

Synthese und Charakterisierung von FeMFI-Katalysator-Systemen.

Bei 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

von

Frau

M.Sc. Larisa Dykhnenko

geboren am 21. August 1984 in Voronezh

Oldenburg, Oktober 2012

Gutachter: apl. Prof. Dr. Axel Brehm,

Zweitgutachter: Prof. Dr. Frank Rößner,

Tag der Disputation: 22. Februar 2013

Für meine liebe Familie und Lehrer.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Oktober 2012 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. Bei allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Brehm für die sehr aktuelle Themenstellung, die hervorragende Betreuung, in den vergangenen Jahren, die Freiheiten bei der Bearbeitung, die stete Diskussionsbereitschaft und unermüdliche Korrektur.

Dem Korreferent danke ich für die freundliche Übernahme der Beurteilung dieser Arbeit.

Ich danke allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Technische Chemie für die gewährte Unterstützung während der Anfertigung meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt für Herr Prof. Dr. Rößner für die engagierte Hilfe und bereitwillig gewährte Unterstützung bei dieser Dissertation bzw. die Möglichkeit zur Durchführung der HPLC Analytik.

Für die Vermessung der zahlreichen REM- und EDX-Proben bedanke ich mich bei Frau Renate Kort und Herrn Dr. Erhard Rhiel. Gleichfalls danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft der erhaltenen Ergebnisse. Bei Herrn Dipl.-Chem. Stefan Schwarzer bedanke ich mich ebenfalls für die Aufnahme von XRD-Spektren. Dr. Heiko Schramm danke ich für die Bereitstellung zur IR-Messungen pulverförmigen Proben.

Dem Institut für Chemie und Biologie des Meers (ICBM) Oldenburg und Herrn Dr. Mueller (EWE ENERGIE AG, Cloppenburg) möchte ich für die Unterstützung bei Eisen-Bestimmung danken.

Herrn Prof. Dr. Becker (Institut für Physikalische und theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig) danke ich für die Anfertigung und Analyse der Mößbauer-Spektren. Herr Prof. Nagorny (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) für die hochkompetente Art sein Wissen über die Mößbauer-Spektroskopie zu vermitteln.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Werkstätten sowie Herrn Werner für die Hilfe beim Aufbau und der Instandhaltung der Versuchsanlage.

Bei Dipl.-Ing. Verena Reschke, Herrn M. Sc. Jaybalan Tamahrajah und B. Sc. Jan Ohlert bedanke ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen chemischer und nichtchemischer Art, das sehr angenehme Arbeitsklima.

Allen hier namentlich nicht aufgeführten Kollegen der Technischen Chemie, der LTP GmbH und der DDBST GmbH danke ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Dem DAAD danke ich für die finanzielle Unterstützung und der FAZIT Stiftung für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

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

Posterbeiträge:

1. 22. Deutsche Zeolith-Tagung, A.Brehm, L.Dykhnenko: „FeZSM-5 Synthesis and Analysis,, München 03.-05. März 2010.
2. 3rd CheMS Chemistry Congress A. Brehm, L.Dykhnenko: «Fe-MFI Synthesis, Analysis, Development of Composite-Catalyst» Nürnberg 29.Aug-2.Sept. 2010.
3. 23. Deutsche Zeolith-Tagung, A.Brehm, L.Dykhnenko: «Fe-MFI Synthesis, Analysis, Development of Composite-Catalyst » Erlangen-Nürnberg 02.-04. März 2011.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	1
Publikationsliste.....	3
Inhaltsverzeichnis.....	4
Kapitel 1 - Zusammenfassung/Summary.....	8
1.1 Zusammenfassung.....	8
1.2 Summary.....	11
Kapitel 2 - Aufgabenstellung.....	14
2.1 Einleitung und Problemstellung.....	14
2.2 Literaturverzeichnis Kapitel 2.....	17
Kapitel 3 - Katalyse.....	18
3.1 Heterogene Katalyse.....	19
3.1.1 Teilschritte einer heterogen - katalysierten Reaktion.....	21
3.1.2 Reaktoren für die heterogene Katalyse.....	22
3.2 Oxidation von Methanol.....	27
3.3 Literaturverzeichnis Kapitel 3.....	30
Kapitel 4 - Zeolithe und Zeolithanaloge Materialien.....	31
4.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen.....	31
4.2 Nomenklatur und Klassifizierung.....	35
4.3 Zeolithsynthesen.....	36
4.4 MFI Zeolithe.....	40

4.5 Hydrothermale Synthese des Fe-ZSM-5 (Literaturrecherche).....	42
4.6 Die Struktur der Eisenspezies in eisenhaltigen, hydrothermal synthetisierten Zeolithen des Typs MFI.....	46
4.7 Eigenschaften und Anwendung unter Nutzung spezifischen Eigenschaften.....	51
4.8 Literaturverzeichnis Kapitel 4.....	57
Kapitel 5 - Die Grundlagen zur physiko-chemischen Charakterisierung.....	60
5.1 Die Rasterelektronmikroskopie.....	60
5.2 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie	60
5.3 Die Röntgenpulverdiffraktometrie.....	61
5.4 Die Infrarot-Spektroskopie.....	62
5.5 Die Mößbauerspektroskopie.....	63
5.6 Das induktiv-gekoppelte Plasma	65
5.7 Literaturverzeichnis Kapitel 5.....	66
Kapitel 6 - Zeolithsynthese auf Metallsubstraten.....	67
6.1 Metallgestützte Zeolithsynthese.....	67
6.2 Vorbehandlung und Reinigung der Edelstahlträger.....	71
6.3 Beschichtungen von Substraten aus Edelstahl in Abhängigkeit von der Legierung Bestandteile.....	72
6.4 Katalysator-Gewebepackungen.....	73
6.5 Literaturverzeichnis Kapitel 6.....	78

Experimenteller Teil

Kapitel 7 - FeZSM-5 Zeolith Synthese	81
7.1 FeZSM-5 Synthesewege und Vorbehandlung der Reagenzien.....	81
7.2 Variationen der Syntheseparameter.....	83
7.3 Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf das Erscheinungsbild von FeZSM-5 Kristalle.....	85
7.4 Charakterisierung FeZSM-5 Kristallen.....	88
7.4.1 Die Rasterelektronenmikroskopie.....	88
7.4.2 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	89
7.4.3 Die Röntgenpulverdiffraktometrie.....	90
7.4.4 Die Infrarot-Spektroskopie.....	91
7.4.5 Mößbauer-Spektroskopie.....	93
7.4.6 Das induktiv-gekoppelte Plasma.....	101
7.5 Auswahl und Vorbehandlung des Trägermaterials.....	103
7.6 Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf den Belegungsgrad der FeZSM-5.....	104
7.7 Herstellung der FeZSM-5 Packungen.....	107
7.8 Aktivierungen der Katalysatoren	109
7.10 Literaturverzeichnis Kapitel 7.....	110
Kapitel 8 - Oxidation von Methanol	112
8.1 Apparativer Aufbau und Reaktionsdurchführung.....	112

8.1.1 Experimenteller Aufbau und Reaktionablauf im Suspensionsreaktor...	113
8.1.2 Experimenteller Aufbau und Reaktionablauf im Rieselbettreaktor.....	114
8.2 Analyse und Auswertung.....	116
8.3 Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen.....	117
Kapitel 9 - Anhang	122
9.1 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM-Aufnahmen).....	122
9.2 XRD-Spektren.....	135
9.3 Mößbauerspektren.....	136
9.4 Tabellen.....	137
9.5 Verwendete Chemikalien Überblick über die verwendeten Chemikalien.....	140
9.6 Verwendeten Trägermaterialien.....	141
9.7 Geräte.....	141
9.8 Abkürzungsverzeichnis.....	142
9.9 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis.....	144
Curriculum Vitae.....	149

1. Zusammenfassung/Summary

1.1 Zusammenfassung

Als FeMFI werden Materialien bezeichnet, bei denen Eisenspezies entweder im Porengefüge des Zeolithen ZSM-5 auf Kationenplätzen fixiert oder als Gitteratome Aluminium ersetzen. In der vorliegenden Arbeit werden Synthesewege für FeMFI (mit Eisen als Gitteratome) experimentell überprüft und die technische Anwendbarkeit als Katalysator diskutiert und getestet. Es gelang FeMFI-Katalysatoren unter Anwendung einer modifizierten hydrothermalen Synthese nach A. Brückner zu präparieren und die Einwirkung verschiedener Syntheseparameter, wie z.B. chemische Zusammensetzung, Synthesetemperatur und Synthesedauer, auf das Erscheinungsbild der Materialien zu verifizieren. Der Vorteil der modifizierten Synthese lag darin begründet, dass nach jeweiliger Methode kugelförmige und quaderförmige Zeolithmorphologie mit verschiedenen Fe/Si-Verhältnissen hergestellt wurden. Nach entsprechender Adaption dieses Synthesewegs wurden umfangreiche Analysen durchgeführt. Anschließend wurde die katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Eisengehalt untersucht. Schließlich wurden Methoden entwickelt, die es erlauben, formgebende metallische Substratmaterialien mit FeMFI mittels *in situ*-Kristallisation überwachsen zu lassen. Das Trägermaterial wird zusammen mit dem Synthesegel in einem Autoklav gegeben und die Kristallisation wurde unter für die FeMFI-Zeolithe optimierten Synthesebedingungen durchgeführt. Die sich gebildeten Kristallfilme wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die katalytische Untersuchung der synthetisierten FeMFI-Komposite wurde in der letzten Phase dieses Promotionsvorhabens durchgeführt.

Kontroverse Diskussionen bezüglich der Klärung der Natur der aktiven Zentren im FeMFI-System wurden in der Literatur durchgeführt. Diesbezüglich existiert immer noch eine Unsicherheit, da nach den meisten Präparationsmethoden parallel eine große Anzahl verschiedener Eisenspezies nachgewiesen wurden. In Rahmen dieser Arbeit wurde eine umfangreiche Charakterisierung durchgeführt. Neben den üblich, zur Charakterisierung von zeolithischen Katalysatoren eingesetzten Methoden wie REM, XRD und IR kamen auch solche Methoden zum Einsatz, die in der Lage sind die verschiedenen Eisenspezies zu unterscheiden und qualitativ und quantitativ zu identifizieren (Mößbauer-Spektroskopie, ICP-MS). Die auf diese Weise gewonnenen Charakterisierungsergebnisse der FeMFI-Katalysatoren wurden den katalytischen Aktivitäten zugeordnet.

Weiterhin wurde innerhalb dieser Arbeit gezeigt, dass die Nachbehandlung bestimmter FeMFI-Katalysatoren durch Kalzinieren bei hohen Temperaturen zur teilweisen Zersetzung vorhandener Eisenpartikel führen kann, was zur Folge hat, dass Eisen sich analog zum Aluminium im ZSM-5-Gitter verhält.

Als weiteres Ziel sollte ein möglichst geschlossener und stabiler krustenartiger auf der Oberfläche von strukturierten Stahlgeweben erzeugt werden. Frühere Studien belegen, dass sich eine Vielzahl von Stahlmaterialien für die Beschichtung mit MFI-Zeolithen eignen. Dabei wurde gezeigt, dass bestimmte Legierungsbestandteile auf die trägergestützte Kristallisation einwirken und das Erscheinungsbild der aufgewachsenen Zeolithschicht beeinflussen. Unter Berücksichtigung wichtiger Bestandteile des Stahls und seiner Einwirkung auf das Erscheinungsbild der Filme wurden Edelstahlnummer 1,4541 und 1,4301 verwendet.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung der Eisenkonzentration im Zeolithgel zu einer mehrfachen Erhöhung des Bedeckungsgrades führt. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die Zeolithmorphologie weniger Einfluss auf die Ausbildung der Zeolithfilme hat, und die Kristallisation unabhängig von der Variation verschiedener Natrium- und Siliziumgehalte erfolgreich abläuft. Neben einem direkten Zusammenhang zwischen Gelzusammensetzung, Legierungsbestandteilen des Stahls, dem Verlauf der Kristallisation lässt sich das Aufwachsverhalten wesentlich durch die Art der Vorbehandlung des Stahls beeinflussen. Um einen festen Verbund zu schaffen, müssen durch geeignete Wahl der chemischen und thermischen Vorbehandlungsmethoden des Stahls und deren Parameter die Zahl von Hydroxy-Gruppen auf der äußeren Oberfläche erhöht werden. Dabei ist generell die Verwendung von nicht hochkonzentrierten Chemikalien zu bevorzugen. Bei steigender Konzentration der Vorbehandlungsgreagenzien wird die Stahloberfläche angegriffen, dies verursacht lokale Rückgänge der Menge an aufgewachsenem Material. So benachteiligen auch vorherige mechanische Beanspruchungen der Drähte das Aufwachsverhalten von Zeolithen. Entscheidend sind in diesem Fall wiederum die Konzentration der Säuren und Basen, die Reihenfolge der Verwendung und die Variationen von nachfolgendem Eintauchen in Templatlösung oder thermische Behandlung.

Entsprechend der Ziele der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum Reaktionsablauf durchgeführt. Es wurde bestätigt, dass die *in situ* FeMFI-Synthese für die Herstellung von Kompositkatalysatoren (katalytischen aktiven Packungselementen (KATAPAK)) geeignet ist.

Die Packungselemente ließen sich in einem Strömungsreaktor, der ein Volumen von 1 l hat, einbauen und austesten. Als Testreaktion wurde die Oxidation von Methanol verwendet.

Die Testreaktion wurde in zwei klassischen Versuchsanlagen für Mehrphasenreaktionen - Rieselbettreaktoren (Festbettreaktoren) und Suspensionsreaktoren – eingesetzt. In dem Suspensionsreaktor wurden die mikrokinetischen Daten des Reaktionssystems bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden anschließend auf einen Rieselbettreaktor übertragen. Diese Laborreaktoren werden im Kapitel 8 vorgestellt. Beide Reaktoren haben neben einer Vielzahl von Vorteilen auch gravierende Nachteile, die die effektiv erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit und, unter Umständen, auch die Produktverteilung negativ beeinflussen können.

Die Packungen besitzen durchschnittlich gleiche Größe der Zeolithkristalle und erlauben eine bessere Zugänglichkeit zu den katalytisch aktiven Zentren. Dabei optimieren strukturierte Packungen mit aufgewachsenen Zeolithen die Strömungsverhältnisse und verkleinern die Schichtdicke des Fest-Flüssig-Grenzfilms, was zu geringeren Stofftransportlimitierungen führt. Bei Verwendung von Rieselbettreaktoren wird die axiale Rückvermischung innerhalb der flüssigen Phase minimiert, wodurch in allgemeinen höhere Umsätze im Vergleich zu anderen Reaktoren erzielt werden. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass die Katalysatorpartikel sich kaum bewegen, so wird ein Abrieb des Katalysators minimiert. Schließlich besteht bei kontinuierlicher Reaktionsführung auch nicht die Notwendigkeit der Katalysatorabtrennung. Durch den Einsatz des Rieselbettreaktorkonzeptes konnte eine signifikante Erhöhung des Umsatzes im Vergleich zur Reaktion im Rührkesselreaktor für die Methanoxidation erzielt werden.

Gutachter: apl. Prof. Dr. Axel Brehm, Zweitgutachter: Prof. Dr. Frank Rößner

Tag der Disputation: 22. Februar 2013

1. 2 Summary

FeMFI are materials in which the iron species occupies cation positions in a ZSM-5 zeolite or substitutes framework aluminum atoms. In this thesis, different options to synthesis FeMFI with iron as framework atoms are verified experimentally and the technical feasibility and potential application of FeMFI as a catalyst is tested and discussed. Using a modification of the hydrothermal synthesis of A. Bruckner successful synthesis of different FeMFI-5-catalysts was achieved and the influence of different synthesis parameters such as chemical composition, synthesis temperature and duration of the synthesis on the characteristics of the materials were verified. The advantage of the modified synthesis was that it allows producing two different zeolite morphologies (spherical and rectangular) depending on the Fe/Si-ratio. After adaptation of this synthesis extensive analyses were carried out and the catalytic activity was determined as function of the Fe/Si-ratio. The position of the iron in the MFI framework was characterized by nuclear spectroscopic analysis methods (Mößbauer effect). Finally, methods were developed which permit to grow FeMFI-composite-catalysts on fine-meshed metal substrate by means of *in situ* crystallization. The solid support is mixed intimately with the synthesis gel and the crystallization starts under optimum synthesis conditions for the FeMFI-zeolites in an autoclave. The coating was examined by scanning electron microscopy (SEM). Tests of the catalytic activities of the FeMFI-composites was performed in the finale phase of the thesis.

Controversial discussions regarding the nature of the active species in the FeMFI-system can be found in literature with no final conclusion, as most preparation methods simultaneously produce a large number of different iron species. In the context of this work an extensive characterization was carried out. In addition, to the usual characterization of zeolites as catalysts, methods like SEM, X-ray scanning techniques and IR, also methods, which yield qualitative and quantitative information about the different iron species were employed (Mößbauer spectroscopy). The results of characterization of the FeZSM-5-catalysts were compared to the catalytic activities.

Furthermore it was shown, that the post-treatment of FeMFI-catalysts by calcination at high temperatures can lead to the partial decomposition of iron particle resulting in a behavior analog to the aluminum in the ZSM-5 framework.

Another aim was to produce a closed and stable crusty film of zeolites on the surface of fine-meshed metal substrates. This opens a number of innovative applications in catalysis. Earlier studies showed that a broad variety of steel materials are suitable for the coating with MFI-zeolites. Besides, it was shown that the alloy components influence the carrier supported crystallization and the structural characteristics of the zeolite crust. To compare important components of the steel and their effect on the resulting zeolite crusts, fine-mesh metal substrate of steel with numbers 1.4541 and 1.4301 were used.

The present investigations show that increasing the iron concentration in the zeolite gel significantly increases the degree of coverage. Another important result is that the zeolite morphology has little influence on the shaping of the zeolite films, and the crystallization is successfully regardless of the variation of different sodium and silicon contents.

A further important factor besides gel compositions, steel composition (type), and the crystallization process is the pre-treatment of the steel. To create a firmer bond between steel surface and zeolite the chemical and thermal pre-treatment of the steel has to increase the number of hydroxide groups on the external steel surface. For this purpose, diluted chemicals are preferred to avoid corrosive attack of the steel surface, which in turn would cause local decline in crust coverage and volume. Also previous mechanical stresses of the steel wires leads to lesser growth of the zeolite crust. Suitable pre-treatment conditions, namely the concentration of the acids and bases, the order of their use, and the variations of the following dipping into template liquid or thermal treatment can therefore enhance the structure and the mechanical stability of the crust.

In the final stage of the present work, studies of the reaction process using the coated materials were carried out. It was confirmed that *in situ* FeMFI synthesis is suitable for the production of composite catalysts (catalytic active packing elements (KATAPAK)). The packing elements were installed and tested in a flow reactor with a volume of 1 l. As test reaction the oxidation of methanol was chosen.

The test reaction was conducted in two classical experimental reactors for multi-phase reactions- trickle bed reactor and suspension reactor. In the suspension reactor the microkinetic data of the reaction system were determined. These results were then transferred to a trickle bed reactor. Both reactors are described in detail in chapter 8. Besides many advantages of these reactor types there are also serious disadvantages which can have a negative influence on the achievable reaction rate and the product distribution.

The catalytic packages have on an average the same size as the zeolite crystals and permit a better accessibility to the catalytic active centres. Besides, structured package covered with zeolites optimise the flow conditions and reduce the thickness of the solid-liquid border film resulting in lower mass transport limitations. In case of the trickle reactor the axial back mixing in the liquid phase is minimised and most cases higher yield is achieved. Another big advantage is that the catalyst particles hardly move and a wear out of the catalyst is minimised. Finally, there is no need to separate the immobilized catalyst from the product mixture. Use of the trickle reactor significantly increased the yield of the methanol oxidation.

Kapitel 2 - Aufgabenstellung

2.1 Einleitung und Problemstellung

FeMFI Zeolithe bieten zahlreiche Gelegenheiten zur Anwendung und sind daher von hohem Interesse in der chemischen Industrie. Eine der wichtigsten Synthesemöglichkeiten zur Synthese von FeMFI ist die hydrothermale Synthese. Während der hydrothermalen Synthese können neben der Kontrolle über die Geometrie der Struktur auch die Zusammensetzung und der Eisengehalt variiert werden. Somit sind die katalytischen Eigenschaften, die Kristallgröße und die Kristallmorphologie zielgerecht anpassbar. Die Materialien mit gleicher Struktur aber unterschiedlichen Eigenschaften sind häufig von großer Bedeutung, besonders wenn man Fragestellungen zur diffusiven Stofftransporthemmung oder zur Aktivität in katalytischen Prozessen an bzw. in diesen Materialien untersucht. Für Forschungsinstitute und Arbeitsgruppe, die sich mit der Anwendung von Zeolithen beschäftigen, ist es bedeutend, Materialien von reproduzierbarer und beständiger Qualität zur Verfügung zu haben. Aus diesem Grunde ist es wichtig, bekannte Syntheserezepturen zu reproduzieren und neue Synthesewege zu entwickeln.

Trotz der umfangreichen Arbeiten rund um eisenhaltige MFI Zeolithe wird die für das Verständnis der Aktivität dieses Systems grundlegende Frage nach der Struktur der aktiven Spezies kontrovers diskutiert. ^[1-3]

Obwohl bei der Präparation versucht wurde, auch kleinst mögliche, analytisch nur sehr aufwendig erfassbare Eisenmenge in den Zeolithen einzubringen, wurden Katalysatoren mit recht inhomogener Speziesverteilung erhalten, was eine Zuordnung der Aktivität zu Eisenzentren bestimmter Struktur erheblich behinderte. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich aus diesem Grund mit dem Versuch, Klarheit in die offenen Fragen bezüglich der aktiven Zentren zu bringen. Um dies zu ermöglichen, wurde bei der hydrothermalen Präparation von FeMFI-Katalysatoren Wert darauf gelegt, unter anderem durch Variation des Eisengehalts die Ausbildung bestimmter Eisenspezies zu favorisieren und die erhaltene aktive Eisenspezies zu identifizieren. Die Verwendung der geeigneten Analysemethoden zur Charakterisierung der synthetisierten Eisenspezies entwickelte sich zur zentralen Aufgabenstellung dieser Promotion.

Zur Charakterisierung von Zeolithen und deren Eigenschaften sowie weiterer potentieller industrieller Anwendung reichen die rein kristallographischen Bestimmungen der Struktur und

die physikalischen und chemischen Analysen allerdings nicht aus. Deshalb werden Zeolithe häufig mit sogenannten Testreaktionen charakterisiert. Durch routinemäßigen Einsatz können Testreaktionen ferner bei der Optimierung der Syntheseparameter und Vorbehandlungsmethoden hilfreich sein. Weil die partielle Oxidation von Methanol große industrielle Bedeutung hat und dabei die Auswahl des geeigneten Zeolith-Katalysators von entscheidender Bedeutung in Bezug auf die Selektivität ist, wurde diese als geeignete Modellreaktion für das Austesten des FeMFI Katalysators sowie des FeMFI-Kompositkatalysators ausgewählt. Das Hauptproblem der partiellen Oxidation von Methanol in der flüssigen Phase ist allerdings die Abtrennung der Produkte. In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung der FeMFI Katalysatoren unter Verwendung von zwei verschiedenen Reaktortypen untersucht. Neben der gezielten Steuerung der Produktverteilung wird der Auswahl der geeigneten Reaktionsbedingungen eine große Aufmerksamkeit geschenkt.

Bei der Auslegung der Testreaktoren treten unter anderem einige zentrale Fragestellungen auf. Zeolithische Materialien bilden sich beispielsweise aus einem viskosen Gel durch *in situ* Kristallisation auf der Oberfläche von Stahlgeweben. Das Aufbringen oder Beschichten von zeolithischen Katalysatoren direkt auf der Oberfläche von Gewebepackungen mit Kreuzkanalstruktur wurde bereits in der Literatur sehr ausführlich diskutiert ^[4-5] und stimuliert die Entwicklung von optimierten Reaktorkonzepten. Der Einsatz der beschichteten Gewebepackungen mit Kreuzkanalstruktur bietet eine beträchtliche Verbesserung der Hydrodynamik und, durch die geschickte Anordnung der Zeolithe auf der Oberfläche, eine bessere Zugänglichkeit zum Porengefüge. ^[6] Die Kreuzkanalstruktur der Packungen gewährleistet einen vergleichsweise niedrigen Druckverlust beim Durchströmen des Reaktors. Obwohl der exakte Mechanismus der Anhaftung der Zeolithe auf der Oberfläche nicht vollständig geklärt ist, lässt die feste mechanische und thermische Stabilität der aufgewachsenen Schichten auf eine starke, chemische Bindung schließen. Viele Anhaltspunkte weisen auf eine Kondensationsreaktion zwischen den OH-Gruppen der Zeolithkristalle und oxydischen Spezies auf der Stahloberfläche hin. ^[7] In diesem Fall lässt sich die Anzahl der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Stahls durch eine geeignete Vorbehandlung vermehren, was folglich zu einem besseren Aufwachsverhalten und zu einer festeren Zeolithschicht führt. Es ist aus der Literatur bekannt, dass das Vorreinigen der Trägermaterialien von entscheidender Bedeutung ist. ^[8] Basierend auf den Erfahrungen der Arbeitsgruppe von Axel Brehm bezüglich der Synthese zeolithischen Kompositkatalysatoren ist es ein weiteres Ziel dieser Dissertation, die Besonderheiten der *in situ* FeMFI-Synthese zu eruieren. Wünschenswert ist dabei die

Erzeugung eines möglichst geschlossenen Films, der als Trägermaterial für aktive Komponenten dienen kann. Die Versuche sollten dabei so durchgeführt werden, dass auch die Variation und der Einfluss der Vorbereitung des Stahlgewebes genau erforscht werden kann.

Die Dissertation beginnt mit einer zweisprachigen Zusammenfassung in deutscher und englischer Sprachen. In Kapitel 3-6 sind theoretische Grundlagen und Literaturrecherche beschrieben. Im Kapitel 7 werden optimale Bedingungen der hydrothermalen FeMFI-Synthese dargestellt, wie eine bessere Aufkristallisation von FeMFI Zeolithen auf Edelstahloberfläche optimiert werden kann, und welchen Einfluss Edelstahlvorbereitung auf die Synthese hat. Im achten Kapitel werden zwei Laborreaktoren dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse im Reaktor, in dem der Einsatz von strukturierten Packungen mit aufgewachsenen Zeolithen verwendet wurde, wurden mit denen eines klassischen Suspensionsreaktors verglichen. Die Dissertationschrift schließt mit dem Anhang (Kapitel 9), in dem weiterführende Untersuchungsergebnisse (Spektren, Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen, Tabellen.) zusammengefasst sind.

2.2 Literaturverzeichnis Kapitel 2

- [1] W.K. Hall, X. Feng, J. Dumesic, R. Watwe; Catal.Lett., **1998**, 52, 13.
- [2] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffel, M. Menzer, W. Grüner, J. Catal., **2002**, 212, 157.
- [3] P. Marturano, L.Drozдова, A. Kogelbauer, R.Prins, J.Catal., **2000**, 192, 236.
- [4] J.C. Jansen, et al, in Proceedings of the 9th International Zeolithe Conference, Butterworth
Heinemann, Oxford, **1993**, 247.
- [5] A. Brehm, K.-D. Zanter, Chem. Eng. Technol., **2002**, 25, 917.
- [6] P. Moritz, H. Hasse, Chem. Eng. Sci. **1999**, 54, 1367.
- [7] O.L. Oudshoorn, Zeolitic Coatings Applied in Structured Catalyst Packings, Delft
University of Technology, Delft, **1998**.
- [8] 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**, 215.

Kapitel 3 - Katalyse

Die Mehrzahl der thermodynamisch möglichen Reaktionen ist kinetisch gehemmt und besitzt eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit. Der für die Reaktion benötigte Energiebetrag - die Aktivierungsenergie - kann mit Katalysatoren beeinflusst werden, so dass derartige Reaktionen beschleunigt ablaufen. In der Bruttoreaktionsgleichung werden die Katalysatoren nicht berücksichtigt, da sie sich entweder nicht verbrauchen, ihr Verbrauch sehr gering gegenüber dem der Edukte ist oder eine Desaktivierung langsam beziehungsweise umkehrbar ist.

Der Einsatz von Katalysatoren ist für die industrialisierte Welt von entscheidender Bedeutung. Die **Katalyse** (von altgriechisch κατάλυσις *katálysis* „Auflösung“) ^[1] dient nicht nur der technischen Realisierbarkeit und der Beschleunigung chemischer Reaktionen, sondern führt auch zu einer Beeinflussung der Selektivitäten. In einem komplexen Reaktionsnetzwerk werden durch die Katalyse konkurrierende Reaktionen unterschiedlich beschleunigt.

Jede Katalyse beruht auf der Ausbildung einer „Zwischenstufe“ aus Katalysator und Substrat, die das Entstehen eines aktivierten Komplexes zur Folge hat. Nach erfolgter Weiterreaktion des Komplexes werden die aktiven Zentren des Katalysators wieder freigesetzt und stehen für weitere Umsetzungen zur Verfügung. Die Lage des thermodynamischen Reaktionsgleichgewichts wird durch die Katalyse nicht verändert.

Hinsichtlich des Phasenzustandes, der Reaktanden und des Katalysators, werden die katalytischen Umsetzungen in homogene und heterogene Systeme eingeteilt. Von einer homogenen Katalyse wird gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion der Katalysator in der reaktiven Phase im gelösten Zustand vorliegt. Typische homogen-katalysierte Reaktionen sind Veresterungen, Umesterungen oder Aldolreaktionen. Von großtechnischer Bedeutung sind heutzutage:

- die Hydroformylierung von Propen zu n/iso-Butanal,
- die Addition von HCN an ein Alken durch einen Nickelkomplex (Hydrocyanierung),
- Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen im SHOP-Prozess,
- Ethenpolymerisation zu Polyethylen (Ziegler-Natta-Verfahren).

Ein homogener Katalysator ist hoch aktiv, wirkt meist spezifisch und selektiv in milderem Temperaturbereich (50 - 200°C), besitzt aber den großen Nachteil, dass er in der Regel nur schlecht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden kann.^[2]

3.1 Heterogene Katalyse

Etwa 85 bis 90 % aller Chemieprodukte durchlaufen während ihrer Herstellung mindestens eine heterogen katalysierte Stufe. Prinzipiell sind die acht binären Systeme bei einer heterogenen Katalyse möglich.^[3] (Tab. 3.1). Typisch für heterogene Katalysen sind gasförmige oder flüssige Edukte (Fluide) und feste Katalysatoren. Zwischen dem Katalysator und dem Reaktandengemisch ist eine Phasengrenze vorhanden. In der Regel sind die Edukte mobil und die katalytisch aktiven Feststoffe (auch als Kontakte bezeichnet) sind als Festbett stationär immobilisiert.

Tabelle 3.1: Mögliche binäre Systeme bei heterogenen Katalyse.

Nummer des Systems	Reagenzien	Katalysator	Abkürzung
1	Gasphase	feste Phase	G-S
2	Gasphase	flüssige Phase	G-L
3	flüssige Phase	Gasphase	L-G
4	flüssige Phase	flüssige Phase	L-L
5	flüssige Phase	feste Phase	L-S
6	feste Phase	Gasphase	S-G
7	feste Phase	flüssige Phase	S-L
8	feste Phase	feste Phase	S-S

Als heterogene Katalysatoren werden verwendet:

- Vollkatalysatoren, bestehend aus dem reinen Katalysatormaterial,
- Trägerkatalysatoren, die als katalytisch aktive Komponenten dispers auf der gesamten inneren und äußeren Oberfläche eines Trägermaterials aufgebracht sind, wobei als Trägermaterialien in der Industrie u. a. Aluminiumoxide, Siliziumdioxide, Kieselgur, Aktivkohle, Zeolithe oder Polymermatrizen eingesetzt werden,
- Schalenkatalysatoren, welche eine katalytisch aktive Schicht auf bzw. nahe der äußeren Oberfläche eines Trägers besitzen.

3.1.1 Teilschritte einer heterogen-katalysierten Reaktion

Die Katalyse findet an der inneren und/oder äußeren Oberfläche der katalytisch aktiven Komponente des Katalysators statt. Insbesondere bei Verwendung von Trägermaterialien ist die innere Oberfläche um mehrere Zehnerpotenzen größer als die äußere Oberfläche. Der Reaktionsablauf besteht somit aus einer Vielzahl physikalischer und chemischer Teilschritte. Dabei durchlaufen die Reaktanden aber auch die Produkte Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsprozesse, die für den gesamten Vorgang der Reaktion von Bedeutung sind. Besonders ausgeprägt ist dies bei einem System, in dem ein Gas und eine Flüssigkeit, bzw. in dem ein in einer Trägerflüssigkeit gelöstes Gas, mit einem Festkörperkatalysator in Kontakt treten. Allgemein müssen folgende Reaktion- und Stofftransportschritte berücksichtigt werden (Abb. 3.1).

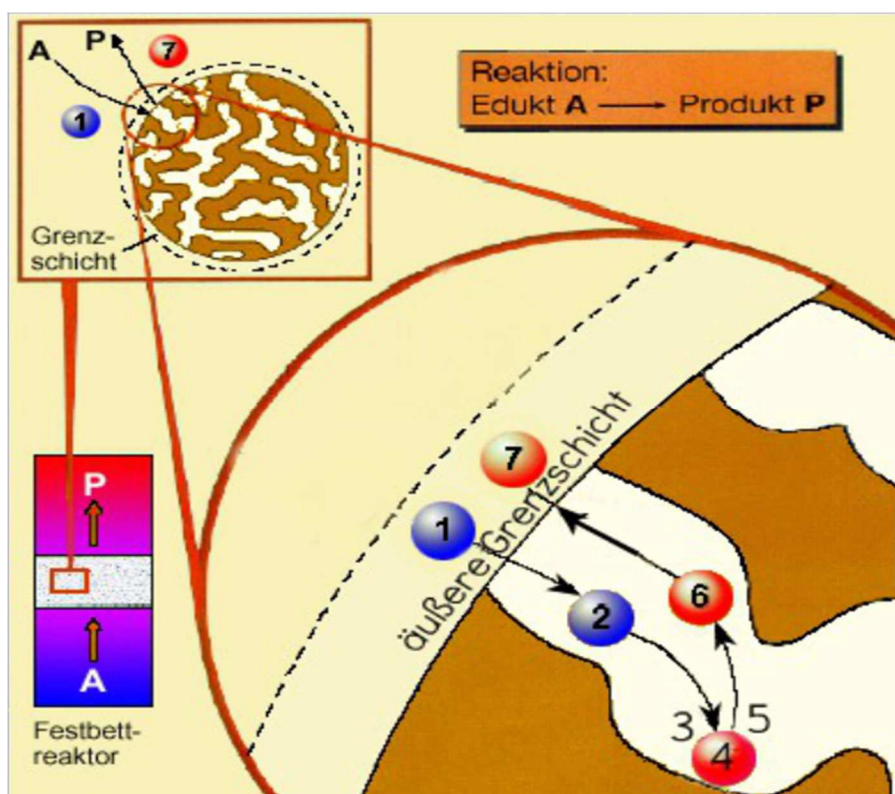


Abbildung 3.1: Teilschritte einer heterogen katalysierten Oberflächenreaktionen (in Anlehnung an ^[4]).

1. Diffusion der fluiden Reaktionspartner durch die Flüssigkeits-Feststoff-Phasengrenzschicht zum Katalysator,
2. Diffusion durch die Katalysatorporen zum aktiven Zentrum,
3. Adsorption an der katalytisch aktiven Oberfläche (Chemisorption),
4. Chemische Reaktion(en) an den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche,
5. Desorption des fluiden Produktes,
6. Diffusion des Produktes durch die Poren an die äußere Oberfläche des Katalysatorpartikels,
7. Diffusion des Produktes durch die äußere Flüssigkeitsgrenzschicht in die konvektiv durchgemischte Kernphase (Bulk) der Flüssigkeit.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion hängt von allen physikalischen und chemischen Teilschritten ab. In den meisten Fällen ist einer der oben genannten Transport- bzw. Reaktionsschritte im Verhältnis zu den anderen viel langsamer und daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

3.1.2 Reaktoren für heterogene Katalyse

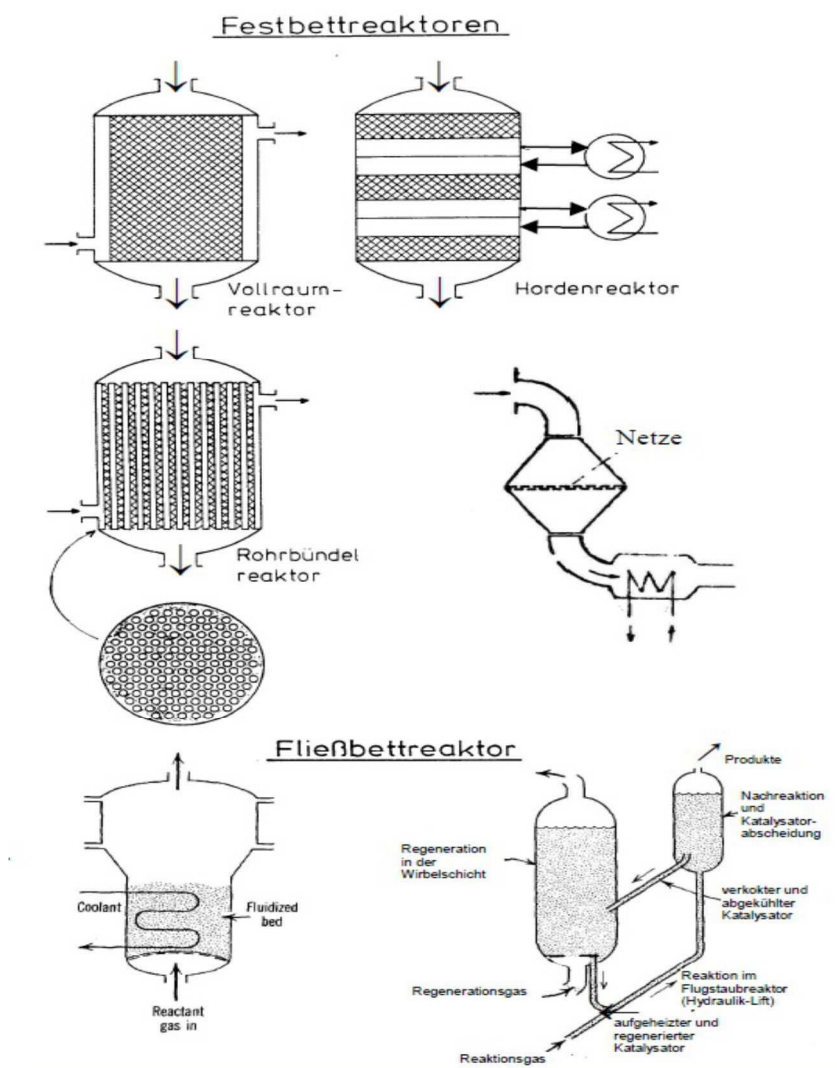
Reaktoren bilden den operativen Kern aller Anlagen in der chemischen Industrie. Die untrennbare Verknüpfung der Entwicklung der Katalyse mit der Geschichte der industriellen Chemie ist auch mit der Entwicklung zahlreicher technischer Apparate für die Durchführung der katalytischen Prozessstufen verbunden.

