die Kontaktzeit dadurch verkürzt und es liegen moderatere alkalische Bedingungen vor.
- Unter Verwendung anderer ZSM-5-Synthesen kann der pH-Wert und/oder die Synthesezeit beeinflusst werden:

Werden Fluoridionen an Stelle von Hydroxidionen als Mineralisator verwendet, können pH-Werte  $< 9$  eingestellt werden [3-4].

Basierend auf Arbeiten von Kiyozumi et al. [5] und Kim et al. [6] wurden in der Arbeitsgruppe verkürzte ZSM-5-Synthesen (7-12 h) unter moderaten Bedingungen entwickelt.

- Neben der Veränderung der Zeolithsynthese wurden ebenfalls verschiedene Glasfasersubstrate verwendet. Es wurden Glasstapelfasern und filzartige Gewebe mit und ohne Zusatz an polymeren Bindern eingesetzt. Der Durchmesser der Einzelfasern betrug im Falle der Glasstapelfasermaterialien und der Gewebe ohne Binder 10-14  $\mu\text{m}$  und im Falle der Gewebe mit Binder 0.8-5  $\mu\text{m}$ . Es wurden folgende Glasfasermaterialien eingesetzt:

Glasfaserträger der Firma Haldor-Topsøe (Lyngby, DK; vgl. Abb. 9.32 und Abb. 9.33). Die Träger wurden grob gereinigt eingesetzt (jeweils eine Stunde in siedendem Toluol und Aceton, siehe Abb. 9.32 a) und Abb. 9.33 a)) sowie durch Kalzinieren von polymeren Bindern befreit (siehe Abb. 9.32 b) und Abb. 9.33 b))

Glasstapelfasermaterial der Firma P-D Glasfaser (Brattendorf) (vgl. Abb. 9.34)

Glas- und Quarzfaserfilter der Firma Schleicher & Schuell (Dassel) mit 25, 37 und 47 mm Durchmesser (vgl. Abb. 9.35 und Abb. 9.36)

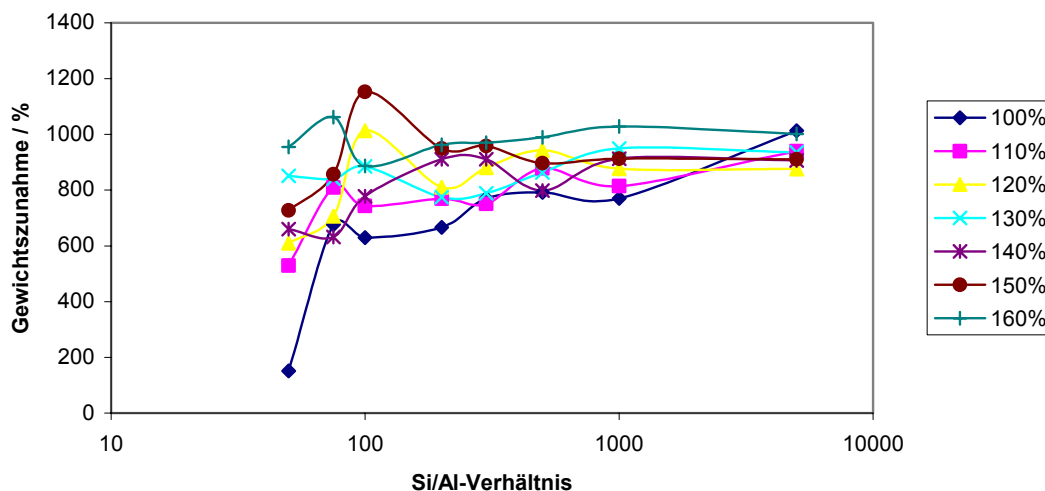
### **8.3. Diskussion der Ergebnisse zum Glasfasergewebe-Zeolith-Verbund**

Im Gegensatz zu vorherigen Untersuchungen ließen sich ZSM-5-Kristalle nicht auf der Oberfläche von Glasfasermaterialien abscheiden, wenn die Substrate durch eine spätere Zugabe zur Synthesemischung hinzugefügt werden (Synthese nach Müller und Unger).

Der Austausch von Hydroxidionen durch Fluoridionen als Mineralisator und einer damit verbundenen Erniedrigung des pH-Wertes des Syntheseansatzes führte ebenfalls zu keinen Erfolg versprechenden Ergebnissen. Einerseits brachen die Glasfasern während der Synthese ab, andererseits produziert der Syntheseansatz eine durch REM-Aufnahmen nicht identifizierbare Morphologie.

Die Verwendung von „Kurzzeit“-Synthesen basierend auf Kiyozumi et al. [5] und Kim et al. [6] erwiesen sich als geeignet, um mit Zeolithen ummantelte Glasfasern mit einer gewissen Stabilität zu erhalten. Die Herstellung dieser Ummantelungen hängt dabei stark von den Edukt-Konzentrationen der Synthesemischung und der Art der Glasfasermaterialien ab, wobei sich Glasstapelfasermaterial als besonders geeignet erwiesen (siehe dazu auch Abb. 9.37). Eine starke Verwachsung der ZSM-5-Zeolithe zu einer geschlossenen Schicht (Abb. 9.37 a) war dabei aber nur vereinzelt erkennbar. Die Abb. 9.37 b) zeigt, dass die glatte Oberfläche der Glasfasern mit - von der Form her typischen - ZSM-5-Kristallen beschichtet wurde. Die Edukt-Konzentration wurde dabei moderat gehalten (niedrigere Viskosität und niedriger Alkaligehalt des Synthesegels) und der Durchmesser der einzelnen Glasfasern betrug mehr als 10  $\mu\text{m}$ . Wurde die Edukt-Konzentration zu groß gewählt, führt dies zu einem alkalischen Angriff der Glasfasern, verbunden mit einem merkbaren Abbau der einzelnen Glasfaser. Bei der Verwendung von einem kleinen Glasfaserdurchmesser (kleiner 5  $\mu\text{m}$ ) wurden nach der Synthese krustenartige Zeolithröhren erhalten (siehe dazu auch Abb. 9.38). Durch geeignete Wahl der Menge an Glasfasermaterialien konnte die Bildung eines pulverförmigen Bodensatzes aus Zeolithen vermieden werden.

Nachdem optimierte Synthesebedingungen für die Schaffung eines Glasfasergewebe-Zeolith-Verbundes ermittelt wurden, wurde der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses und der Edukt-Konzentration genauer untersucht. Hierzu wurde die Konzentration der Silicium- und Aluminiumquelle der Synthese in 10 %-Schritten von nominal 100 % auf maximal 160 % erhöht. Gleichzeitig wurde bei jeder Konzentration das Si/Al-Verhältnis durch Veränderung des Aluminiumquellen-Gehaltes variiert. Die Ergebnisse sind in der Abb. 8.1 zusammengefasst.



**Abb. 8.1** Gewichtszunahme von Glasfaserstapelmaterialien unter Variation der Edukt-Konzentration und des Si/Al-Verhältnisses

Es ist zu erkennen, dass die Konzentration bei hohen Si/Al-Verhältnissen kaum eine Rolle spielt, während bei kleinen Si/Al-Verhältnissen die Belegung mit der Konzentration erkennbar zunimmt. Bei hohen Si/Al-Verhältnissen entsteht statt der Gewichtszunahme ein erhöhter Anteil an Bodensatz. Das Si/Al-Verhältnis spielt somit nur bei kleinen Konzentrationen eine wichtige Rolle. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die maximale Belegung auf den Glasfasergeweben etwa dem zehnfachen der ursprünglichen Masse entspricht.

#### 8.4. Literaturverzeichnis

- [1] S. Dirks, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg (Oldenburg), **2003**.
- [2] U. Müller, K.K. Unger, *Zeolites* **1988**, 8, 154.
- [3] R. Aiello, F. Crea, E. Nigro, F. Testa, R. Mostowicz, A. Fonseca, J.B. Nagy, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 28, 241.
- [4] B. Louis, C. Tezel, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Catal.* **2001**, 69, 365.
- [5] Y. Kiyozumi, K. Suzuki, S. Shin, H. Okado, K. Noguchi, in *US 4,579,994*, Itaru Todoriki, **1986**.
- [6] W.J. Kim, M.C. Lee, D.T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, 26, 133.



## 9. Anhang

### 9.1. XRD-Spektren

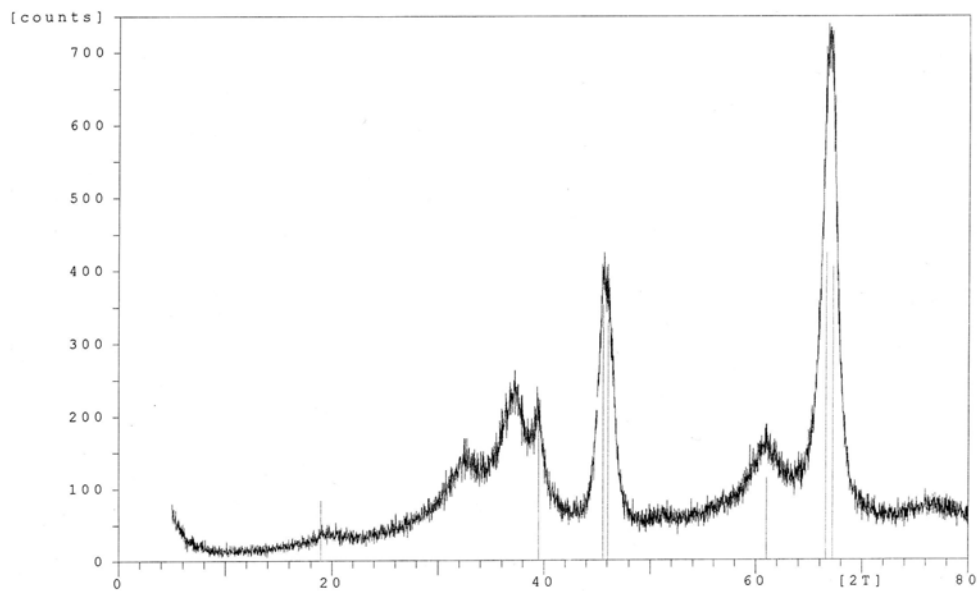


Abb. 9.1 XRD-Spektrum der verwendeten  $\gamma$ -Tonerdepartikel

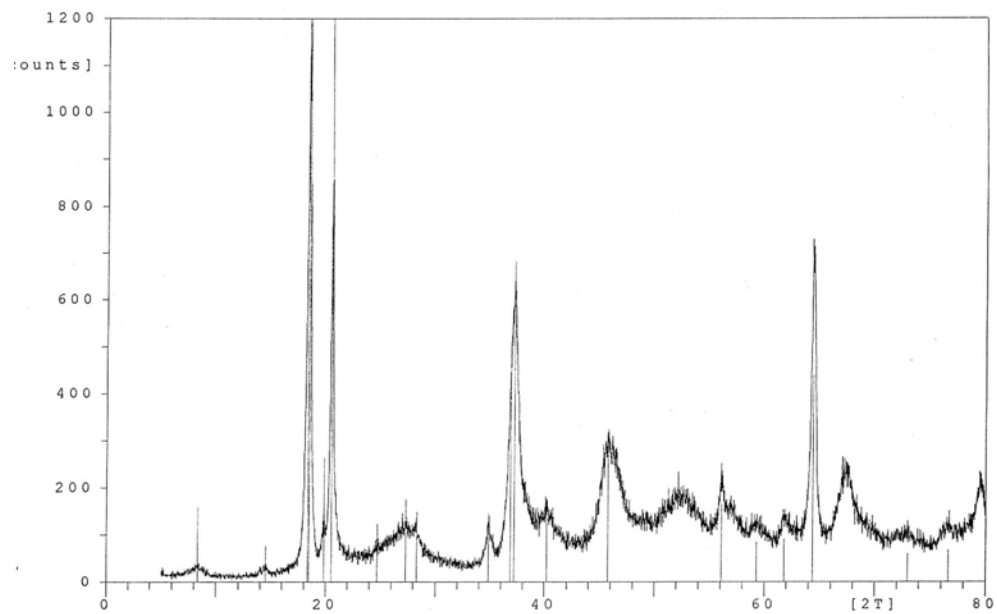


Abb. 9.2 XRD-Spektrum der in Kapitel 4.1 umgewandelten  $\gamma$ -Tonerdepartikel