Je nach Anzahl der Phasen wird zwischen Zwei- und Dreiphasenreaktoren unterschieden. Bei industriellen Reaktoren für Fluid-Feststoff-Systeme unterscheidet man in Abhängigkeit von der Anordnung der festen Phase im Reaktionsapparat zwei Grundtypen (Abb. 3.2):

- Festbettreaktoren (die feste Phase ist stationär im Reaktor angeordnet),
- Fließbettreaktoren (in denen der Katalysator bewegt wird).

Abbildung 3.2: Reaktoren für heterogene Katalyse (von links oben nach rechts unten).^[5]

- Vollraumreaktor,
- Etagen- oder Horden- bzw. Abschnittsreaktor,
- Rohrbündelreaktor,
- Reaktor mit Katalysatornetzen,
- Fließbettreaktor,
- Flugstaubreaktor mit anschließender Katalysatorabtrennung.



Festbettreaktoren sind die am häufigsten verwendeten Reaktortypen für heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen die fluiden Edukte durch die geschütteten Packungen des als Feststoff vorliegenden Katalysators strömen.

Man unterscheidet Vollraumreaktoren, Hordenreaktoren und Rohrbündelreaktoren. In *Vollraumreaktoren* ist die Katalysatormasse ohne Unterteilung untergebracht. Vollraumreaktoren stellen den einfachsten Typ des Festbettreaktors dar und werden bei Reaktionen mit moderater Wärmetönung eingesetzt. Bei den *Hordenreaktoren* wird die Katalysatoraufschüttung in Abschnitte (sog. Horden) aufgeteilt. Um zu große Temperaturänderungen innerhalb des Reaktionsmassenstroms zu vermeiden, die zur ungünstigen Verschiebung des Gleichgewichtsumsatzes führen können, wird zwischen den Horden mittels Wärmetauschern gekühlt (bei exothermen Reaktionen). Großer Vorteil der Abschnittsreaktoren ist die Regelbarkeit gegenüber der Veränderung von Betriebsvariablen.

Rohrbündelreaktoren kommen bei sehr exothermen Reaktionen zur Anwendung ($\Delta H_R > 350$ kJ/mol) Dabei ist die Katalysatorschüttung in den Rohren des Reaktors angeordnet, um die Reaktionswärme in den Räumen zwischen den Rohren abzutransportieren. Bei allen Rohrbündelreaktoren ist die Regelmöglichkeit verhältnismäßig gering und sie reagieren empfindlich auf Veränderungen der Betriebsvariablen.

Als Alternative zum Festbettreaktor werden **Fließbettreaktoren (Wirbelschichtreaktoren)** betrieben. Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen; in Fließbettreaktoren und Flugstaubreaktoren (Abb. 3.2).

Die Dreiphasensysteme „Gas - Flüssigkeit – Feststoff“ haben in der chemischen Technik zunehmend an Bedeutung gewonnen. Einige Ausführungsformen zur Durchführung von Dreiphasenreaktionen sind in der Abbildung 3.3 dargestellt. Bei fester Anordnung des Katalysators und gleichzeitiger Überströmung des Katalysators mit Gas und Flüssigkeit, wird von Dreiphasen-Festreaktoren gesprochen.

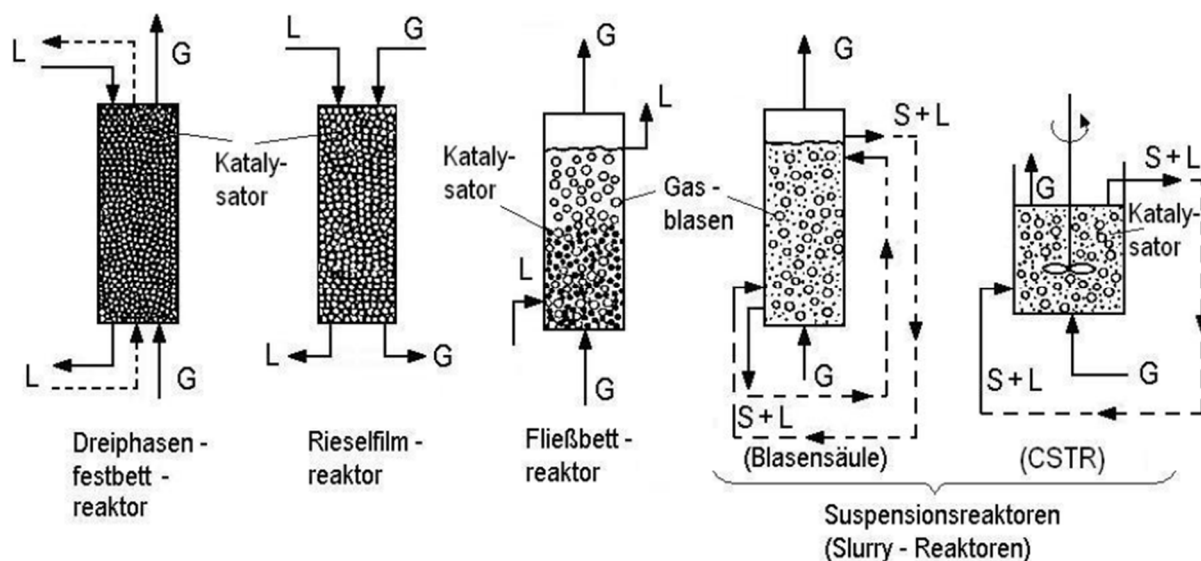


Abbildung 3.3: Dreiphasen - Reaktoren; L: Flüssigkeit, G: Gas, S: Feststoff (Katalysator). [6]

Wenn beide fluiden Phasen von oben nach unten durchströmen, spricht man von *Rieselfilm-Reaktoren*. Beim *Fließbettreaktor* werden große Katalysatorpartikel verwendet, die durch das Durchströmen von Gas- und Flüssigphase in einen fluidisierten Zustand versetzt werden, aber nicht in die flüssige Phase ausgetragen werden. Große Bedeutung und vielfältigen Einsatz finden die Suspensionsreaktoren (slurry-reactors), die entweder als Rührkessel oder als Blasensäule ausgeführt werden. Im *Blasensäulenreaktor* wird der Feststoff durch das Gas suspendiert, zumeist Batch - Betrieb. Im *Rührkessel (CSTR)* liegt in der Regel ein

diskontinuierlicher Betrieb bezüglich der Flüssigkeit vor. Ein Rührer suspendiert den Feststoff und dispergiert das Gas. Der Suspensionsreaktor (Slurryreaktor) hat die wesentlichen Vorteile, dass durch die feinen Katalysatorpartikel der Stofftransport von der flüssigen Phase zu den Katalysatorpartikeln keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt und dass das Reaktionsgemisch durch den Einbau z. B. von Kühlschlangen relativ einfach gekühlt werden kann. Häufig tritt aber das Problem auf, dass die Abtrennung des Katalysators vom Produkt und seine Rückführung in den Reaktor sehr aufwendig und schwierig sind.

In der Tabelle 3.2 sind die Vor- und Nachteile der beiden klassischen Verfahren für Dreiphasensysteme zusammengefasst. ^[12]

Tabelle 3.2: Vor- und Nachteile klassischer Verfahren für dreiphasige Reaktionssysteme.

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

Neben den in der Tabelle 3.2 genannten Vor- und Nachteilen haben alle diese Reaktoren den weiteren gemeinsamen Nachteil der Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in Dreiphasenreaktoren, die von vielen Faktoren abhängt und somit äußerst komplex ist. Aus diesem Grund muss die Kinetik ausführlich bestimmt werden, d.h. alle Stofftransportwiderstände, die Kinetik der chemischen Reaktion, hydrodynamische Phänomene, sowie die Benetzung des Katalysators mit Flüssigkeit müssen in Betracht gezogen werden. Auch beim Reaktorentwurf sind empirische Einflüsse, wie Ablagerungen von organischem Material, Gasverteilungen, Katalysatordeaktivierungen, Werkstoffprobleme etc. oftmals von größerer Bedeutung als die theoretischen Aspekte, die im Mittelpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Reaktionstechnik stehen. ^[13] Die Leistungsfähigkeit, gekennzeichnet durch Umsatz, Nebenproduktspektrum und Katalysatorlebensdauer, bestimmt die Anforderungen an den Rohstoff und die Komplexität der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Erst so wird es möglich, eine größere Anlage auszulegen (Scale-up).

Bekannte Beispiele für die Verwendung von Festbettreaktoren sind:

- die katalytische Hydrierung von Nitroverbindungen (Nitrobenzol zu Anilin),
- die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffen (z.B. die Olefinhydrierung oder die Hydrierung von α - Methylstyrol zu Cumol ^[7,8]),
- die Hydrierung von sauerstoffhaltigen Verbindungen (z.B. von Caprolacton zu Hexandiol),
- die Hydrierung von Schmierölen,
- das Hydrotreating von Mineralölfraction (Benzin, Dieselöl) und der Hydrocracken von Schwerölen.

Hauptbeispiele für die Verwendung von Fleißbettreaktoren sind:

- Fischer-Tropsch-Synthese (Hydrierungsprozesse) ^[9],
- Fermentationsprozesse ^[10],
- als Mehrzweckreaktoren für die Produktion von speziellen Pharmaka und Feinchemikalien ^[11],
- Emulsions- und Suspensionspolymerisation.

3.2 Oxidation von Methanol

Methanol ist ein weit verbreiteter Grundstoff in der chemischen Industrie. Die partielle katalytische Oxidation des Methanols bietet eine kostengünstige Möglichkeit Methanol in wertvolle End- und Zwischenprodukte zu konvertieren. Die stoffliche Verwendung des Methanols im Jahr 2010 ist in der Abb. 3.4 dargestellt. Bis zu 60 % des erzeugten Methanols dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Formaldehyd (IUPAC-Name: Methanal). Dessen anschließende Oxidation bietet den besten Zugang zur Ameisensäureproduktion, das wiederum hauptsächlich in der Futtermittelherstellung und als Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie verwendet wird.

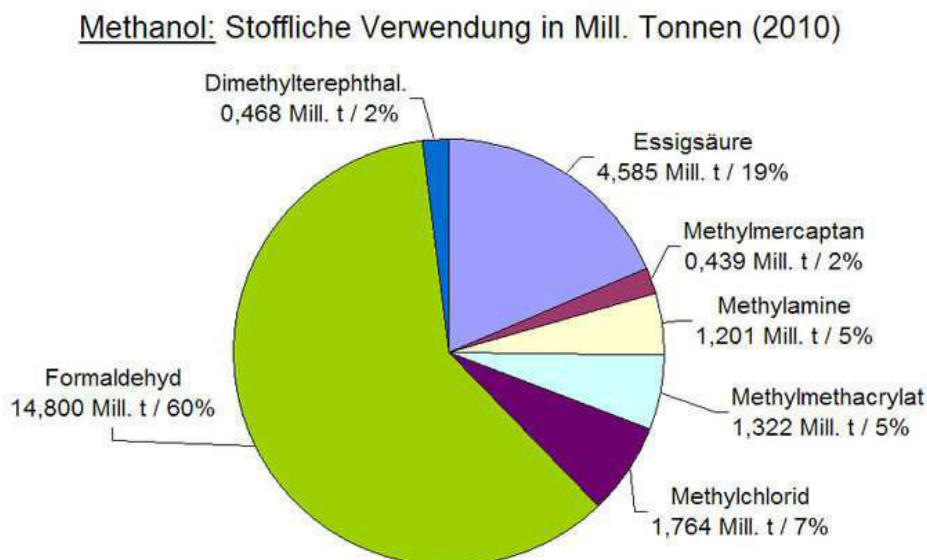


Abbildung 3.4: Stoffliche Verwendung des Methanols im Jahr 2010.

Die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd wird in Industrie seit langer Zeit in großem Maßstab durchgeführt. Dabei haben sich zwei verschiedene Verfahren etabliert. Das erste ist die drucklose Oxydehydrierung von Methanol in Anwesenheit metallischer Silberkatalysatoren und Luft. Die Isolierung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Absorption in Wasser. Die erhaltenen 37 - 44 % Formaldehyd-Lösung werden einer destillativen Aufkonzentrierung unterzogen. ^[15] Das zweite Verfahren ist die drucklose Oxidation an eisenhaltigen MoO₃-Katalysatoren (Fe₂(MoO₄)) bei 350 °C. Der reduzierte Katalysator wird simultan mit Luftsauerstoff reaktiviert. ^[15,16] Formaldehyd gehört zur Stoffgruppe der Aldehyde und ist ein giftiges, farbloses und brennbares Gas mit stechendem Geruch. Es ist sehr gut löslich

in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung von Formaldehyd (37 %) ist unter dem Namen Formalin bekannt und stellt ein wichtiges Handelsprodukt dar. Aktuelle Anwendungsgebiete des Formaldehyds und die, die in Zukunft Bedeutung haben könnten, wurden in der Literatur erläutert und werden hier kurz skizziert. Formaldehyd ist eine außerordentlich vielfältig eingesetzte Chemikalie, die in einer Vielfalt von Produkten des alltäglichen Gebrauchs enthalten ist. ^[17] Formaldehyd findet u. a. bei der Herstellung folgender Produkte Anwendung:

- in Farbstoffen (Anstrichstoffe, Farben, Lacke, Parkettsiegel),
- in Arzneistoffen (Adjuvans in Impfstoffen, Zwischenprodukt bei der Herstellung von Vitaminen),
- in Fixierungsmitteln für die Histotechnik,
- in Süßstoffen,
- in Pflanzenschutz- und Düngemitteln,
- in Konservierungsstoffen für Leichen, sowie für anatomische und biologische Präparate,
- in Kosmetikartikeln (als Konservierungszusatz in Seifen, Deodorants, Shampoos, Mundspülmitteln, Selbstbräunern oder Nagelhärtern),
- in Bindemitteln und Klebstoffen (z. B. in Glas- und Steinwolle, Fasermatten, Formsandbindern, Dämmstoffen und Ausschäummaterialien mit Einsatz von Formaldehyd-Harnstoff-Schäumen),
- in Textilhilfsmitteln und Textilveredelungen (z. B. in Textilien und textilen Bodenbelägen, Veredelungen mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen),
- in Reinigungs- und Pflegemitteln (u. a. in Flächendesinfektionsmitteln zur Desinfektion und Sterilisation von Räumen, Apparaten).

Weitere aktuelle Verwendungszwecke sind die Herstellung von Ionenaustauschern, Gießharzen, Gerbstoffen, Härtezusätzen, Vulkanisationszusätzen, Fungiziden, Sprengstoffen und Ortschäumen.

Ameisensäure wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Essigsäure aus Leichtbenzin oder Butan gewonnen. Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure ist die von der BASF entwickelte Synthese aus Kohlenmonoxid und Methanol. Durch Carbonylierung des Methanols in Gegenwart von Natriummethanolat bildet sich zuerst das Methylformiat, das nachher zur Ameisensäure hydrolysiert wird.

Folgende technische Anwendungen der Ameisensäure sind verbreitet:

- als Lebensmittelzusatzstoff (E236) zur Konservierung,
- zum Desinfizieren von Wein- und Bierfässern,
- zum Entfernen von Kalkrückständen in der Edelsteinindustrie und im Haushalt,
- in sauren Reinigungsmitteln,
- in der chemischen Industrie zur Neutralisation, bei der Gummiproduktion und allgemein in der organischen Synthese,
- Natriumformiat auf Flughäfen zum Enteisen der Start- und Landebahnen,
- in der Textil- und Lederindustrie zum Imprägnieren und Beizen von Bekleidungsstücken.

3.3 Literaturverzeichnis Kapitel 3

- [1] W.Gemoll, Griechisch-Deutsches Schul- und Handwörterbuch, München/Wien, **1965**.
- [2] P.H. Emmet et al., Catalysis, Vols I to VII, Reinhold, New York, **1953**.
- [3] <http://www.chemgapedia.de>.
- [4] Folie des Fonds der Chemischen Industrie Katalyse November, **1996**.
- [5] O. Levenspiel Chemical Reaction Engineering, **1972**, 508.
- [6] W.-D. Deckwer, Reaktionstechnik in Blasensäulen, Salle, **1985**, 419.
- [7] R. Lange, R. Gutsche, J. Hanika, Forced Periodic Operation - of a Trickle-Bed Reactor.
Chem. Eng. Sci, **1999**, 54, 2569.
- [8] G Biardi, G. Baldi, Three-Phase Catalytic Reactors, Catalysis today, **1999**, 52, 223.
- [9] F. Fischer, H. Tropsch, Patent, DRP 48437 **1925**.
- [10] M. P. Dudukovic, F.Larachi, P. L.Mills., Multiphase reactors – revisited. Chem.Eng.
Sci., **1999**, 54, 1975.
- [11] J. F Jenck, Gas-Liquid-Solid Reactors for Hydrogenation in Fine Chemicals Synthesis.
Heterogeneous Catalysis & Fine Chemicals II. Elsevier Science Publishers B.V.,
Amsterdam, **1991**, 1.
- [12] J.F. Jenck, in Heterogeneous Catalysis & Fine Chemicals II, (Eds.: M. Guisnet, J.
Barrault), Elsevier, Amsterdam, **1991**, 1.
- [13] <http://onlinelibrary.wiley.com>.
- [14] <http://upload.wikimedia.org>.
- [15] M. Baerns et al., Lehrbuch Technische Chemie -Grundoperationen, WILEY-VCH
Verlag, Weinheim, **2006**, 572.
- [16] K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle organische Chemie, Verlag Chemie,
Weinheim **1978**.

[17] <http://de.wikipedia.org/wiki/Formaldehyd>.

Kapitel 4 - Zeolithe und zeolithanaloge Materialien

4.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen

Der Name „Zeolith“ hat als Ursprung zwei griechische Wörter mit der Bedeutung siedende („zeo“) Steine („lithos“) für eine bestimmte Gruppe mikroporöser, kristalliner Feststoffe. Die Bezeichnung wurde 1756 von dem schwedischen Mineralogen namens Cronstedt geprägt. Er beobachtete das typische Verhalten des Minerals Stilbit beim Erhitzen ohne Änderung der Kristallstruktur Wasser abzugeben. ^[1]

Über viele Jahre wurden Zeolithminerale nach folgenden charakterisierenden Merkmalen definiert:

- Mineralien mit der Eigenschaft sich beim Erhitzen aufzublähen und bei einer bestimmten Temperatur zu kochen (sieden).
- Die Abgabe von Wasser bei hohen Temperaturen (150 bis 400 °C) und die Re-Adsorption des Wassers bei Raumtemperatur.
- Die Bezeichnung „Zeolithe“ wird auf hydratisierte Aluminiumsilikate beschränkt. Zeolithe erlauben bei relativ niedrigen Temperaturen einen vergleichsweise leichten Kationenaustausch.

Die Beschreibung der Elementarzelle erfolgt nach der allgemeinen Formel 1:



Bei $M_{\frac{x}{y}}$ handelt es sich um den austauschbaren Anteil der Alkali - bzw. Erdalkalimetalle (ein- oder zweiwertige Metallkationen). Die Zahl der adsorbierten Wassermoleküle in der Struktur wird durch n angegeben. In dieser (idealisierten) Formel entspricht die Anzahl von tetraedrisch gebundenem Al^{3+} der Summe der positiven Ladungen an austauschbaren Kationen.

Das Alumosilikatgerüst ist durch $\frac{n_{Si}}{n_{Al}}$ ein $\left(\frac{y}{x}\right)$ -Verhältnis von ≥ 1 gekennzeichnet. Dieses ergibt sich aus der von Löwenstein [2] aufgestellten Regel, die die direkte Verbindung von zwei AlO_4 -Tetraedern ($Al-O-Al$ -Bindungen) aus energetischen Gründen verbietet. Bei einer Großzahl von Zeolithen wird ein Verhältnis von Siliciumatomen zu Aluminiumatomen zwischen 1 und 100 angegeben.

Seit 1997 wird der Begriff "Zeolithe" allgemeiner für eine Reihe von kristallinen und mikroporösen Materialien verwendet, die aus TO_4 -Tetraedern ($T = Si, Al, Ge, P, B, Fe, Ga, Cu$) aufgebaut sind. Als "T" wird das Zentralatom im Tetraeder bezeichnet, welches von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Da jedes dieser Sauerstoffatome mit zwei Zentralatomen verbunden ist, ist die Formulierung $TO_{4/2}$ -Tetraeder korrekter. Das *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association* hat folgende Definition vorgeschlagen. [3]

Ein Zeolithmineral ist eine kristalline Substanz mit einer Struktur, welche wie folgt charakterisiert ist: Das Kristallgitter ist ein miteinander verbundener Tetraeder aus vier Sauerstoffatomen, welche ein Kation umgeben. Dieses Gerüst enthält offene Hohlräume in der Form von Kanälen und Käfigen. Diese sind normal von H_2O -Molekülen und zusätzlichen Gitter-Kationen besetzt, welche leicht bei niedrigen Temperaturen austauschbar sind. Die Kanäle sind ausreichend groß, um Gastmolekülen den Zugang zu erlauben. In wasserreichen Phasen findet eine Dehydratisierung bei Temperaturen unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Diese ist im weitesten Sinne reversibel.

Als Primärbausteine (basic building units) von Zeolithen werden die bereits beschriebenen $TO_{4/2}$ -Tetraeder bezeichnet. Deren Verknüpfung über die Sauerstoffatome führt zu Struktureinheiten, die 4 – 16 Tetraeder enthalten und die sekundären Baueinheiten (secondary building units, SBU) darstellen (Abb. 4.1). Aus diesen SBU bauen sich wiederum größere Strukturen auf, deren Gerüst über Kanäle, Hohlräume und Poren verfügt. Alle derzeit bekannten Zeolithstrukturen lassen sich durch die Kombination der SBU's darstellen.

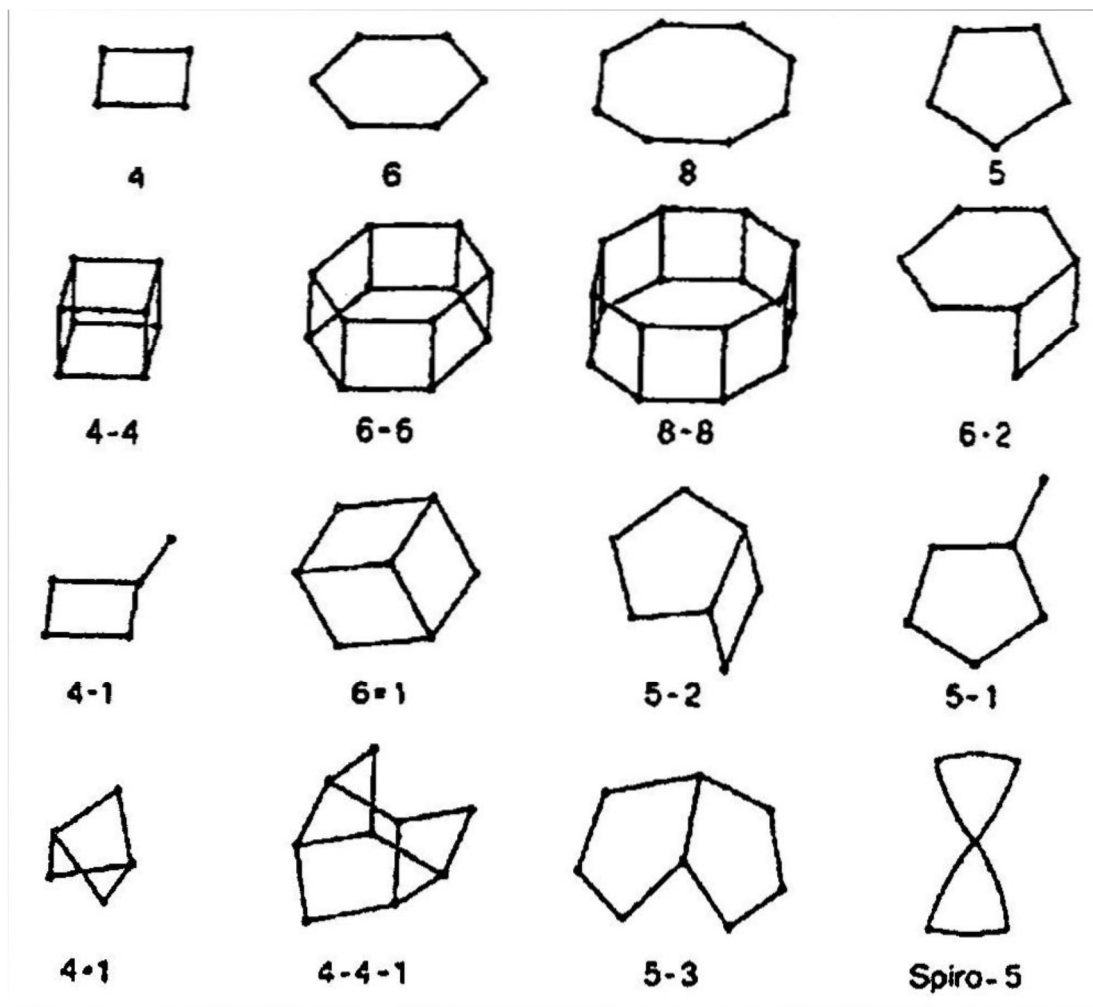


Abbildung 4.1: SBU's für den Aufbau von Zeolithen.

Je nach der bevorzugten SBU und dem weiteren Strukturtyp lassen sich die Zeolithe in strukturelle Klassen wie z. B. Chabasit, Faujasit oder Pentasil einteilen. Der für das n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis mögliche Bereich hängt vom Strukturtyp ab. Ferner spiegelt sich die Vielfalt dieser Stoffklasse in dem Vorhandensein unterschiedlichster Morphologien wieder:

- Zeolithe mit eindimensionalen Kanäle (Faserzeolithe),
- Zeolithe mit zweidimensionalen Kanalsystemen (lamellare Zeolithe),
- Zeolithe mit dreidimensionalen Kanalsystemen (z.B. Würfelzeolithe, Pentasile).

Abb. 4.2 zeigt Vertreter zeolithischer Verbindungen verschiedener Strukturtypen mit ihren charakteristischen Porengrößen in Relation zu dem Durchmesser ausgewählter Moleküle.

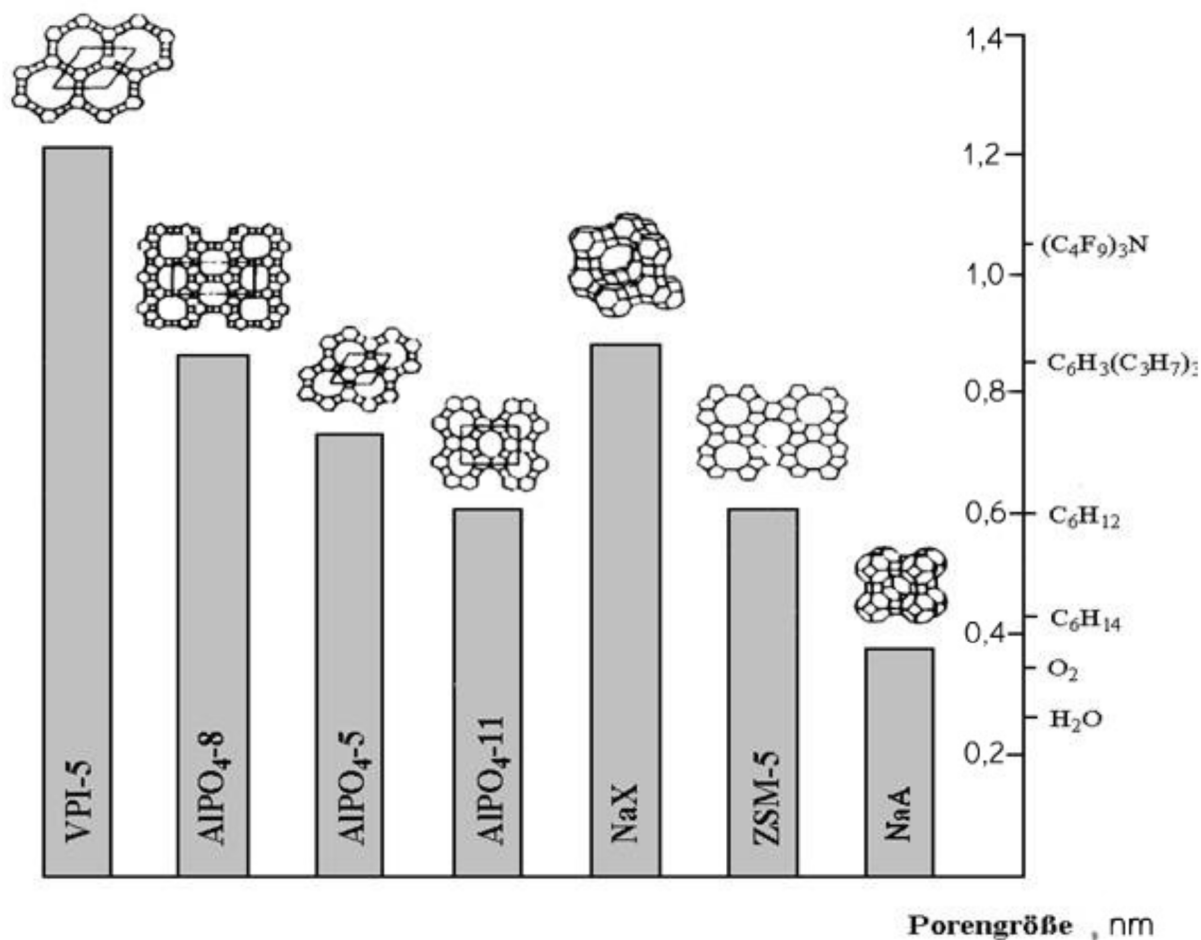


Abbildung 4.2: Porenradien von Zeolithen verschiedener Strukturtypen im Vergleich zu den Durchmessern ausgewählter Moleküle. ^[4]

Einen umfangreichen Überblick dazu bietet der von der Strukturkommission der Internationalen Zeolithvereinigung (*Structur Commission of the International Zeolite Association (IZA)*) publizierte „Atlas of Zeolithe Frameworks Types“. ^[5] Aktuell sind 191 in *Database of Zeolite Structures* ^[6] verschiedene Strukturtypen natürlicher und synthetischer Zeolithe erfasst, ausführlich beschrieben und durch drei Großbuchstaben entsprechend ihrer Topologie gekennzeichnet worden (zum Beispiel MFI). (näheres hierzu: siehe Abschnitt 4.2)

4.2 Nomenklatur und Klassifizierung

Bei den frühen Zeolithfunden gab es noch keine zuverlässigen Methoden zur Strukturaufklärung. Die genaue Charakterisierung der Materialien beschränkte sich auf nasschemische Analysen, Adsorptionmessungen und die Bestimmung physikalischer Eigenschaften (Kristallmorphologie, Dichte, Härte etc.). Aufgrund der großen chemischen Variabilität der Silikate konnten viele neue Zeolithtypen synthetisch geschaffen werden. Mit der Entwicklung der Zeolithsynthesen erfolgte die Namensgebung auf recht individuelle Weise. Dabei ist die Nomenklatur der Zeolithe nicht immer eindeutig. Dennoch lassen sich folgende Vorgehensweisen zusammenfassen:

- falls in der Natur vorkommende Analogon existieren, werden sie nach diesen benannt (z.B. Mordenit, Faujasit, Ferrierit),
- oft konnte die Nomenklatur aus den Namen der Firmen oder Forschungseinrichtungen, bei denen die Erstentwicklung stattfand, abgeleitet werden. So steht Linde A für einen von der *Linde Division der Union Carbide Corporation* patentierten Zeolithen,
- die *Mobil Oil Corporation* benutzte anfangs griechische Buchstaben (three-letter code), wie Zeolith Beta und Alpha. Später wurde das Kürzel ZSM für Socony Mobil verwendet, dem eine Zahl angehängt wurde, aus der die Reihenfolge der erfolgreichen Entwicklungen hervorgeht. Beispiele sind die alumosilikatischen Zeolithe ZSM-5, ZSM-12 sowie das zeolithanaloge Material ZSM-39,
- einige Materialien werden nach Mobil Composition of Matters MCM (z. B. MCM-41) benannt,
- die Edinburg University benutzt die Abkürzung EU (z.B. EU-2),
- Imperial Chemical Industries bezeichnen ihre Zeolithe mit dem griechischen Buchstaben „sigma“ (z. B. Sigma-1),
- Chevron verwendet das Kürzel SSZ für Socal Silica Zeolites (z. B. SSZ-24),
- VPI steht für Virginia Polytechnic Institute (z. B. VPI-5),
- der Name RUB steht für Ruhr-Universität Bochum (z. B. RUB-10)

Die oben gelistete Nomenklatur wird derzeit ständig durch die IZA aktualisiert. ^[7] Existiert zu den Materialien eine akzeptierte Strukturaufklärung, dann empfiehlt die IZA einen Strukturcode, der ein aus drei Buchstaben bestehenden Akronym darstellt (z. B. MFI = Mobil Five, LTA = Linde Typ A, FER = Ferrierit).

Ein Code ist oft für mehrere Zeolithe bzw. zeolithanaloge Materialien zutreffend, die zwar die gleiche Struktur, aber eine andere Zusammensetzung haben. Beispielsweise besitzen Silicalit 1 (rein silikatisch) und ZSM-5 (aluminiumhaltig) die MFI-Struktur.

Um die Zusammenarbeit zwischen Wissenschaftlern aus den Bereichen der angeordneten meso- und mikroporösen Materialien zu erleichtern, wurde im Jahr 2001 von der IUPAC eine Nomenklatur für diese Materialien empfohlen. Die einzigen Kriterien sind eine geordnete Porenanordnung, die Zugänglichkeit der Poren und dass eine Größe von 50 nm nicht überschritten wird. Die IUPAC hat vorgeschlagen sämtliche Poren, deren Durchmesser weniger als 2 nm messen, als **mikroporös** (engporige mit Poren aus achtgliedrigen Ringen), alle mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm als **mesoporös** (mittelporige mit Poren aus zehngliedrigen Ringen) und alle mit einem Durchmesser größer 50 nm als **makroporös** (weiterporige mit Poren aus zwölfgliedrigen Ringen) zu benennen.

4.3 Zeolithsynthesen

Natürliche Zeolithe sind weltweit zu finden, kommen nur an speziellen Fundstätten vor und sind in der Regel stark verunreinigt. Aus der Natur sind zurzeit ca. 48 dieser Strukturtypen bekannt. Die meisten natürlichen Zeolithe bilden schöne, faszinierende Kristalle (siehe Abb. 4.3 a-d).



Abbildung 4.3: Beispiele natürlicher Zeolithe (von rechts oben nach unten, links oben nach unten **a**) Stilbit **b**) Stilbit **c**) Cavausit, Stilbit **d**) Apophyllit, Stilbit, Skolezite.

Man unterscheidet folgende Entstehungsweisen für natürliche Zeolithe:

- die hydrothermal in Mandelräumen und Spalten vulkanischer Gesteine gebildeten,
- die sedimentär in Sandstein, Arkosen und Grauwacken gebildeten,
- die metamorph auf Klüften und Hohlräumen von Gneisen und kristallinen Schiefen entstehenden. [8]

Von diesen natürlichen Methoden ist die Hydrothermalsynthese die am besten geeignete Methode zur künstlichen Herstellung von Zeolithen. Die nötigen Edukte für eine Zeolithsynthese sind in der ersten Zeile des Schemas 4.1 dargestellt. Reaktive T-Atomquellen, Mineralisator, Template, Wasser und evtl. Impfkristalle werden vermischt, so dass ein amorphes Gel entsteht. Alternativ gibt es auch Synthesewege in nichtwässrigen Lösungsmitteln. [10]

Die molare Zusammensetzung des Gels ist der wichtigste Faktor, der die Reaktionsprodukte bestimmt. Im Fall der Alumosilikate kann man die Gelzusammensetzung folgenderweise darstellen:

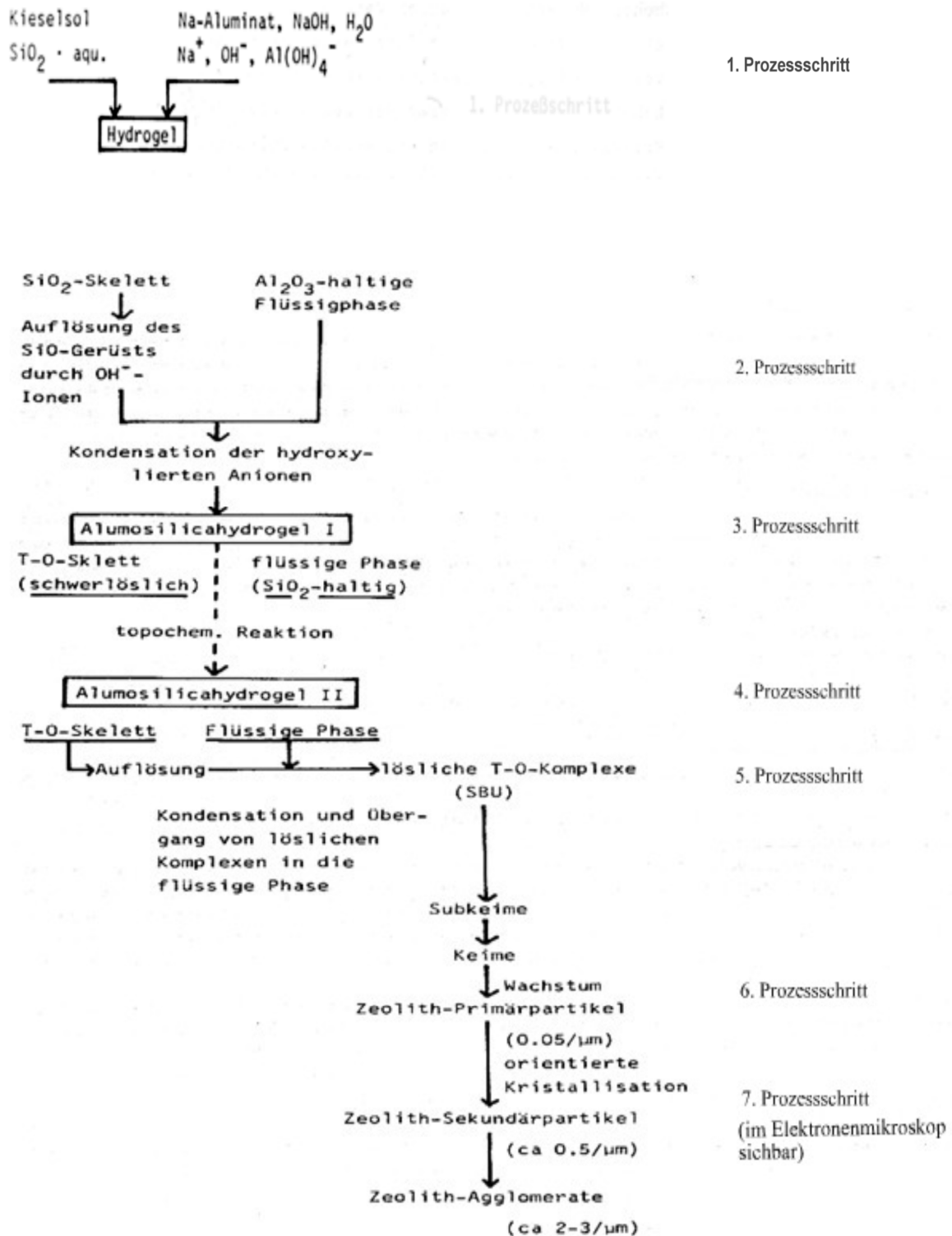


wo M und N – Erdalkaliionen und R ein organisches Templat benennen; die Koeffizienten a bis e geben die molaren Verhältnisse auf ein Mol Aluminium(III)-Oxid an.

Dieses Gel kann in einem Autoklaven unter alkalischen Bedingungen, autogenem Druck und einem Temperaturbereich von 323 K bis 473 K für wenige Stunden bis zu mehrere Wochen reagieren.

Die eigentliche Zeolithsynthese kann man in sieben Teilschritte unterteilen (Schema 4.1):

Im ersten Prozessschritt entsteht ein sogenanntes Hydrogel aus hochprozentigem Kieselsol und stark alkalischer Aluminatlauge. Das Hydrogel besteht aus einem festen Silikat-Gerüst und aus einer Al_2O_3 -haltigen flüssigen Phase, in der keine Silikate nachweisbar sind. Im zweiten Prozessschritt löst sich das kolloidale Kieselsäuregerüst auf, was zur Bildung der niedermolekularen Silikationen führt, die schon bei Raumtemperatur mit den Aluminat-Anionen reagieren. Die dabei entstehende Alumosilikathydrogelphase I hat ein Si-O-Al -Skelett und wird als dritter Teilschritt der Zeolithsynthese betrachtet. Im vierten Prozessschritt ist die Alterungsphase abgeschlossen und das Reaktionsgel wird auf die Kristallisationstemperatur gebracht. Die chemische Komposition des Alumosilikates bleibt unverändert. Beobachtet werden nur die weiteren Abnahmen in der äußeren Oberfläche der festen Gelkomponente, was zu der Bildung einer Alumosilikatgelhydrophase II während der topochemischen Reaktion führt. Die Auflösung der Alumosilikatgelhydrophase II beginnt nach einer bestimmten Reaktionszeit und folgt zur Übersättigung der flüssigen Phase mit niedermolekularen Aluminat- und Silikationen, aus denen parallel zur Auflösung entwickeln sich Kristallisationskeime. Nachdem die Keime eine bestimmte Größe erreicht haben beginnt der sechste Prozessschritt, während welchem sich Primärpartikel und Sekundärpartikel der Zeolithe bilden. Auf dem letzten Stadium der Zeolithsynthese bilden sich im Elektronenmikroskop sichtbare Zeolithagglomerate.



Schema 4.1: Teilschritte der Zeolithsynthese am Beispiel der Zeolith Y-Synthese. ^[11]

Entscheidenden Einfluss auf den sich bildenden Zeolith-Typ haben:

- die Art, Zusammensetzung und Reaktivität der Einsatzstoffe,
- die Vorgehensweise beim Mischen der Reaktanden,

- der pH-Wert des resultierenden Synthesegels,
- die Zugabe von Kristallisationskeimen,
- die Zugabe von Schablonenverbindungen (Templaten),
- der Druck, die Temperatur und die Dauer der Zeolithsynthese,
- Statisch oder gewälzt mit Rotation.

Ein Nachteil der hydrothermalen Methode besteht in dem hohen Preis des Templates, welches nach dem Syntheseabschluss mittels Kalzinieren aus dem Gerüst entfernt wird.

4.4 MFI Zeolithe

Bei dem in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Katalysatoren handelt es sich um einen eisenhaltigen Zeolith des Typs MFI. MFI-Zeolithe (Pentasilfamilie) gehören zu den am häufigsten charakterisierten Zeolithen. Der Name „MFI“ (Zeolite Socony Mobil Nr. 5 oder Mobil Five) ist vom Namen der Firma Mobil Oil Corporation abgeleitet, aus deren Laboratorium 1972 die ZSM-5-Synthese zum ersten Mal beschrieben und das erste Patent zur Synthese von ZSM-5 angemeldet wurde. ^[12]

Strukturell wird der ZSM-5 von Polyedern aus acht Fünfringen (sogenannte Pentasileinheiten, siehe Abb. 4.5 a-d) gebildet. Aus diesen Polyedern wird ein dreidimensionales orthorhombisches Zeolithgitter mit Porensystem aufgebaut. Einzigartig für das MFI Gitter sind geradlinige Kanäle ($5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$), die rechtwinklig von zick-zack Kanälen ($5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$) gekreuzt werden. ^[13,14] (Abb. 4.5 a-d)

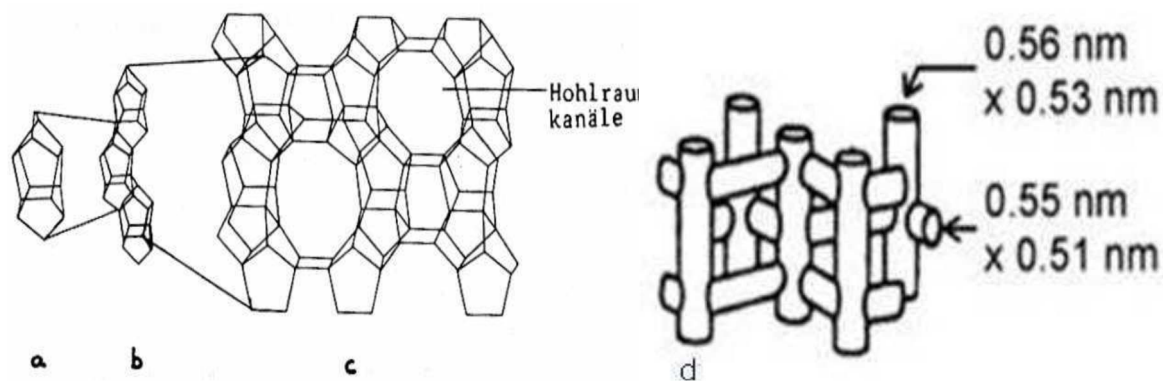


Abbildung 4.5: a-d) Aufbau der Porenstruktur des Zeolithes mit MFI-Struktur. ^[15]

Durch zahlreiche Varianten, zum Beispiel durch Ionenaustausch nach der Zeolithsynthese oder durch die Zugabe entsprechender Kationenquellen zur hydrothermalen Synthese, ist es möglich, Elemente wie Vanadium, Germanium oder Titan im Kristallgitter einzubauen, so dass die Synthese weiterer MFI-Zeolithe (wie VS-1, GeZSM-5 oder TS-1) gelingt. Ferner können durch Ionenaustausch Elemente wie Platin oder Palladium auf den Kationenplätzen im Zeolithgitter fixiert werden, so dass bifunktionelle katalytische Eigenschaften resultieren. Die Charakterisierung solcher Kristalle ist in der Literatur äußerst ausführlich beschrieben auf der Homepage der *Strukturkommission der Internationalen Zeolithvereinigung (IZA)*. ^[16] Bedingt durch die vielseitigen und unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten herrscht großes Interesse an solchen Systemen.

Die Anwendungsgebiete von MFI-Zeolithen liegen meist im Bereich der Erdölbearbeitung, insbesondere im Raffineriebetrieb (zum Beispiel dem Reformieren sowie beim FCC „Fluid Catalytic Cracking“ (in Kombination mit Faujasit)). ^[17] Ferner basieren viele großtechnische, chemische Prozesse wie die Gewinnung wichtiger organischer Zwischenprodukte auf der Verwendung von MFI - Katalysatoren. Darüber hinaus finden MFI-Zeolithe Anwendungen als Katalysatoren bei der Entparaffinierung, der selektiven Überführung von Methanol in Benzin (MTG-Prozess) und der Toluol-Disproportionierung sowie bei der Herstellung von Ethylbenzol (Mobil-Badger-Prozess) und Styrol, der C₅/C₆-Alkanisomerisierung und der Xylol-Isomerisierung.

4.5 Hydrothermale Synthese des FeZSM-5

In der Literatur werden verschiedene Verfahren zur Beladung der Zeolithe mit Eisen beschrieben. Prinzipiell muss zwischen zwei grundlegenden Strategien zur Präparation von FeZSM-5-Katalysatoren unterschieden werden. Entweder wird das Eisen durch Modifizierung des fertigen Zeolithen oder auf der Stufe der Zeolithsynthese eingebracht. Der folgende Abschnitt soll eine Zusammenfassung der Veröffentlichungen bieten, welche als besonders relevant für die Synthese von FeZSM-5 insbesondere von FeMFI angesehen werden.

Die postsynthetische Modifizierung der Zeolithe basiert auf der klassischen Methode des Ionenaustausches in flüssiger Phase (LIE - **L**iquid **I**on **E**xchange). Als Eisenquelle dienen dabei lösliche Fe (II)- und Fe (III)-Salze mit deren wässrigen Lösungen der Zeolith ZSM-5 durch intensives Rühren in Kontakt gebracht wird. Eine Alternative hierzu stellt der Festkörperionenaustausch (SSIE - **S**olid **S**tate **I**on **E**xchange) dar. In diesem Fall wird der ZSM-5 mit dem Eisensalz vermischt. Das Gemisch wird im Inertgasfluss erhitzt. Eine Variante dieser Methodik stellt die sogenannte mechano - chemische Präparationsroute (MR – **M**echano-**C**hemical **R**oute) dar, bei der das Gemisch aus Zeolith und Eisensalz nach intensivem Verreiben gewaschen wird.^[18]

Bei den postsynthetischen Modifizierungen des Zeolithen entstehen vorwiegend Eisenspezies, die sich entweder zur Ladungskompensation auf den Kationenaustauschplätzen des Zeolithen oder als Cluster in den Poren bzw. auf der äußeren Oberfläche befinden. Eine weitere Variante der Einbringung von Eisen in die ZSM-5-Matrix ist die Sublimation (CVD - **C**hemical **V**apour **D**eposition) von wasserfreiem Eisen (III)-chlorid unter inerten Bedingungen. Auch hierbei bilden sich Eisencluster.

In dem Fall des *in situ*-Einbaus des Eisens während der hydrothermalen Synthese wird generell dem Synthesegel eine Eisenquelle (häufig: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) hinzugefügt. Auf diese Art werden isomorph substituierte Eisen-Zeolithe erhalten, bei denen das Eisen direkt in das Zeolithgerüst eingebaut wird und dort teilweise oder komplett das Aluminium ersetzt.^[19]

Bei steigendem Fe^{3+} -Gehalt kristallisiert vermehrt Eisen als Extragitterspezies (auf Kationenplätzen und als oxidische Cluster).

Eine Möglichkeit, auf diese Weise hergestellte FeZSM-5-Katalysatoren zu modifizieren, stellt das Steaming dar. Dabei wird der Katalysator bei Temperaturen von bis zu 600 °C in Wasserdampf aktiviert, wobei ein Teil des Eisens aus dem Gerüst gelöst wird und sich dann in den Poren oder an der äußeren Oberfläche des Zeolithen in Form von unterschiedlichen Eisenspezies ablagert. [20]

Durch die isomorphe Substitution kann in direkter Weise die Formselektivität, die Acidität und die Dispersität beeinflusst werden. Die isomorph substituierten eisenhaltigen Zeolithmaterialien haben im Gegensatz zu den anderen Modifizierungsverfahren den Vorteil, dass die eingebauten Metallatome einen unmittelbaren chemischen und strukturellen Einfluss auf die Gerüststruktur haben, was die katalytische Reaktionsweise entscheidend beeinflussen kann. Neuartige Katalysatoren, welche auf diese Weise hergestellt wurden, zeigen nach thermischer Behandlung vor allem in der selektiven Oxidation bemerkenswerte Aktivitäten. Die Erforschung und Präparation neuer katalytisch aktiver Strukturen auf Basis der metallhaltigen Zeolithe ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen erwünscht.

Schon im Jahre 1987 berichteten Rosemarie Szostakat et al. [21] über die Darstellung des eisenhaltigen Silikates mit dem $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 15 bis 200. Dabei verwendeten die Autoren $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Eisenquelle, Schwefelsäure, N-brand Silicat, Wasser und TPABr als Templat. Das Synthesegel wurde in den Stahlautoklaven eingebracht und unter Rotation für 3 Tage bei 443 K gehalten. Die Natur des Eisens im Zeolithgitter wurde mittels XRD, AAS, SEM, EDX, IR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass die Eisenstabilität unter thermischen und hydrothermischen Konditionen im Vergleich mit den Alumosilikaten niedrig ist.

Eine weitere Methoden zur Synthese von eisenhaltigen Zeolithen des Strukturtyps MFI mit TPABr als strukturdirigierendem Agens wurde von A. Brückner et al. [22] beschrieben. Bei der Verwendung der Eisen-Sulfat Lösung, die mit H_2SO_4 angesäuert und in die Wasserglaslösung hinzugefügt wurde, gelang es, bei 443 K über 3 Tage Zeolith FeZSM-5 zu synthetisieren. Hierbei bilden sich rundliche Kristalle mit einer einheitlichen Größe von 1 - 6 μm .

Die Synthese von Zeolith FeZSM-5 mit Butanol als Templat wurde in einem Patent von Romannikov et al. [23] beschrieben. Die zahlreichen molaren Synthesegelzusammensetzungen aus den Patentangaben sind leicht zu errechnen. Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Kieselgel, Butanol und Wasser wurden eingerührt und in den Autoklaven überführt. Die Kristallisationstemperatur liegt im Bereich von 423 K bis 448 K, die Kristallisationszeit wird mit

10 Stunden bis 30 Stunden angegeben. Eine genauere Beschreibung der Synthesebedingungen fehlt leider. Ferner wird in diesem Patent sowohl die Anwendung des FeZSM-5 für die katalytische Entfernung von Distickstoffoxid aus industriellen, als auch aus trockenen und feuchten Abgasen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen genannt. Interessanterweise konnte mit diesen Katalysatoren gezeigt werden, dass der FeZSM-5 sowohl die Reduktion von NO als auch die N₂O-Reduktion katalysiert.

Bordiga et al. [24] berichten von einer Methode zur Darstellung von FeZSM-5 in alkalischer Lösung. Dabei wurde zunächst Eisen-Chlorid einer Tetraethylorthosilicat (TEOS)-Lösung zugefügt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und Tetrapropylammoniumhydroxide (TPAOH) als Templat zugegeben. Nach 5 Stunden intensiven Rührens bei 353 K wurde das Gemisch in einem Autoklav für 140 Stunden auf 440 K erhitzt. IR, Raman, UV-Vis, EPR, XANES, EXAFS und TPR liefern die Information bezüglich der Eisenspezies innerhalb der Zeolithstruktur.

Da auch die Kristallgrößen von großer Bedeutung sind, besitzen diesbezügliche Untersuchungen in der Literatur einen breiten Raum. Huiyong Sun und seinen Mitarbeitern gelang es, eine rapide zweistufige Methode zur Darstellung von kleinen Kristallen des FeZSM-5 zu entwickeln. [25] Dabei wurde zunächst zu einer Eisen-Nitrat-Lösung tropfenweise Na - Wasserglas gegeben, dann wurde mittels Natriumhydroxid der pH-Wert erhöht und Templat zugefügt. Hier dienten bei einem Syntheseweg N-Butylamin, bei anderen Ethylendiamin oder Hexandiamin als Templat. Das Synthesegel wurde im Anschluss in einen Edelstahlautoklaven überführt und auf zweistufige Weise temperiert. Zunächst wurde langsam (293 K pro Stunde) auf 393 K erhitzt, dann für 20 Stunden die Temperatur konstant gehalten. Nach dieser Zeit wurde der Autoklav schnell auf 453 K weiter erhitzt und für 40 Stunde gehalten. Die Kristalle wurden mittels XRD, SEM und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie untersucht.

Zur selben Zeit beschreiben Ribera et al. [19] die am häufigsten zitierte Methode zur Darstellung von FeZSM-5 mit unterschiedlichem Fe/Al/Si-Verhältnis. Die Synthesemischung bestand aus TEOS, TPAOH, Aluminiumnitrat Nanahydrat, Natriumchlorid und Eisennitrat. Dabei beträgt die Synthesetemperatur 448 K und die Synthesezeit 5 Tage. Aus der Variation des Verhältnis Si/Al = 36 und Si/Fe = 152 resultierten mit 2,5 µm und 0,4 µm zwei verschiedene Kristallgrößen. Gezüchtete Kristalle wurden mittels XRD, SEM, TEM, FT-IR, UV-Vis und EPR untersucht.

Nach Angaben von R. Leanza [26] lässt sich auch Zeolith FeZSM-5 durch das ständige Durchmischen von Tetraethylortosilicat, einer eisenhaltigen Quelle, wasserfreiem Ethanol und

TPAOH unter geeigneten Kristallisationsbedingungen (377 K und 85 Stunden) synthetisieren. Bei dieser Methode diente TPAOH als Templat, welches mittels Elektrodialyse frisch aus TPABr und Ammoniak hergestellt wurde.

Ausgehend von den obengenannten Erfahrungen von A. Ribera ^[19] gelang es auch A. Domenech et al. ^[27] Eisen im ZSM-Gerüst isomorph zu substituieren. Die Natur des Eisens wurde mittels ICP-OES, AAS, XRD, TEM und ⁵⁷Fe-Mößbauer als Extragerüstposition charakterisiert. Nachgewiesen wurden nicht nur tetraedrische Eisenspezies, sondern auch oligonukleare Eisen-oxo-Komplexe in oktaedrischer Position und isolierte Eisenspezies.

Auch J. Perez-Ramirez et al. ^[28] beschreiben die Synthese von A. Ribera ^[19] ohne weitere Zusätze. In dieser Arbeit charakterisieren die Autoren zahlreiche Eisenspezies des FeZSM-5 Systems.

Von O. Kresnawahjuesa et al. ^[29] wurde die Darstellung des Synthesegels unter Verwendung von Eisen-Nitrat, Wasser, Schwefelsäure, TPABr und Natrium-Silikat beschrieben, welches im Edelstahlautoklaven unter hydrothermalen Bedingungen auskristallisiert wurde. Zeolith FeZSM-5 kristallisiert innerhalb von 3 Tagen bei 450 K unter ständigem Rotieren.

Bei der Untersuchung von D. Meloni et al. ^[30] wurde eine Methode nach R. Leanza ^[26] mit dem gleichen, frisch hergestellten Templat angewandt. Dabei wird als Eisenquelle im wasserfreien Ethanol aufgelöstes Eisen-Chlorid in das Synthesegel eingebracht. Die Autoren sind bei der Beschreibung der Zubereitung des Synthesegels darauf eingegangen, dass das Ethanol bei 350 K abgedampft wurde. Dies ist wichtig, da ein Zusatz von Ethanol zum Synthesegel durchaus einen Einfluss auf die Synthese haben kann.

2004 beschrieb Beata Michalkiewicz ^[31] einen FeMFI-Syntheseweg, dessen Synthesegel keine Aluminiumquelle enthielt. Als siliziumquelle diente der Autorin hierbei siliziumdioxid, welches sie in 10 %-ige Natriumhydroxidlösung auflöste. Die entstehende Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung aus Eisen-Nitrat, die mit H₂SO₄ angesäuert wurde, zugegeben und intensiv gerührt. Anschließend wurden TPABr und Natriumchlorid zugefügt. Nach einer Alterung und Überführung in einen Edelstahlautoklaven wurde das Synthesegel auf 453 K erhitzt und bei dieser Temperatur für 2 Tage gehalten.

Allen genannten Präparationstechniken schließt sich üblicherweise ein Waschvorgang sowie ein Kalzinierenprozess und eine Aktivierung, entweder im Inertgas oder in Luft, an.

4.6 Die Struktur der Eisenspezies in eisenhaltigen, hydrothermal synthetisierten Zeolithen des Typs MFI

In einer Vielzahl von Literaturquellen wird die Natur der Eisenspezies innerhalb des Zeolithgitters oder in dessen Porengefüge kontrovers diskutiert. Insbesondere wird auf Fragen zur Natur der aktiven Zentren sowie zur katalytischen Wirksamkeit der unterschiedlichen Eisenzentren eingegangen. ^[32] Im Folgenden ist ein Überblick über die verschiedenen vorgeschlagenen Modelle gegeben, der nach den Präparationsmethoden gegliedert ist.

Die Struktur der Eisenspezies hängt von den Fe/Si-Verhältnissen und der Aktivierungsart ab. Darüber hinaus sind die unterschiedlichen Präparationsmethoden von entscheidender Bedeutung für die entstehenden Eisenspezies. ^[33-35]

Entsprechend den Literaturangaben muss gemäß den in Abb. 4.6 gezeigten Eisenspezies, die nachgewiesen oder postuliert wurden, unterschieden werden zwischen:

- a - den großen Teilchen (20 - 25 nm) des Eisenoxids (Fe_2O_3), die auf der äußeren Oberfläche des Zeolithkristalls konzentriert sind,
- b - den Nanopartikeln des des Eisenoxids) (FeO_x) vom Umfang ≤ 2 nm,
- c - den Ionen in der Kationenaustauschposition im Zeolithkanal,
- d - dem Eisen auf den Gitterplätzen des Zeolithen,
- e - den oligonukleare Eisencluster.

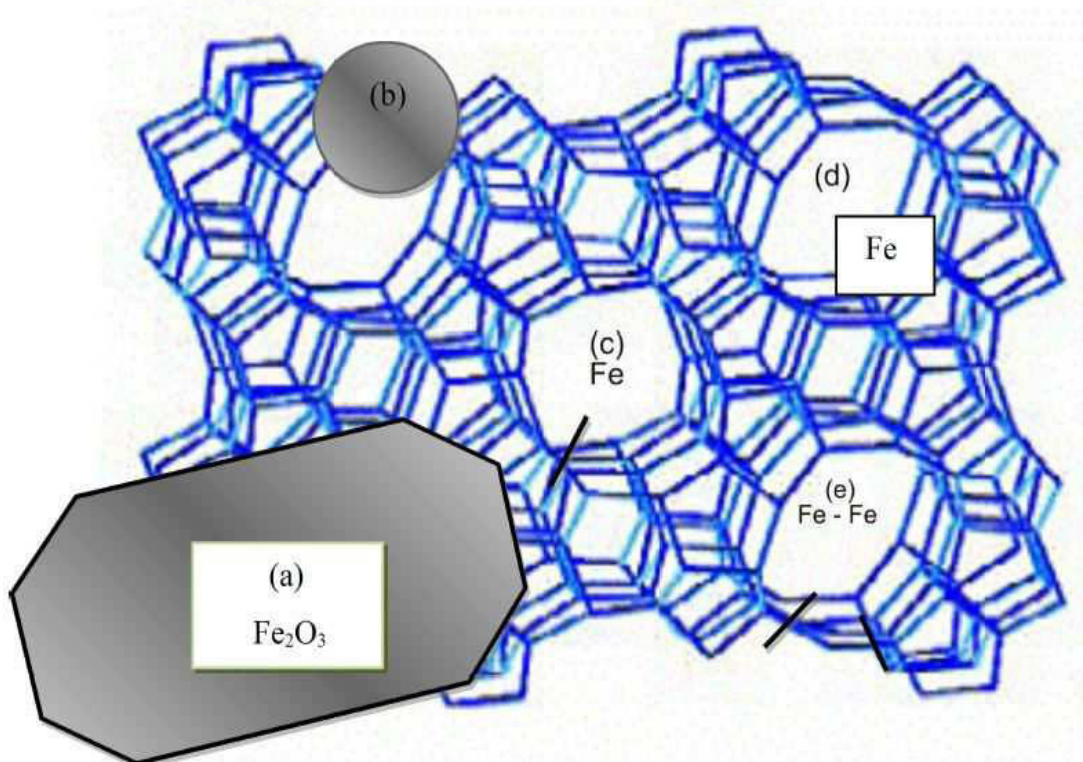


Abbildung 4.6: Nachgewiesene oder postulierte Eisenspezies in FeZSM-5-Systemen.

Bereits in der ersten Veröffentlichung zu hydrothermalen Methoden untersuchen Bordiga et al. [24] FeZSM-5-Proben, die sowohl bei 773 K als auch bei 973 K vorbehandelt wurden. Als Untersuchungsmethoden kamen die IR-, die Raman-, die UV-Vis- und die EPR-Spektroskopie, sowie XANES, EXAFS und TPR-Studien zum Einsatz. Die Autoren leiteten aus ihren Untersuchungen die Existenz von Fe³⁺-Ionen, die in das Zeolithgitter eingebaut sind, ab. Bei der anschließenden Aktivierung des FeZSM-5 Zeolithen bei 773 K in Luftatmosphäre und Atmosphärendruck entstehen lokal schwache Brönsted-Zentren, wodurch sich die aktive Spezies bildet. Die Autoren schlugen hydroxoverbrückte Silizium-Eisen-Spezies als hochaktive Spezies vor. Eine modifizierte Form der vorgeschlagenen Struktur ist in Abb. 4.7 dargestellt. Obwohl nach dem Kalzinieren bei 773 K die Konzentration der Fe³⁺-Ionen im Zeolithgitter hoch bleibt, wird teilweise ein Herauslösen der Eisenionen aus dem Zeolithgerüst und die Ausbildung von "Hydroxylnestern" beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur führt zu wesentlichen Veränderungen im Zeolithgerüst. Anhand der Resultate lässt sich schlussfolgern, dass das Kalzinieren bei niedrigen Temperaturen tetraedrisch-koordiniertes Eisen und Fe³⁺-Spezies mit verschiedenen Koordinationorientierungen im Zeolithsystem induziert. Das Kalzinieren bei 973 K in Luftatmosphäre bei Atmosphärendruck führt zu einer drastischen Erosion der Brönsted-Zentren, wodurch Migration der Fe³⁺-Ionen in Extraframework-Positionen beobachtet wurde.

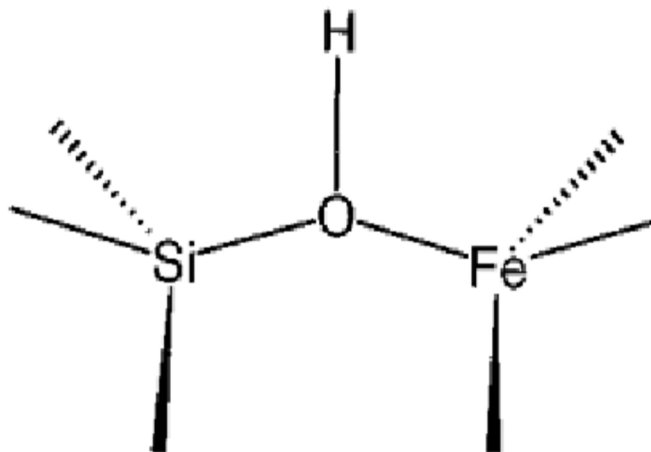


Abbildung 4.7: Strukturvorschlag der hydroxoverbrückten Silizium-Eisen-Spezies.

Bestätigt wurden die Untersuchungsergebnisse von Bordiga et al. durch Untersuchungen von Huiyong Sun et al. [25] Darüber hinaus wurde hier besonders detailliert die Beeinflussung der Synthesebedingungen auf die Kristallgröße untersucht. Um die Natur der Eisenspezies zu bestimmen, verwendeten die Autoren ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie und zogen den Schluss, dass die kleinen, weißgefärbten FeZSM-5 Kristalle mit Si/Fe-Verhältnis von 25, die mittels der rapiden zweistufigen Methode (siehe Kapitel 4.5) hergestellt wurden, nur tetraedrisch-koordiniertes Eisen im Zeolithgerüst enthalten.

Ribera et al. [19] berichteten über hydrothermal hergestellte FeZSM-5 unterschiedlicher Kristallgröße. Sie leiteten aus ihren TEM-Untersuchungen die Existenz eines stabilen etwa 1 nm großen Fe_2O_3 Clusters ab, der nicht mittels XRD identifiziert werden konnte. Nach dem Kalzinieren bei 873 K nimmt die Anzahl der Cluster zu; die Natur der Cluster bleibt unverändert. Mit UV-Vis Untersuchungen konnte darüber hinaus tetraedrisch koordiniertes Eisen nachgewiesen werden. Während des Kalzinierens wird die Stärke der Fe-O-Si-Bindungen geschwächt und das Eisen migriert auf Nichtgitterplätze in Extraframework-Position. Oktaedrische Eisenspezies wurden nicht identifizieren.

Die Veröffentlichung von J. Perez-Ramirez et al. [20] beschreibt die physiko-chemischen Veränderungen während der Aktivierung des Zeolithen. Hierbei wird der Zeolith bei Temperaturen von bis zu 823 K im Wasserdampf-, sowie anschließend im Stickstoffstrom, aktiviert. Während dessen wird ein Teil des Eisens (etwa 50 %) aus dem Gerüst gelöst und setzt sich in den Poren oder an der äußeren Oberfläche des Zeolithen in Form von unterschiedlichen Eisenspezies ab. Mittels ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie und Voltametrie wurden alle in der Abbildung 4.6 nebeneinander existierenden Eisenspezies ermittelt. Die verhältnismäßige

Verteilung dieser Eisenspezies hängt von den Präparationsbedingungen während der Synthese ab.

A. Domenech et al. [27] charakterisieren Eisen auf Extraframework-Plätzen mittels elektrochemischen Untersuchungen. Im nichtkalzinierten Zeolithen (nach der Synthese) wurde nur tetraedrisch-koordiniertes Eisen im Zeolithgerüst nachgewiesen. Nach dem Kalzinieren bei 873 K im Wasserdampf- und Stickstoffstrom wurden auch oligonukleare Eisenkomplexe, isolierte Extraframework-Ionen und Nanopartikel des Eisenoxids FeO_x beobachtet. Die thermischen Behandlungen bewirken eine extensive Bildung von 1 - 2 nm großen FeO_x -Partikeln, welche mittels TEM zu identifizieren sind. Beide Prozesse (Oxidation und Reduktion) wurden für Nanopartikel beobachtet. Die Autoren zogen das Fazit, dass das Eisen in den Oxidationszuständen (II) und (III) vorliegt, was durch nachfolgende spektroskopische (^{57}Fe -Mößbauer) Untersuchungen bestätigt wurde.

Innerhalb der Studien der Arbeitsgruppe O. Kresnawahjuesa [29] wurde auch ein Bildungsmechanismus der Entstehung der Brönsted-aktiven Zentren in FeZSM-5 Katalysatoren diskutiert. Mit zunehmendem Eisenanteil im Syntheseansatz steigt die Zahl der Brönsted-aktiven Zentren. Die katalytische Wirkung dieser Zeolithe wurde mittels der Olefinoligomerisation nachgewiesen. Ferner wurden Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten durchgeführt.

Bei Untersuchungen zur Phenolherstellung durch die Hydroxylierung von Benzol in Gegenwart von N_2O zeigten D. Meloni et al. [30], dass in Abwesenheit des Eisens keine katalytischen Aktivitäten des Zeolithen auftraten. Verantwortlich für die Hydroxylierung von Benzol ist die Anwesenheit von aktiven Zentren, die auf Eisenspezies basieren. Aktive Zentren bestehen aus sauerstoffverbrückten, binuklearen, extraframework-positionierenden Eisenspezies, binuklearen Eisenspezies und im Gitter aufladungskompensierenden Fe^{3+} - oder Al^{3+} -Ionen, die es ermöglichen Sauerstoff von N_2O aufzunehmen und diesen zum Benzol zu transportieren.

Umfangreiche und detaillierte Untersuchungen der Eisenoxidation, der Herausbildung der Eisenspezies und gegenseitiger Umwandlung der Eisenspezies aus der Gerüstposition in extraframework-positioniertem Eisen wurden für vier FeZSM-5 Systeme mit Si/Fe-Verhältnissen 25, 50, 90 und 150 von der Arbeitsgruppe G. Berlier [36] durchgeführt und diskutiert. Besonders detailliert wurden die zwei letzten Proben mit den niedrigeren Eisengehalten untersucht. Bei diesen Proben entsprach der Si/Fe-Gehalt dem von industriell hergestellten Katalysatoren. Variiert wurden der Eisengehalt, die Aktivierungstemperatur und

das Redoxpotential. Die Probe mit einem Si/Fe-Verhältnis von 90 wurde mittels XANES und IR und die mit einem Si/Fe-Verhältnis von 150 mittels IR und EPR untersucht. Es lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen:

- die Eisenmigration aus dem Zeolithgerüst ist verbunden mit einer $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ Reduktion,
- isolierte und bidimensionalgeclusterte, gepfropfte Eisenspezies wurden gefunden,
- es wurde die Existenz einiger dreidimensionaler Aggregate beobachtet, deren Zahl (sowie die Konzentration der oben genannten Eisenspezies) sich mit der Erhöhung der Eisenkonzentration vergrößern. Diese sind inaktiv und adsorbieren weder CO , N_2O , noch NO ,
- die Konzentration der isolierten Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Spezies hängt von der Dauer, den Bedingungen der Temperaturbehandlung, sowie dem Redox- oder Oxidationsmittel ab.

Die Arbeitsgruppe A. M. Ferretti ^[37] führte die Untersuchungen an den vier Katalysatorsystemen des Arbeitskreises G. Berlier fort. Die Natur der Extragerüst-Eisenspezies nach der Dampfbehandlung wurde weiterführend mittels EPR, UV-Vis und IR analysiert. So wurden nach der Dampfbehandlung Eisenoxidagglomerate mit einer Größe von etwa 30 nm beobachtet. Diese Eisenoxidcluster sind für Oxidationsreaktionen inaktiv. Es wurde gezeigt, dass Fe^{2+} -Spezies lediglich in Form von Extraframework-Clustern an der Fe_2O_3 -Bildung beteiligt sind. Isolierte Fe^{2+} -Spezies sind dem Einfluss der thermischen Bearbeitung nicht unterworfen. Die Autoren vermuten deshalb, dass die isolierten Eisenspezies für die selektive Oxidation von Benzol zu Phenol verantwortlich sind.

Alle oben zitierten Arbeitsgruppen konnten die katalytische Aktivität durch mindestens eine der einfürend aufgelisteten Eisenspezies (a) bis (f) erklären.

4.7 Eigenschaften und Anwendung unter Nutzung spezifischer Eigenschaften

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Zeolithen beruhen auf den besonderen Eigenschaften bezüglich ihrer spezifischen Struktur und Acidität. Diese sind:

- frei bewegliche Kationen,
- große Porenoberflächen,
- einheitliche Poren und Hohlräume in molekularen Dimensionen,
- generierbare katalytisch aktive Zentren,
- hohe thermische und hydrothermische Stabilität.

Dadurch bedingt wird eine vielseitige Nutzung von Zeolithen in verschiedenen Alltagsbereichen sowie in der chemischen Industrie möglich.

Hauptanwendungen sind:

- Ionenaustauscher in Waschmitteln (ca. 2 Mio. t/a),
- Adsorbentien zur Stofftrennung und -reinigung (ca. 80.000 t/a),
- Katalysatoren (ca. 100.000 t/a).

Die Waschmittelindustrie ist der größte Abnehmer synthetischer Zeolithe. Die frei beweglichen, ladungsausgleichenden Kationen im anionischen Netzwerk machen eine Anwendung als Ionenaustauscher zu Nutze. Die freie Beweglichkeit der ladungsausgleichenden Kationen im anionischen Netzwerk wird bei Ionenaustauschern ausgenutzt. Die Austauschkapazität steigt mit dem Gehalt an Aluminiumionen im Gerüst an. Wie viele Kationen ausgetauscht werden können, wird durch den Wert der theoretischen (Kationen-) Austauschkapazität (cation exchange capacity, CEC) angegeben. So setzt man Aluminiumreiche Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von eins werden beispielsweise als Bildner in Waschmitteln als Wasserenthärter eingesetzt. Der in diesem Zusammenhang am häufigsten zur Anwendung kommende Zeolith ist der des Typs A (auch Sasil genannt).