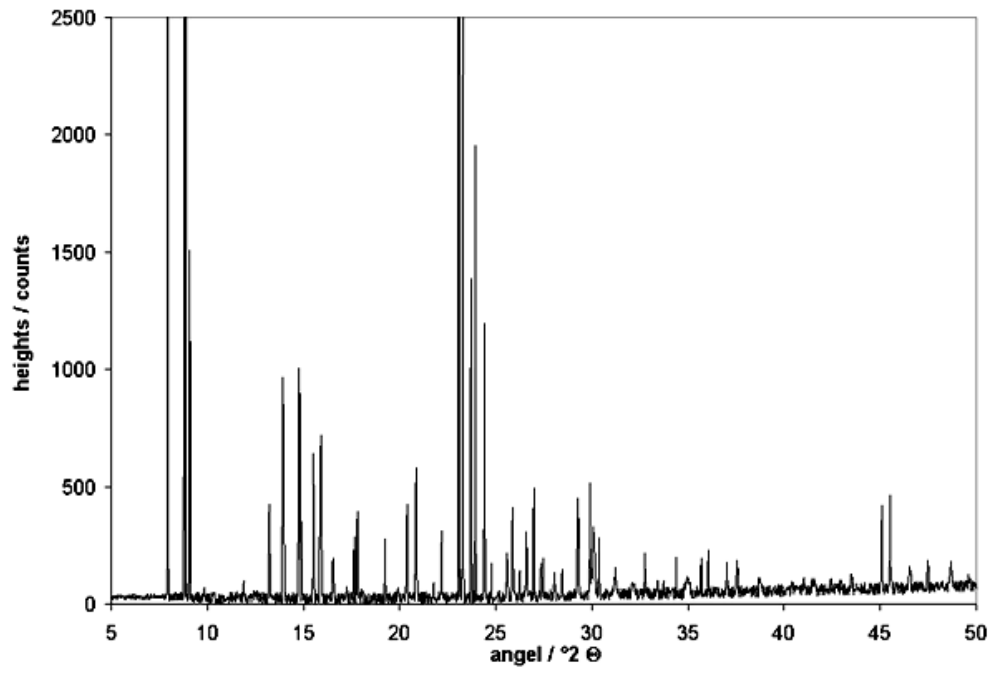


Abb. 9.3 XRD-Spektrum von Zeolith ZSM-5-Kristallen

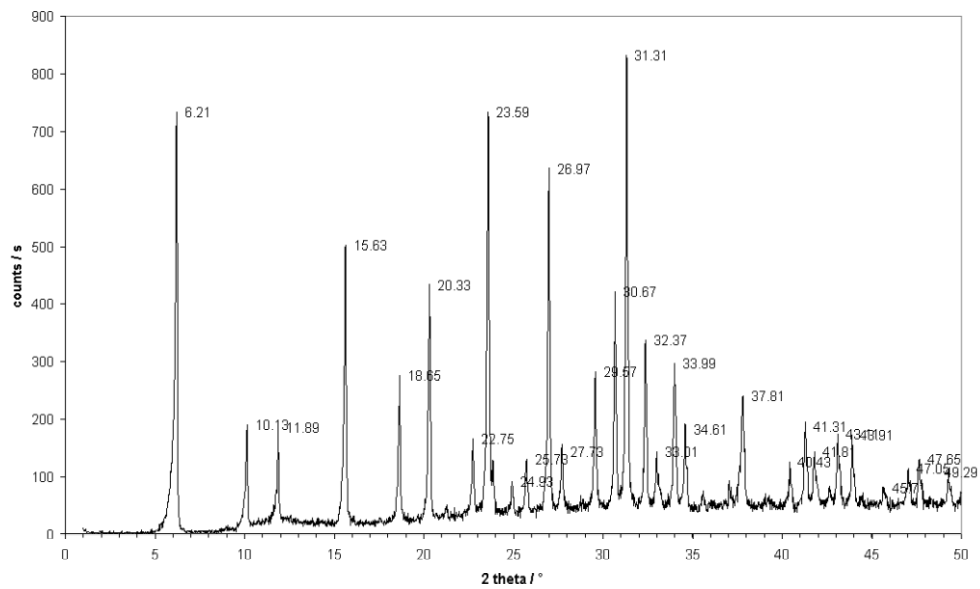


Abb. 9.4 XRD-Spektrum der reinen Zeolith Y-Phase

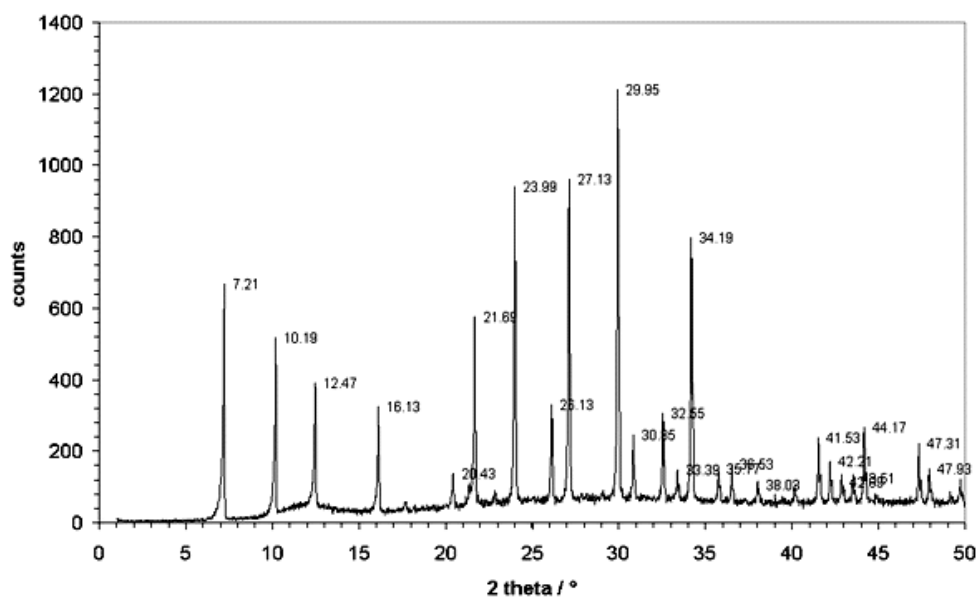


Abb. 9.5 XRD-Spektrum von Zeolith A-Kristallen

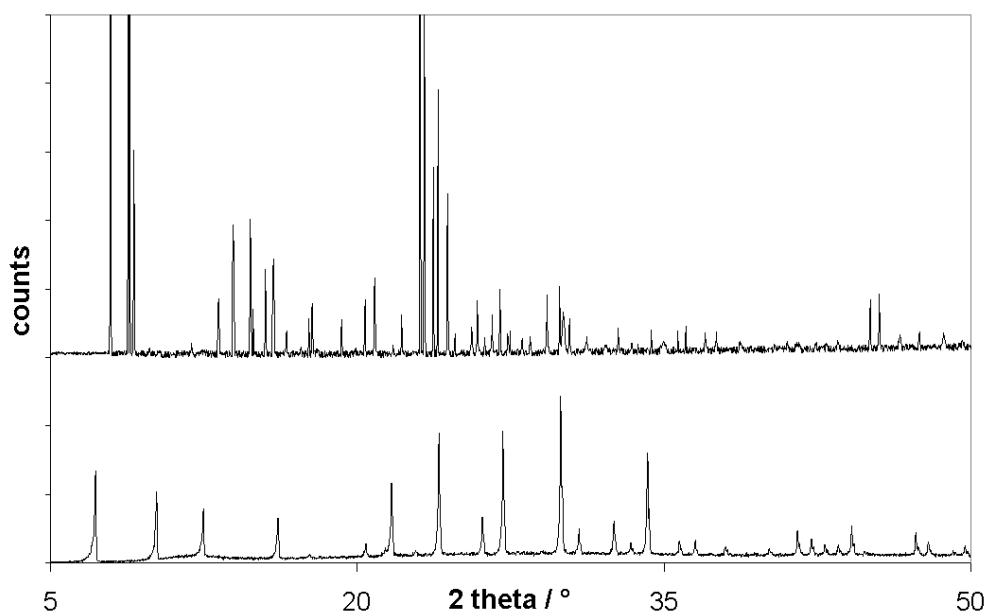


Abb. 9.6 XRD-Spektrum nach der Zugabe feiner Feststoffperlen von (oben) ZSM-5 und (unten) Na-A

## 9.2. FT-IR Spektren

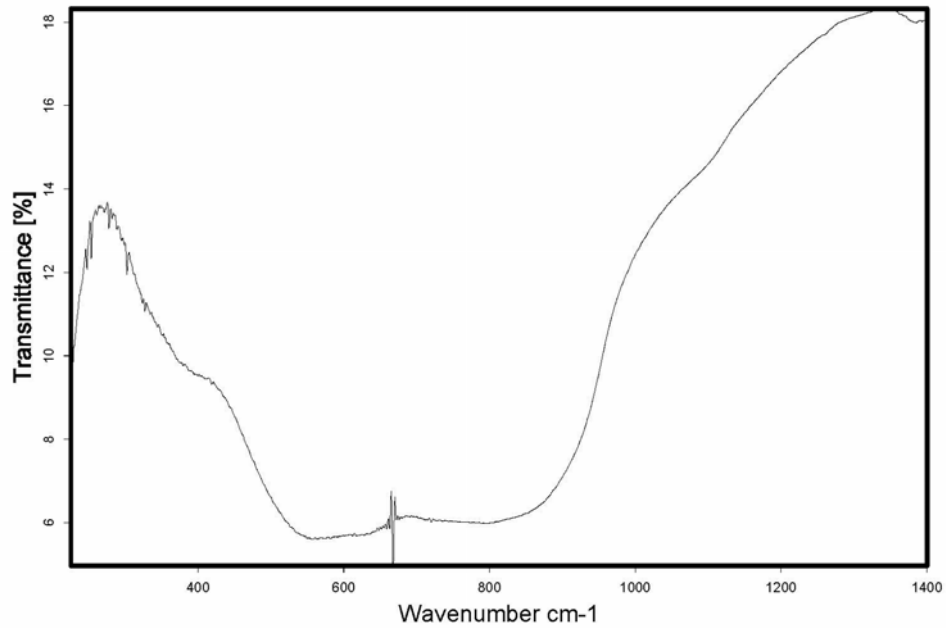


Abb. 9.7 FT-IR Spektrum der verwendeten Tonerdekugeln

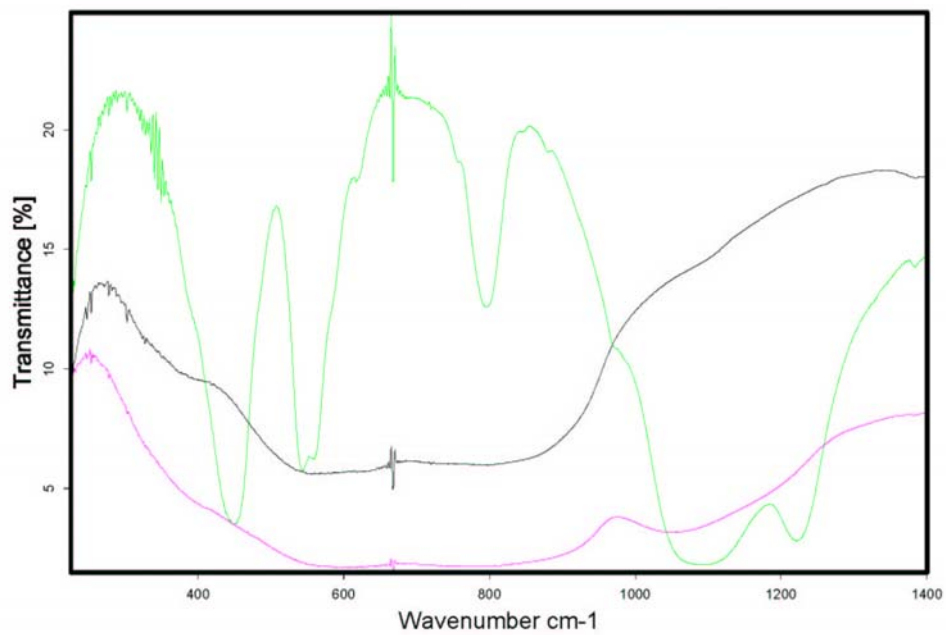


Abb. 9.8 FT-IR Spektren von (—)  $\gamma$ -Tonerdepartikeln, (—) ZSM-5-Tonerde-Komposit und (—) ZSM-5 Kristallen

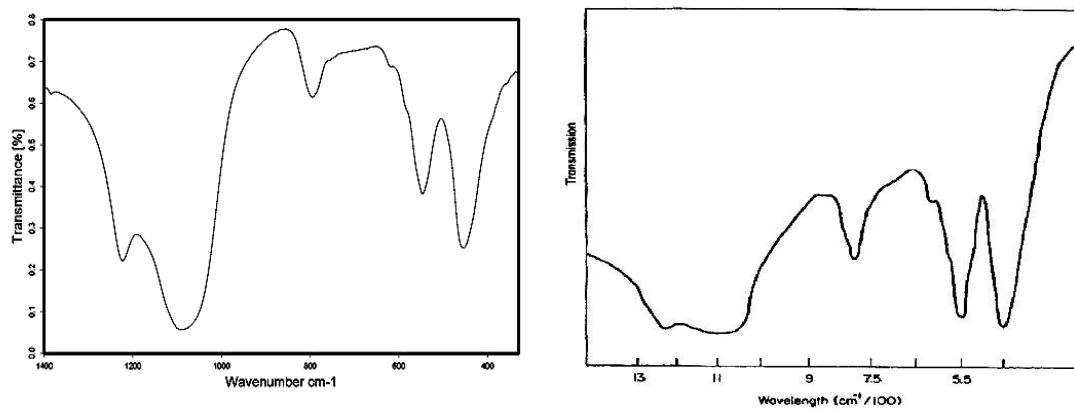


Abb. 9.9 a) FT-IR-Spektrum von ZSM-5 (Experiment) b) IR-Spektrum von ZSM-5<sup>1</sup>

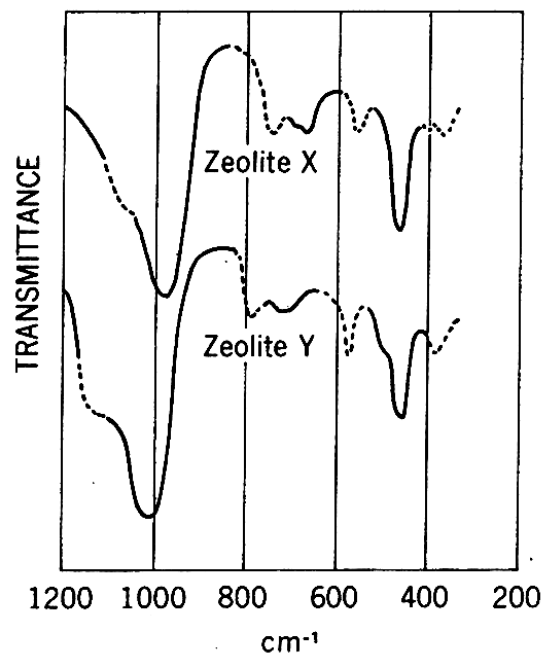


Abb. 9.10 IR-Spektren von Zeolithen mit FAU-Struktur<sup>2</sup>

<sup>1</sup> P.A. Jacobs, H.K. Beyer, J. Valyon, *Zeolites* **1981**, *1*, 161.

<sup>2</sup> E.M. Flanigen, in *Zeolite chemistry and catalysis, ACS Monograph 171 ed.* (Ed.: J.A. Rabo), ACS, Washington D.C., **1976**, S. 80.

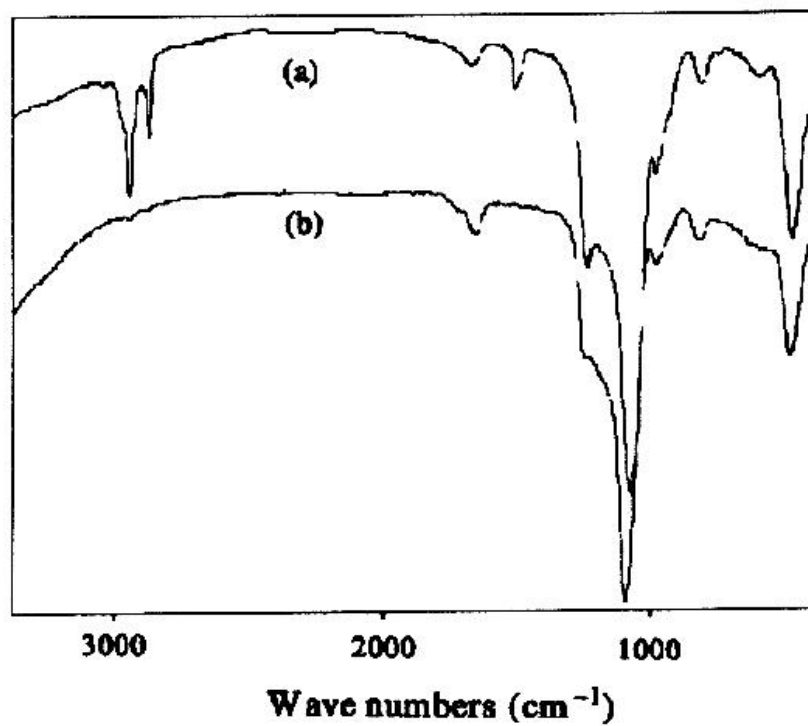


Abb. 9.11 FT-IR-Spektren von MCM-41 aus der Literatur a) uncalciniert und b) calciniert<sup>3</sup>

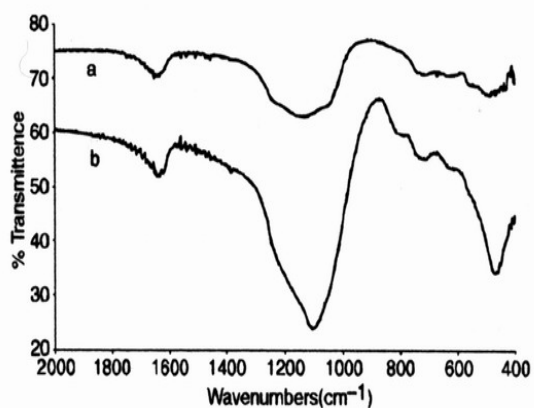
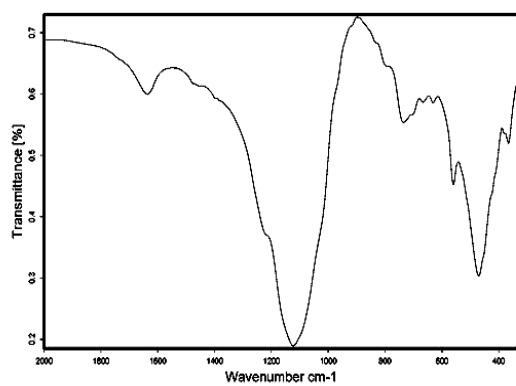


Abb. 9.12 FT-IR Spektren von (links) aufgewachsenem SAPO-5 und (rechts) a) SAPO-5 sowie b)  $\text{AlPO}_4\text{-}5^4$

<sup>3</sup> G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Catal. Lett.* **2002**, 78, 65.

<sup>4</sup> X.S. Han, C.D. Williams, D.F. Lee, C.I. Round, *Chem. Comm.* **2002**, 186.

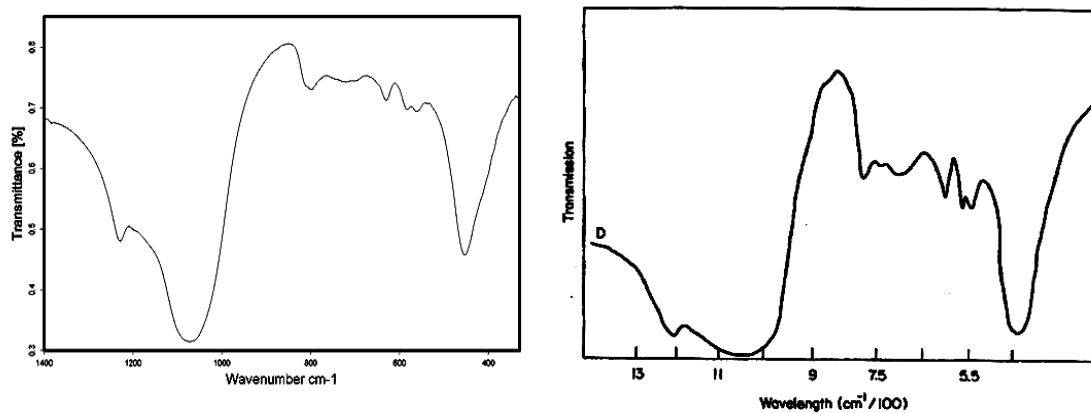


Abb. 9.13 a) FT-IR-Spektrum von Mordenit (Experiment) b) IR-Spektrum von Mordenit<sup>5</sup>

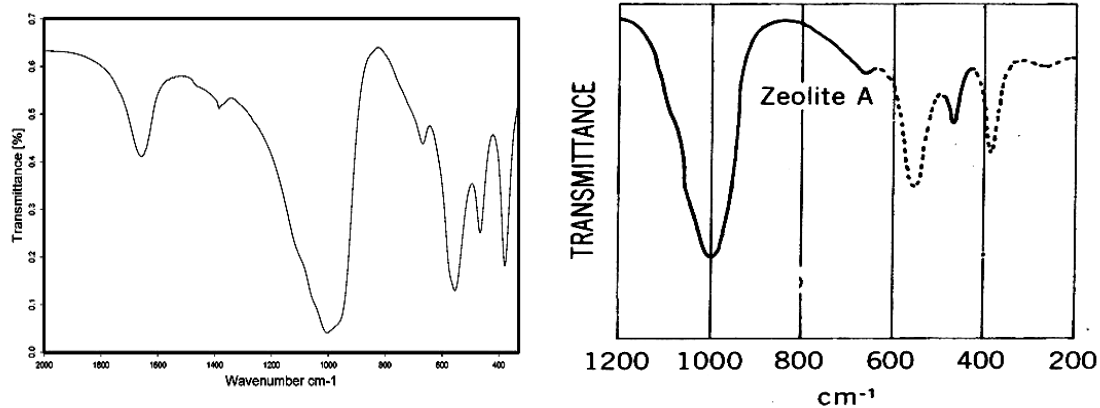


Abb. 9.14 a) FT-IR-Spektrum von Zeolith A (Experiment) b) IR-Spektrum von Zeolith A<sup>6</sup>

<sup>5</sup> P.A. Jacobs, H.K. Beyer, J. Valyon, *Zeolites* **1981**, 1, 161.