Aufgrund der großen inneren Oberfläche entsteht bei der dehydratisierten Form des Zeolithen eine selektiv wirkende Adsorptionskapazität von Molekülen aus Gasen oder Flüssigkeiten. Es

handelt sich zumeist um die Physisorption, bei der die adsorbierten Moleküle durch Van-der-Waals-Bindungen an der Oberfläche festgebunden werden. Die Adsorptionseigenschaften können über das Si/Al-Verhältnis kontrolliert werden, welches bei der Synthese oder nachträglich durch zahlreiche Dealuminierungsverfahren eingestellt werden kann. Durch hydrothermale Behandlung und anschließende Extraktion mit Mineralsäuren ändern sich die Säureeigenschaften der Zeolithe. Auf Grund dieser Eigenschaften kommen sie in Isolierverglasungen, als Trocknungsmittel für Lösungsmittel oder bei der Gasreinigung zum Einsatz.

Die genau definierte Struktur der Poren und Hohlräume in molekularen Dimensionen bestimmen die Eigenschaften eines Molekularsiebes (oder kurz auch Molsieb). Durch eine geeignete Wahl des Molekularsiebes ist es möglich Moleküle verschiedener Größen zu trennen. Die kinetischen Durchmesser einiger Moleküle sind in der nachfolgenden Tab. 4.1 angegeben.

[38]

Tabelle 4.1: Die kinetischen Durchmesser einiger Moleküle.

Molekül	Kritischer Durchmesser (10^{-10} m)	Molekül	Kritischer Durchmesser (10^{-10} m)
He	2	C ₂ H ₄	4,25
Ne	3,2	C ₂ H ₆	4,44
Ar	3,83	H ₂ O	2,6
Kr	3,94	CH ₃ OH	3,0
Xe	4,37	CO	3,2
CH ₄	4,00	CO ₂	2,8
CF ₄	5,33	C ₂ F ₆	5,33
CCl ₄	6,88	C ₂ Cl ₆	6,88

CBr ₄	7,46	C ₃ H ₈ +>	
Cl ₂	8,22	n-Paraffine	4,9
C(CH ₃) ₄	6,88	i-C ₄ H ₁₀ +>	
SF ₆	6,7	i-Paraffine	5,6
NH ₃	3,8	Cyclopropan	5,0
C ₂ F ₆	5,33	C ₄ H ₈	5,1
H ₂	2,4	cyclo-C ₅ H ₁₀	4,35
N ₂	3,0	C ₆ H ₆	6,7
O ₂	2,8	H ₂ S	3,6
C ₂ H ₂	2,4		

Basierend auf den Ergebnissen in Tab. 4.1 können Gas- und Dampfgemische, sowie gelöste Stoffe getrennt werden, die ungehinderten Zugang zum Porengefüge haben. Beispielsweise lassen sich durch die Wahl des Kations Veränderungen des effektiven Porendurchmessers des Zeolithen erreichen, wodurch auch dessen selektierenden Eigenschaften angepasst werden können.

Weiterhin sind einige Beispiele der Molekularsiebe mit den dazugehörigen Porenweiten angegeben:

- 3A (3 Å Porenweite): Adsorbiert NH₃, H₂O, (aber nicht C₂H₆) - geeignet zur Trocknung polarer Lösungsmittel,
- 4A (4 Å Porenweite): Adsorbiert H₂O, CO₂, SO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, EtOH. Adsorbiert nicht C₃H₈ und höhere Kohlenwasserstoffe. Geeignet zur Trocknung apolarer Lösungsmittel und Gase,

- 5A (5 Å Porenweite): Adsorbiert lineare Kohlenwasserstoffe bis $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, Alkohole bis $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, Mercaptane bis $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$. Adsorbiert keine Iso-Verbindungen und Ringe größer C_4 .

Somit sind Zeolithe großtechnisch in Stofftrennungsprozessen, wie zum Beispiel bei der Extraktion von Paraffinen aus Erdöl sowie der Aliphaten- und Aromatentrennung, eingesetzt. Ein Vorteil der Molekularsiebe ist, dass sie fast beliebig oft durch Erhitzen regeneriert werden können.

Zeolithe eignen sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften sowohl als Katalysatoren mit eigenen aktiven Zentren, als auch als Träger für disperse Metalle. Ferner besitzen sie formselektive Eigenschaften. ^[39] Nach Weitkamp und Ernst ^[40] umfasst die formselektive Katalyse alle Effekte, bei denen die Selektivität einer Reaktion eindeutig von der Porengröße und der Porenarchitektur des mikroporösen Feststoffes abhängt. Nach Csicsery lassen sich grundsätzlich drei Arten der Formselektivität unterscheiden. ^[41]

Bei der **Reaktand-Selektivität** ist das Verhältnis von Moleküldurchmesser der Edukte zum Durchmesser der Porenöffnung entscheidend. Es werden nur die Stoffe umgesetzt, deren Molekülgröße kinetische Durchmesser kleiner oder geringfügig größer sind als die Porenöffnungen. Nur derartige Moleküle können aufgrund ihrer Form in die Zeolithe diffundieren und gelangen an die katalytisch aktiven Zentren. Da sowohl Moleküle, als auch Zeolithgitter schwingende Systeme sind, ist es häufig auch Molekülen mit Durchmessern im Bereich des Porendurchmessers möglich in die Zeolithporen mit geringerer Geschwindigkeit hinein zu diffundieren. ^[42] Ein Anwendungsgebiet der Reaktand-Selektivität ist die formselektive Reformierung zur Gewinnung von Benzin mit hoher Octanzahl. Dabei werden unverzweigte Alkane selektiv aus dem Substanzgemisch abgetrennt und in stärker verzweigte, sowie cyclische Isomere umgesetzt. ^[43]

Haben sich in der Pore des Zeolithes Produkte gebildet und ist es ausschließlich den bestimmten Molekülen möglich aus den Poren zu diffundieren, wird dies als **Produkt-Selektivität** bezeichnet. So garantiert die Formselektivität die Gewinnung von ausschließlich gewünschten Produkten bei der Reaktion. Ungewünschte Produkte sind gehindert und daher nicht im Zeolithgerüst enthalten. Anwendung findet die Produkt-Selektivität bei der selektiven Toluol-Disproportionierung von Mobil Oil (STDP-Prozeß) zu Benzol und Xylenen, sowie bei der Herstellung von Benzin mit hoher Octanzahl. Wird ein Zeolith als Katalysator eingesetzt entsteht primär das *para*-Xylol. Zwar werden auch das *ortho*- und das *meta*-Xylol in den Poren

gebildet, jedoch besitzen diese eine deutlich geringere Diffusionsgeschwindigkeit und können zum sterisch weniger anspruchsvollen *para*-Xylol isomerisieren. [43,44]

Chemische Reaktionen durchlaufen in der Regel Übergangszustände bzw. reaktive Zwischenstufe mit höherer Energie. Die **Übergangs-Formselektivität** tritt dann auf, wenn aus geometrischen Gründen nur ein bestimmter Zwischenzustand im Gitter ausgebildet werden kann. Auf diese Weise wird die Reaktion gesteuert.

Neuere Interpretationen bezeichnen darüber hinaus den Einfluss der Porenlänge auf die Selektivität von Folgereaktionen als formselektive Eigenschaft. [39]

Neben den formselektiven Eigenschaften verfügen Zeolithe auch einen deutlichen Vorteil gegenüber anderen Katalysatoren. Durch seine Modifizierbarkeit in weiten Bereichen können eine Vielzahl unterschiedlicher katalytisch aktiver Zentren erzeugt werden. Unterschieden wird zwischen dem Brönsted-Typ (Protonen oder Hydroxyanionen abgebende Zentren) und dem Lewis-Typ (elektronenpaaraufnehmende oder -abgebende Zentren). Großenteils für die industriell praktizierten Anwendungen sind Zeolithe mit Brönstedsäurezentren benötigt.

Saure Zentren im Alumosilikat können durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumionen und einer anschließenden thermischen Zersetzung generiert werden (Abb. 4.8).

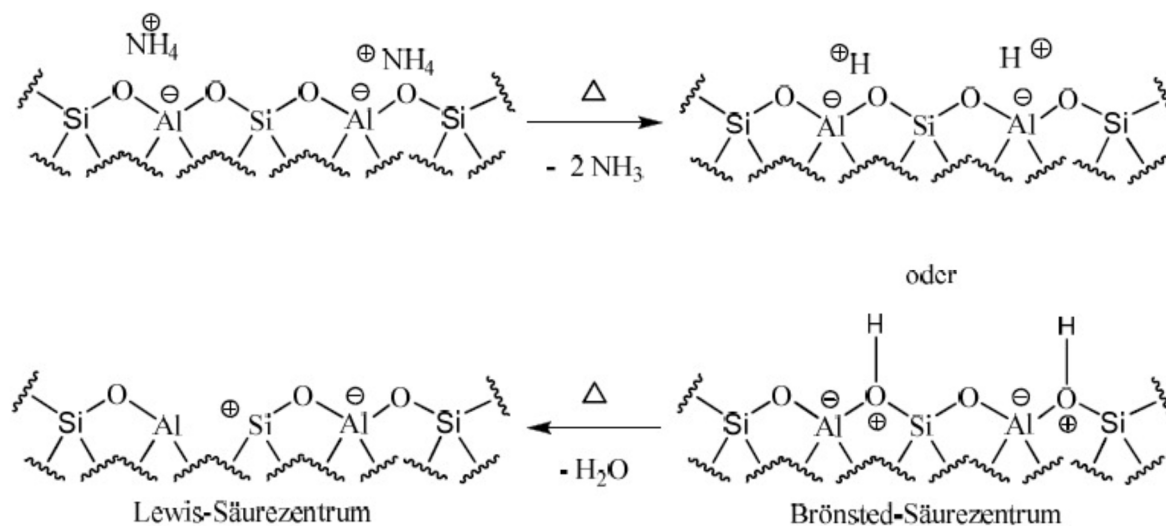


Abbildung 4.8: Entstehung von Brönsted- und Lewis-saurer-Zentren (durch thermische Behandlung) eines Alumosilikates.

Die Dichte und Stärke der Säurezentren hängt von der Variation vom Si/Al-Verhältnis ab. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Zahl der sauren Zentren unter Verringerung der

Säurestärke der einzelnen Zentren zu. Aus Brönsted-säure-Zentren können durch Dehydratisierung bei höheren Temperaturen Lewissäure-Zentren entstehen. ^[45] Es wird zwischen zwei Typen, den Lewissäure-Zentren (Lewis acid site, LAS) und den in der englischen Sprache als „true Lewis sites“ (TLS) bezeichneten Zentren, unterschieden. ^[46] LAS lassen sich durch Einbringen von Kationen (z. B. Ga⁺- oder Zn²⁺-Ionen) in den Zeolith synthetisieren. Hierzu stehen Flüssigphasen- oder Festkörperionenaustausch zur Verfügung. Die Bildung von „true Lewis sites“ erfolgt bei der Erhitzung der Protonenform und anschließender Dehydroxylierung eines Zeoliths. Auch durch den Einbau redoxaktiver Metallionen ins Gerüst (zum Beispiel Ti, V, Mn, Fe, Co, Ga) können Zeolithe bi-funktionelle katalytische Eigenschaften zeigen und sowohl bestimmte säure- als auch metallkatalysierte Reaktionen fördern. ^[47] Aufgrund der geometrischen Verhältnisse zwischen Zeolithkäfig oder -kanal und dem protonierten Molekül hängt die Stabilisierung der Spezies durch Lewis-basische-Zentren nicht unerheblich von der Topologie des Zeoliths ab. ^[48]

Brönsted- und Lewissäure-Zentren (auch TLS) lassen sich relativ einfach durch IR-spektroskopische Untersuchungen nachweisen.

Die Vorteile der zeolithischen Katalysatoren werden im Folgenden zusammengefasst:

- Dichte und Stärke der aktiven Zentren können in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis während der Synthese oder durch nachträgliche Behandlung variiert werden. Dabei steigt mit steigendem Aluminiumgehalt die Anzahl der sauren Zentren an. ^[49]
- Formselektivität erlaubt es, dass ausschließlich bestimmte Moleküle im Inneren der Zeolithe umgesetzt werden und somit eine Steuerung von bestimmten Produktgemischen. Dabei wird unterschieden zwischen Formselektivität gegenüber den Edukten, Produkten und dem Übergangszustand der Reaktion.
- Das elektrostatische Feld in den Innerräumen kann durch den Ionenaustausch mit unterschiedlich geladenen Kationen beeinflusst werden.

Die Einsatzgebiete der Zeolithe als Katalysatoren liegen im Bereich der Erdölverarbeitung, der Petrochemie und der organischen Synthese von Fein- und Spezialchemikalien. Zeolithe werden beim katalytische Cracken, beim Hydrocracken, beim Hydroisomerisieren, der Benzol-Alkylierung und anderen Reaktionen angewandt. Als Beispiel werden in 95 % aller katalytischer Crackprozesse Zeolithe vom Faujasit-Typ verwendet.

Als potentielle Anwendungsbereiche wurden genannt:

- Bauindustrie als Temperatur- und Feuchtigkeitspuffer (bei der Herstellung von Niedrigtemperatur-Asphalt),
- Wärmespeicher (Klimatisierung der Räume, Kühlsysteme) und Energiespeicher in solarbetriebenen Anlagen,
- Brandschutzbestandteil im Putz,
- in der Verarbeitung radioaktiver Abfälle (z.B. Dekontamination von Wasser)^[50],
- in der Sensorik,
- als Ionenleiter,
- als Abgaskatalysator (in Kraftfahrzeugen, um den Ausstoß von CO und NO_x zu minimieren).

4.8 Literaturverzeichnis Kapitel 4

[1] A. F. Cronsted, Akad. Handl. Stockholm, **1756**, 18, 120.

[2] W. Loewenstein, Am. Mineral., **1954**, 39, 92.

[3] D. S. Coombs, et al., Can. Mineral., **1997**, 35, 1571.

[4] M. E. Davis, R. F. Lobo, Chem. Mater., **1992**, 4, 756.

[5] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, „Atlas of Zeolite Frameworks Types“; Elsevier, Amsterdam, **2001**.

[6] <http://www.iza-structure.org/databases>.

[7] Atlas of Zeolite Struktur Types, Butterworth-Heinemann, London, **1992**.

[8] <http://www.geodz.com/deu/d/Zeolithe>.

[9] R. M. Barrer, Zeolites, **1981**, 1, 130.

[10] R. E. Morris, S.C. Weiger, Chem. Soc.Rev., **1997**, 309.

[11] B. Lutz, S. Schäfer, Zeolithe: Kleine Poren-Große Wirkung, Verlag Dr. Flad, Stuttgart, **1990**.

- [12] R. J. Argauer, G.R. Landolt; US-Pat 3 702 886, **1972**.
- [13] G. T. Kokotailo, J. Ciric. *Adv. Chem. Ser.*, **1971**, 101, 109.
- [14] G. T. Kokotailo, et al., *Nature*, **1978**, 272, 437.
- [15] J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175.
- [16] <http://www.iza-synthesis.org>.
- [17] T.F.Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 35, 245.
- [18] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler, W. Grünert; *Catal. Commun.*, **2001**, 10, 317.
- [19] A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Perez-Ramirez, R. A. Sheldon, *J. Catal.*, **2000**, 195, 287.
- [20] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn; *Chem. Commun.*, **2001**, 693.
- [21] R. Szostak, V. Nair, T. Tudor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1987**, 1, 487.
- [22] A. Brückner, R. Lück, W. Wieker, B. Fahlke, *Zeolites*, **1992**, 12, 380.
- [23] V.N. Romannikov, G.M.Alikina, V.A.Sadykov, Patent RU No 2072897, **1994**.
- [24] S. Bordiga et al, *Journal of Catalysis*, **1996**, 158, 486.
- [25] H. Sun et al. *Catalysis Letters*, **2000**, 69, 245.
- [26] R. Leanza, I. Rossetti, I. Mazola, L. Forni, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, 93, 205.
- [27] A. Domenech, J. Perez-Ramirez, A. Ribera, F. Kapteijn, G. Mul, J. A. Moulijn *Catalysis Letters* Vol. 78 Nos. 1-4, March **2002**.
- [28] J. Perez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Domenech, A. Ribera and I. W. C. E. Arends *Journal of Catalysis*, **2002**, 207, 113.
- [29] O. Kresnawahjuesa, G. H. Kühn, R. J. Gorte, C. A. Queiroz, *Journal of Catalysis*, **2002**, 210, 106.
- [30] D. Meloni, R. Monaci, V. Solinas, G. Berlier, S. Borgina, I. Rosetti, C. Oliva, L. Forni *Journal of Catalysis*, **2003**, 214, 169.
- [31] B. Michalkiewicz, *Applied Catalysis A General*, **2004**, 277, 147.
- [32] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1174.

- [33] W. K. Hall, X. Feng, J. Dumesic, R. Watwe; Catal.Lett., **1998**, 52, 13.
- [34] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffel, M. Menzer, W. Grüner, J. Catal., **2002**, 212, 157.
- [35] P. Marturano, L.Drozдова, A. Kogelbauer, R.Prins, J.Catal., **2000**, 192, 236.
- [36] G. Berlier, G. Sponto, S. Bordiga, G. Ricchirdi, P. Fisticaro, A. Zecchine, I. Rosetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, and Lamberti Journal of Catalysis, **2001**, 208, 64.
- [37] A. M. Ferretti, C. Oliva, L. Forni, G. Berlier, A. Zecchina and Lamberti Journal of Catalysis, **2002**, 208, 83.
- [38] Kast, Werner, Adsorption aus der Gasphase, Verlag Chemie, Weinheim, 1988.
- [39] E. Herhard, E. Klemm, Chem. Ing. Techn. **1994**, 66, 956.
- [40] J. Weitkamp, S. Ernst, Catal. Today, **1994**, 19, 107.
- [41] S. M. Csicsery, Zeolites **1984**, 4, 202.
- [42] J. C. van der Waal, Synthesis, Characterication and Catalytic Application of Zeolite Titanium Beta, Delft University Press, Delft, **1998**, 1.
- [43] J. Hagen, Technische Katalyse eine Einführung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**, 243.
- [44] J. C. van der Waal, Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Zeolite Titanium Beta, Delft University Press, Delft **1998**, 1.
- [45] M. Stöcker, Micropor. Mesopor. Mater., **2005**, 82, 257.
- [46] H. G. Karge, in: G. Öhlmann et al. (Eds.), Catalysis and Adsorption by Zeolites, in Surface Science and Catalysis, Vol. 65, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 133.
- [47] K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, C.H. Christensen, Chem. Mater., **2008**, 20, 946.
- [48] J. A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhijn, P. A. Jacobx, in: G. Ertl, H. Knözinger, Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogenous Catalysis, Volume 1, Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**, 324.
- [49] M. Stöcker, Micropor. Mesopor. Mater., **2005**, 82, 257.[50] <http://www.oe24.at>.

Kapitel 5 - Die Grundlagen zur physiko-chemischen Charakterisierung

5.1 Die Rasterelektronmikroskopie

Die Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie und Kristallgröße wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) aufgenommen, da bei den Synthesen die Kristalle mit durchschnittlichen Kristallgrößen kleiner als 30 μm entstanden. Die Rasterelektronenmikroskopie basiert auf einem Abrastern der Objektoberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der mit Hilfe von Magnetspulen auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert wird. Verschiedene Wechselwirkungen sind möglich, deren Detektion Informationen über die Oberfläche des Objekts geben. Dabei wird die Intensität des Signals ausgewertet.

Am Institut für Biologie der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg konnten Bilder mit ausreichender Schärfe bei einer bis zu 100.000-fachen Vergrößerung aufgenommen werden. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Hitachi scanning electron microscope S-3200N verwendet. Die Standardprobenvorbereitung sah folgendermaßen aus: ein Probenträger wurde mit einer leitfähigen, doppelseitig klebenden Folie beklebt. Darauf wurde eine kleine Spatelspitze Kristalle gestreut, die anschließend zur Verbesserung ihrer Leitfähigkeit mit Gold oder Platin unter Vakuum durch Besputtern beschichtet wurden.

5.2 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie

Für eisenhaltige Materialien wurde der Eisengehalt unter anderem durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, Abk. EDX) bestimmt. Gleichzeitig wurden die Sauerstoff-, Silizium- und Natriumsignale ausgewertet. Zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung in der Probe muss zunächst das Atom durch den Beschuss im Rasterelektronenmikroskop mit Elektronen angeregt werden. Die dadurch entstehende Stehlung wird in Form eines Röntgenquants frei und ist charakteristisch für den Übergang und das Atom das Element.

Die Standardprobenvorbereitung entsprach der der Rasterelektronmikroskopie. Als Anregungsspannung wurden $U = 15$ kV verwendet.

5.3 Die Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction, Abk. XRD) ist eine weit verbreitete Charakterisierungsmethode für kristalline Verbindung. ^[1-3] Während noch vor wenigen Jahren die XRD-Spektroskopie als „Fingerprint“-Methode diente, erlaubt sie heute auch die Aufklärung der Struktur und der Kristallinität pulverisierter kristalliner Feststoffe. Auch lassen sich verschiedene Verunreinigungen und (Fremd-) Phasen anhand charakteristischer Beugungslinien und ihrer Intensität identifizieren. Die Messungen wurden mit einem Philips Pulverdiffraktometer an der Anorganischen Chemie der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg aufgenommen. Die Bestrahlung erfolgte mit einer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, (Wellenlänge $1,542 \text{ \AA}$). Die konstruktive Interferenz der an der jeweiligen untersuchten Probe gebeugten Röntgenstrahlung wurde im Winkelbereich 2θ detektiert. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen liegt bei ca. 10^{-10} m, was etwa der gleichen Größenordnung der Atomabstände in den Kristallgittern entspricht. Kohärente monochromatische Röntgenstrahlung trifft in einem ganz bestimmten Einfallswinkel θ auf einen Kristall. Ein Teil der Strahlung wird so gebeugt, dass der abgelenkte Strahl den gleichen Winkel mit der Netzebenenschar einschließt, wie der Primärstrahl (Röntgenstrahlung). Dabei gilt für Netzebenen des Abstandes d die Braggsche Reflexionsbedingung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

mit n als natürlicher Zahl, der Wellenlänge λ und dem Beugungswinkel θ . d ist der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die an den verschiedenen Netzebenen des Kristalls reflektierten Strahlen in Phase schwingen. Um bevorzugte Orientierungen einzelner Kristalle in bestimmte Raumrichtungen zu vermeiden, wurden die Kristalle vor der Messung im Achat-Mörser zerkleinert.

Die Probenvorbereitung erfolgte nach einem Verfahren, das von MCCreery ^[4] als Standardprozedur beschrieben wurde. Die Zuordnung der gemessenen Pulverdiffraktogramme zu bestimmten Strukturen erfolgte über Vergleichdiffraktogramme, die aus der Literatur zur Verfügung standen. Anhand der individuellen Reflexmuster wurden die zeolithische Strukturen identifiziert.

5.4 Die Infrarotspektroskopie

Auch die Infrarotspektroskopie ist eine häufig angewandte Charakterisierungstechnik zur Untersuchung von Zeolithen und zeolithähnlichen Materialien. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie in vergleichsweise kurzer Zeit und mit geringem finanziellen Aufwand Aussagen zur Zeolithstruktur und zur Natur der Eisenspezies liefert. ^[5,6] Wird Materie Strahlung aus dem Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums ausgesetzt, so können Moleküle in Schwingung versetzt werden. Die Bedingung für eine Anregung ist, dass das Dipolmoment eines Moleküls mit dem elektrischen Vektor des Lichts in Wechselwirkung tritt. Das einfachste theoretische Modell zur Beschreibung der Schwingung eines zweiatomigen Moleküls stellt der, aus der Mechanik bekannte, harmonische Oszillator dar. Bei Übertragung dieses Modells auf Molekülschwingungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass gemäß der Quantenmechanik nur diskrete Energieniveaus erlaubt sind. Für die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators gilt ^[7]:

$$E_{vib} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

Hierbei ist n die Schwingungsquantenzahl. Neben der betrachteten Schwingung entlang der Bindungsachse, treten Valenzschwingungen im Fall mehratomiger Moleküle als zusätzliche Schwingungen auf. Darüber hinaus können durch Mehrquantenanregungen Schwingungen auftreten, die eine Kombination der beiden genannten Schwingungstypen darstellen (Kombinationsschwingungen). Hieraus resultieren bei großen Molekülen oder im Fall fester Materie recht komplizierte Spektren, aus welchen jedoch ebenso viele Informationen zur Strukturaufklärung gewonnen werden können.

Das infrarote Spektrum der elektromagnetischen Wellen kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Das nahe Infrarot (NIR), welches im Wellenzahlbereich von $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ liegt, beinhaltet die Ober- und Kombinationsschwingungen. Dem schließt sich der Bereich des mittleren Infrarot (MIR: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) an, dem besondere Beachtung gewidmet wird, da in diesem Bereich die für Zeolithe typischen Banden der Hydroxylgruppen des Gitters und der Adsorbate (Valenz- und Deformationsschwingungen) liegen. Abschließend folgt das ferne Infrarot (FIR: $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$), das für die Betrachtung der Zeolithe eine untergeordnete Bedeutung hat. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insbesondere die internen Schwingungen der TO_4 -Tetraeder im Bereich von $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$ und von $720 - 650 \text{ cm}^{-1}$, die strukturintensiv sind, analysiert. Schwingungen von Nichtgerüstkationen befinden sich im fernen Infrarot-Bereich von $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$. [8,9]

Die Vorteile der Infrarotspektroskopie liegen in der hohen Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Wellenzahlpräzision. Durch die Wahl hochempfindlicher Detektoren ist eine weitere Steigerung der Qualität möglich geworden.

5.5 Die Mößbauer-Spektroskopie

Bei der Mößbauer-Spektroskopie handelt es sich um Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie. Der Mößbauereffekt beruht sowohl auf der Emission, als auch auf der Absorption eines Gamma-Quants. [2,10,11] Dieser Effekt beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen an Radionukliden. Unter Anwendung des Impulssatzes der Mechanik gilt, dass ein Atomkern, der einen γ -Quant emittiert, einen Rückstoß erfährt. Ein Teil der Energie $E_0 = h\nu$ des γ -Überganges wird als kinetische Energie vom emittierenden Kern aufgenommen.

Die aus den Mößbauerspektren gewonnenen Informationen sind die Gesamtintensität des rückstoßfreien Anteils, die elektrostatischen Effekte der Isomer-Verschiebung (IS) und Quadrupol-Aufspaltung (QS) sowie der magnetischen Hyperfeinfeld-Aufspaltung (HF). Die Isomer-Verschiebung basiert auf der Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte im Kern und der Kernladung und liefert wichtige Informationen über die Kernstruktur, sowie über das

physikalische, chemische und biologische Umfeld von Atomen. Sie wird beeinflusst durch Änderungen im kovalenten bzw. ionischen Charakter und den Bindungsabständen zwischen Atomen. Einer Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und Inhomogenitäten des elektrischen Feldes liegt die Quadrupol-Aufspaltung zugrunde, welche durch die Asymmetrie der Ladungsverteilung in der Elektronenhülle und der Koordinationssphäre beeinflusst wird. Die QS wird u. a. zur Teilchengrößenbestimmung verwendet. Die Hyperfeinfeld-Aufspaltung beruht auf einer Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin bzw. einer magnetischen Dipolwechselwirkung. Besonders starke Effekte treten auf, wenn kollektive magnetische Eigenschaften, wie z. B. Ferromagnetismus, beobachtet werden. Damit lassen sich Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Probe gewinnen. Mit der Mößbauer-Spektroskopie werden Informationen zur Struktur, zu den Oxidationsstufen, zu dem magnetischen Verhalten und zur Partikelgröße geliefert.

Die Mößbauerspektren dieser Arbeit wurden in der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Das verwendete Spektrometer ist aus einzelnen Komponenten der Firma "Halder" modular aufgebaut. Herr Prof. Nagorny (Hamburg) hat uns eine Probe von ^{57}Fe -Isotop überlassen. Das Eisenisotop ist nicht radioaktiv, es existiert ein Gamma-Übergang in den Grundzustand und der Debye-Waller-Faktor liegt bei Raumtemperatur bei ca. 91 %. Ein weiterer Vorteil ist das geringe natürliche Isotopenvorkommen des Isotops ^{57}Fe , von 2,19 %. Daher lässt sich Selbstabsorption innerhalb der Quelle nahezu ausschließen. Dies ermöglichte die Anwendung der Mößbauerspektroskopie auch bei geringen Eisengehalten.

Die Probenmenge (etwa 20 mg) wurde gemörsert und ohne weitere Behandlungen in einem Standard-Probenhalter mit der ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie untersucht. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und die Spektren wurden auf 510 Kanäle gefaltet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Recoil (Lagarec & Rancourt, 1998) unter Verwendung von Lorentzfunktionen als Linienform. Die Spektren wurden mit Parametern folgender Bedeutung gefittet: Die Isomer-Shift (IS), bezogen auf $\alpha\text{-Fe}$ (mm / s), die Linienbreite Γ der Lorentzlinien (mm / s), die Quadrupolaufspaltung (QS) (mm / s) und der Flächenanteil A (%) der Unterspektren. Als Konvergenzkriterium und Maß für die Güte des Fits wurde der χ^2 -Wert gewählt:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(Y_{i,calc} - Y_{i,obs})^2}{Y_{i,obs}^2} \cdot \frac{1}{N - K} \quad (5)$$

Diesbezüglich sind $Y_{i,calc}$ und $Y_{i,obs}$ die berechneten und gemessenen Intensitäten pro Kanal i , N die Anzahl der Kanäle und K die Nummer der Fitparameter. Die Bestimmung der Oxidations- und Koordinationszahl erfolgt durch Vergleich mit den Werten nach Menil.^[12]

Jede der Proben wurde in Geschwindigkeitsbereichen mit Maximalgeschwindigkeiten von ± 3 mm / s und ± 10 mm / s gemessen, um einerseits die mögliche Existenz einer breiten Dublette und von magnetisch geordnetem Fe (gekennzeichnet durch das Auftreten von Sextetts) nachweisen zu können und andererseits eine gute Auflösung des Zentralpeaks zu ermöglichen.

5.6 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Fe-MFI-Kristalle erfolgte mit Hilfe der ICP. Die ICP-MS-Methode (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) ist eine gängige, sehr empfindliche Analysenmethode für fast alle Metalle, einiger Nichtmetalle, sowie für Übergangselemente. Sie wird bei Konzentrationen im ppt- und ppb-Bereich in der anorganischen Elementaranalytik verwendet. Das Verfahren basiert auf einer Induktion eines hochfrequenten Stroms in ionisiertes Argon. Dabei werden im Plasma angeregte Atome bzw. Ionen eine für das jeweilige chemische Element charakteristische elektromagnetische Strahlung emittieren, wodurch eine entsprechende Identifikation möglich ist.

Die ICP-MS-Technik hat sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Methoden der Spurenanalytik entwickelt. Die Hauptvorteile dieser Technik bestehen aus den niedrigen Nachweisgrenzen und der im geringen Maße benötigten Probenmenge. In der vorliegenden Arbeit können über die ICP-MS-Methode, auch bei niedrigeren Fe-Gehalten in der kristallinen Materie, zuverlässige Aussagen getroffen werden.

5.7 Literaturverzeichnis Kapitel 5

- [1] H. Kirschner; „Röntgenstrukturanalyse“, F. Vieweg & Sohn, Wiesbaden **1987**.
- [2] J. W. Niemantsverdriet, „ Spectroskopy in Catalysis“, **1993**.
- [3] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, „ Handbook of Heterogeneous Catalysis“, **1997**.
- [4] G. L. McCreery, J. Am. Ceram. Soc., **1949**, 32, 141.
- [5] H. Günzler, H. M. Heise „IR-Spektroskopie“, **1996**.
- [6] H. Förster, Spec. Comp. Stud. Supramo. Sys., **1992**, 29, 60.
- [7] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1987**.
- [8] I. A. Brodskii, S.P. Zhdanov, in Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Naples, Ed. L.V.C. Rees, Heyden, London, **1980**, 234.
- [9] G. A. Ozin et.al., C.J. Gil, J. Phys. Chem., **1989**, 93, 2899.
- [10] J. M. Thomas, W.J. Thomas, „Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis“; VCH-Verlag Weinheim, **1997**.
- [11] „Römpp Chemie Lexikon, “Thieme Verlag 1995 4 K.Nagorny“ Nuklearchemie II“ **2010**, 44.
- [12] F. Menil, J. Phys. Chem. Solids., **1985**, 46, 763.
- [13] S. Bordiga at al., J. Catal., **1996**, 158, 486.
- [14] G. Lehmann, Z. Phys. Chem., **1970**, 72, 279.
- [15] J. Perez-Ramirez, M. S. Kumar, A.Brückner, J. Catal., **2004**, 223, 13.

Kapitel 6 - Zeolithsynthese auf Metallsubstraten

6.1 Metallgestützte Zeolithsynthese

Die Entwicklung der Beschichtung von Trägermaterialien mit mikro- und mesoporösen Materialien wird seit ca. 20 Jahren mit wachsendem Interesse verfolgt.^[1,2] Einen der ersten Versuche einen festen Verbund aus Zeolith und Metall zu schaffen wurde von Davis et al. beschrieben.^[3] Untersucht und charakterisiert wurde das Aufwachsen von Zeolith Y auf Kupferträgern. In den folgenden Jahren wurde mehrfach von einem Aufbringen von Krusten aus Zeolithkristallen auf unterschiedliche Substrate berichtet. Als Substrate wurden sowohl metallische Trägermaterialien, wie strukturierte Packungen (z. B. Bleche oder Netze), als auch poröse und nicht-poröse Keramiken und Gläser eingesetzt.^[4-12]

In der Regel werden beim Aufwachsen von porösen Schichten zwei Ziele verfolgt:

- erzeugt werden soll ein geschlossener Film mit parallel orientierten Zeolithkristallen auf dem Trägermaterial. Die Dicke des Films liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. Hauptanwendungen für diese Art von Filmen sind chemische Sensoren und sehr selektiv arbeitende Membranen (Abb. 6.1 a),
- durch das Erzeugen einer geschlossenen festen Kruste aus nicht orientierten Zeolithkristallen auf der Oberfläche des Trägermaterials soll eine Schicht mit möglichst großer Grenzfläche zum umgebenden Fluid gebildet werden. Die Dicke einer solchen Schicht liegt im Mikrometerbereich (von 5 bis 15 μm). Anwendungsgebiete für solche Schichten sind die Katalyse sowie die Ausnutzung bevorzugter Adsorptionsvorgänge (Abb. 6.1 b).

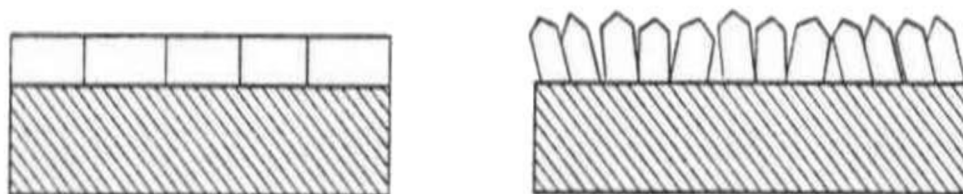


Abbildung 6.1: a) parallel orientierte und b) unorientierte mikro- bzw. mesoporöse Schicht.

Die großen Vorteile der Verwendung trägergestützter Zeolithkrusten gegenüber suspendierten oder agglomerierten Zeolithen sind:

- verbesserter Stoff- und Wärmetransport bei umströmten Systemen,
- verbesserte Adsorptionskapazität,
- verkürzte Diffusionszeiten,
- niedriger Druckverlust bei der Verwendung von strukturierten Substraten als Träger.

Die Verwendung von Edelstählen als Trägermaterialien für poröse Schichten führt zu einer Verbesserung des Wärmetransports, was deren Anwendung als katalytisch aktive Membran rechtfertigt. Bei der Verwendung als elektrochemische Sensoren sind die Response-Zeiten wesentlich schneller.

Die Beschichtung von Edstahlgeweben mit ZSM-5 wurde das erste Mal von Calis et al. untersucht. ^[13] Dabei wurde auf einer Vielzahl von Metall- und Siliziumträgern eingesetzt. ^[14] Es wurden Filmdicken von 3 bis 30 µm erzielt. Die Orientierung des Zeolithen in der Kruste wurde von Jansen et al. ^[14] untersucht. Sie konnten den Einfluss der Edukt-Konzentration (Verdünnung) während der ZSM-5-Synthese als maßgeblichen Parameter identifizieren.

Auch das Aufwachsen von großen ZSM-5-Kristallen, welches zu einer hohen Belegung der Edstahlnetze führt, konnte erfolgreich beschrieben werden. ^[15] Diese Methode eignete sich auch zum Abscheiden von ZSM-5-Kristallen auf Gewebepackungen (Sulzer Chemtech), wie durch ein Austesten dieser Elemente unter reaktiven Bedingungen belegt werden konnte. ^[16,17]

Für die Herstellung des Materials wurde eine Reihe von Methoden mit und ohne den Einsatz von Bindemitteln dargestellt. Die vier wichtigsten Methoden zur Erzeugung von Zeolithschichten sind:

1. bei der dip-coating- oder Tauchbeschichtung ^[18] wird das Material in eine Suspension aus Zeolith, Lösungsmittel, Bindemittel und weiteren Additiven eingetaucht. Das Lösungsmittel wird anschließend abgedampft. Dabei können dünne Schichten auf oxidischen Materialien unterschiedlichster Form erzielt werden. Das Bindemittel gewährleistet einen stabilen Verbund. Nachteilig ist die Uneinheitlichkeit der Zeolithschicht,
2. die slurry-coating-Beschichtung ^[19] ist eine bindemittelfreie Möglichkeit zur Aufbringung einer Zeolithschicht. Die Bedeckung der Trägeroberfläche erfolgt durch eine Benetzung mit Lösung, in der ein Zeolith suspendiert vorliegt. Durch weitere

hydrothermale Synthese wird eine kontinuierliche Schicht orientierter Kristalle erreicht. Das Hauptproblem besteht im homogenen Abscheiden der Zeolithpartikel und der anschließenden Verdampfung,

3. bei der *in situ*-Synthese aus klarer, verdünnter Reaktionslösung ^[20], entstehen die Kristallkeime direkt auf der Trägeroberfläche, so dass die Zeolithkristalle direkt aufwachsen. Die großen Vorteile einer direkten Synthese sind, dass keine Bindemittel zugegeben werden müssen und dass die Kristalle in der Regel wesentlich größer als aus Synthesen mit weniger viskosem Gel sind,
4. die *in situ* Synthese aus einem kondensierten Hydrogel ^[20] findet aus einem konzentrierten Gel statt, welches im Laufe der Synthese eine Synthesemischung mit stark erhöhter Viskosität bildet. Die Keime entstehen innerhalb der Gelphase. Während des sich anschließenden Kristallwachstums bildet sich der Verbund mit dem Substrat aus. Die sich ausbildenden Kristalle sind mit Kantenlängen von 10 - 70 μm wesentlich größer als bei der Synthese aus einer verdünnten Reaktionslösung.

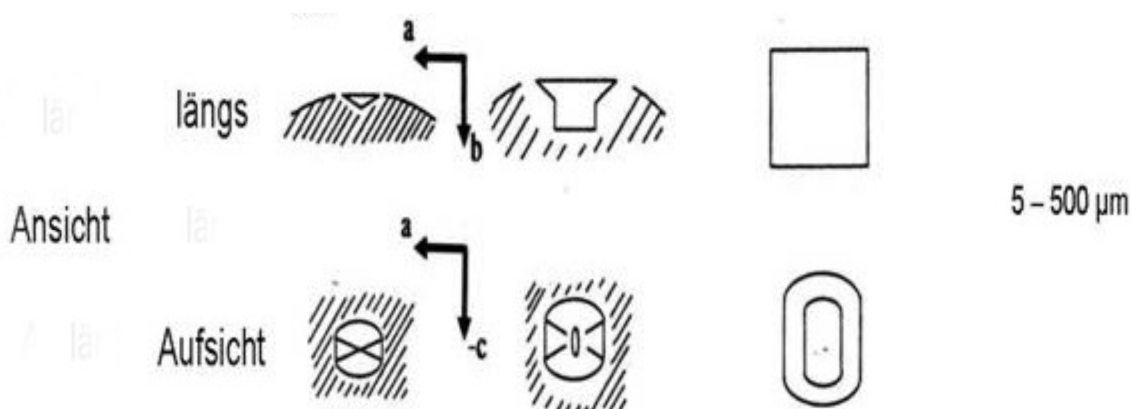


Abbildung 6.2: Wachstum von ZSM-5-Kristallen in Richtung des Substrates (nach ^[20]).

Der exakte Mechanismus, wie Zeolithe auf der Oberfläche anhaften, ist essentiell, aber derzeit noch ungeklärt und daher Gegenstand zahlreicher Diskussionen. In diversen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass insbesondere die Anwesenheit von Aluminium-Spezies neben dem Vorhandensein von Natriumionen in der Synthesemischung wesentlich komplexere Mechanismen der Filmbildung verursacht.

Es wurden Modelle der Keimbildung und des Wachstums von MFI-Zeolithen auf die Trägermaterialien von VAN.BEKKUM vorgeschlagen ^[18,21]. Laut dieser Hypothese läuft die

Keimbildung an der Grenzfläche von Gel und Flüssigkeit ab. Das Kristallwachstum erfolgt in das Innere des Gels. Dieser Mechanismus gewährleistet, dass die Zeolithkristalle in Richtung des Trägermaterials wachsen. Letztlich bilden sich auf der Substratoberfläche orientierte Filme aus. Wenn der beschriebene Mechanismus zutrifft entsteht ein fester Verbund zwischen den Zeolithkristallen und dem Trägermaterial durch Hydroxylgruppenkondensation. ^[22] Das entsprechende Schema der Kondensationsreaktion zwischen OH-Gruppen des Trägermaterials und OH-Gruppen der Zeolithkristalle ist in der Abb. 6.3 dargestellt. Die OH-Gruppen des Trägermaterials stammen entweder von nichtmetallischen Oxiden oder von der anoxidierten Oberfläche der Metalle oder der Stähle. Falls der beschriebene Mechanismus zutrifft, sollte die Anzahl der OH-Gruppen auf der Substratoberfläche durch eine gezielte Vorbehandlung steigen.

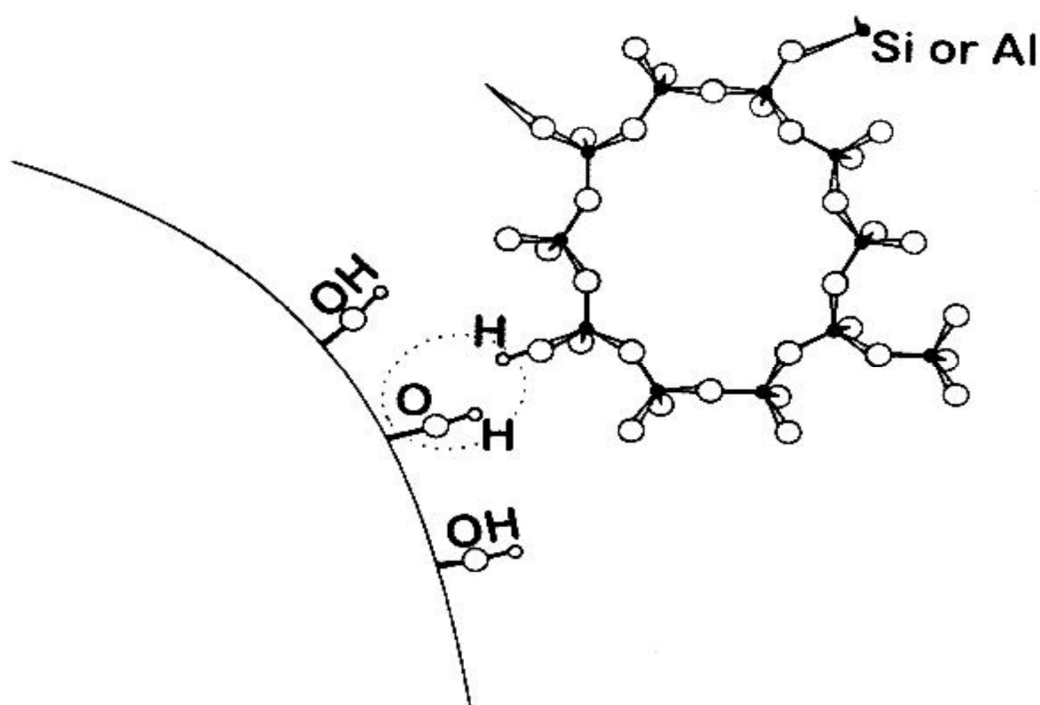


Abbildung 6.3: Möglicher Mechanismus des Anhaftens von Zeolithkristallen auf der Oberfläche von Trägermaterialien. ^[22]

Auch von Okubo et al. ^[23] gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen zur Kristallisationskinetik. Er hat für die alkalihaltige Synthese den Kristallisationsmechanismus der MFI-Filmbildung grob in zwei Schritte unterteilt. Im ersten Schritt wird eine, den Träger bedeckende Gelschicht beobachtet, in welcher, mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie, noch freie Templatkationen nachgewiesen werden konnten. Im weiteren Schritt zeigte sich ein beschleunigtes Anwachsen der Gelschicht auf der Oberfläche aus kreisförmigen Partikeln, die etwa 10 nm groß sind. Die Kristallbildung erfolgt nach Aggregation und Aneinanderbindung der Gelpartikel auf

der Substratoberfläche. Der sich ausbildende Film zeigt Kristalle, die parallel zur Oberfläche orientiert sind. Darüber liegende Schichten bestehen aus nicht mehr orientierten Kristallen, die mit zufälliger Richtung in die Lösung gewachsen.

Nach einem Model von Yan ^[24] fängt die Keimbildung und das Wachstum der Kristallen auf einem Träger mit der Bildung kolloidaler Kristalle an, die weniger als 0,5 µm groß sind. Die sich in der Nähe der Trägeroberfläche befindenden Kolloide binden anschließend über elektrostatische und van der Waals-Wechselwirkung an diese an. Wie für elektrostatische und van der Waals-Kräfte üblich, resultiert bei begrenzter Oberfläche des Trägers eine Mehrfachbedeckung, so dass dickere Zeolithkrusten entstehen können.

Bei der Beschichtung zeigt der Einsatz von Edelstählen als Trägermaterial große Vorteile im Vergleich zu anderen Trägermaterialien. Die eingesetzten Edelstahl-Materialien können sowohl porös, als auch unporös hergestellt werden. Der Einsatz von porösen Metallen führt zur Produktion von selektiven Membranen. ^[25,26] Nicht poröse Edelstähle können in den verschiedensten Formen der Edeltstahlgewebe (z. B. Bleche oder Rohre) hergestellt werden. Thermische und chemische Stabilität der Zeolithschichten hängt u. a. von den Legierungsbestandteilen des Stahls ab. ^[11]

6.2 Vorbehandlung und Reinigung der Edelstahlträger

Ferner hat eine thermische und / oder mechanische Behandlung des Trägermaterials einen besonders positiven Einfluss auf die Ausbildung von Zeolithfilmen auf Stahlsubstraten. Dies wird anhand der Erhöhung der Nukleationsrate auf der Oberfläche und einer verbesserten Benetzbarkeit des Trägers erklärt. ^[31] Eigene Untersuchungen zum Einfluss einer Behandlung von Edelstahlträgern werden in Kapitel 7.5 genauer beschrieben.

Das prediktive Eintauchen des Trägermaterials in eine verdünnte Templatlösung mit anschließender Trocknung kann zu einer Erhöhung der Beladung führen. Entsprechende Ergebnisse wurden von N. van der Puil et al. ^[27] für die Krustenbildung mit Beta-Zeolith vorgestellt. 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. ^[28] erreichten dies, indem sie positiv geladene Dabco Polymertemplate während der Synthese von Gmelinit auf PTFE abschieden und so einen Zeolithfilm erzeugten.

Althof et al. ^[29], sowie Mintova et al. ^[30] gelang es, den strukturdirigierenden Effekt des Templats Tetrapropylammonium (TPA) für die Synthese von Zeolithen mit MFI-Struktur zu simulieren, indem sie eine Tripropylammoniumgruppe über eine Thiolbrücke mit einer Goldoberfläche verbanden. Die erzeugten ZSM-5-Filme erwiesen sich als sehr einheitlich und geschlossen.

6.3 Beschichtung von Substraten aus Edelstahl in Abhängigkeit der Legierungsbestandteile

Zeolithsynthesen zeichnen sich durch eine hohe Sensitivität bezüglich der Art des Metalls aus. ^[32] Die Sorte der Edelstahlträgermaterialien wirkt sich auf den Bedeckungsgrad, die Größe, die Anzahl und die Form der aufgewachsenen Partikel, sowie auf die Filmdicke, aus. Da das Aufwachsen von zeolithischen Schichten über oxidische Spezies auf der Metalloberfläche erfolgt, haben die verschiedenen Legierungsbestandteile des Stahls einen sehr großen Einfluss auf die Ausbildung der äußeren Oberfläche.

Grundsätzlich werden die Bestandteile in Karbid-, Austenit- oder Ferritbildner unterschieden. ^[33] Aus diesem Grund wurden in der Dissertationsschrift von K.-D. Zanter als Substrate gezielt Stahlsorten ausgewählt, die ein breites Spektrum von Stahlbestandteilen berücksichtigen.

Die Stahlauswahl für die Zeolithbeschichtung nach Zanter ^[11] hat folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

Für eine gute Korrosionsbeständigkeit von Stählen ist ein Mindestgehalt von etwa 13 % Chrom erforderlich. ^[33] Chrom bildet zum Schutz gegen Korrosion eine dünne Oxidschicht und ist damit in Stahllegierungen Träger der Passivität. Beim Erhitzen des Stahls wandert Chrom an die Oberfläche und bildet dort eine stabile Oxidschicht. Chrom liegt, wie das Aluminium im

Zeolithgitter in der Oxidationsstufe + 3 vor und kann, wie auch andere dreiwertige Ionen (z. B. B, Ga, Fe), in das Gitter vieler Zeolithe als T-Atom eingebaut werden.

Die Zusätze an Nickel verleihen den Stählen eine hohe Zähigkeit und Zugfestigkeit. In Verbindung mit Chrom verleiht Nickel ab einem Gehalt von 7 % chemische Beständigkeit. Nickel bildet einen schützenden und selbstheilenden Oxid- oder Hydroxidfilm. [34]

Weitere Legierungselemente werden eingesetzt, um andere Eigenschaften des Stahls zu verbessern. Zusätze von Vanadium, Molybdän und Wolfram schränken das Austenitgebiet ein und bilden beständige, sehr harte Carbide. Vanadium wird 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 sind zur Herstellung von Permanentmagneten geeignet. [35]

Da die Zeolithsynthesen in der Regel bei sehr hohen pH-Werten durchgeführt werden, muss der Einfluss der wichtigsten Legierungsbestandteile in alkalischen Lösungen berücksichtigt 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. [36]

6.4 Katalysator-Gewebepackungen

Zahlreiche Packungen und Füllkörper wurden in den letzten Jahren aus unterschiedlichen Materialien entwickelt. Bei der Materialauswahl stellen Anforderungen hinsichtlich der Material- und Fertigungskosten, der Korrosionsbeständigkeit, der mechanischen Festigkeit und

der Stoffaustauschleistung die entscheidenden Faktoren dar. Die Materialauswahl richtet sich nach dem im jeweiligen Anwendungsfall vorliegenden Anforderungen. Trotz gegebener Korrosionsbeständigkeit, weisen Füllkörper und Packungen aus Glas, Keramik, Porzellan, korrosionsbeständigen Kunststoffen (Polypropylen oder PTFE) einige Nachteile auf. Die Füllkörper oder Packungen aus Glas finden meist nur bei kleinen Versuchskolonnen Verwendung. In größeren Maßstäben können bei der Montage oder dem Betrieb sehr leicht Bruchschäden auftreten. Die Dauerbeständigkeit der Packungen und Füllkörper aus Keramik ist infolge der langsamen Herauslösung des Bindematerials meist unbefriedigend. Der erforderliche größere Kolonnendurchmesser der Porzellanpackungen stellt einen hohen Kostenfaktor dar und führt darüber hinaus zu einer eingeschränkten Trennleistung. Der Einsatz von korrosionsbeständigen Kunststoffen ist wegen der Werkstoffverweichung auf Anwendungen bei niedrigen Temperaturen (z. B. Abgaswaschkolonnen) begrenzt. Außerdem besitzen Trenneinheiten aus diesen, von der Flüssigkeit schlecht benetzbaren Materialien, geringe Trennleistungen. Die Flüssigkeit neigt zur Strähnenbildung, was die für den Stoffaustausch verfügbare Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit verringert. Daher werden diese Materialien nur in Fällen, in denen großen Flüssigkeitsbelastungen eine Rolle spielen, angewandt.

In der vorwiegenden Zahl der Anwendungsfälle werden Packungen aus rostfreiem austenitischem Edelstahl eingesetzt, der einen Kompromiss zwischen Korrosionsfestigkeit und Materialpreis bietet. Bestimmte Anwendungen lassen aufgrund der Korrosivität der aufzutrennenden Stoffe ausschließlich die Verwendung extrem teurer Sonderwerkstoffe, wie beispielsweise Titan, Tantal oder Hastelloy, zu. Alternativen zum Einsatz dieser teuren Metalle bieten sich nur in Ausnahmefällen. Zur Minimierung der Materialkosten werden die Wanddicken für die Füllkörper und Packungen möglichst dünn (0,1 bis 0,15 mm) gehalten. In der Praxis finden Packungen mit einer noch geringeren Wanddicke keinen Einsatz, weil solche Packungen zu instabil werden und sich bei dem Einbau oder während des Betriebs verformen würden. Die verformten Packungen behindern Gas- und Flüssigkeitsströmungen, dabei wird die Trennwirksamkeit massiv beeinträchtigt.

Bei den geordneten Packungen sind Geometrien in Kreuzkanalstruktur in der technischen Anwendung breit durchgesetzt. Die Packungen für Destillationskolonnen werden mit dem Zweck möglichst gleichmäßige Strömungen von Flüssigkeit und Gas über den gesamten Kolonnenquerschnitt einzustellen hergestellt. Derartige Packungen bestehen aus Teilelementen

gleicher Geometrie (z.B. aus zickzackförmig geknickten Blechen, Streckmetallen oder Drahtgeweben).

Folgende Bauformen sind zurzeit marktüblich:

- die Bauarten Montz A3, B1 und BSH der Fam. Montz GmbH, D-40705 Hilden,
- die Bauarten Sulzer BX, CY und Mellapak der Fam. Sulzer Chemtech AG, CH-8404 Winterthur,
- die Bauart FLEXIPAC der Fam. Koch-Glitsch, Wichita, Kansas 67208 (USA),
- die Bauart Intalox der Fam. Norton, Akron, Ohio 44309 (USA).

Strukturierte Packungen der Firma Sulzer mit Kreuzkanalstruktur haben sich als Einbauten in Rektifikationskolonnen, sowie als statische Mischer bewährt. Der Aufbau der Sulzerpackung wurde bereits in der Literatur ausführlich beschrieben.^[37,38] Heutzutage werden in der Regel zwei Packungstypen, die BX- und die CY-Packung, hergestellt. Ihre Abmessungen können der Tabelle 6.2 entnommen werden.

Tabelle 6.2: Abmessungen der Packungstypen BX und CY^[39,40].

Packungstyp	Basislänge b_0 [mm]	Neigungswinkel φ [grad]	Zahnwinkel γ [grad]
BX	10,2	30	78
CY	7,3	45	81

Die Packungen bestehen aus Drahtgewebepackungen mit einer sogenannten offenen Kreuzkanalstruktur, die gegeneinander um 90° verdreht sind. Die Abb. 6.4. zeigt als Beispiel ein solches Packungspaket des Typs BX. Mit Hilfe der Metallstreifen halten die einzelnen Drahtgewebesichten zusammen, deren oberer Teil nach außen ausgestreckt ist, so dass er als Wandabweiser figuriert.

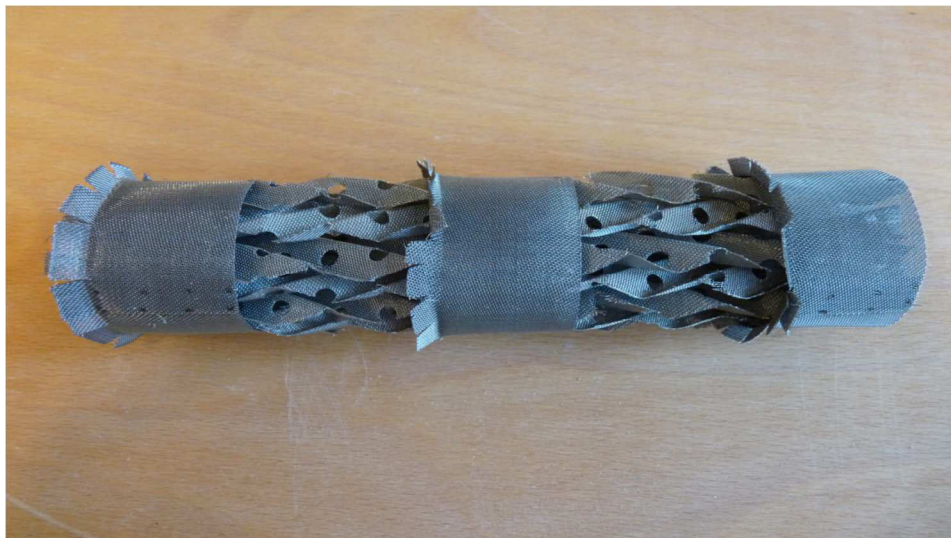


Abbildung 6.4: Packungselemente vom Typ BX der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH).

Die Abb. 6.5 gibt einen einzelnen Zahnkanal der Packung. Der Winkel φ zwischen der Kolonnenachse und der Zahnkanalrichtung wird als Neigungswinkel und der Winkel γ zwischen den Zahnkanalflanken als Zahnwinkel bezeichnet. Der Neigungswinkel φ ist von Gewebelage zu Gewebelage abwechselnd positiv oder negativ. Dadurch erfährt die Strömung einen intensiven seitlichen Transport. [39,40] Die Gesamtdicke δ_T einer berieselten Zahnkanalflanke setzt sich zusammen aus der Gewebedicke δ_G und den beiden Filmdicken δ_1 .

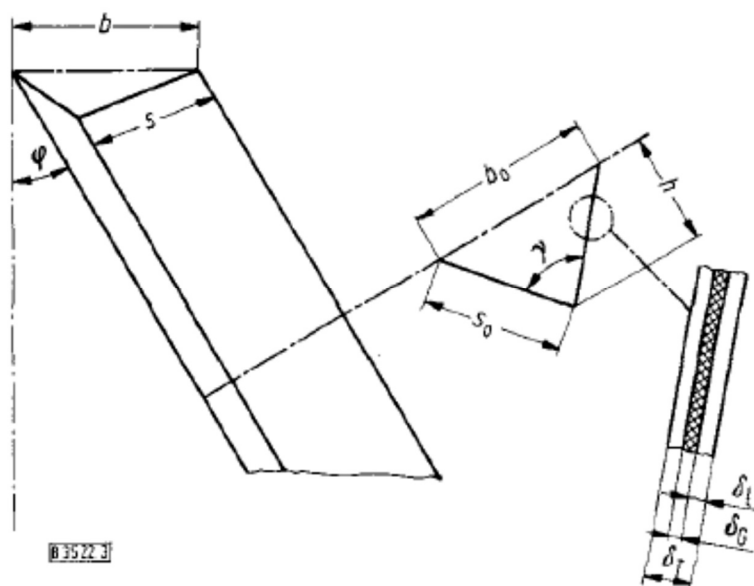


Abbildung 6.5: Geometrie eines einzelnen Zahnkanals. [39,40]

Im Fall der gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung können Randgängigkeiten vermieden werden. Auf der anderen Seite ist eine gute radiale Verteilung der flüssigen Phase nötig, um eine gleichmäßige Reaktionsführung zu gewährleisten und um die Hot-Spots zu vermeiden.^[41] Die Funktionsweise statischer Mischer ist in der Literatur sorgfältig beschrieben.^[42] Der gesamte Flüssigkeitsstrom wird in der Kreuzkanalstruktur der Packung in kleine Ströme angeteilt. Durch das gegeneinander Verdrehen um 90 ° des nächsten Packungspaket waagrecht zur Strömungsrichtung, werden diese kleineren Ströme ein weiteres Mal geteilt und mit anderen Teilströmen gemischt. Anhand von einer geschickten Anordnung statischer Mischerpackungen lässt sich der Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömung bei Reynoldszahlen zwischen 200 - 300 erzielen.^[43]

Zu den wichtigsten Eigenschaften statischen Mischer gehören:

- gleichmäßige Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Temperaturprofile infolge einer intensiven radialen Vermischung,
- ein enges Verweilzeitspektrum, durch eine geringe Rückvermischung und der Verminderung von Totzonen.

Sollen Gewebepackungen als strukturgebende Basis in der heterogenen Katalyse verwendet werden, muss der Katalysator so befestigt werden, dass gleichzeitig ein guter Kontakt zwischen der flüssigen Phase und dem Katalysator gesichert ist. In der Literatur sind Methoden des Auftragens von heterogenen Katalysatoren auf Gewebepackungen dargestellt, die auf *in situ* Kristallisation basieren.^[44] Vor allem wurden die Vorgehen gleichmäßiger Belegungen einer Gewebepackung aus Edelstahl getestet. Bei Verwendung von zeolithischen Katalysatoren in Systemen mit einer Flüssigkeit als kontinuierlicher Phase, werden in der Regel Rieselbettreaktoren eingesetzt. Kinetische Beschreibungen solcher Systeme müssen Fragen bezüglich der Wechselwirkungen von Reaktions- und Stofftransportvorgängen beantworten, weil die Stofftransportvorgänge oftmals sehr entscheidend sind und die Reaktion stark beeinflussen.^[45] Die Prozesse an der Partikeloberfläche spielen neben den Transportvorgängen im inneren poröser Katalysatorpartikel eine wichtige Rolle. Der äußere Stofftransportwiderstand hängt im entscheidenden Maße von der Umströmung der Katalysatorpartikel ab.

Zu den entscheidenden Vorteilen der Verwendung der Katalysator-Gewebepackungen in der Katalyse gehören die einfache Abtrennbarkeit des Produktes, sowie das Vermeiden von Produktverunreinigungen. Außerdem können Folgereaktionen durch eine definierte

Reaktionszone unterdrückt und die Selektivitäten durch die Katalysatorwahl wesentlich gesteuert werden.

Beispiele für das Aufwachsen des FeZSM-5 Zeolithfilmes auf einer Packung werden in Kapitel 7 diskutiert.

6.5 Literaturverzeichnis Kapitel 6

- [1] G. Ozin, A. Kuperman, A. Stein *Angew. Chem. Adv. Mater.*, **1989**, 101, 373.
- [2] G. Ozin, A. Kuperman, A. Stein *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, 28, 359.
- [3] S. P. Davis, E. von Rehren Borgstedt, S.L. Suib, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 712.
- [4] V. Valtchev, S. Mintova, *Zeolites*, **1995**, 15, 171.
- [5] H. P. Calis et al., *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 777.
- [6] C. Jansen, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, *Catal. Today*, 1996, 27, 123.
- [7] T. Bein, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1636.
- [8] B. Louis, L. Kiwi-Minsker, P. Reuse, A. Renken, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1454.
- [9] A. E. W. Beers et al., *Appl. Catal. A*, **2003**, 243, 237.
- [10] O. de la Iglesia et al., *Catal. Today*, **2007**, 125, 2 .
- [11] K.-D. Zanter, Dissertation, Carl von Ossietzky- Universität Oldenburg, **2005**.
- [12] A. Brehm, K.-D. Zanter, *Chem. Eng. Technol.*, **2002**, 25, 917.
- [13] 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.
- [14] 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**, 247.

- [15] A. Brehm, U. Antons, A. Bekurds, in Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes, Stud. Surf. Sci. Catal. 122 (Eds.: G. F. Froment, K. C. Waugh), Elsevier, Amsterdam, **1999**, 451.
- [16] A. Brehm, U. Antons, A. Bekurds, Chem.-Ing.-Tech., **1999**, 71, 388.
- [17] A. Brehm, K.-D. Zanter, Chem. Eng. Technol., **2002**, 25, 917.
- [18] J. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A.Calis, C.M. van den Bleek, F.Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil, Micropor.Mesopor. Mater., **1998**, 21, 213.
- [19] M. P. F. Delmas, D.M. Ruthven, Zeolites, **1996**, 16, 313.
- [20] J.C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatarlar, 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**, 215.
- [21] H. van Bekkum, E.M. Flaningen, J.C. Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [22] O.L. Oudshoorn, Zeolitic Coatings Applied in Structured Catalyst Packings, Delft University of Technology, Delft, **1998**.
- [23] T. Okubo, A. Tsuchida, T. Kato: Colloid Polym. Sci., **1999**, 277, 191.
- [24] Z.Wang, Y.Yan, Micropor. Mesopor.Mater., **2001**, 48 229.
- [25] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Micropor. Mesopor. Mater., **2000**, 38, 3.
- [26] M. Hanebuth, R. Dittmeyer, G. Mabande, W. Schwieger, Chem.-Ing.-Tech., **2003**, 75, 221.
- [27] 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**.
- [28] M.W. Anderson, K.S. Pachis, J. Shi, S.W. Carr, J. Mater. Chem., **1992**, 2, 255.
- [29] R. Althoff, B. Sellegren, B. Zibrowius, K.K. Unger, F. Schüth, Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., **1995**, 40, 240.
- [30] S. Mintova, J. Hedlund, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, Chem. Comm., **1997**, 15.
- [31] V. Valtchev, S. Mintova, I. Vasilev, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1994**, 979.

- [32] V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, *Zeolites*, **1995**, 15, 679.
- [33] C.W. Wegst, *Stahlschlüssel*, 16. Auflage, Verlag Stahlschlüssel Wegst, Marbach, **2010**.
- [34] U. Brill, in *Korrosion und Korrosionsschutz*, (Ed.: E. Kunze), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 1076.
- [35] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [36] Persönliche Mitteilung: G. Mabande, W. Schwieger, Universität Nürnberg-Erlangen, **2004**.
- [37] C.Jansen, W. Nugroho, H. van Bekkum, *Controlled Growth of Thin Films of Molecular Sieves on Various Supports*, Proc. 9th Int. Zeolite Conf. Montreal, **1992**, 247.
- [38] H. P. Calis et al., *Chem. Ing. Tech.*, **1995**, 67, 777.
- [37] M. Huber, *Sulzer techn. Rdsch.*, **1967**, 49, 30.
- [38] M. Wartenweiler, *Sulzer techn. Rdsch.*, **1970**, 52, 84.
- [39] M. Zogg *Chemie-Ing.-Techn.* 45. Jahrg., **1973**, 2.
- [40] M. Zogg, *Dissertation 4886*, ETH Zürich **1972**.
- [41] R. Taylor, R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 5183.
- [42] W. Tauscher, G. Schütz, in *Static Mixing Elements*, Sulzer Technical Review Vol. 2, Sulzer, Winterthur, **1973**.
- [43] J.-P. Stringaro, P. Collins, O. Bailer, in *Structured Catalysts and Reactors* (Eds.: A. Cybulski, J.A. Moulijn), Marcel Dekker, New York, **1998**, 393.
- [44] A. Brehm, U. Antons, M. Knauss, *Preparation of ZSM-5 Zeolite Film on Metal. Support*, präsentiert auf der ACHEMA 97.
- [45] J. Gmehling, A. Brehm, *Lehrbuch der Technischen Chemie (Band2) - Grundoperationen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **19**.

Experimenteller Teil

Kapitel 7 - FeZSM-5 Zeolith Synthese

7.1 FeZSM-5 Synthesewege und Vorbehandlung der Reagenzien

Zunächst wurde versucht die in der Literatur beschriebenen hydrothermalen Synthesewege von FeZSM-5 in unseren Laboratorien zu reproduzieren. Ausführliche Beschreibungen der Synthesegänge sind im Abschnitt 4.6 dargestellt.

Daraus werden folgenden Vorschriften angewendet:

- Patent von V.N. Romannikov et al. ^[1], der die zahlreichen molaren Synthesegelzusammensetzungen beschreibt.
- Methode zur Darstellung von verschiedenen Kristallgrößen des FeZSM-5 von Huiyong Sun et. al. ^[2]
- Die Synthese ohne Aluminiumquelle von Beata Michalkiewicz. ^[3]
- Die Synthese von A. Brückner et. al. ^[4]

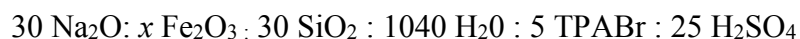
Bei dem Versuch der FeZSM-5 Synthese nach der Vorschrift des Patents von V. N. Romannikov, ist die Bildung großer Kristalle ($\varnothing \approx 50 \mu\text{m}$) gelungen. Das Erscheinungsbild entsprach der in der Literatur beschriebenen Morphologie (vgl. Anhang, Abbildungen 9.1 a und b). Die XRD-Analyse beweist aber, dass während der Synthese Zeolith - Analzyn erzeugt wurde. Da im Originalpatent die Synthesezusammensetzungen des Gels und Reaktionszeit nicht vorgeschlagen wurden, wurden diese Werte variiert. Trotzdem ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, nach dieser Vorschrift FeZSM-5 zu synthetisieren.

Die von Huiyong Sun vorgeschlagene Methode brachte amorphes Material in dem vereinzelt kleine Kristalle ($\varnothing \approx 5,17 \mu\text{m}$) lokalisiert werden konnten. (Anhang der Abbildungen 9.2 a und b). Zusätzliche Syntheseveruche mit verlängerter Syntheszeit führten ebenfalls zur Bildung von amorphem Material. Somit ist die Reproduktion der Ergebnisse von Huiyong Sun et al. nicht gelungen.

Die Synthesen, die nach den Angaben von Beata Michalkiewicz durchgeführt wurden, lieferten ebenfalls ein amorphes Material. In den Abbildungen 9.3 a und b (s. Anhang) sind repräsentative REM-Aufnahmen dargestellt. Trotz Variation der Reaktionszeit, konnte nur amorphes Material im Bodensatz und an der Autoklavenwand nachgewiesen werden.

Die Synthese von FeZSM-5 erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift, die auf eine Publikation von A. Brückner^[4] zurückgeht. Als Ausgangssubstanzen wurden: Eisen(III)-Sulfat ((Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O) als Eisenquelle, Schwefelsäure (98%), Wasserglas, Tetrapropylammoniumbromid als strukturdirektierendes Reagenz und Wasser verwendet.

Der Ansatz der Reaktionslösung wird so berechnet, dass der 200 ml fassende Einsatz zu ca. 75 % gefüllt wird. Die Zusammensetzung des Syntheseansatzes entspricht somit:



x wurde variiert von 0,33 bis 2

Zunächst wurde ein Reagenzgemisch A vorbereitet. Dafür wurde in einem Dreihalskolben Eisen(III)-Sulfat in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit der H₂SO₄ angesäuert und weiter bei Raumtemperatur gerührt. Die Synthese von Lösung B erfolgte durch Mischen des Wasserglases mit Wasser im Heizpilz bei einer Temperatur von 354 K. Nach 30 Minuten Rühren wurde Lösung B zur Lösung A tropfenweise zugegeben und nochmals für 30 Minuten gerührt. Hierbei konnte eine optische Veränderung der Syntheselösung beobachtet werden. Diese wurde deutlich viskoser und führte vermutlich zu einer verbesserten Kristallkeimbildung während der Gelphase. Anschließend wurde zur trüben Reaktionsmischung das Templat beigemischt. Nach einstündigem Nachrühren wurde das Synthesegel in einen Edelstahlautoklaven überführt.

Die für die Zeolithsynthese verwendeten Autoklaven sind in der Abb. 7.1. dargestellt. Diese bestehen aus Edelstahl (V4A), in welchen sich ein PTFE-Einsatz befindet. Die Autoklaven mit Syntheseinsätzen wurden sorgfältig verschlossen. Anschließend wurden diese in einem Rotationsofen bei einer Temperatur von 448 K positioniert, sodass die Reaktion unter autogenem Druck ablief. Nach Ablauf der Synthesezeit mussten die Autoklaven an der Luft auf Raumtemperatur vollends abgekühlt werden und wurden unter dem Abzug vorsichtig geöffnet.

Das feinkristalline Zeolithprodukt wurde abfiltriert und gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden mehrere Synthesen durchgeführt. Jeder Versuch ist mindestens dreimal wiederholt worden, um die Fehler klein zu halten. Da auch auf den PTFE-

Einsätzen Zeolithkristalle aufwachsen können, mussten die Autoklaven nach der Zeolithsynthese und dem Abgießen der Lösung mit 40 % - iger Flusssäure gereinigt werden.



Abbildung 7.1: Edelstahlautoklav mit PTFE-Einsatz.

Nachteilig bei der Anwendung dieser Synthese sind die relativ langen Synthesezeiten, sowie ein vergleichsweise hoher Templatverbrauch. Vorteile hingegen sind der Einsatz von zugänglichem Wasserglas und die hohe Ausbeute an FeZSM-5 aus der Synthesemischung. Das FeZSM-5 lässt sich durch Kalzinieren in die für die weiteren katalytischen Austestungen wichtige Form überführen.

7.2 Variation der Syntheseparameter

Im Hinblick auf die Festlegung einiger Versuchsparameter wurde untersucht, ob die Synthesetemperatur, die Rotationsgeschwindigkeit, die Reaktionszeit und / oder das Si/Fe-Verhältnis einen Einfluss auf das Erscheinungsbild der FeZSM-5 Kristalle nehmen. Die Variationen sind durchgeführt worden, um das Wachstum größerer Kristalle während einer kürzeren Reaktionszeit und die anschließend bessere *in situ* Belegung auf dem Trägermaterial zu ermöglichen.

Die Kristallisationszeit-Kurve für MFI- Zeolithe kann aus der Literatur entnommen werden [5]. Nach der Keimbildungsphase, die etwa 20 Stunden beträgt, beginnt das Kristallwachstum erst langsam. Die Kinetik des Kristallwachstums lässt sich durch die Gesetze der Ostwald-Reifung ermitteln. Die Synthese kann zu jedem Zeitpunkt unterbrochen werden, um den Kristallisationsgrad zu bestimmen. Anschließend kann die Synthese fortgesetzt werden. Die Syntheselösung verändert sich über den Zeitraum der Reaktion von einer Suspension über ein hochviskoses Gel zu einer klaren Flüssigkeit bei Abschluss der Reaktion. Die Reaktionszeit wurde von 48 - 120 Stunden variiert. Diese Zeiträume wurden verfolgt, um eine möglichst kurze Synthesezeit zu bestimmen.

Außer von der Synthesezeit ist das Erscheinungsbild der von der Reaktionstemperatur abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperatur im Bereich von 140 - 180 °C variiert, mit dem Ziel, durch geeignete Variation der Synthesetemperatur die Synthesezeit der FeZSM-5-Synthesen erheblich zu verkürzen.

Weiterhin wurde untersucht, ob die Synthese im gerührten oder im statischen Zustand durchgeführt werden sollte.

Beim Ansetzen der Synthesemischung, die das Ziel hatten, Eisen in Gitterpositionen einzubauen, wurden das Si/Fe-Verhältnis und der Na₂SiO₃-Gehalt von 28,3 bis 56,6 g variiert. Zur Synthese von FeZSM-5 Kristallen mit entsprechendem Si/Fe-Verhältnis (180, 120, 60, 30) wurde die Menge an Eisensulfat entsprechend angepasst. Interessant war in diesem Zusammenhang, ob dies Auswirkungen auf die Art der Eisenspezies und damit evtl. auch auf die Aktivität haben würde. Eine eingehende Charakterisierung ist im Abschnitt 7.4 beschrieben.

7.3. Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf das Erscheinungsbild von FeZSM-5 Kristallen.

Nach der Variation der Reaktionszeit konnte als Ergebnis festgestellt werden, dass eine Reaktionszeit von 3 Tagen ausreichend ist. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit konnte die Ausbeute an Bodensatz nicht erhöht werden, außerdem führte dies zu einer Änderung der Kristallmorphologie. Die REM-Aufnahme zeigt, dass die Kristalle scheinbar teilweise rekristallisiert sind. (s. Anhang 9.4 a und b.)

Ein direkter Einfluss der Temperatur auf das Erscheinungsbild der FeZSM-5 Kristalle wurde nicht beobachtet. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Kristallisationszeit bei kleineren Temperaturen verlängert. Aus diesen Gründen wurde die Reaktionstemperatur für die folgenden Versuche auf, in der Regel, 175°C festgelegt, um gleichzeitig möglichst kurze Reaktionszeiten zu gewährleisten.