<sup>6</sup> E.M. Flanigen, in *Zeolite chemistry and catalysis, ACS Monograph 171 ed.* (Ed.: J.A. Rabo), ACS, Washington D.C., **1976**, S. 80.

### 9.3. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM-Aufnahmen)

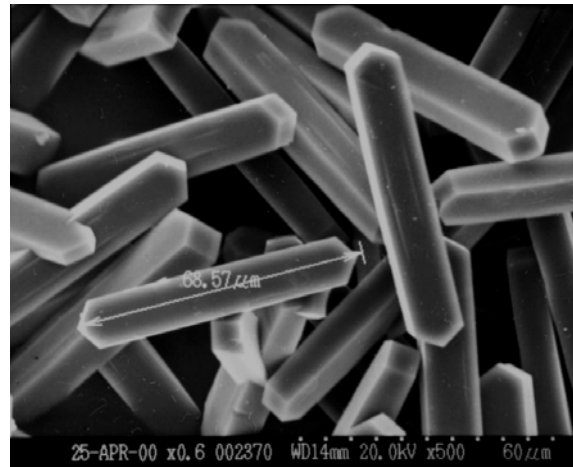


Abb. 9.15 ZSM-5-Kristalle nach einer Synthese unter Formel (8), Seite 54

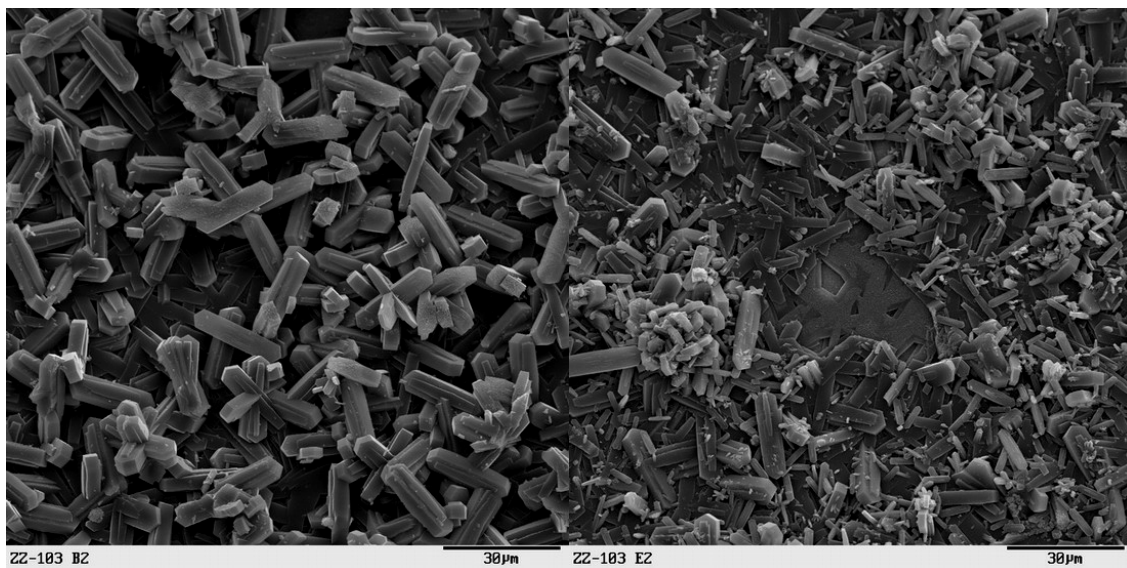
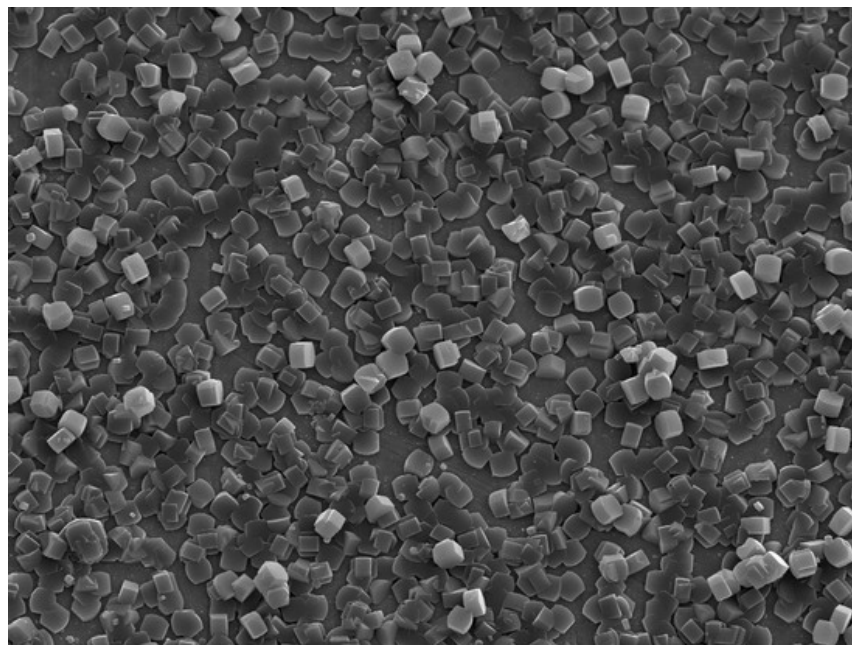


Abb. 9.16 ZSM-5-Kristalle auf Edelstahlplättchen mit der Werk.-Nr. a) 1.4571 und b) 2.4602

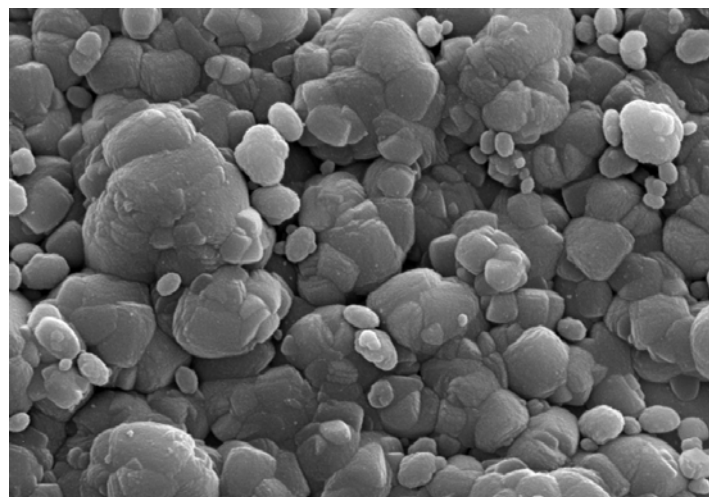




ZZ-108 (A5)

30 μm

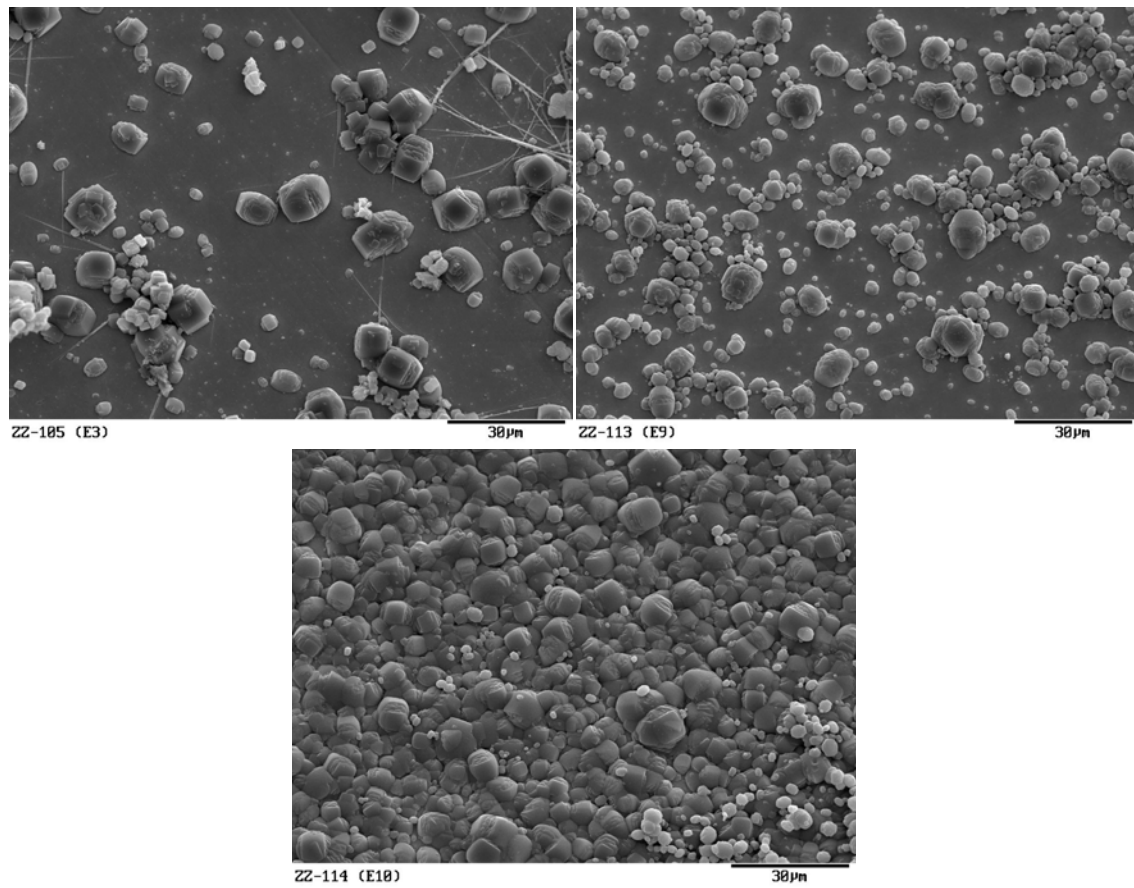
Abb. 9.17 orientiert vorliegende Silicalite-1-Kristalle auf Edelstahlplättchen mit der Werk.-Nr. 1.4571



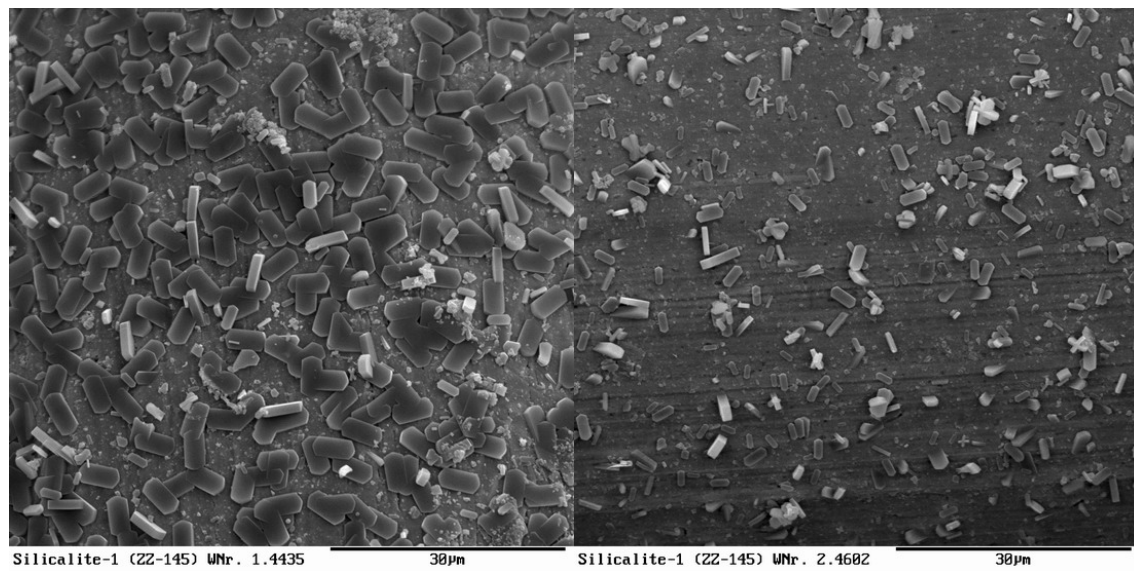
ZZ-107 (D4)