Die Untersuchungen der FeZSM-5 Synthesen wurden im statischen und gewälzten Zustand unter Variation der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur durchgeführt. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass in statischen Zustand zeolithisches Material gemischt mit amorphem als Bodensatz entstand. Aus diesen Gründen wurde auf die weitere Verwendung dieser Synthesevariation bei den Untersuchungen verzichtet. Somit wurden nur noch gewälzt Synthesevarianten verwendet.

Abhängig von Na_2SiO_3 -Gehalt wurden zwei verschiedene Kristallmorphologien erhalten. Bei vergleichsweise niedrigem Na_2SiO_3 -Gehalt (28,3 g) bilden sich quaderförmige Kristalle (siehe Abb. 7.2 a – d). Bei höherem (56,6 g) Gehalt zeigen viele stäbchenförmige Kristalle ein strahlenförmig radiales Wachstum und bilden runde Agglomerate aus (Abb. 7.3 a - b). Die durchschnittliche Kristallgröße für beide Kristallmorphologien beträgt 6 bis 30 μm .

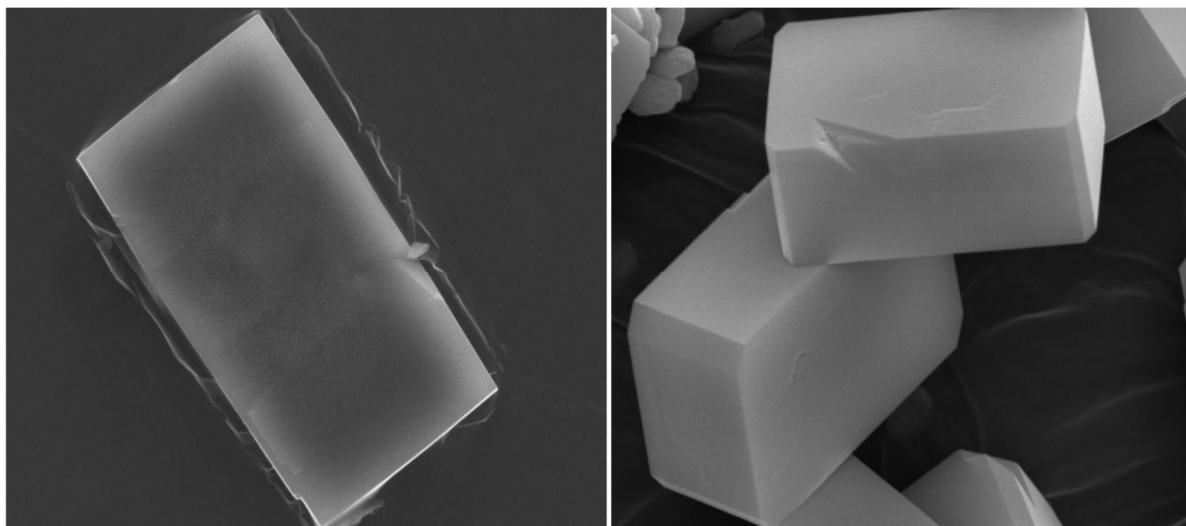


Abbildung 7.2 a-b: REM-Aufnahmen von FeZSM-5 Kristallen mit quaderförmiger Morphologie.

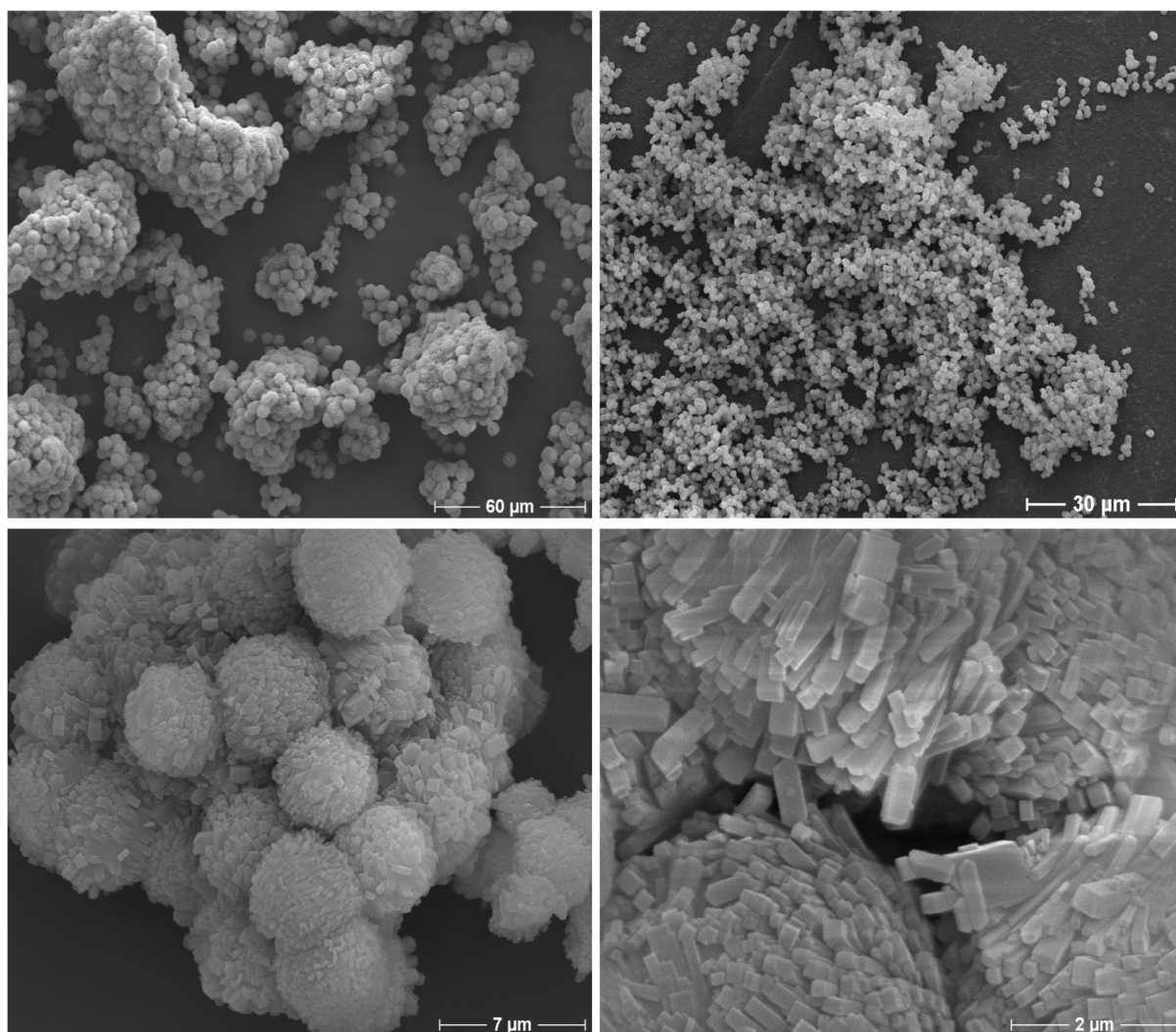


Abbildung 7.3 a-b: REM-Aufnahmen von FeZSM-5 Kristallen mit runder Morphologie.

Eine exakte Abhängigkeit zwischen eingesetztem Na_2SiO_3 -Gehalt und gebildeter Kristallmorphologie kann nicht erkannt werden. Schon bei unbedeutender Abweichung vom oben genannten Na_2SiO_3 -Gehalt bilden sich in einem Syntheseansatz Kristalle gemischter Morphologie (s. Anhang Abb. 9.5 a und b).

Die Variationen der Si/Fe-Verhältnisse sind in der Tabelle 7.1. dargestellt. Grundsätzlich konnte nachgewiesen werden, dass die Erhöhung des Si/Fe -Verhältnisses einer kleineren Ausbeute an Kristallen entspricht. Aus der optischen Betrachtung der FeZSM-5 Kristalle konnte erkannt werden, dass die Synthesen mit höherem Si/Fe-Verhältnis zum Wachstum weiß gefärbter Kristalle führten. Hieraus lässt sich vermuten, dass das Eisen komplett im Zeolithgitter eingebaut werden konnte. Die Synthesen mit höherem Si/Fe-Verhältnis wurden anschließend für die Erzeugung von FeZSM-5-Filmen auf Edelstahlsubstraten eingesetzt.

Tabelle 7.1: Variation des Eisengehalts im Syntheseansatz.

FeMFI-5	Verhältnis Si/Fe	Farbe
1	180	weiß
2	120	weiß-gelb
3	60	hell-gelb
4	30	gelb-braun

Fazit

Die Ergebnisse dieses Kapitel verdeutlichen, dass die Reproduktion mancher FeZSM-5-Synthesen aus der Literatur nicht möglich waren. Es gelang jedoch mit der nach A. Brückner modifizierten, hydrothermalen Synthese FeZSM-5 darzustellen. Unter Anwendung dieses Syntheseweges wurden Versuche im Autoklaven mit verschiedenen Si/Fe-Verhältnissen im Ansatz durchgeführt. Außerdem wurden diese um einen Versuch mit dem ^{57}Fe -Isotop und einem Si/Fe-Verhältnis von 120 ergänzt. Diese Probe wurde mittels Mößbauerspektroskopie

untersucht, da das ^{57}Fe -Isotop es wegen seiner Eigenschaften (siehe Kapitel 5.5) erlaubt, die Natur des Eisens in der Probe mit geringem Eisengehalt zu untersuchen. Da bei der Synthese mit ^{57}Fe -Isotop zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden mit dieser Probe nur Mößbaueruntersuchungen durchgeführt. Die Variation des Na_2SiO_3 -Gehaltes führte zur Bildung quader- und rundförmiger FeZSM-5 Morphologien. Die zahlreichen Kristalluntersuchungen in den Kapiteln 7.4.1 bis 7.4.7 zeigen, dass die höchsten durchschnittlichen Kristallinitäten erreicht wurden und dass Eisen sich effektiv einbauen ließ.

7.4 Charakterisierung von FeZSM-5 Kristallen

7.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Es wurden Aufnahmen der Kristalle jeder Zeolithsynthese angefertigt, um einen optischen Vergleich der Proben vornehmen zu können. Aus diesen Aufnahmen wurden die Kristallgrößen ermittelt bzw. mit den Literaturangaben verglichen.

Die erhaltenen Zeolithkristalle wiesen innerhalb eines Syntheseansatzes eine in etwa einheitliche Größe auf und besaßen eine typische Form (vgl. Abbildung 7.2 a, b und 7.3 a, b). Bei unterschiedlichen Syntheseansätzen schwankte die Größe der Kristalle zwischen 6 und 30 μm .

7.4.2 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die analytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie und zusätzlich mit der ICP (siehe Abschnitt 7.4.7), um durch einen Vergleich der Ergebnisse eventuelle Fehler der Analysenmethoden zu identifizieren.

Die Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Abb. 7.4 a, b) belegen, dass die Verteilung der Komponenten auf der äußeren Oberfläche sehr gleichmäßig ist. Für beide Kristallmorphologien sind die detektierten Eisenionen (der Ionenradius $\text{Fe}^{3+} = 0,064 \text{ nm}$) gleichmäßig in der MFI-Struktur verteilt (der Ionenradius $\text{Si}^{4+} = 0,041 \text{ nm}$). Einige Unterschiede finden sich bei der Probe, die die runde Zeolithmorphologie aufweist. Diese FeZSM-5 Zeolithe zeigen eine deutlich höhere Intensität des Eisens.

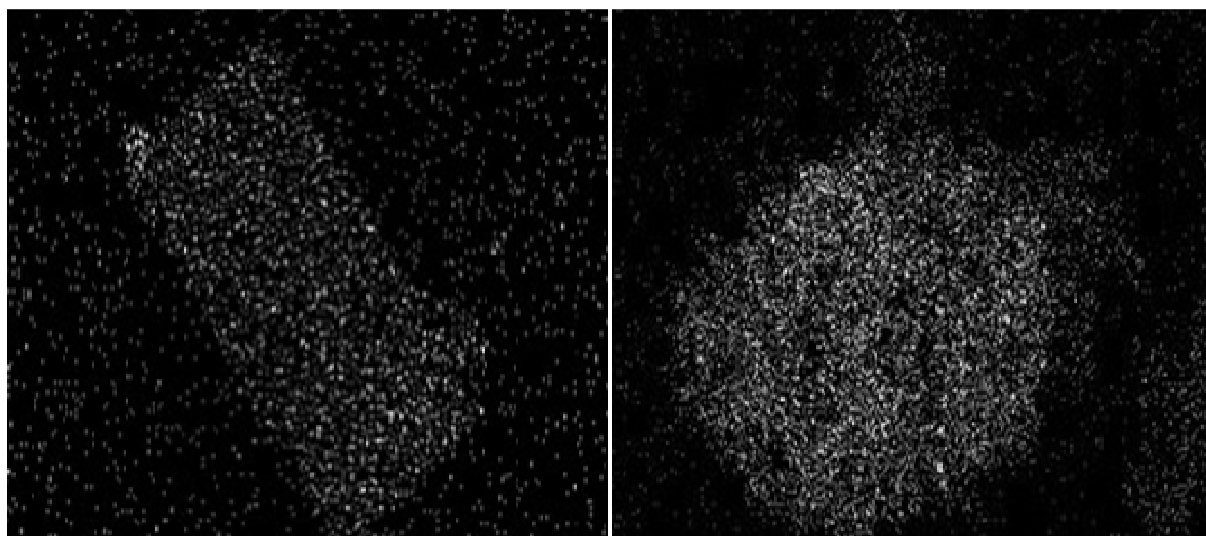


Abbildung 7.4: Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Fe-MFI-Probe. Die Verteilung des Eisens in a) der runden Morphologie sowie b) der kantigen Morphologie.

Dazu bestätigen die EDX-Untersuchungen, dass sich sowohl Eisen als auch Silizium, Natrium, Sauerstoff und in Spuren Aluminium, Molybdän, sowie Kupfer an der Kristalloberfläche befinden. Die quantitative Auswertung deutet darauf hin, dass die in Spuren detektierten Elemente aus materialtechnischen Verunreinigungen stammen. Ferner ist die Ausprägung der Signale des Eisens abhängig vom Gehalt des Eisens im Syntheseansatz. Ein derartiges lineares Verhältnis zwischen dem eingesetzten Eisen und der Ausprägung des Peaks, sowie die

gleichmäßige Verteilung der Eisenatome auf der Kristalloberfläche wurden auch von [6-8] beschrieben.

7.4.3 Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Es wurden XRD-Spektren der unbehandelten und der kalzinierten FeZSM-5 Zeolithe (Si/Fe = 180, 120, 60, 30) aufgenommen. In der Abbildung 7.5 sind die Daten der Pulverdiffraktometrie der in dieser Arbeit synthetisierten Zeolithe gezeigt. Diese weisen die (aus der Literatur bekannten) typischen Reflexe für MFI-Strukturen auf. Alle Diffraktogramme zeigen eine gerade Basislinie und belegen eine hohe Kristallinität beider Morphologien. Als Referenz der Abbildung ist im Anhang das Diffraktogramm eines HZSM-5 beigefügt (Anhang Abb. 9.22).

Mit der Erhöhung des Eisengehalts im FeMFI wird die Intensivitätsverteilung der Signale wie folgt beeinflusst. Die Linie $2\Theta = 45,5$ wächst mit dem Verhältnis Si/Fe, dies beweist den Eintritt des Eisens in das Zeolithgitter. Ferner kann durch das Ausbleiben der Linien $2\Theta = 38,69$ sowie $41,64$, die charakteristisch für das Auftreten von (Hämatits) Roteisenstein sind, ausgeschlossen werden, dass das Eisen in das Gitter der MFI-Struktur eingebaut ist.

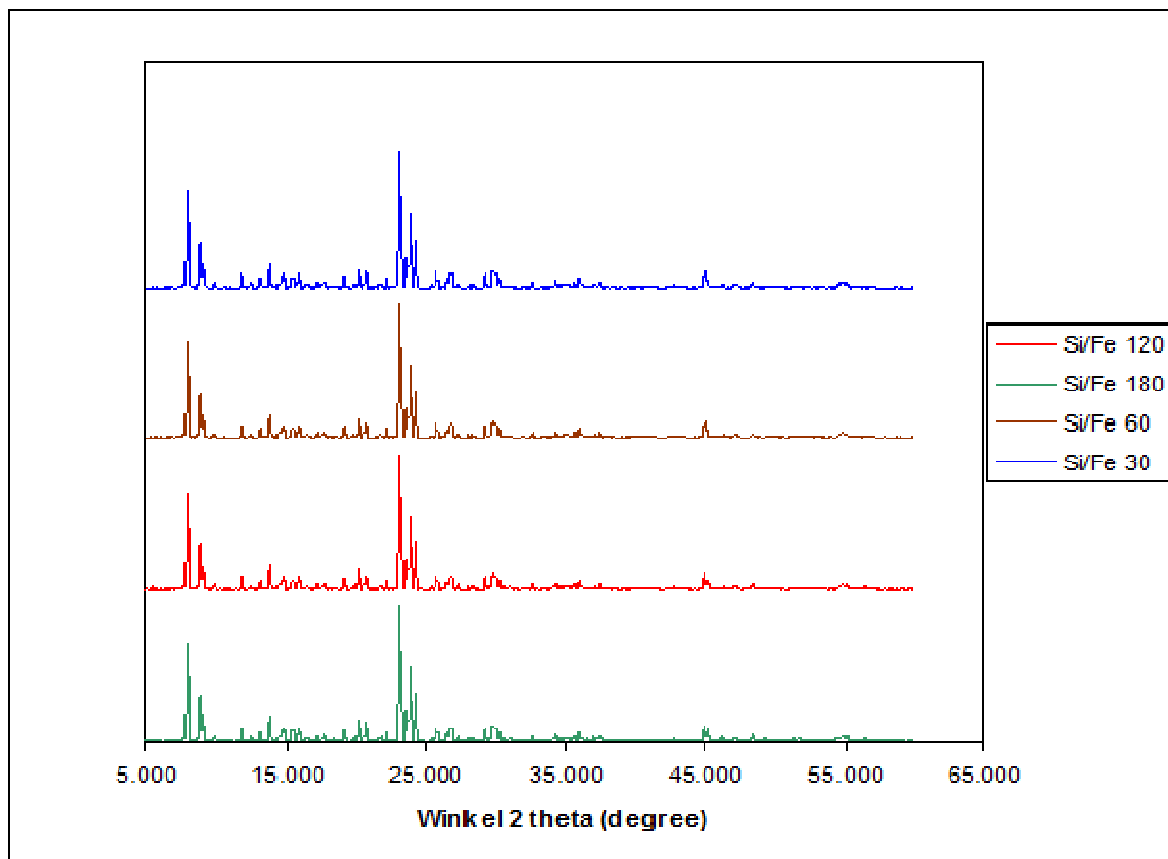


Abbildung 7.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von präparierten FeZSM-5-Proben mit verschiedenen Si/Fe-Verhältnissen.

7.4.4 Die Infrarot-Spektroskopie

Mittels Infrarot-Spektroskopie wurden Proben mit einem Si/Fe-Verhältnis von 30 und 120 gemessen. Die Auswertung anhand der Transmissionsdaten erfolgte vor allem im Fingerprint-Bereich von $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ durch Vergleiche mit Literaturdaten zur Infrarot-Spektroskopie. In den Infrarot-Spektren (Abb. 7.7 und 7.8) zeigt der Strukturbereich des ZSM-5 (1800 bis 200 cm^{-1}), die für diesen Zeolithen charakteristischen Banden bei $1640, 1220, 1100, 800 \text{ cm}^{-1}$, so dass die Infrarotspektren für beide Proben ähnlich oder gleich oder analog, da sie die Linien zwischen $1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch für die Skelettviibration der Struktur MFI (ZSM) sind, aufweisen. ^[9] Die Halbwertsbreite der letztgenannten Schwingungen lässt sich hierbei als

ein Kriterium für die Kristallinität des Zeolithen heranziehen. Die Infrarot-Spektroskopie aller Proben zeigt eine hohe Kristallinität der Zeolithe. Banden, die Schwingungen des Zeolithgitters zuzuordnen sind, treten im Wesentlichen bei Wellenzahlen kleiner als 1300 cm^{-1} auf. Hierbei ist zwischen strukturunabhängigen, internen Tetraederschwingungen der TO_4 -Tetraeder und externen Tetraederschwingungen der Tetraederverknüpfungen, welche typisch für diverse Strukturelemente sind und somit den Zeolithen identifizieren, zu unterscheiden. Die Linien zwischen 855 und 882 cm^{-1} deuten auf isolierte $[\text{FeO}_4]$ -Teilchen hin (Abb. 7.8).^[10] Damit bestätigt die IR-Analyse, dass in den gelb gefärbten Proben das Eisen sowohl extrakristallin im Porengefüge, als auch als Gitterbestandteil vorliegt.

Die größte Verunreinigung bei den ZSM-5 Kristallen ist amorphes Material, das eine Absorptionsbande bei 468 cm^{-1} und keine bei 550 cm^{-1} aufweist. In beiden Untersuchungen konnte die Bande für amorphes Material nicht detektiert werden. Kleinere Banden bei 1380 , 1460 und 1480 cm^{-1} sind auf das Templat-Ion TPA^+ zurückzuführen. Die typische Gerüstschwingungsbande bei etwa 950 cm^{-1} ist ein Beweis für die isomorphe Substitution von Gerüstatomen.^[11] Adsorbiertes Wasser zeigt eine typische Deformationsbande bei 1640 cm^{-1} .

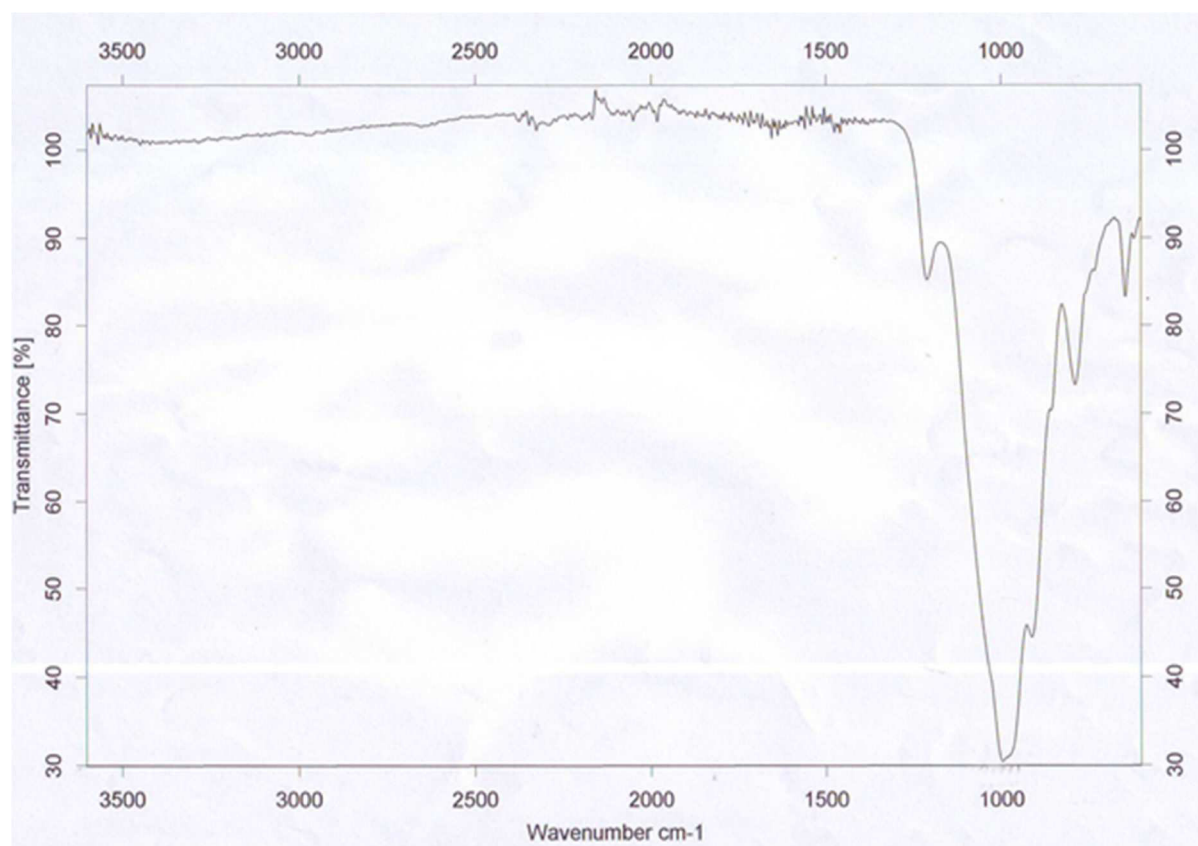


Abbildung 7.7: IR-Spektren der FeZSM-5 Probe mit einem Si/Fe-Verhältnis 120.

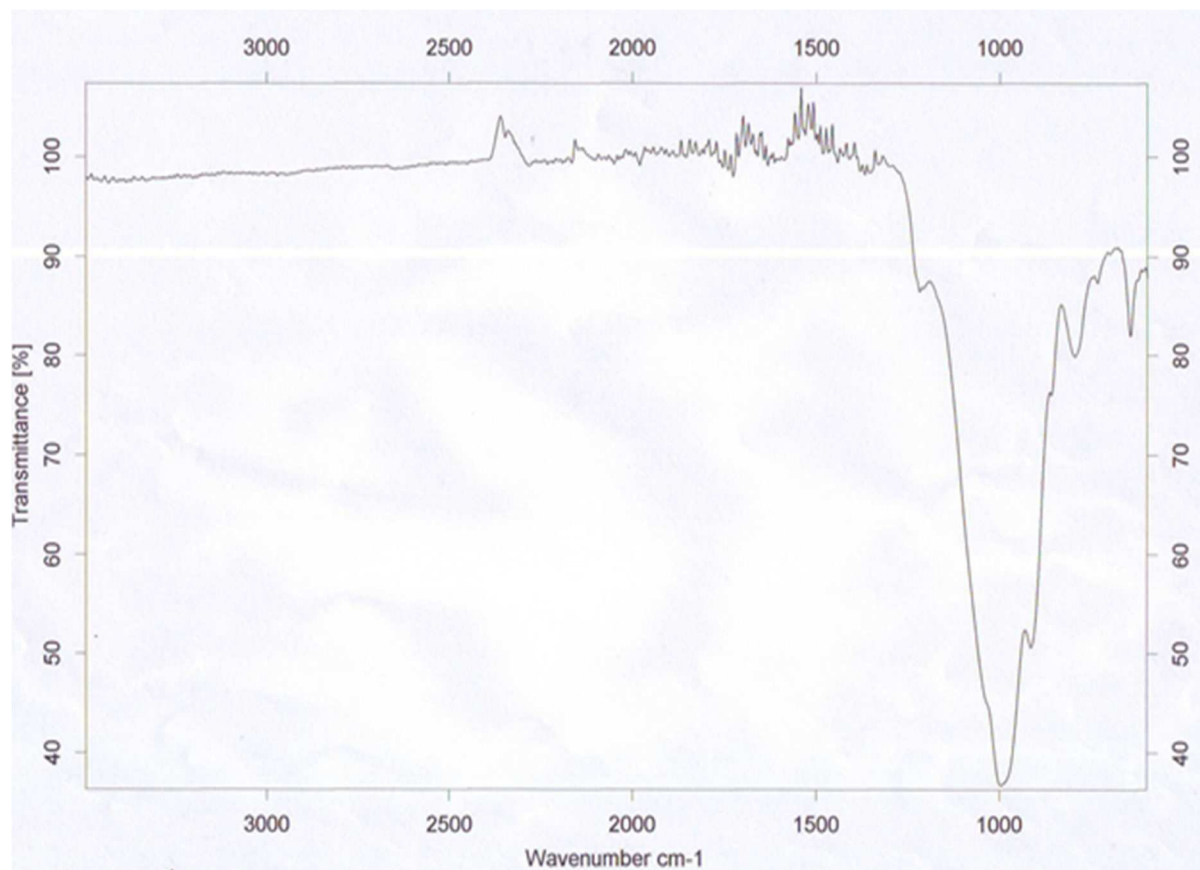


Abbildung 7.8: IR-Spektren der FeZSM-5 Probe mit einem Si/Fe-Verhältnis 30.

7.4.5 Mößbauer-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Spektren von vier ausgewählten FeZSM-5 ausgewertet. Zur Vorbehandlung sind alle Katalysatoren gewaschen und getrocknet worden. Die untersuchten Proben unterscheiden sich dabei in den post-synthetischen Behandlungsschritten und dem Eisengehalt.

Die spektralen Hauptparameter Isomer-Shift (IS) (mm/s) und Quadrupolaufspaltung (QS) (mm/s) ermöglichen Schlussfolgerungen nicht nur über den Zustand des Eisens, sondern auch über die Koordination. Die bei Raumtemperatur detektierte IS-Verschiebung (auch chemische Verschiebung genannt) charakterisiert die Dichte des s-Elektrons des Fe-Nukleons und gibt somit Auskunft über den Koordinationszustand sowie den Oxidationsgrad. IS - Werte $< 0,3$ mm/s sind für Fe^{3+} -Ionen in tetraedrischer Koordination (Fe^{3+} Th) typisch, während IS-Werte

$> 0,3$ eine oktaedrische Koordination anzeigen. ^[12-14] Der Quadrupol-Shift (QS) wird von dem Ausmaß der symmetrischen Umgebung des Fe-Ions durch Liganden beeinflusst. Der QS-Wert für Fe^{3+} in idealer tetraederischer Umgebung ist gleich Null. Hydroxylverbindungen des Eisen-Komplexes bewirken einen QS-Wert < 1 mm/s, was auch für mononukleare highspin-Komplexe des Eisens charakteristisch ist. ^[14] Bei der im Anhang dargestellten Abbildung 9.24 weist die Dublette einen IS auf, der typisch für dreiwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination ist (Menil 1985). Die im Anhang befindlichen Abb. 9.23 und 9.24 weisen für die Dubletten 1 und 2 IS-Werte auf, die beide ebenfalls typisch für dreiwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination sind. ^[15]

Für alle Proben wurde ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis bereits nach wenigen Stunden erzielt, was als vergleichsweise schnell anzusehen ist. Jede der Proben wurde in Geschwindigkeitsbereichen mit Maximalgeschwindigkeiten von ± 3 mm/s und ± 10 mm/s gemessen, um einerseits die mögliche Existenz einer breiten Dublette und von magnetisch geordnetem Fe (gekennzeichnet durch das Auftreten von Sextetts) nachweisen zu können und andererseits eine gute Auflösung des Zentralpeaks zu ermöglichen. Die erhaltenen Abhängigkeiten für jede der Proben stellen die Abbildungen 7.9 - 7.16 dar.

Ein erster Vergleich mit Mößbauer-Spektroskopie aus der Literatur lässt den Schluss zu, dass die gefitteten Hyperfeinparameter typisch für Zeolithe sind. ^[16] Alle Proben zeigen eine hohe Heterogenität der Fe-Spezies, was sich in den komplexen Spektren und der Vielzahl der zur Beschreibung der Signale erforderlichen Multipletts (Dubletts und Sextetts) äußert.

Das FeZSM-5 mit normalem Si/Fe = 60 Verhältnis weist einen ungewöhnlichen Untergrund auf und wurde daher in zwei verschiedenen Geschwindigkeiten vermessen.

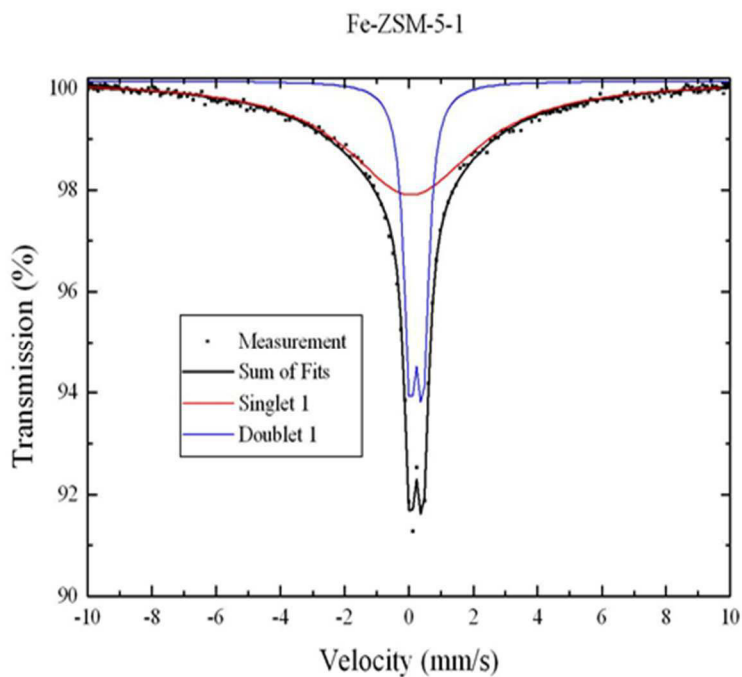


Abbildung 7.9: Spektrum von FeZSM-5 (Si/Fe = 60) Pulver bei Raumtemperatur.

Tabelle 7.2: Hyperfeinparameter der Unterspektren in Abb. 7.9.

FeZSM-5 (1)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	Area (%)
Singlet 1	0,173 (21)	--	2,453 (64)	70,4 (11)
Doublet 1	0,348 (2)	0,409 (3)	0,217 (4)	29,61 (48)

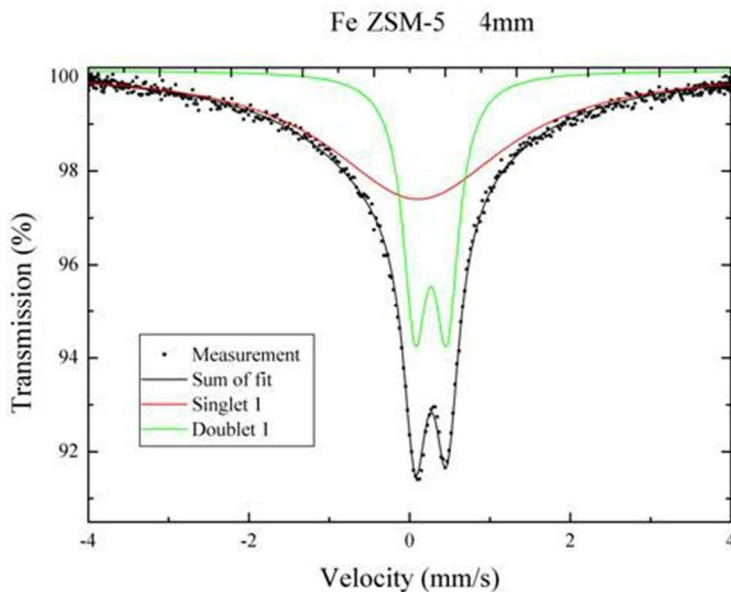


Abbildung 7.10: Spektrum von Fe-ZSM-5 (Si/Fe = 60) Pulver bei Raumtemperatur im Geschwindigkeitsbereich von ± 4 mm/s. Fit mit zwei Dublett-Funktionen.

Tabelle 7.3: Hyperfeinparameter der Unterspektren in Abb. 7.10.

FeZSM-5 (1)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	Area (%)
Singlet 1	0,215 (17)	--	1.349 (65)	67,1 (1.8)
Doublet 1	0,376 (2)	0,394 (4)	0,181 (5)	32,9 (1.1)

Die Isomerverschiebungen der Dublette 1 (Abb. 7.9, 7.10 und Tab. 7.2, 7.3) sind typisch für oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} und sind in allen Spektren zu finden. Die Dublette 1 entspricht der Dublette 1, welche aus der Literatur nach den Messungen am FeZSM-5 bereits bekannt ist. Das Singulett wurde zur Darstellung des Untergrundes verwendet. Ursache für dieses sehr breite Signal ist das Vorliegen des Eisens in der Struktur der Probe.

Die Isomerieverschiebungen der drei anderen Proben sind typisch für oktaedrisch koordiniertes high-spin Fe^{3+} . Das Fehlen des Sextetts zeigt den Paramagnetismus der Proben. Der Isomer-Shift (IS) bestätigt die Anwesenheit des Fe im MFI-Gitter. Die Existenz des breiten Peaks ist nur für die Probe mit ^{57}Fe Isotop festgelegt, während für die letzte Probe eine deutliche Dublette festgelegt ist. Die spektrale Analyse der Proben ist für die verschiedenen Geschwindigkeiten der Messung in der Tabelle 7.4 vorgestellt.

Tabelle 7.4: Gefittete Hyperfeinparameter der Unterspektren in allen Proben, gemessen im Geschwindigkeitsbereich von ± 3 mm/s. Die IS ist bezogen auf die Isomerieverschiebung des α -Fe bei Raumtemperatur und Normaldruck.

Sample	Supsp.	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	Area (%)
FeMFI-5 (2)	Singlet 1	0,371 (8)	--	0,94 (11)	50,5 (40)
	Doublet 1	0,381 (1)	0,325 (14)	0,111 (15)	21 (10)
	Doublet 2	0,379 (2)	0,524 (75)	0,183 (19)	29 (15)
FeMFI-5 (3)	Doublet 1	0,380 (81)	0,381 (2)	0,153 (2)	71,6 (21)
	Doublet 2	0,354 (3)	0,752 (2)	0,248 (6)	28,4 (23)
FeMFI-5 (4)	Doublet 1	0,381 (1)	0,383 (1)	0,158 (3)	60,3 (34)
	Doublet 2	0,374 (2)	0,645 (53)	0,409 (8)	39,7 (37)

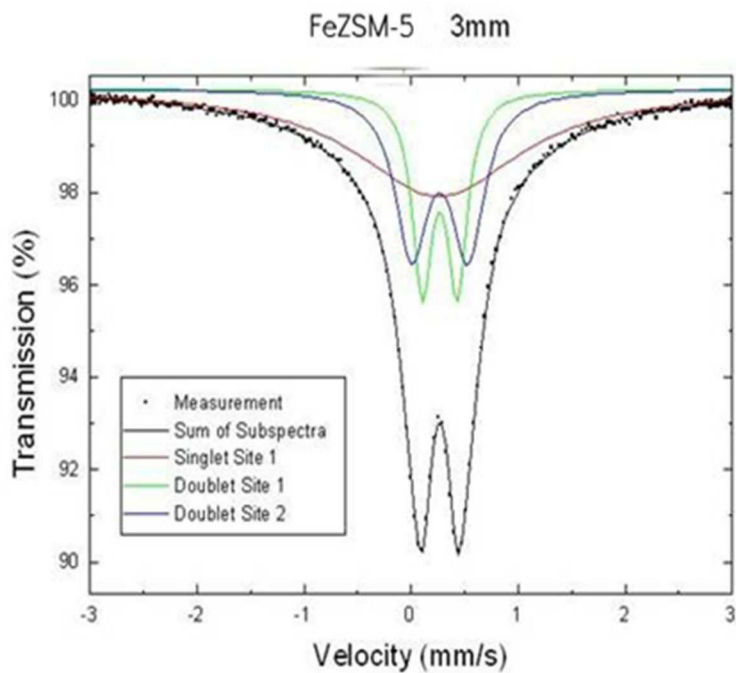


Abbildung 7.11: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der Probe mit dem ^{57}Fe -Isotop bei einer Geschwindigkeit von 3 mm/s.

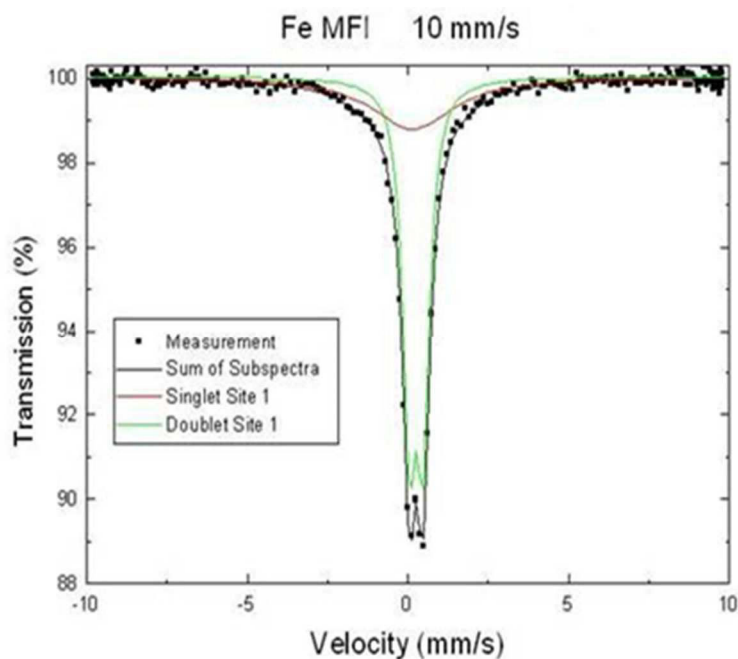


Abbildung 7.12: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der Probe mit ^{57}Fe Isotop bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.

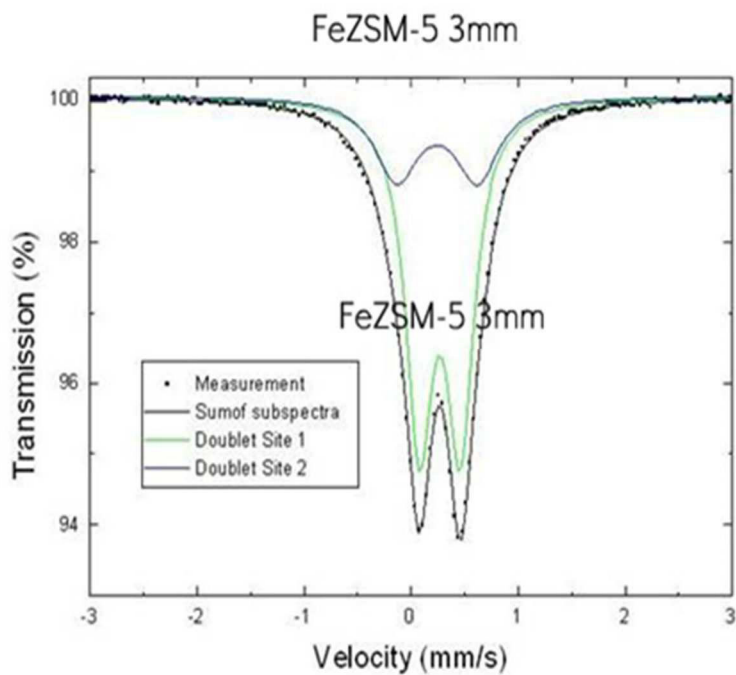


Abbildung 7.13: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der Probe mit Si/Fe= 120 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 3 mm/s.

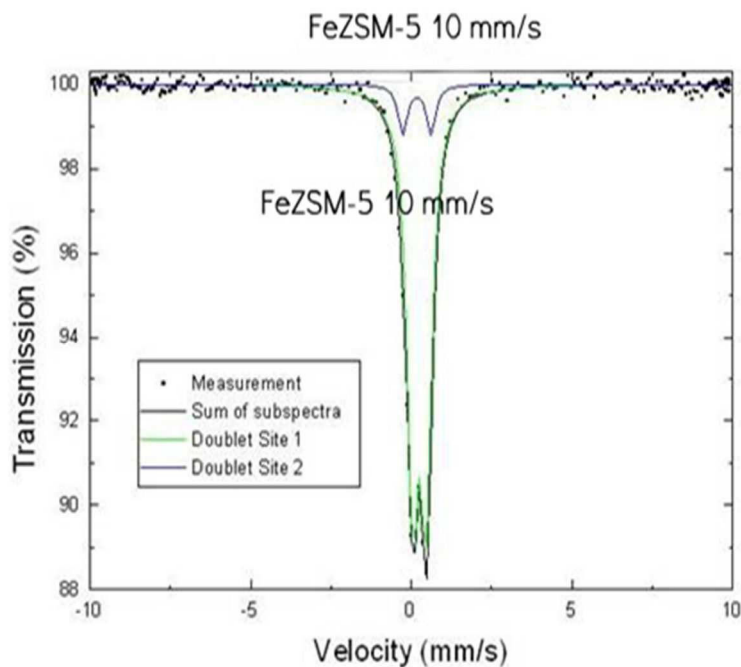


Abbildung 7.14: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der Probe mit Si/Fe= 120 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.

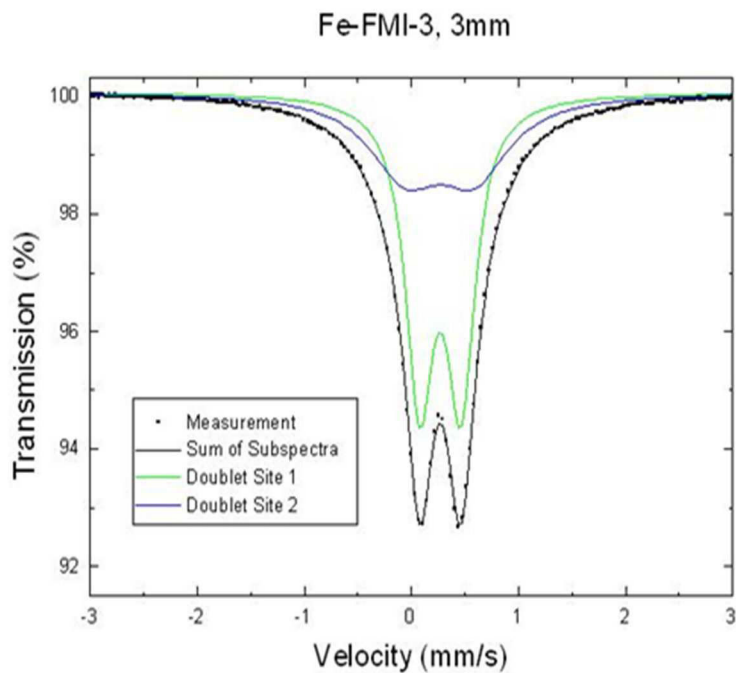


Abbildung 7.15: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der kalzinierten Probe mit Si/Fe= 60 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.

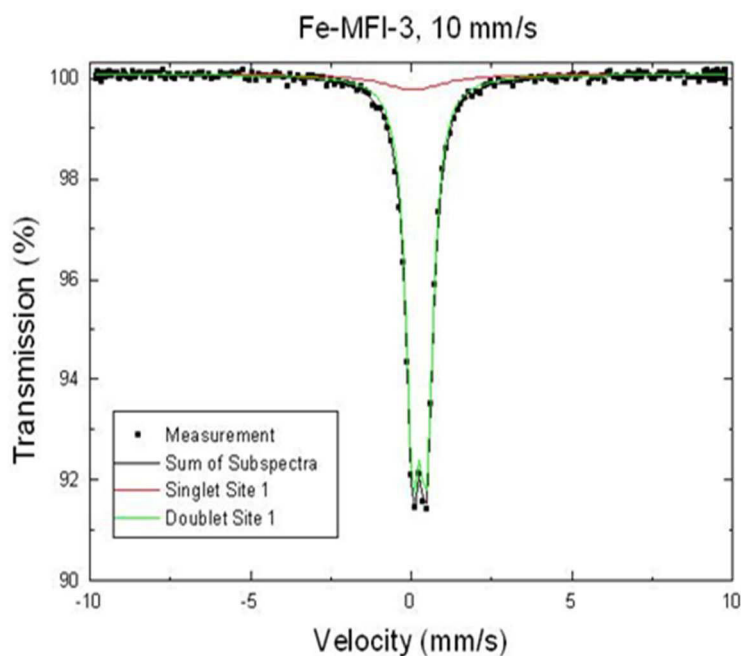


Abbildung 7.16: Daten der Mößbauer-Spektroskopie der kalzinierten Probe mit Si/Fe = 60 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.

Die thermische Aktivierung in der Luftatmosphäre bringt einige Veränderungen im Vergleich zum ursprünglichen Spektrum. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Aktivierung ein Grund der intensiven Reduktion des Eisens. Die Veränderungen der IS-Werte sind für oktaedrisch koordiniertes high-spin Eisen Fe^{3+} typisch. Das Fehlen des Sextetts zeigt den Paramagnetismus der Proben. [15-17]

7.4.6 Das induktiv-gekoppelte Plasma

Der Gehalt der Proben an Silizium, Eisen, Aluminium, Natrium und Kalium wurde durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES/ICP) bestimmt. Die Analyse ist in Zusammenarbeit mit dem EWE ENERGIE AG Labor für Umweltanalytik in Cloppenburg angefertigt worden. Dabei wurden folgende Lösungen untersucht:

- die überstehende Lösungen nach der Synthese,
- die Lösung der HCl-Wäsche (das getrocknete Zeolithpulver wurde 3-mal mit HCl gewaschen, um das in den Zeolithporen liegende Eisen auszuwaschen),
- die Lösung des nach der HCl-Wäsche verbliebenen Zeolithpulvers (getrocknete Probe wurde mit HF aufgelöst),
- die HF-Lösung eines nicht mit HCl gewaschenen Zeolithpulvers.

Die in den ICP-AES-Messungen ermittelten Eisengehalte weichen nur geringfügig von den Syntheseangaben ab. Für die überstehenden Lösungen nach der Synthese wurde gezeigt, dass sehr geringe Mengen an Eisen nachgewiesen werden können. Aus diesem Grund wird eine Diskussion hinsichtlich der Natur von Eisenspezies im Zeolithgitter in dieser Arbeit vorgestellt.

Der Eisengehalt im Zeolithgitter bei der Hochtemperaturbehandlung wird geringfügig erniedrigt. Es ergibt sich ein Einfluss des Ausgangseisengehaltes auf die Effizienz der Eisenextraktion nach dem Kalzinieren. Demzufolge ist die durch Extraktion bedingte relative Verringerung des Eisengehaltes bei ursprünglich eisenreichen Zeolithen stärker ausgebildet.

Solches Verhalten haben Vogel et al. [24] für gut bewegliche Aluminiumspezies innerhalb von Zeolithen betrachtet. Mit steigendem Aluminiumgehalt innerhalb der MFI-Zeolithreihe wurde eine zunehmende prozentuale Dealuminierung des Zeolithgitters mit Hilfe von ^{27}Al - und ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen nachgewiesen. Die in der Literatur [25,26] berichtete geringere thermische Stabilität der Zeolithstruktur führt zu dem Schluss, dass Zeolithe nach dem Kalzinieren nur noch einen geringen Gittereisengehalt besitzen, so dass eine anschließende Behandlungen vorwiegend das Eisen aus den Poren und nicht aus dem Gitter entfernt.

Fazit

Die in dieser Arbeit angewendeten Methoden erlauben die Charakterisierung von FeZSM-5 Zeolithen. Hier wurden hauptsächlich die Position und die Natur des Eisens in der Zeolithstruktur untersucht. Zum Studium der FeZSM-5 Materialeigenschaften sollten möglichst zahlreiche Methoden eingesetzt werden. Alle angewandten Charakterisierungsmethoden weisen übereinstimmend die FeZSM-5 Proben als hochkristalline Systeme aus. Das Si/Fe-Verhältnis im Produkt stieg mit steigenden Si/Fe-Verhältnis im Edukt. Es musste festgestellt werden, dass ein direkter Einbau von tetraedrisch koordiniertem Eisen ins Zeolithgitter nicht gelungen ist. Insofern kann von einer Vielfalt der Speziesverteilung gesprochen werden. Aufgrund der erhaltenen Charakterisierungsergebnisse ergeben sich Anhaltspunkte, die für Okta- und Tetraeisenspezies sprechen. Neben diesen Spezies konnten oligonukleare Cluster und größere Eisenoxidaggregate nachgewiesen werden, wobei für letztere nicht endgültig klar wurde, welcher Fe_2O_3 -Charakter zugeschrieben werden soll. Ein Vergleich der IR-Ergebnisse in Kombination mit Ergebnissen Mößbauerspektroskopischer Untersuchungen zeigt darüber hinaus eine eingeschränkte thermische Stabilität der Eisenspeziesstruktur. Dies führt zu dem Schluss, dass Eisen analog zum Aluminium aus dem Zeolithgitter migriert, was darauf zurückzuführen ist, dass Zeolithe nach dem Kalzinieren wenig Gittereisen besitzen.

Diese Charakterisierungen der Eigenschaften von hergestellten zeolithischen Materialien und von deren Packungssystemen sind in der Katalyse von Bedeutung. Dies ist die einzige

Möglichkeit die in einer speziellen Anwendung gefundene Performance mit den Zeolitheigenschaften zu korrelieren.

7.5. Auswahl und Vorbehandlung des Trägermaterials.

Die in dieser Arbeit gewünschten Eigenschaften bei der Erzeugung der zeolithischen Filme auf Trägern sind:

- die Einheitlichkeit der Kristallmorphologie,
- die Verbindung zwischen dem Zeolithen und dem Träger, die mechanisch fest und temperaturbeständig sein sollte,
- die gleichmäßige Filmbildung der Zeolithe, sollte einen möglichst gleichmäßigen Film bilden,
- die hohe absolute Belegung des Trägers.

Für die Untersuchungen wurden Stahlnetze der Nummer 1,4301 und 1,4541 ausgewählt, die ähnliche Legierungsbestandteile enthalten. Es wurde das Bewachsen von Substraten aus Stahl mit FeZSM-5 in Abhängigkeit von der Kristallmorphologie, dem Si/Fe-Verhältnis und auch von der Vorbehandlung und der Reinigung der Edelstahlträger untersucht. Eine genaue Darstellung der Reinigung und Behandlung des Trägermaterials, die die Nukleation von Zeolithkristallen auf der Oberfläche fördert, ist im Anhang (s. Kapitel 9.4) zusammengefasst. Alle Netze wurden zunächst mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. In der Tabelle 7.5 ist in der ersten Spalte die Vorbehandlungsvariante durch Toluol oder durch Aceton, die organische Rückstände entfernen, angeführt. Die anorganischen Verunreinigungen werden durch den Einsatz von verdünnten Säuren oder Basen beseitigt. Dabei sind die Varianten der Entfernung in der zweiten und dritten Spalte dargestellt. Nach der Reinigung der Edelstahlträger wurden ebenfalls noch weitere thermische Vorbehandlungen, wie z. B. das Eintauchen des Trägermaterials in eine verdünnte Templatlösung mit anschließender Trocknung, durchgeführt.

Die Synthesen wurden entsprechend den im Abschnitt 7.1 geschilderten Vorgehensweisen, in einem gewälzten mit PTFE ausgekleideten Autoklav, bei den hauptsächlich verwendeten Temperaturen von 170 – 180 °C, durchgeführt. Dafür wurden die Si/Fe-Verhältnisse 180 und 120 für beide erhaltenen Zeolithmorphologien ausgewählt. Die Synthesezeit betrug 72 Stunden. Nach der Behandlung wurden die Netze, als *in situ*-Synthese direkt in die Syntheselösung gegeben. Nach Ende der Reaktionszeit wurden die Autoklaven jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig geöffnet. Alle bewachsenen Trägermaterialien wurden mit einer Pinzette entnommen und mit entmineralisiertem Wasser von frei aufliegenden Kristallen und Gelrückständen abfiltriert, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 9 erreicht hatte. Das Kompositmaterial wurde anschließend bei 120 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

7.6 Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf der Belegungsgrad der FeZSM-5 Zeolithe

In diesem Abschnitt sind die Möglichkeiten dargestellt, die durch Variation der Synthesemethode einen stabilen Verbund aus FeZSM-5-Kristallen auf der Stahloberfläche schaffen.

Es konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Eisenkonzentration generell zu einer Erhöhung des Bedeckungsgrades führt. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die Variation verschiedener Kristallmorphologien wenig Einfluss auf die Ausbildung der Zeolithfilme nimmt.

Für alle Synthesen konnte als erstes Ergebnis festgestellt werden, dass sich eine Reaktionszeit von 3 Tagen als ausreichend erwies. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit konnte weder der Belegungsgrad noch die Ausbeute an Bodensatz erhöht werden.

Ohne weitere Vorbehandlungen ist als Ergebnis festzuhalten, dass der größte Teil des zeolithischen Materials als Bodensatz anfällt. Die REM-Aufnahmen zeigten, dass auf dem Stahl entweder große Einzelkristalle oder eine dünne FeZSM-5-Kristallschicht gebildet wurden. Gleichzeitig war die Stabilität der Zeolithe auf dem Substrat nicht hoch, so dass die Belegung

leicht abbröckelte. Die Zerbrechlichkeit der Komposite resultiert aus dem Verbindungsmangel zwischen der Stahloberfläche und der Reaktionslösung.

Als weiteres Ergebnis ist festzustellen, dass eine relativ dichte Zeolithschicht dort gebildet wurde, wo der Draht des Gewebes in ungeknickter Form vorlag. Ein Beispiel für eine nicht geschlossene FeZSM-5-Schicht auf einem Bereich, der vorher mechanisch beansprucht wurde, ist im Anhang in den Abbildungen 9.6 a und b dargestellt. Liegt der Draht hingegen gerade, ohne vorherige mechanische Beanspruchung vor, befinden sich mehr Zeolithe auf der Oberfläche des Stahls.

Für die in der Tabelle 7.2 beschriebene Vorbehandlungsmethode wurde festgestellt, dass die Vorreinigung mit Aceton im Vergleich zu der mit Toluol bei vergleichbaren Synthesebedingungen scheinbar einen positiven Einfluss auf die Ausbildung einer kontinuierlicheren Zeolithschicht hat. Wahrscheinlich ist dies auf die komplexe Reinigungswirkung des Acetons und nicht auf eine Veränderung der Oberfläche zurückzuführen. Zur Vorbehandlung mit Toluol ist als Ergebnis festzuhalten, dass die Bewachung der Packungen durch Zeolithkristalle nicht zu einem festen Verbund führt. Beim Waschen der Komposite im Anschluss an die Synthese wurde ein Großteil der entstandenen Kristalle durch den Wasserstrahl wieder von der Oberfläche entfernt, weshalb diese Synthesevariante nicht weiter verfolgt wurde. Für weitere Untersuchungen wurde die Reinigung mit Aceton bevorzugt.

Die Kristallschichten, die nach einer basischen Vorbehandlung der Stahloberfläche mittels diverser alkalischer Lösungen (unter Rückfluss für zwei Stunden) aufwachsen, wurden mit denen auf einem Edelstahlgewebe, welches vorher nur durch Aceton entfettet wurde, verglichen. Die REM-Aufnahmen zeigen eine wesentliche Erhöhung des Belegungsgrades der Gewebe durch eine Vorbehandlung mit Natronlauge. Alle vorbehandelten Gewebe sind mit einer geschlossenen Zeolithschicht belegt. Die Zeolithschicht, die im Anhang in der Abbildung 9.7 dargestellt ist, sieht zudem wesentlich homogener aus, als die im Anhang in der Abbildung 9.8-dargestellte Zeolithschicht ohne Vorbehandlung. Außerdem ist die mechanische Stabilität der Zeolithschichten relativ hoch. Dies ist daran zu erkennen, dass weniger Material während der Zerschneidung der Probe für die REM-Aufnahme und durch leichtes Kratzen mit einem Spatel von den Geweben abfällt.

Um eine Einwirkung der thermischen Behandlung zu bestimmen wurden zum Vergleich Gewebe eingesetzt, die vorher mit basischen Lösungen vorbehandelt oder nur entfettet wurden.

Diese REM-Aufnahmen (s. Anhang Abb. 9.9 und 9.10) zeigen die für die FeZSM-5 typischen Kristalle auf einem Metallgewebe, welches vollständig mit dem Zeolith bewachsen ist. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Zanter.^[27] In dieser Arbeit wurde das Aufwachsen von zahlreichen Zeolithen auf diversen Metallsubstraten untersucht. So konnte ausgeschlossen werden, dass eine thermische Vorbehandlung sich positiv auf die Ausbildung einer geschlossenen FeZSM-5-Schicht auswirkt.

Des Weiteren wurde eine 25 % - ige ammoniakalische Lösung eingesetzt, in der die Edelstahlgewebe für zwei Stunden bei 105 °C im Autoklav gehalten wurden. Auf den REM-Aufnahmen (s. Anhang Abb. 9.11 und 9.12) lässt sich ferner deutlich erkennen, dass die Zeolithe keine einheitliche Schicht bilden, aber einzelne Kristalle eine feste Bindung mit dem metallischen Netz erzeugen.

Anhand der REM-Aufnahmen, die nach der Vorbehandlung mit 2 M Salzsäure und FeZSM-5-Synthese aufgenommen wurden, lässt sich erkennen, dass die Oberfläche des Stahlgewebes angegriffen wurde (s. Anhang Abb. 9.13). Deshalb wurden derartige Vorbehandlungen nur 15 min bei Raumtemperatur durchgeführt. Auch die prozentuale Belegung mit FeZSM-5-Kristallen ist - wie im Anhang in der Abbildung 9.14 a-c dargestellt - nur sehr gering. Insgesamt wurden nur vereinzelte große Zeolithkristalle auf der Oberfläche abgeschieden. Um stabiler belegte Katalysator-Packungen zu erhalten, wurden nur nichtkonzentrierte saure Lösungen verwendet.

Wurden Gewebe mit Salzsäure und Natronlauge vorbehandelt und dann *in situ* mit Zeolithfilm belegt, so resultierte ein dichter Zeolithfilm, bei dem die Kristalle nicht mehr getrennt vorlagen, sondern ineinander verwachsen waren (s. Anhang Abb. 9.15 a, b und 9.16 a-c). Der Zeolithfilm ist zu 100 % geschlossen. Es ragen keine einzelnen Zeolithkristalle heraus. Diese Methode erwies sich als die geeignete Synthese zur Darstellung der Kompositmaterialien.

Zur Unterstützung der Aussage, dass ein Eintauchen in Templat einen positiven Einfluss auf die Ausbildung von FeZSM-5-Schichten hat, wurden drei FeZSM-5-Synthesevarianten mit Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung durchgeführt. Die schlechtesten Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Packung ohne Vorbehandlung mit Templatlösung bearbeitet wurde (dargestellt im Anhang Abb. 9.17 a, b und 9.18 a, b). Derartige Vorbehandlungen und Zeolithsynthesen lieferten zwar eine bedeckte Oberfläche, jedoch sind die aufgewachsenen Kristalle nicht so gleichmäßig und weder in der Form, noch in der Größe einheitlich. Auch eine thermische Behandlung und anschließendes Eintauchen in das Templat führten zur Ausbildung

nicht geschlossener Zeolithfilme. Es bilden sich Bereiche in denen die FeZSM-5-Kristalle zu großen „Haufen“ (s. Abb. 9.19 a-c) zusammengewachsen sind. Dabei weisen die FeZSM-5 Kristalle auf metallischen eine relativ geringe mechanische Festigkeit auf. Ein positiver Einfluss konnte bei diesen beiden Untersuchungen nicht festgestellt werden.

Durch die Entfernung von Verunreinigungen mit Natronlauge und einer Salzsäurelösung und anschließendes Eintauchen in eine Templatlösung kann der Belegungsgrad gesteigert werden. Bei dieser Reaktion entsteht kein Bodensatz, vielmehr kristallisiert das entstehende Zeolithmaterial vollständig auf dem Träger aus. Die erzeugten FeZSM-5-Filme erwiesen sich als sehr einheitlich und geschlossen. Nur an der Schnittstelle ist die Schicht von größeren Bereichen unterbrochen, auf denen sich, wie in der Abbildung 9.20 a-d im Anhang zu erkennen ist, große Risse ausbildeten.

7.7 Herstellung der FeZSM-5 Packungen

Für den reaktiven Kolonnenteil des Reaktors wurden strukturierte Sulzer-BX-Gewebepackungen ausgewählt. Der Durchmesser der Packung beträgt etwa 50 mm und eine Höhe von etwa 170 mm. Die nicht-reaktiven Teile des Reaktors bestehen aus Sulzer-Packung mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 100 mm.

Die Synthesen wurden entsprechend den im Abschnitt 7.1 geschilderten Synthesewegen durchgeführt.

Neben der mechanischen und thermischen Stabilität der gebildeten Schichten kam es bei den Untersuchungen auf den Bedeckungsgrad, die Größe, die Anzahl und die Form der aufgewachsenen Partikel, sowie auf die Filmdicke, an. Ermittelt wurden diese Parameter anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen. Der Belegungsgrad der Packung ist hoch, wie in der Abbildung 7.19 a-d zu erkennen ist.

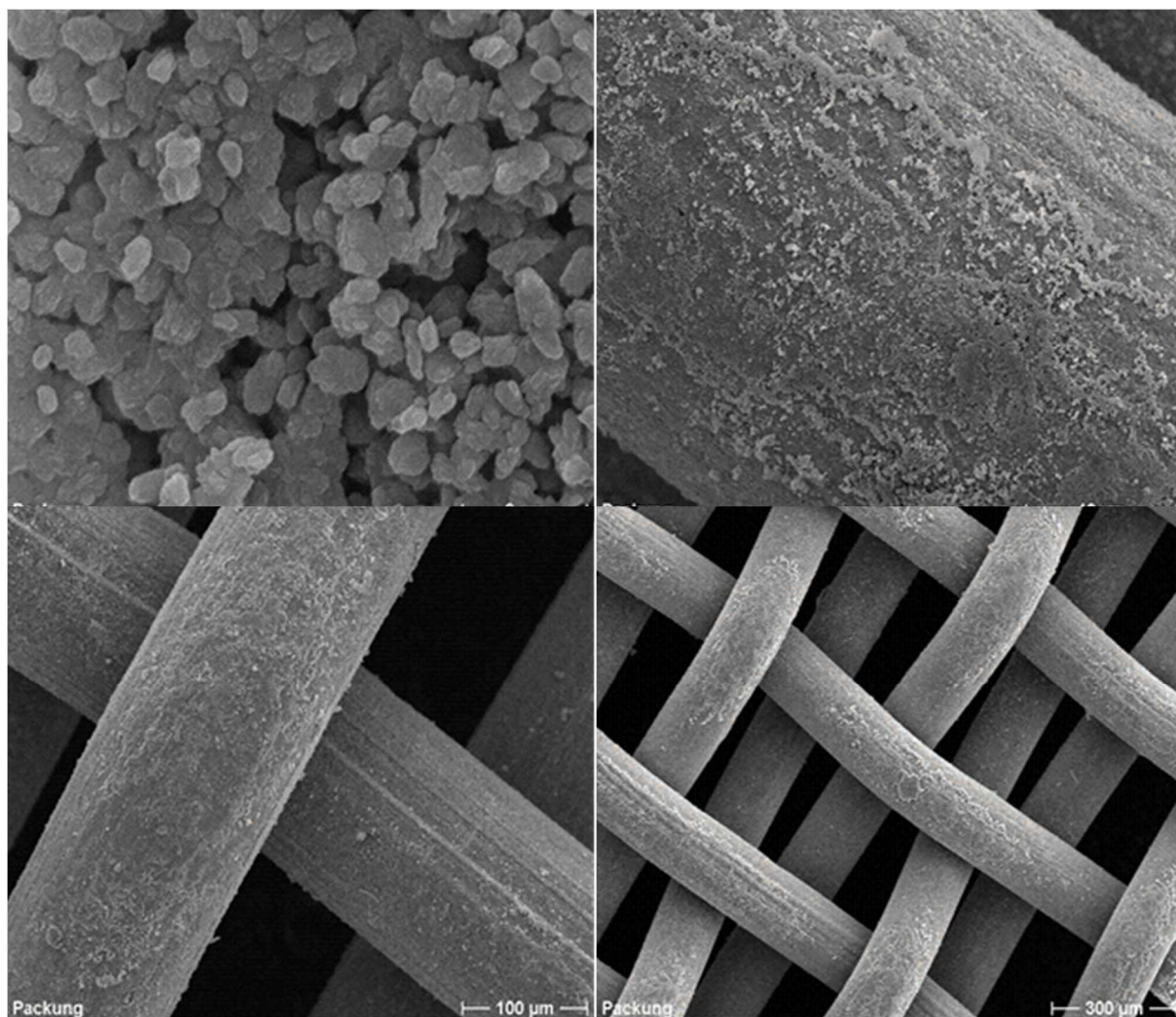


Abbildung 7.21: a) - c) FeZSM-5 Komposit-Katalysator.

7.8 Aktivierung der Katalysatoren

In den Zeolithporen haben sich während der Synthese organische Moleküle des Templates eingelagert, welche durch Kalzinieren zusammen mit dem desorbierten Wasser entfernt wurden, dem so genannten Kalzinieren. Auch thermische und chemische Behandlungen bei der Katalysatorherstellung haben einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Dementsprechend wurden sämtliche präparierten Katalysatoren vor ihrem Einsatz in katalytischen Messungen aktiviert. Vor dem Kalzinieren wurden die Zeolithe im Trockenschrank bei 393 K über einen Zeitraum von 24 Stunden getrocknet und anschließend entsprechend J. Perez-Ramirez ^[23] in Stufen kalziniert. Hierbei wurde das folgende Standardprotokoll verwendet: zunächst wurden die Katalysatoren im Kalzinierofen (der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Frank Rößner) auf 550 °C erhitzt und verweilten dort für 5 Stunden. Im zweiten Schritt wurden die FeZSM-5-Zeolithe für 12 Stunden in 0,1 M NH₄NO₃ - Lösung getränkt und gründlich mit destilliertem Wasser abgespült. Im dritten Schritt wurden Proben wiederholt auf die Kalziniertemperatur erhitzt. Die Kalzinierdauer betrug 5 Stunden.

Fazit

Ein Ziel dieser Arbeit war die Schaffung eines Kompositmaterials aus Stahl und FeZSM-5. Aufgrund zahlreicher Untersuchungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Brehm wurde die Zeolith-Stahl-Verbindung in einer *in situ* Kristallisation dargestellt. Um gleichmäßig belegte Stahloberflächen aus der Synthese zu erhalten, wurden Syntheseparameter, wie die Stahlvorbehandlungen, das Si/Fe-Verhältnis und / oder der Na₂SiO₃-Gehalt während der Reaktion verändert. Als Ergebnis dieser Arbeit bei der Verwendung des Stahls mit der Stahlnummer 1,4541 konnte die Synthese eines nach visueller Auswertung deckenden zeolithischen Films vom Typ FeZSM-5 erfolgreich durchgeführt werden. Eine Erhöhung der Eisenkonzentration führt generell zu einer Erhöhung des Bedeckungsgrades. Es zeigte sich auch, dass die Filme vom Typ FeZSM-5 eine hohe Temperaturstabilität beim Kalzinieren

(773 K) aufweisen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Mehrzahl der quaderförmigen Kristalle waagrecht auf dem metallischen Träger aufwächst und somit eine größere Auflagefläche besitzen als senkrecht aufliegende Kristalle. Kristalle mit einer runden Form sind an der Stahloberfläche ebenfalls gut miteinander verknüpft. Daraus folgt die wichtige Erkenntnis, dass die Variation verschiedener Kristallmorphologien wenig Einfluss auf die Ausbildung der Zeolithfilme nimmt.

7.10 Literaturverzeichnis Kapitel 7

- [1] V. N. Romannikov, G. M. Alikina, V. A. Sadykov, et al., Catalyst for the process of the nitrogen oxides abatement in the exhausts and method of its preparation., Patent RU No 2072897, **1994**.
- [2] H. Sun et al. Catalysis Letters, **2000**, 69, 245.
- [3] B. Michalkiewicz, Applied Catalysis A: General, **2004**, 277, 147.
- [4] A. Brückner, R. Lück, W. Wieker, B. Fahlke, Zeolites, **1992**, 12, 380.
- [5] U. Müller, K. Unger „Preliminary studies on the synthesis of alkaline-free large crystals of ZSM-5“, Zeolites, **1988**, 8, 154.
- [6] J. L. Motz, H. Heinichen, W. F. Hölderich, J.Catal. Today. A. Chem., **1993**, 136, 175.
- [7] H. van Koningsveld, Stud. Surf. Sci. Catal., **1991**, 58, 35.
- [8] P. Ratnasamy, R. Kuman, Catal. Today, **1991**, 9, 329.
- [9] K. Fajerweg, H. Debellefontaine, Appl. Catal. B: Environ., **1996**, 10, 229.
- [10] D. Scarano, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1993**, 89, 4123.
- [11] G. Perego et al., Stud. Surf. Sci. Catal., **1986**, 28, 129.

- [12] A. Meager, V. Naur, R. Szostak, Zeolithes, **1988**, 8, 3.
- [13] R.L. Garten, W.N. Delgass, M.I. Boudart., Catal., **1970**, 19, 90.
- [14] D. M. Kurts, Jr., Chem. Rev., **1990**, 90, 585.
- [15] F. Menil, J. Phys. Chem. Solids, **1985**, 46, 763.
- [16] J.A. Morice, Rees, L .V.C., **1968**, 64, 1388.
- [17] K. Lagarec, Rancourt, DG, Recoil-Möbbauser spectral analysis software for windows version 1.02, Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, ON, **1998**.
- [18] Lever, A. B. P., Inorganic Electronic Spectroscopie, Elsevier, Amsterdam., **1968**, 357.
- [19] S. Borgina, R. Buzzoni, F.Geobaldo, C.Lamberti, E.Giamello, A. Zechccina, G.Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, J. Catal., **1996**, 158, 486.
- [20] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, J. Catal., **2004**, 227, 384.
- [21] A. Ribera, I.W.C.E. Arends, S. de Vries, J. Perez-Ramirez, R. A. Sheldon, J.Catal., **2000**.195, 287.
- [22] R.Bongiovanny, D. Meisel, Chim. l'Industr. **1994**, 4, 261.
- [23] J.Perez-Ramirez, G. Mul, F.Kapteijn, I.W.C.E. Arends, A.Ribbera, J.A. Moulijn, et.al., in A. Galarneau (Ed.), Proceedings of the 13th International Conference of Zeolithes and Mesoporous Materials, Montpellier, July 8-13, **2001**, p. 30-0-02.
- [24] B.Vogel, Reaktionstechnische Untersuchungen zur Direktsynthese von Kresolen aus Toluol und Distickstoffmonoxid an Zeolithkatalysatoren vom MFITyp, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**.
- [25] S.B. Liu, J.F. Wu, L.J. Ma, T.C. Tsai, I. Wang, J. Catal. **1991**, 132, 432.
- [26] R. Millini, C. Perego, W.O. Parker, C. Flego, G. Giroto, Stud. Surf. Sci. Catal. **2004**, 154B, 1214.
- [27] K.-D. Zanter, Dissertation, Carl von Ossietzky- Universität Oldenburg, **2005**.

Kapitel 8

Oxidation von Methanol

Die partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd und Ameisensäure mit Luftsauerstoff in Gegenwart eines Katalysators wurde aus mehreren Gründen als geeignete Modellreaktion für das Austesten des FeMFI-Katalysators sowie des FeMFI-Kompositkatalysators ausgewählt:

- Die Reaktion durchführbar mit hoher Selektivität.
- Geringe Korrosionsgefahr und vergleichsweise ungiftig erlauben einfaches Handling der Reaktion.
- Der Reaktionsverlauf ist vergleichsweise einfach quantitativ und qualitativ verfolgbar.

Für die experimentelle Durchführung der partiellen Oxidation von Methanol ist die Auswahl des richtigen Zeolith-Katalysators von entscheidender Bedeutung.

8.1 Apparativer Aufbau und Reaktionsdurchführung

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden zwei Versuchsanlagen eingesetzt. Der Suspensionsreaktor wurde für mikrokinetische Untersuchungen verwendet. Zur Beurteilung, ob makrokinetische Einflüsse relevant sind, wurden anschließend Untersuchungen in einem Rieselbettreaktor durchgeführt, bei denen die hydrodynamischen Verhältnisse gezielt variiert werden konnten. Die erhaltenen Daten aus beiden Reaktortypen wurden miteinander verglichen.

8.1.1 Reaktionsablauf im Suspensionsreaktor

Auf der Basis der Versuchsergebnisse der Modellreaktion konnte ein formalkinetischer Ansatz erstellt werden, der alle Einflussfaktoren (die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, der Absolutdruck, die Temperatur sowie bei katalytischen Reaktionen die Art und die Konzentration des Katalysators) auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Dazu sollten die möglichen Einflussparameter variiert werden.

Zur Bestimmung der Mikrokinetik wurden in einem Suspensionsreaktor der Firma Berghoff (Deutschland) verwendet. Der Aufbau und das Foto des Reaktors sind in Abb. 8.2 a und b dargestellt.