10 μm

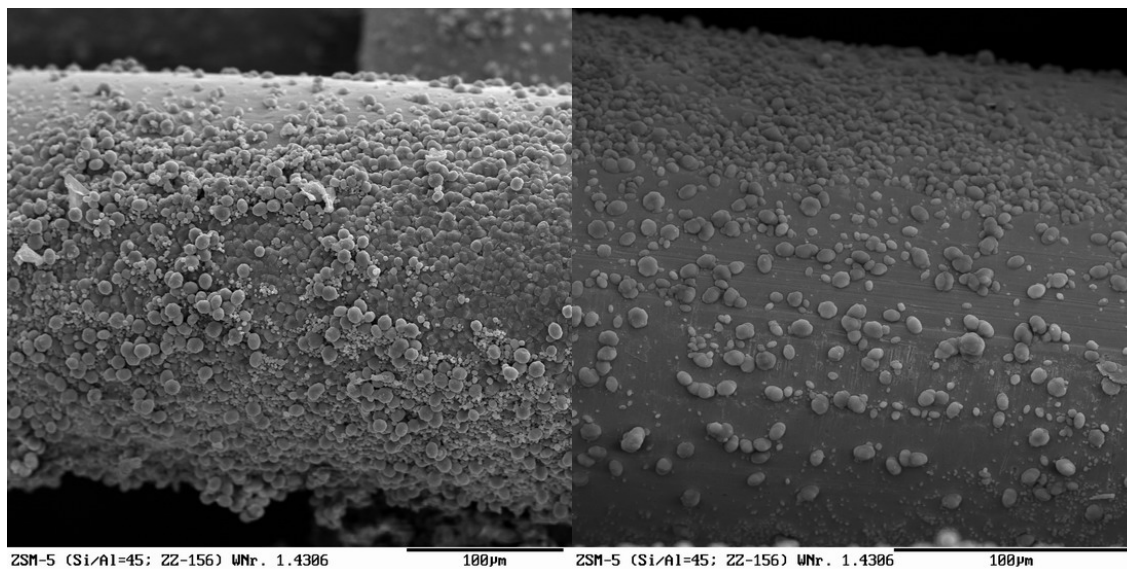
Abb. 9.18 ZSM-5-Film (Si/Al=25) aufgewachsen auf Edelstahl mit der Werk.-Nr. 2.4819



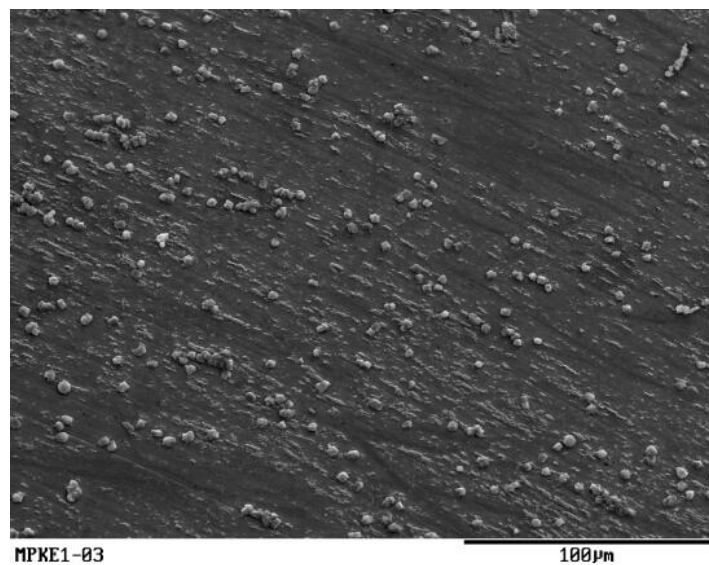
**Abb. 9.19** ZSM-5-Kristalle auf Edelstahl mit Werk.-Nr. 2.4602 bei einer Synthesetemperatur von a) 180 °C  
b) 165 °C und c) 150 °C aufgewachsen



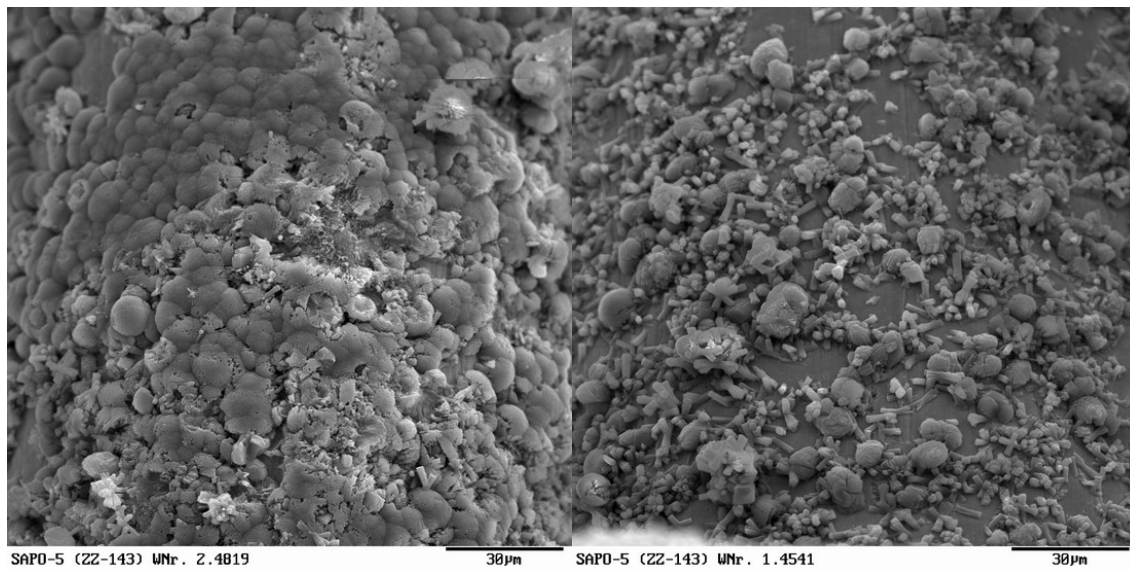
**Abb. 9.20** Silicalite-1 auf Geweben mit der Werk.-Nr. a) 1.4435 und b) 2.4602



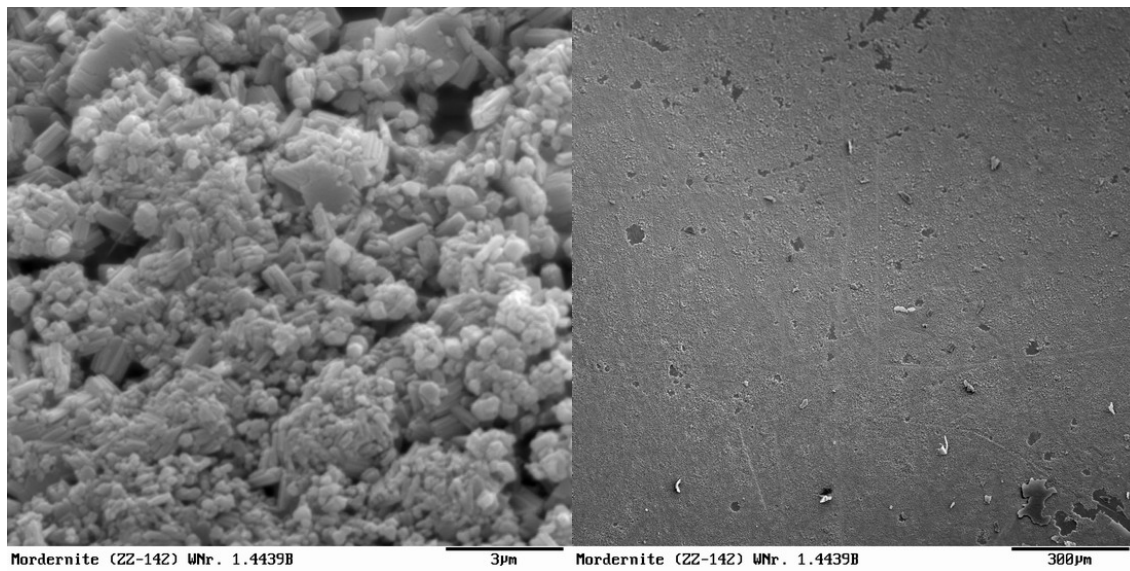
**Abb. 9.21** ZSM-5 auf der Oberfläche von Edelstahl draht mit der Werk.-Nr. 1.4306, welches **a)** mechanisch beansprucht und **b)** nicht mechanisch beansprucht wurde



**Abb. 9.22** Vereinzelte ZSM-5-Kristalle auf der Oberfläche von Stahl mit der Werk.-Nr. 1.3912



**Abb. 9.23** SAPO-5 auf Geweben mit der Werk.-Nr. **a)** 2.4819 und **b)** 1.4541



**Abb. 9.24** Mordenit auf Lochblech mit der Werk.-Nr. 1.4439 mit **a)** Vergrößerung 5000-fach und **b)** Vergrößerung 50-fach

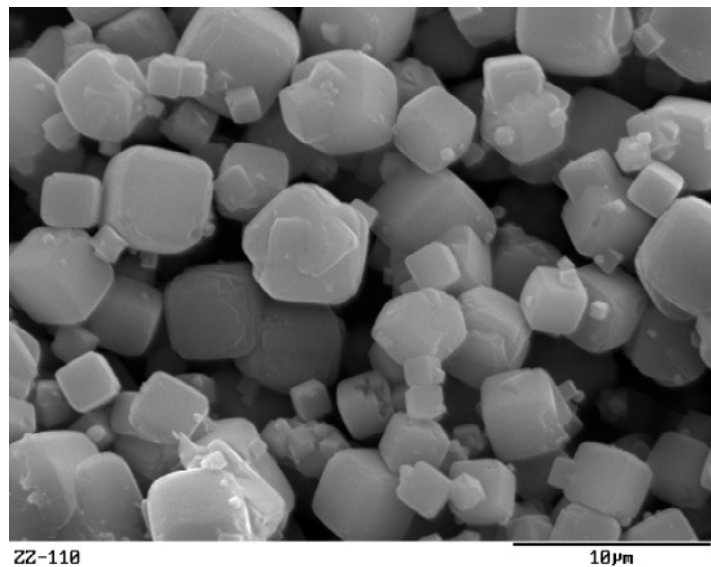


Abb. 9.25 Hergestellte Zeolith A-Kristalle

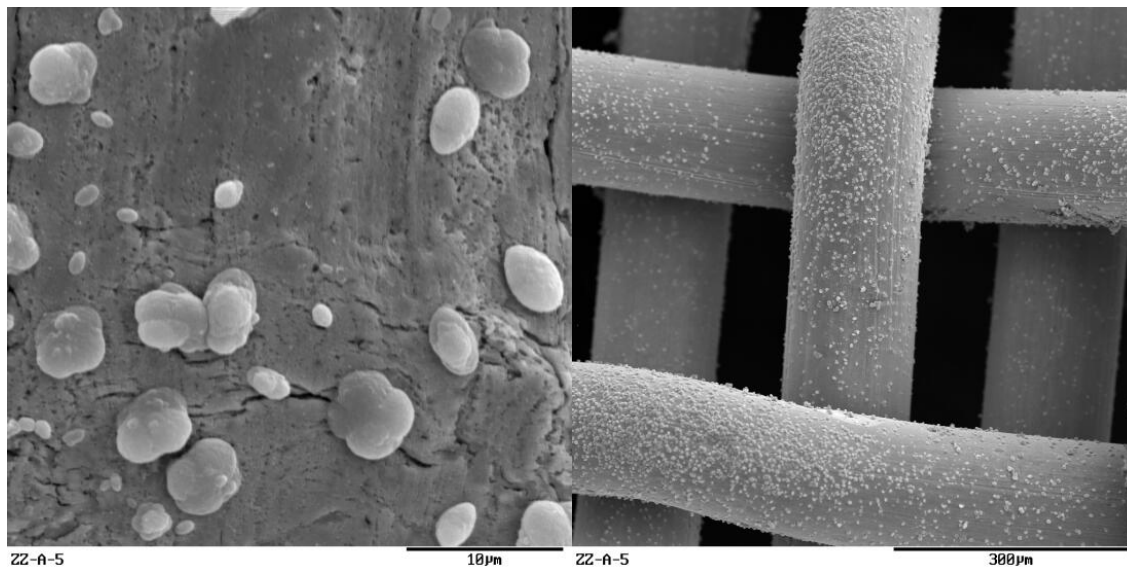
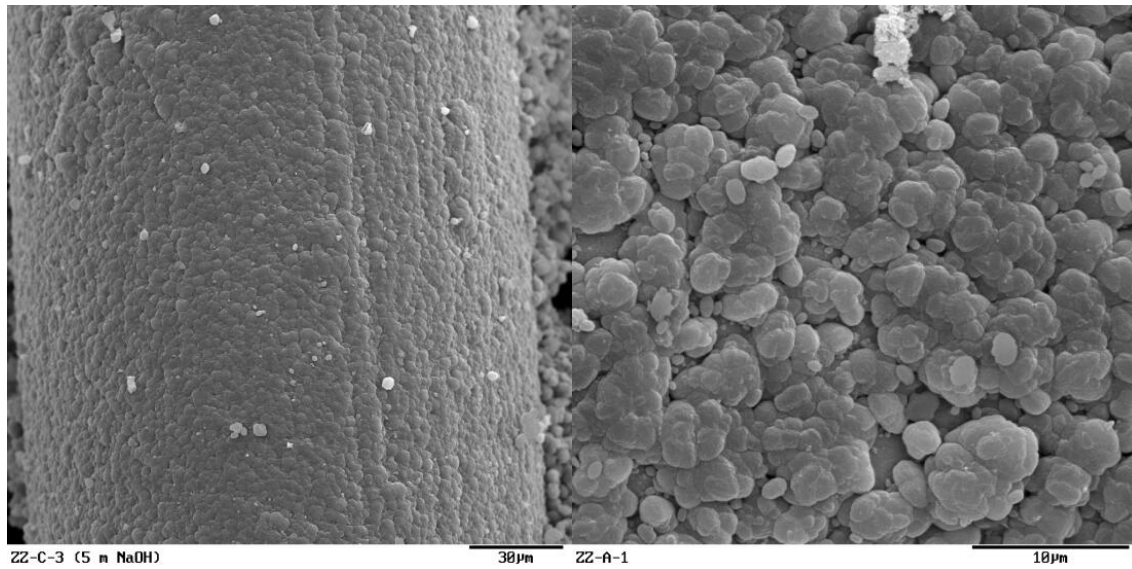


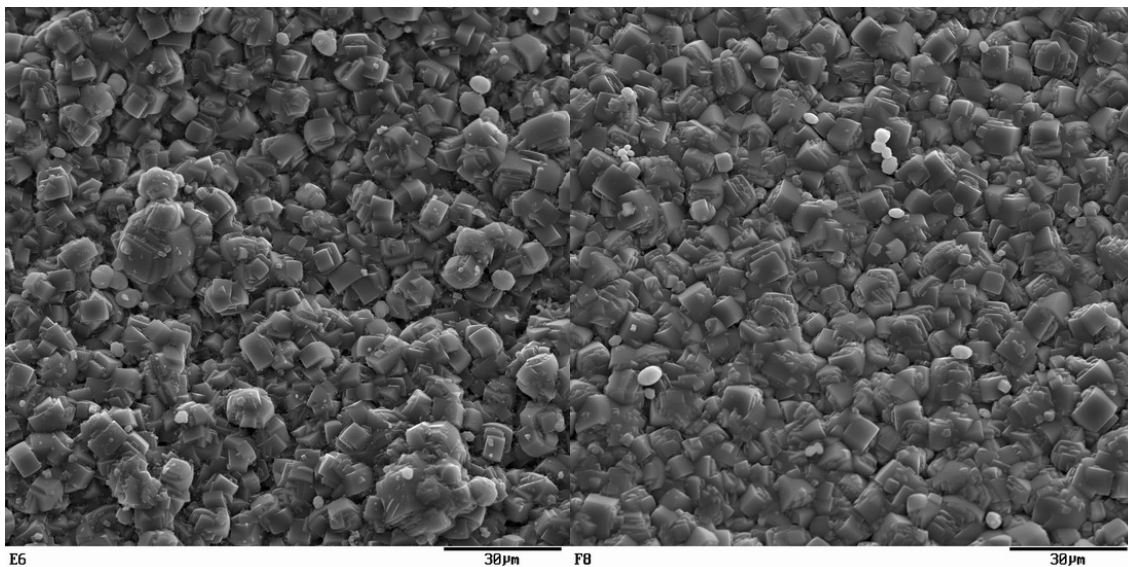
Abb. 9.26 ZSM-5-Kristalle auf der Oberfläche von mit 2 molarer HCl vorbehandelten Edelstahlgewebe a) Vergrößerung 2000 x b) Vergrößerung 100 x



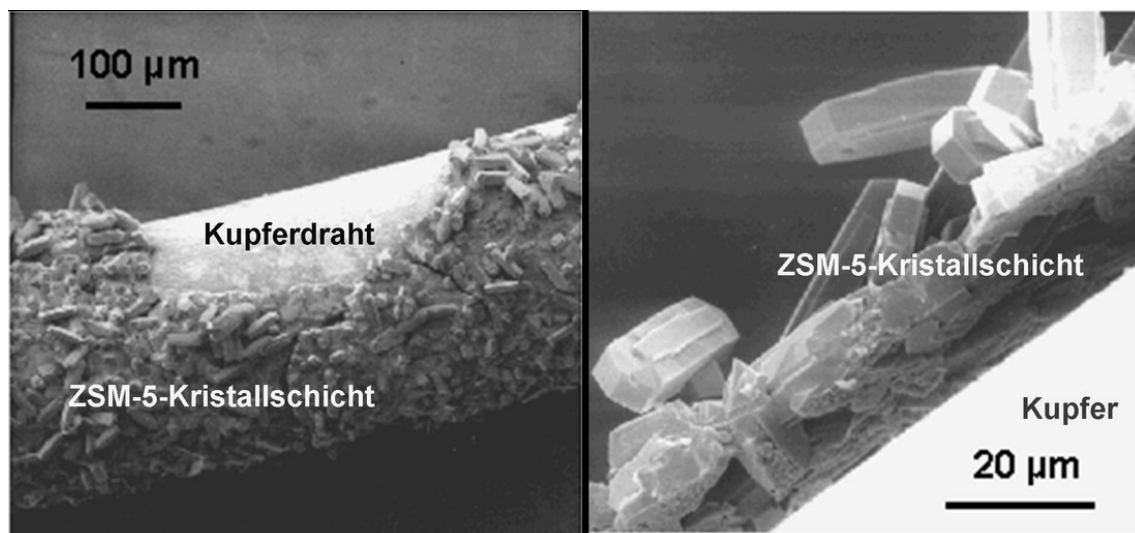
**Abb. 9.27** ZSM-5-Schicht auf der Oberfläche von Edelstahlgewebe **a)** vorbehandelt mit fünf molarer Natronlauge unter Rückfluss **b)** ohne Vorbehandlung



**Abb. 9.28** Verfärbung der Edelstahlplättchen durch eine thermische Vorbehandlung von 350 °C auf diversen Edelstahlplättchen



**Abb. 9.29** Geschlossene ZSM-5-Schicht auf der Oberfläche von thermisch vorbehandelten Edelstahlplättchen  
a) 250 °C und Werk.-Nr. 1.3912 sowie b) 350 °C und Werk.-Nr. 2.4602



**Abb. 9.30** Kupferdraht mit a) in sich verwachsener und b) sich ablösender ZSM-5-Kristallschicht

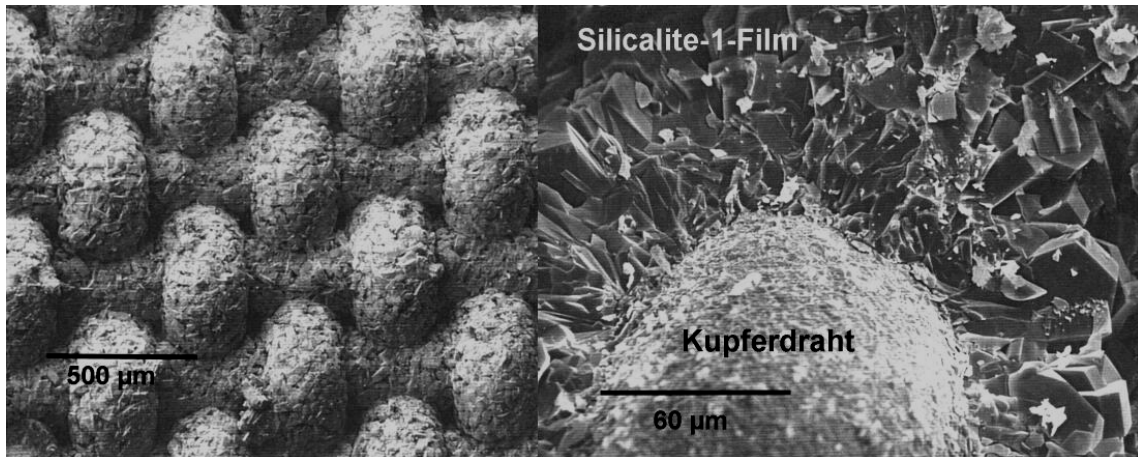


Abb. 9.31 Silicalite-1-Film auf der Oberfläche von Kupfergeweben a) Aufsicht b) Querschnitt

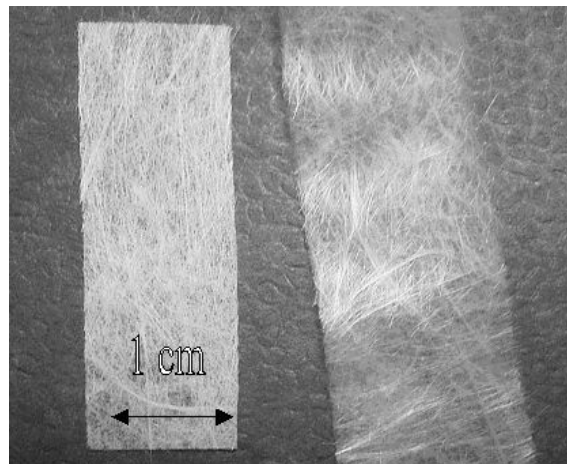


Abb. 9.32 Glasfasermaterial der Firma Haldor-Topsøe (Lyngby, DK) a) grob gereinigt und b) binderfrei

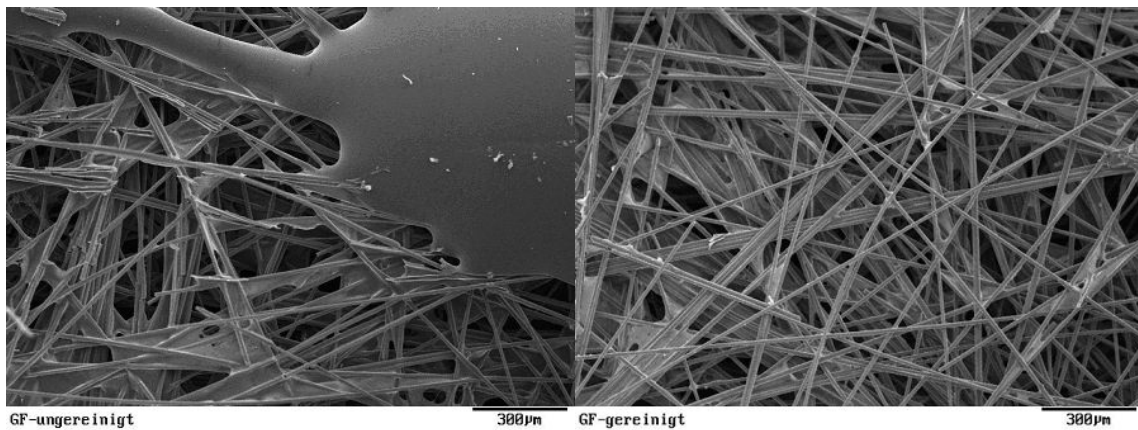


Abb. 9.33 Glasfasermaterial der Firma Haldor-Topsøe (Lyngby, DK) a) grob gereinigt und b) binderfrei



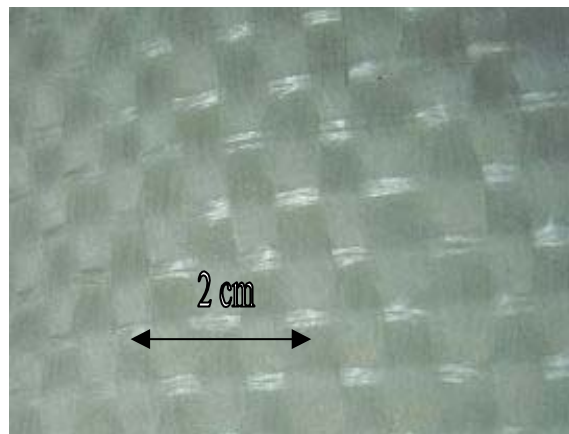


Abb. 9.34 Glasstapelfasermaterial der Firma P-D Glasfaser (Brattendorf)

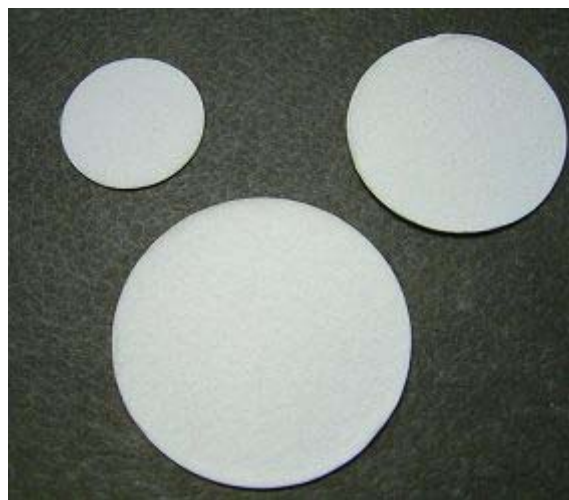


Abb. 9.35 Glas- und Quarzfaserfilter der Firma Schleicher & Schuell (Dassel) mit 25, 37 und 47 mm Durchmesser

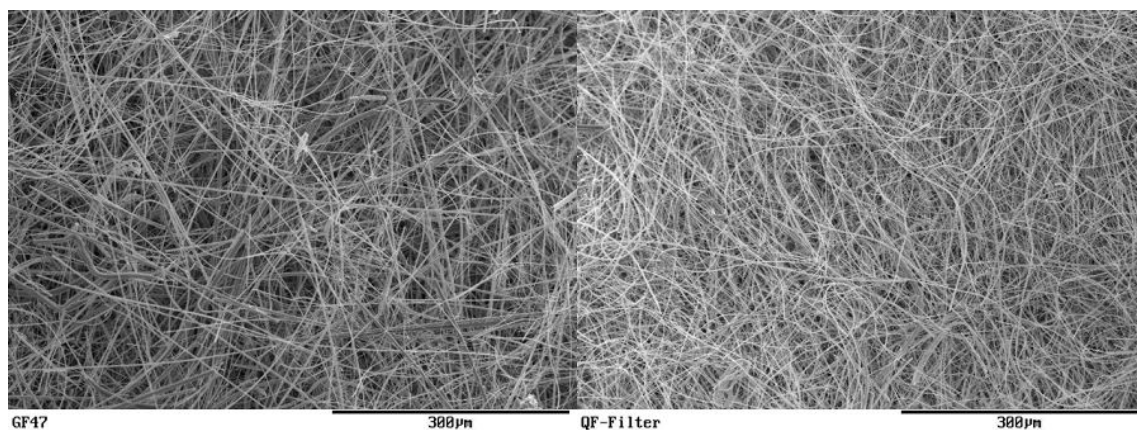
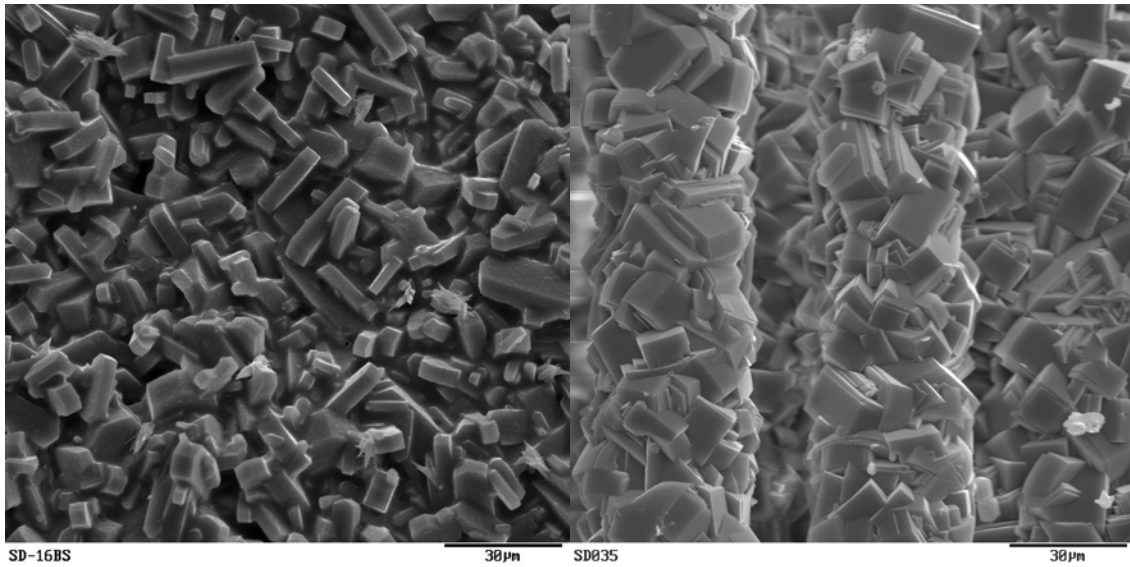
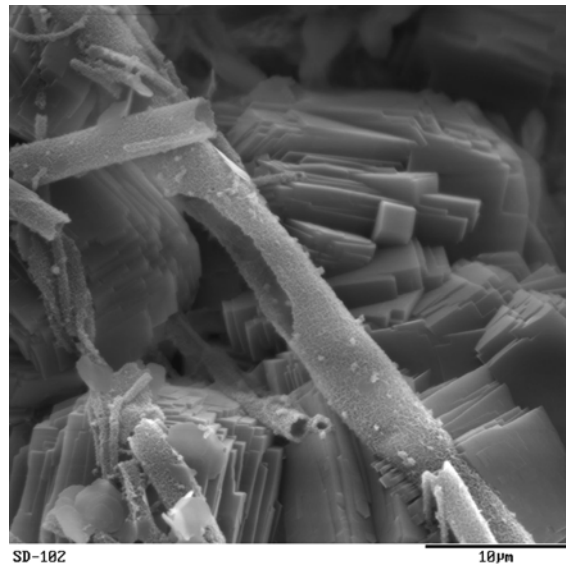


Abb. 9.36 Filter der Firma Schleicher & Schuell a) Glas- und b) Quarzfaserfilter



**Abb. 9.37 a)** Geschlossene ZSM-5-Schicht auf Glasstapelfasermaterialien und **b)** einzeln ummantelte Glasfaser



**Abb. 9.38** Krustenartige Zeolithröhren

## 9.4. Spektren zur Porenanalyse und N<sub>2</sub>-Sorptionspektren

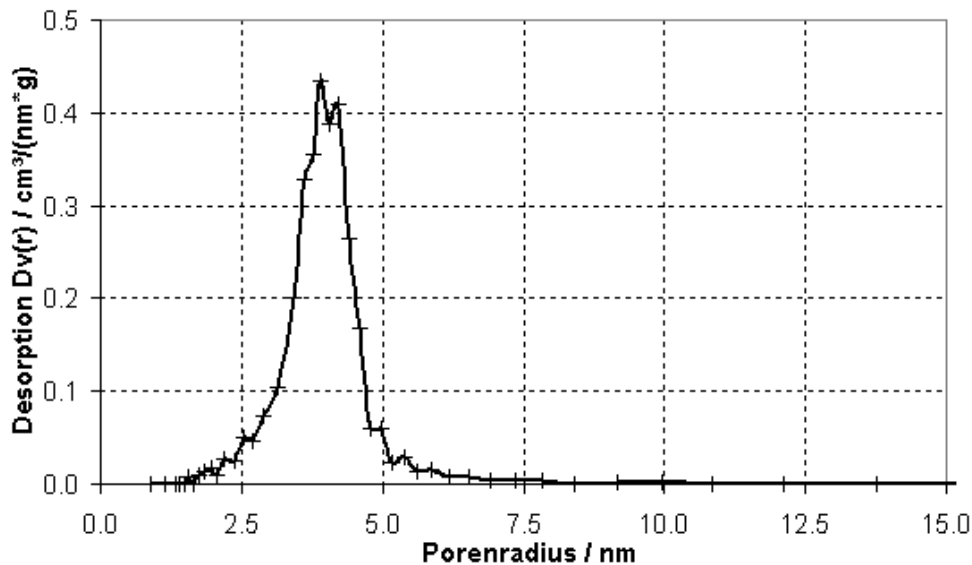


Abb. 9.39 Porenradienverteilung ermittelt nach der BJH-Methode aus dem Desorptionsast der Stickstoffisotherme der verwendeten  $\gamma$ -Tonerdepartikel

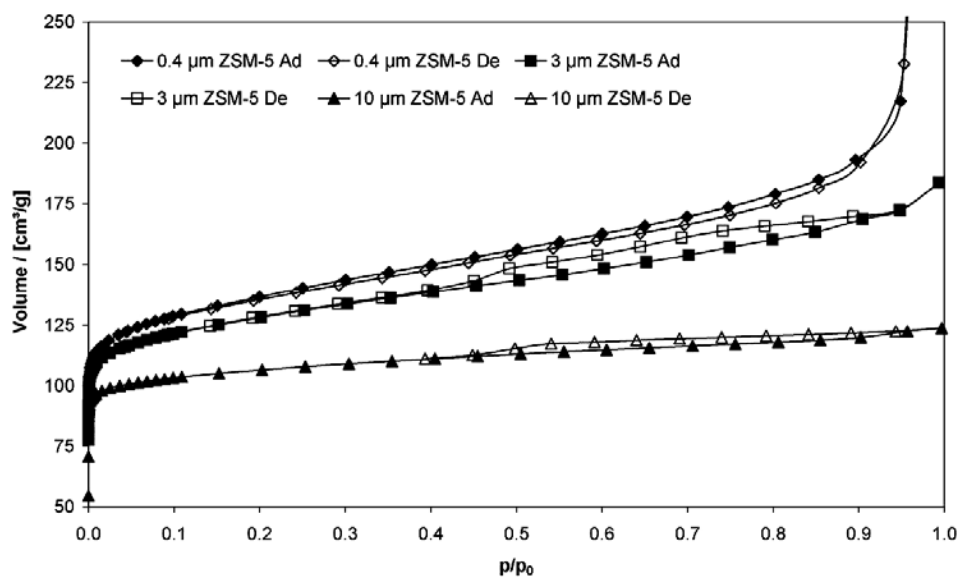


Abb. 9.40 Adsorptions- und Desorptionskurven verschiedener ZSM-5-Proben mit einer durchschnittlichen Kristallgröße von: (◆) 0.4  $\mu\text{m}$  (■) 3  $\mu\text{m}$  (▲) 10  $\mu\text{m}$

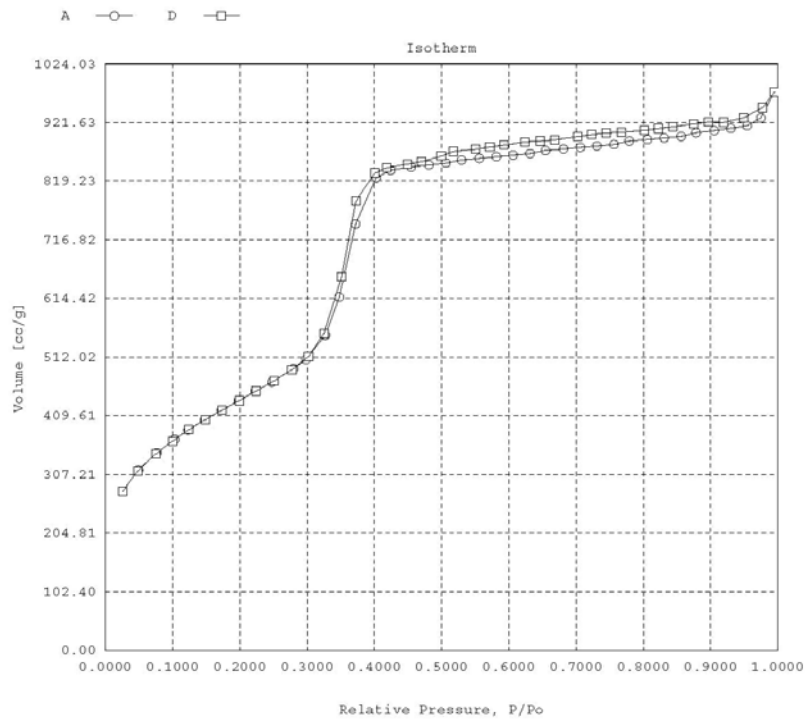


Abb. 9.41 N<sub>2</sub>-Isotherme für MCM-41-Materialien

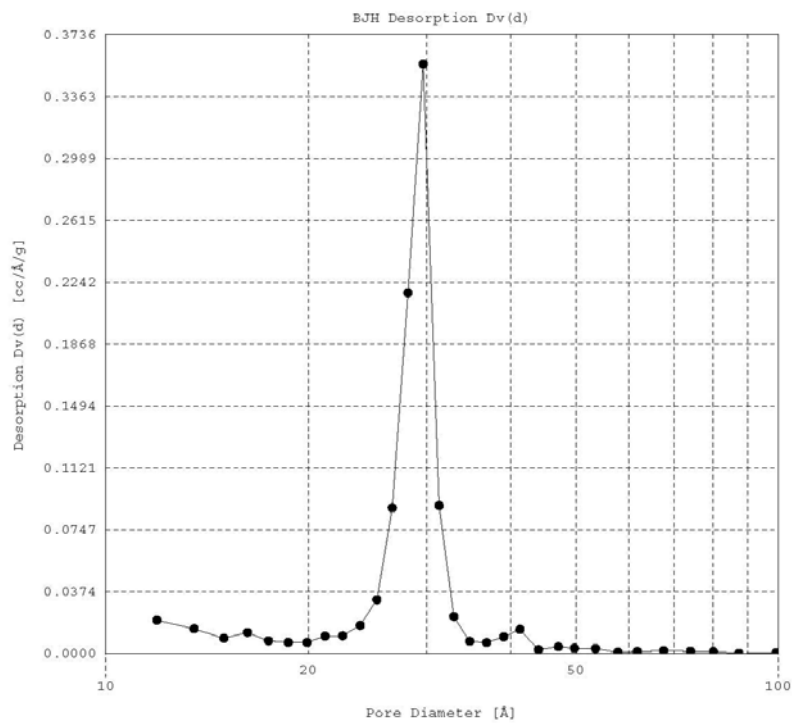


Abb. 9.42 Porenradienverteilung ermittelt aus dem Desorptionsast der N<sub>2</sub>-Isotherme von MCM-41 Materialien

## 9.5. Berechnung der prozentualen Belegung aus dem $t$ -Plot

Lippens und de Boer entwickelten eine Methode, in der die spezifische Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen erfasst werden<sup>7</sup>. Hier wird das adsorbierte Volumen gegen die Dicke  $t$  aufgetragen ( $t$ -Plot).  $t$  wird aus den Werten für den relativen Druck  $p/p_0$  nach der Gleichung von Harkins und Jura berechnet<sup>8</sup>:

$$t(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{13.99}{\log(p_0/p) + 0.034}} \quad (42)$$

Für ein Material das keine Mikroporen besitzt, führt in der Regel ein linearer Bereich, der sich von  $3.5 \text{\AA} < t < 7 \text{\AA}$  erstreckt, durch den Ursprung. Für ein Material, das Mikroporen besitzt, schneidet dieser lineare Bereich die  $y$ -Achse bei einem positiven Wert. Der prozentuale Wert für das entstandene mikroporöse Material ist aus den Achsenabschnitten der Daten eines  $t$ -Plots abgeleitet, wobei der Achsenabschnitt von reiner Tonerde als 0 % und der von reinem Zeolith ZSM-5 als 100 % gesetzt werden. Eine beispielhafte grafische Berechnung der prozentualen Belegung ist in Abb. 9.43 dargestellt.

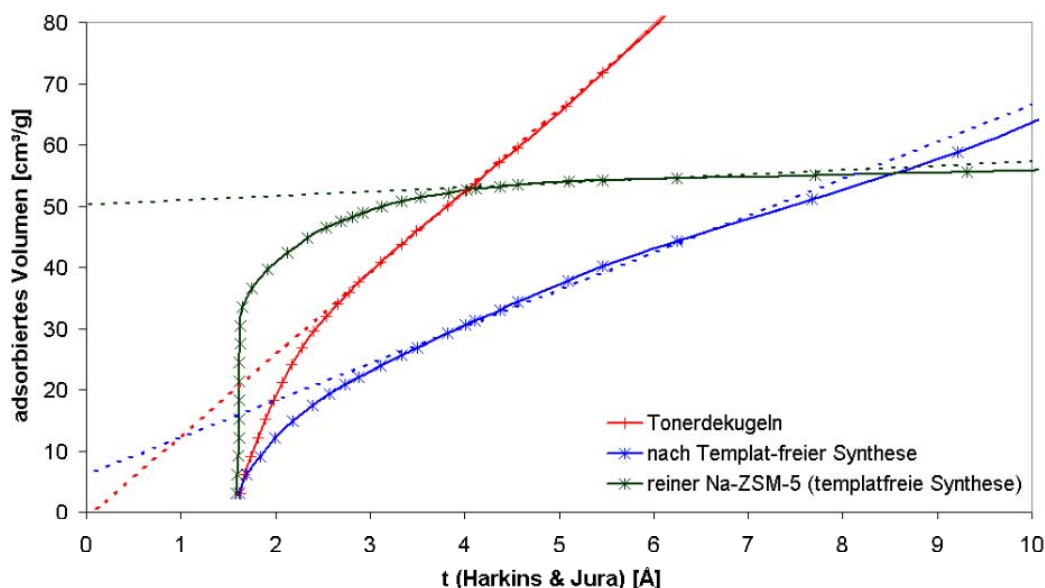


Abb. 9.43  $t$ -Plot für (—)  $\gamma$ -Tonerdepartikel, (—) ZSM-5-Tonerde-Komposite und (—) ZSM-5 Kristalle

<sup>7</sup> J.C.P. Broekhoff, B.G. Linsen, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts* (Ed.: B.G. Linsen), Academic Press, London, 1970, S. 2

<sup>8</sup> W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1366.



# Curriculum Vitae

Klaus-Dieter Zanter  
geb. 14. März 1975 in Papenburg

## Familienstand

verheiratet

## Nationalität

deutsch

## Werdegang

1981-1985	Grundschule in Collinghorst (Rhauderfehn)
1985-1987	Orientierungsstufe des Schulzentrums Westrhauderfehn
1987-06/1994	Abitur am Ubbo Emmius Gymnasium (Leer)
10/1995-08/2000	Studium der Chemie an der Universität Oldenburg
12/1997	Vordiplom
08/2000	Diplom
seit 10/2000	Promotion in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Axel Brehm

## Wehrdienst

07/1994-06/1995 1./ ABC-Abwehrbataillon /110 in Emden

## Beschäftigungen und Praktika

07/1995-09/1995	Mitarbeit in der Instandhaltung der Müsing GmbH in Ihrhove
03/1996-06/1998	Stud. Mitarbeiter des Zentrallagers der SPAR AG in Brinkum
07/1997-08/1997	Austauschprogramm des Arbeitskreis Schule Rhauderfehn in Tjumen (Russland)
07/1998-09/1998	Stud. Mitarbeiter im Analyselabor der EWE AG, Cloppenburg
11/1998-02/2000	Stud. Mitarbeiter im Arbeitskreis Prof. Dr. Jürgen Gmehling an der Universität Oldenburg
10/2000-02/2004	Wiss. Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Axel Brehm an der Universität Oldenburg
seit 05/2004	Produkt- und Prozessingenieur bei der Firma Engelhard Technologies GmbH in Nienburg

## Auszeichnungen

1994	Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie für das beste Abitur mit Leistungskurs Chemie
01/2002-12/2002	Stipendiat der Heinz Neumüller Stiftung
03/2003	BASF-Preis für den besten anwendungsorientierten Beitrag auf der 15. Dt. Zeolith-Tagung in Kaiserslautern

Oldenburg, im Juni 2005

Hiermit versichere ich, dass ich diese  
Arbeit selbständig verfasst und keine anderen  
als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, im Juni 2005

Klaus-Dieter Zanke