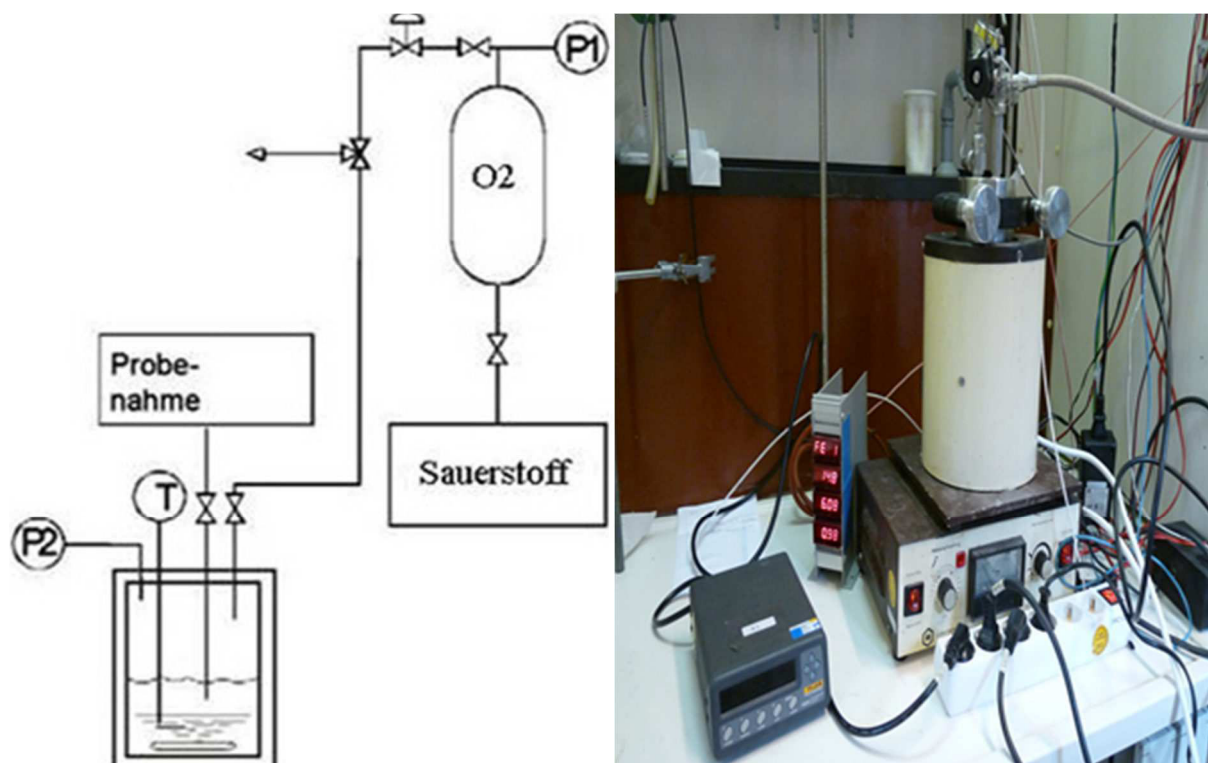


Abbildung 8.2: a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Suspensionsreaktors.

Der Reaktor besteht aus einem mit PTFE ausgekleideten Edelstahlautoklaven. Eine ausreichende Vermischung der Reaktanden wird durch einen Magnetrührer gewährleistet. Im Reaktor können bis zu 150 ml Methanol vorgelegt werden. Der Katalysator ist in der Flüssigkeit suspendiert. Seine Konzentration liegt typischerweise bei maximal 1 Gew. %. Für die Bestimmung der katalytischen Aktivität des Katalysators wird der Sauerstoff in einem 1 l

großen Vorratsgefäß eingegeben und fließt über ein Ventil, an den sich ein konstanter Druck im Reaktor einstellen lässt, in den Reaktor. Die Experimente liefen wie folgt ab:

Vor der Reaktion wurden 100 ml Methanol in den Reaktor (im Suspensionsreaktor) eingefüllt. Der Gehalt an suspendiertem FeZSM-5 (mit Fe/Si=120, 60, 30) wurde zwischen 0,5% und 1,5% variiert. Darüber hinaus wurden die Reaktionsparameter Druck von 2 bis zum 15 bar, und Temperatur von 299 K bis 406 K geändert.

Der Reaktionsverlauf wird durch die Bestimmung der Zusammensetzung der flüssigen Phase durch Probennahme in diskreten Zeitabständen und anschließende gaschromatographische Analyse verfolgt (siehe Kapitel 8.2). Dabei war die jeweilige Probenmenge (ca. 1-2 ml) so klein gewählt, dass sich im Reaktor keine messbare Änderung der Katalysatorkonzentration einstellte.

8.1.2 Reaktionsablauf im Rieselbettreaktor

Rieselbettreaktoren mit abwärts gerichteten Gas und Flüssigkeitsstrom sind die industriell üblichen Reaktoren bei vielen Oxidationsprozessen. Sie haben insbesondere den Vorteil, dass Rückvermischungseffekte minimiert werden, so dass höhere Selektivitäten erzielt werden können.

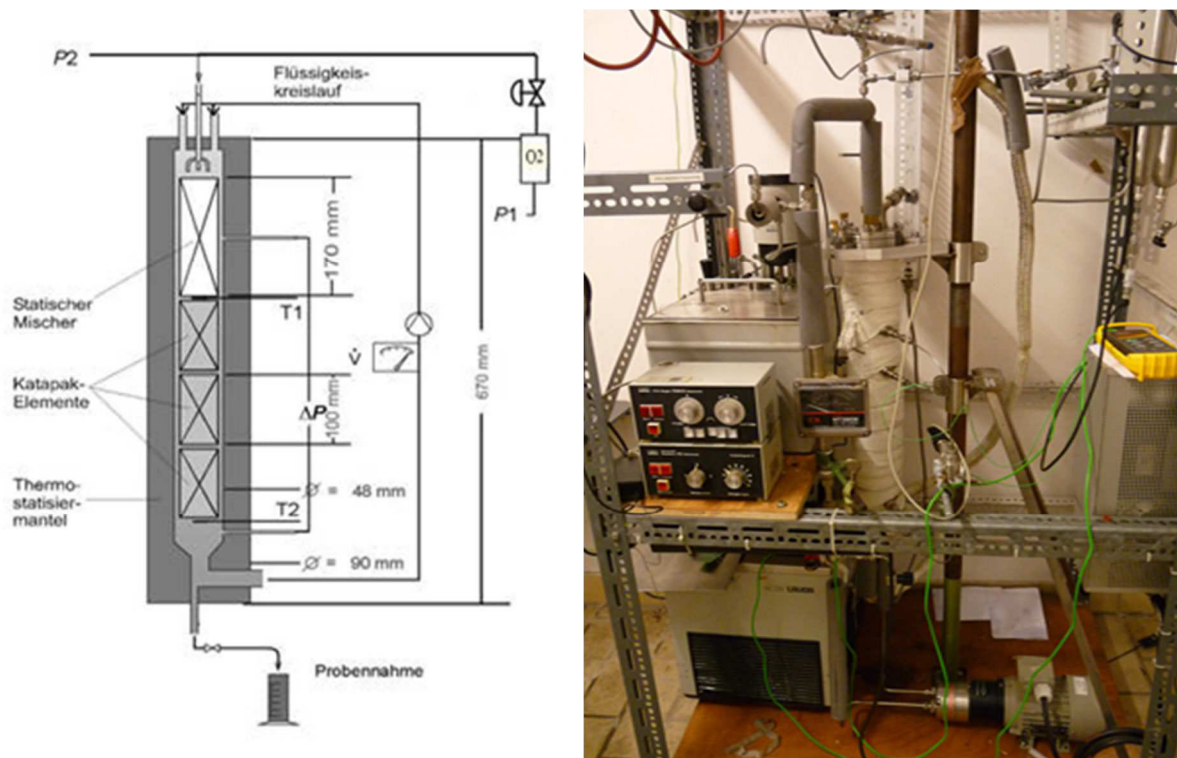


Abbildung 8.3: a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Rieselbettreaktors.

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Rieselbettreaktors ist in Abb. 8.3 a dargestellt. Abbildung 8.3 b zeigt ein Foto der Apparatur. Das Gasreservoir hat eine Gesamtgröße von 2 l und wird mit Sauerstoff gefüllt. Den konstanten Druck im Reaktor gewährleistet ein Druckregulierventil, welches sich zwischen dem Gasreservoir und dem Reaktor befindet. Der mit dem Reaktor verbundene Drucksensoren zeichnen kontinuierlich die aktuellen Drücke im Reaktor auf. Der Reaktor lässt sich bis zu einem Druck von 15 bar betreiben. Der Methanolstrom wird durch eine Flüssigkeitspumpe erzeugt und zirkuliert im Kreis. Mittels eines Schwebekörperdurchflussmessers wird der Volumenstrom gemessen. Alle Leitungen des Flüssigkeitsstromes sind elektrisch beheizbar. Im Heizmantel des Reaktors befindet sich Öl, das mittels Thermostaten erhitzt und durch eine Pumpe zirkuliert wurde. Der Reaktor konnte auf diese Weise auf maximal 90°C erhitzt werden. Während der Reaktion lassen sich die Temperatur und der Druck am Anfang und am Ende der Packungselemente ermitteln.

FemFI-Katalysator-Gewebepackungen wurden mit den Packungselementen zusammen aktiviert und im Rieselbettreaktor positioniert. Vor der Reaktion wurde eine bestimmte Menge Methanol in den Reaktor (900 ml) eingefüllt und der Reaktor verschlossen. Der Reaktor wurde auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt. Dabei lagen die Reaktionstemperaturen zwischen 294 K und 366,1 K. Der Reaktionsdruck wurde durch das verwendete Regelventil von 2,50 bis 7,00

bar konstant gehalten. Während der Oxidation von Methanol wurde die Druckannahme im Reservoir aufgezeichnet. Die Probennahmen von nur wenigen Millilitern erfolgten direkt aus dem Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Probenahmeventils. Im Laufe der Reaktion wurden Proben aus dem Reaktionsgefäß entsprechend eines zuvor aufgestellten Zeitplans entnommen. Die gesamte untersuchte Reaktionszeit betrug jeweils 300 min.

8.2 Analyse und Auswertung

Bei der Analyse ist darauf zu achten, dass am Anfang sehr geringe Ameisensäurekonzentration vorliegt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches der entnommenen Proben wird der Formaldehydgehalt in den Proben gaschromatographisch bestimmt.

Die anschließende gaschromatographische Analyse sowie die Auswertung erfolgten für beide Reaktoren auf dem gleichen Wege. Hierzu wird ein GC (SHIMADZU LC-10AT) verwendet. Bevor die Proben analysiert werden, musste sichergestellt werden, dass in die Säule des Gaschromatographen keine Feststoffteile eingetragen werden, die die Dosierung und die Säule des Gaschromatographen verstopfen könnten. Dazu wurde jede Probe filtriert und in einem verschließbaren Probengläschen aufbewahrt. Das Laufmittel musste zusätzlich entgast werden.

Die Ameisensäure ist eine typische Verbindung, die mit HPLC ohne weitere Vorbehandlungen analysiert werden kann. Formaldehyd wird ebenfalls mit der HPLC analysiert, muss aber direkt vor der Analyse mit Hilfe von 2,4-dinitrophenylhydrazin (DNPH) als Derivatisierungsreagenz umgesetzt werden. Einstellungen des Gaschromatographen sind in der Tabelle 8.1 zusammengefasst. Mit Hilfe einer Spritze 25 µl (0,025 ml) wurde die Probe in den Gaschromatographen injiziert. Von dort aus gelangte die Probe auf die Säule, wo sie aufgetrennt wurde. Am Ende der Säule wurden die Substanzen mit einem Diodenarraydetektor erfasst. Die verschiedenen Komponenten erscheinen in der Reihenfolge der Elution im Chromatogramm. So werden die Substanzen anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert durch den Vergleich der Retentionszeiten von Referenzsubstanzen.

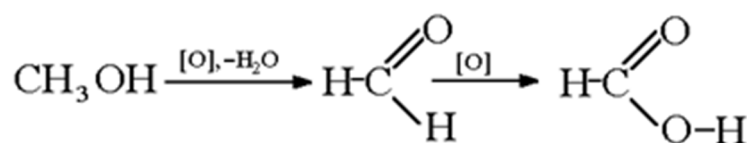
Tabelle 8.1 Einstellungen des Gaschromatographen.

Gaschromatograph SHIMADZU LC-10AT, OS - MS Windows NT	
Detektor	Diodearraydetektor
Detektortemperatur	25°C bis max 30°C
Eluent	95% H ₂ O, 5 % MeOH, 0,01% H ₃ PO ₄
Trennsäule	EC 250/4 Nucleodur 100-5 C18 EC (Hersteller: Macherey Nagel)
Fluss	0,6 ml/min
Druck	77 Bar

Eine quantitative Bestimmung einer Komponente konnte mit der Methode des internen Standards durchgeführt werden. Man stellt von den Referenzsubstanzen Lösungen unterschiedlicher Konzentration her, und misst sie im Gaschromatographen. In einer Eichkurve wird dann das Integral des Signals gegen die Konzentration aufgetragen.

8.3 Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Die Oxidation von Methanol wird durch folgende Bruttoreaktionsgleichung beschrieben: Obwohl prinzipiell können zahlreiche Nebenprodukte mitgebildet werden, die im Rahmen vorliegender Arbeit konnten nicht registriert werden.



Nur Formaldehyd und Ameisensäure wurden im Reaktionsgemisch detektiert. Dabei kann sich die Prozentuell Verteilung der Reaktionsprodukte wie der Zwischenprodukte ändern. Laut

Literaturangaben bei höheren Temperaturen läuft die Totaloxidation verstärkbar. Als Hauptprodukt bildet sich Formaldehyd. Der Umsatz an Methanol wird mit Temperatur- und Druckerhöhung verstärkt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es von besonderem Interesse, den Einfluss Fe/Si-Verhältnisse des Systems zu beobachten. Der höchste Umsatz wurde an Katalysatoren mit höherem Eisengehalt erzielt. Um die Vorgehensweise bei den Experimenten zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 8.3.1 einen typischen Verlauf.

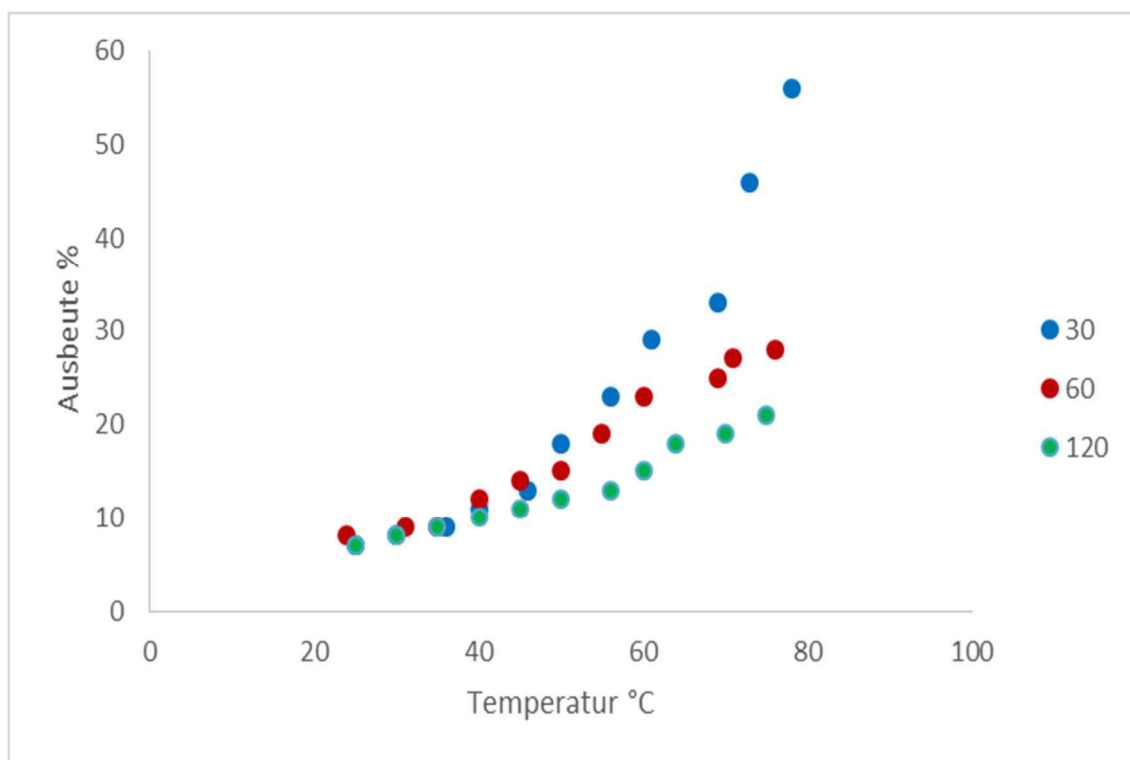


Abbildung 8.3.1. Temperatureffekt und Fe/Si-Effekt auf Ausbeute HCOH.

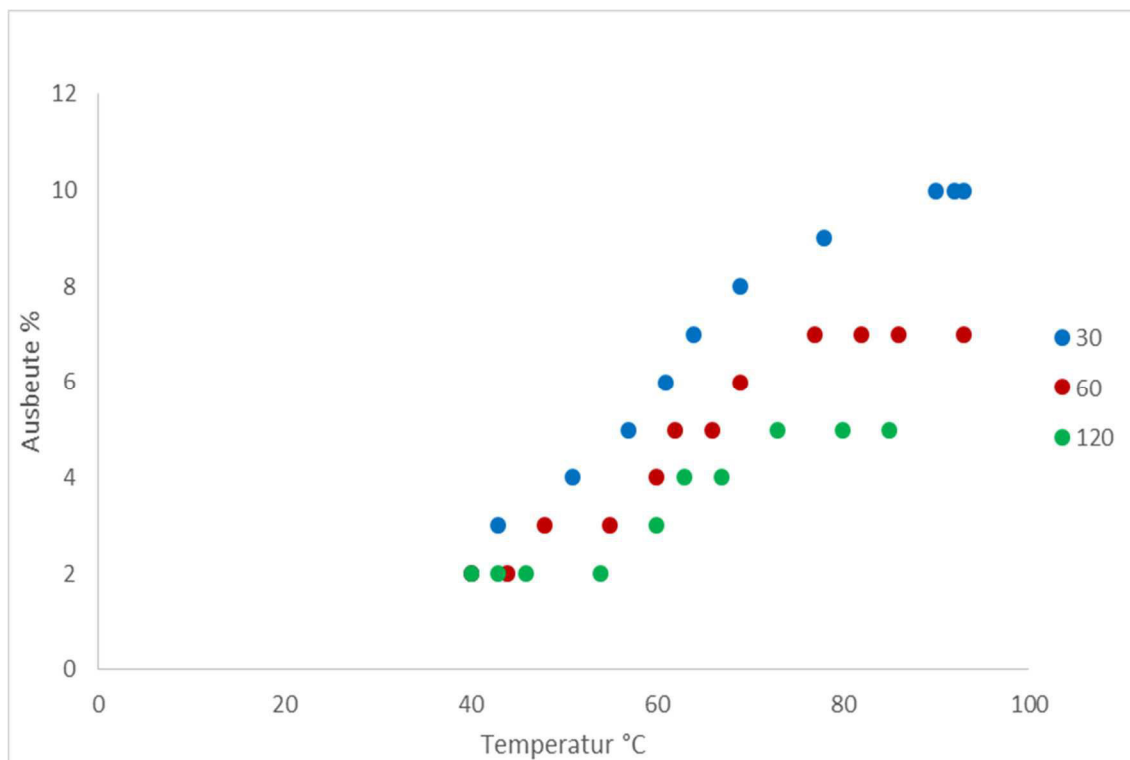


Abbildung 8.3.2. Temperatureffekt und Fe/Si-Effekt auf Ausbeute HCOOH.

Die Stärke des Abknickens der Kurven korreliert nämlich exakt mit dem Fe/Si-Verhältnis der verwendeten Materialien.

Schon bei Raumtemperatur und ohne Überdruck lassen sich im Reaktionsgemisch geringe Mengen des Formaldehyds zu nachweisen. Bei 25°C reagieren in 15 Minuten etwa 7 % des Methanols zu Formaldehyd, dabei beträgt die Selektivität ~ 99%.

Im Temperaturbereich 75°C Fe/Si=30 (Anfangdruck 3 bar) können etwa 54% Formaldehyd nachgewiesen werden, gleichzeitig sinkt die Selektivität auf 86%, was in Abb. 8.3.3 dargestellt wurde.

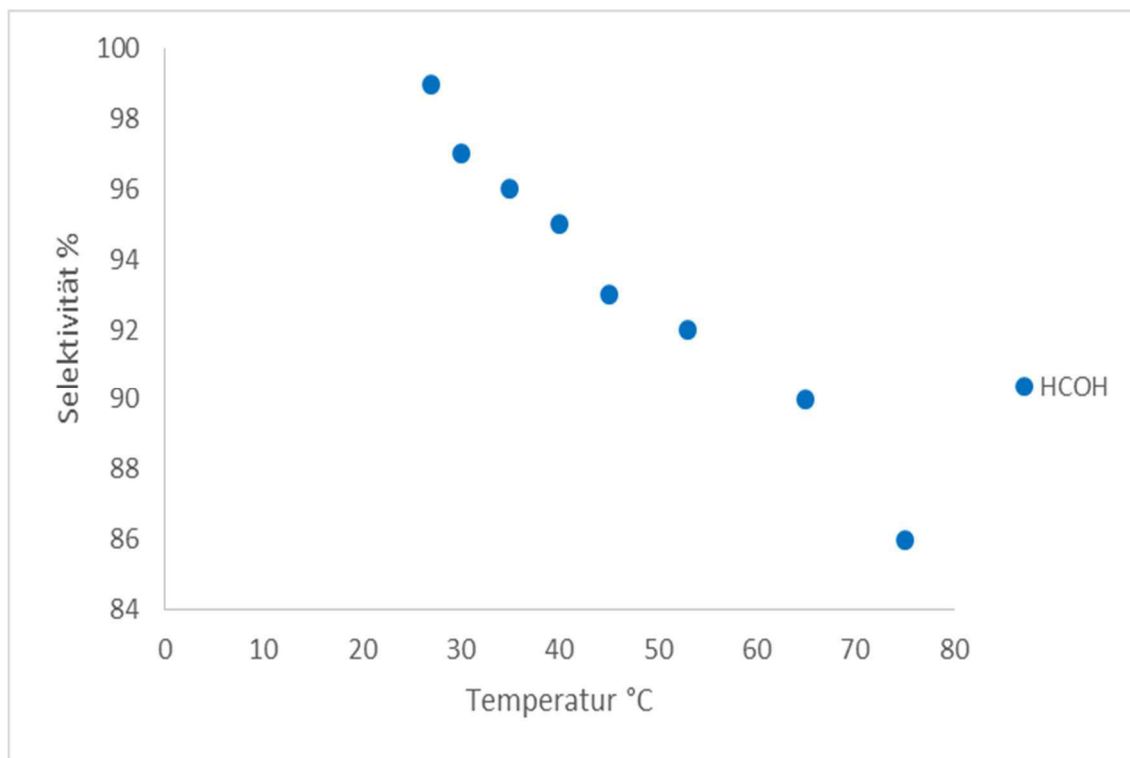


Abbildung 8.3.3 Selektivität bezüglich HCHO Fe/Si-Verhältniss =30.

Die Ergebnisse im Rieselbettreaktor wurden für die Materialien mit Fe/Si-Verhältnissen=30 berechnet. Bei Verwendung dieses Katalysators werden die besten Ergebnisse bezüglich der Bildung von Formaldehyd erreicht. Der Umsatz betrug maximal lediglich bei der höchsten Eisenkonzentration in den Materialien. Aus den erhaltenen Messergebnissen wurden die Werte für Ameisensäure und Formaldehyd berechnet. Die Ergebnisse sind in graphischer Form in Abbildung 8.3.4. dargestellt.

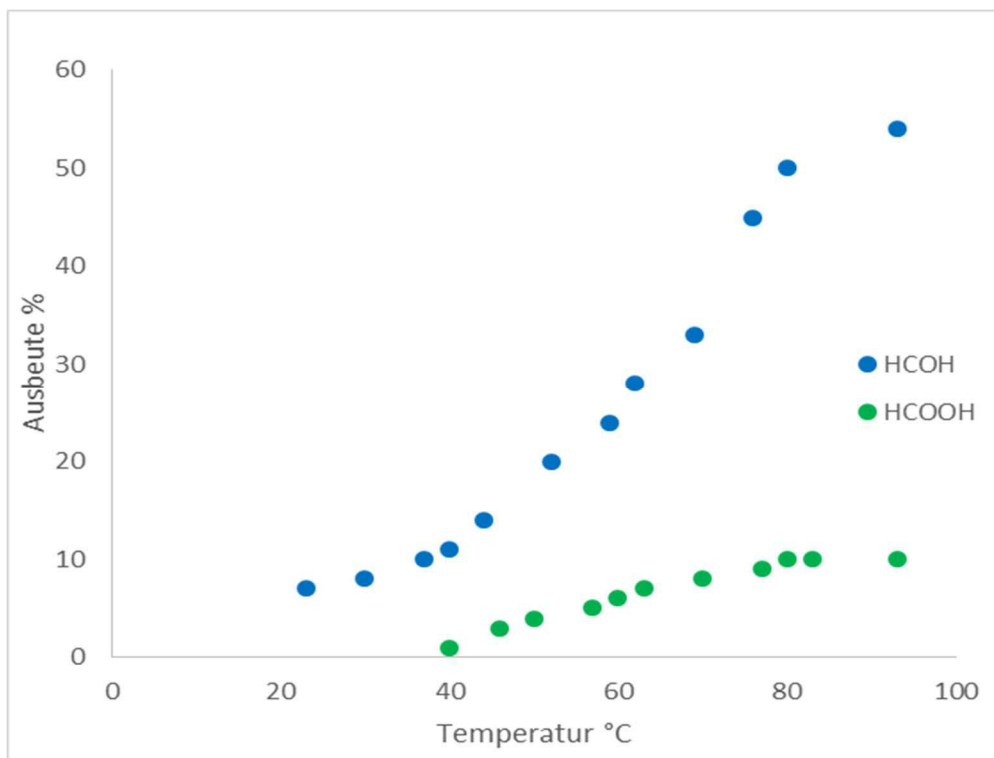


Abbildung 8.3.4 Ausbeute von Formaldehyd und Ameisensäure im Rieselbettreaktor. Fe/Si-Verhältniss=30.

Wie zu erwarten, bleibt das typische Profil der Umsatzkurven auch durch die veränderten Reaktionsbedingungen erhalten. Für den Fe-ZSM-5 Katalysator bleibt auch die Ausbeute den HCHO fast unverändert bei 50 %. Dabei bei höheren Temperaturen wird etwas höhere Ausbeute erzielt.

Es ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse in zwei Reaktortypen reproduzieren lassen. So hängt die katalytische Aktivität des Materials stark von der chemische Zusammensetzung und Syntheseparametern ab.

Kapitel 9 - Anhang

9.1 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM)

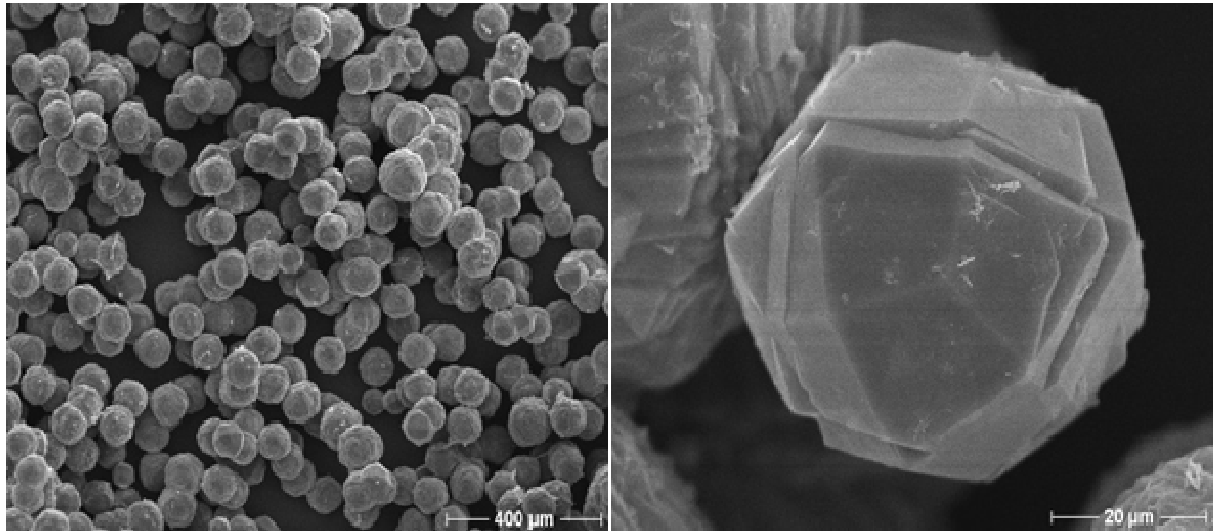


Abbildung 9.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des nach dem Patent von V.N. Romannikov hergestellten Zeolith-Analzyln. **a)** Vergrößerung 40-45 x **b)** Vergrößerung 20 x.

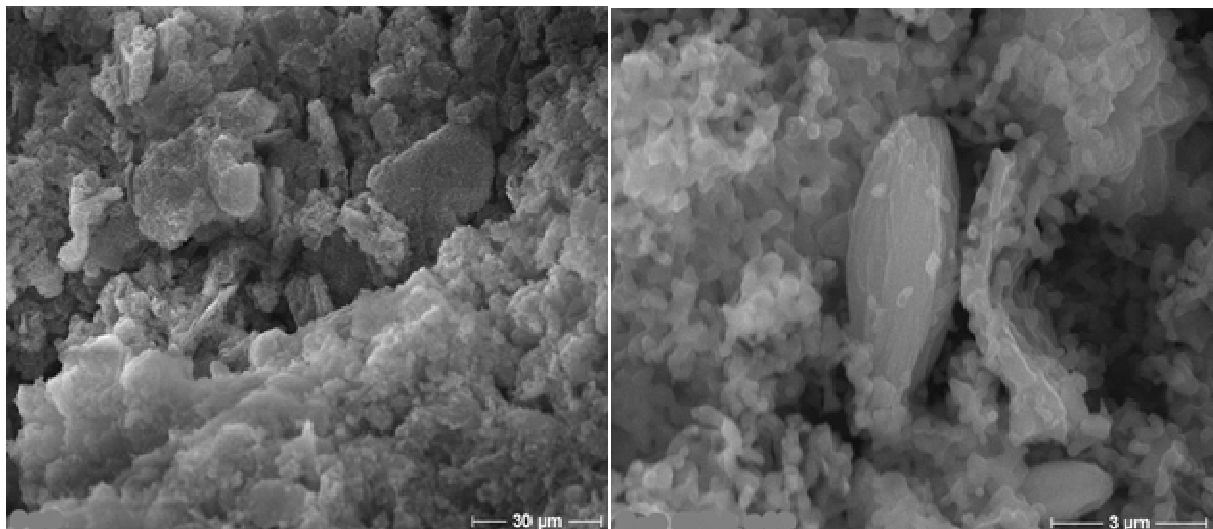


Abbildung 9.2: REM-Aufnahmen der nach der Vorschrift von Huiyong Sun hergestellten FeZSM-5 Zeolithen **a)** vereinzelte Kristalle **b)** amorphes Material.

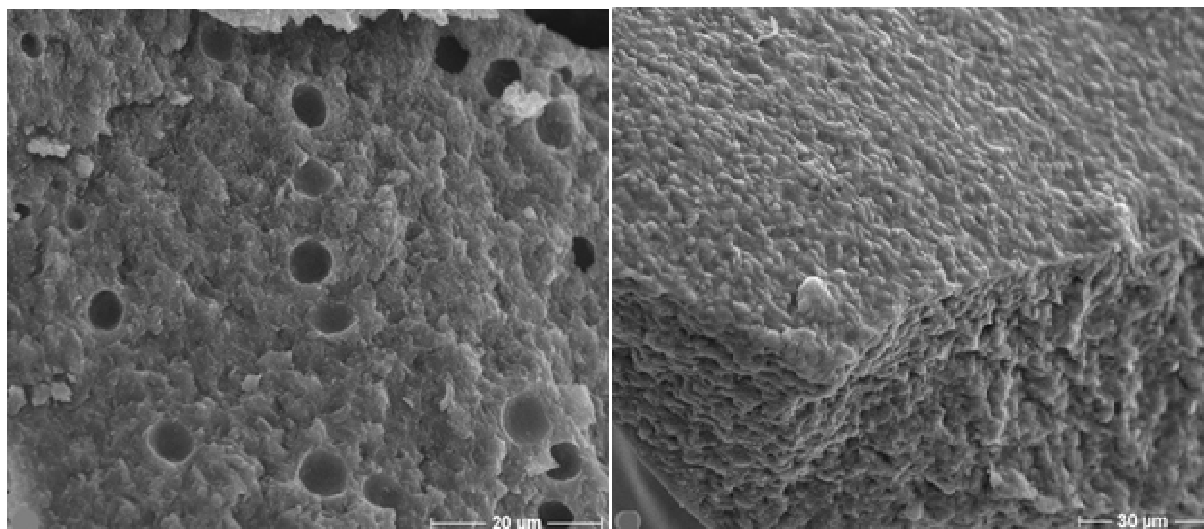


Abbildung 9.3: REM-Aufnahmen des nach der Vorschrift von Beata Michalkiewicz hergestellten FeZSM-5 Zeolithen **a)** und **b)** amorphes Material.

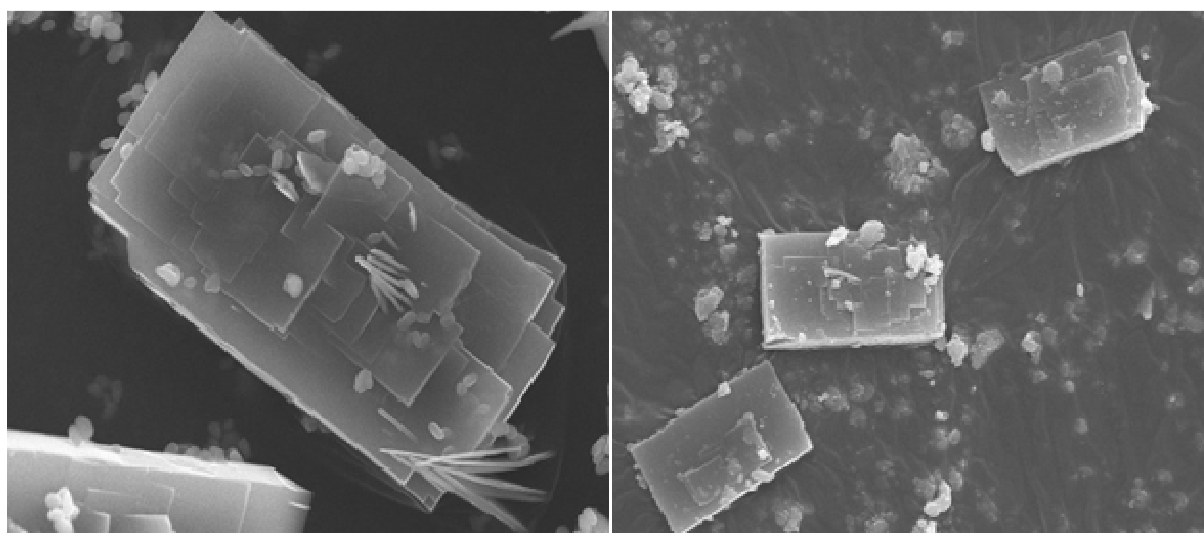


Abbildung 9.4: **a)** und **b)** FeZSM-5 Kristalle nach einer FeZSM-5-Synthese innerhalb von 100 Stunden.

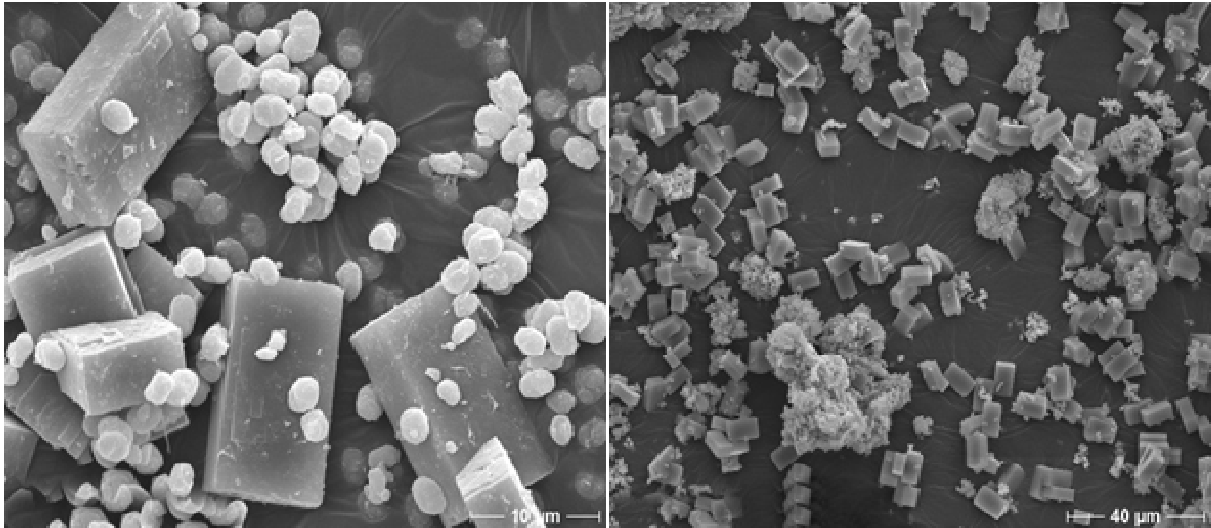


Abbildung 9.5: REM-Aufnahmen FeZSM-5 Kristalle (gemischte Morphologie)

a) Vergrößerung 2000 x b) Vergrößerung 400 x.

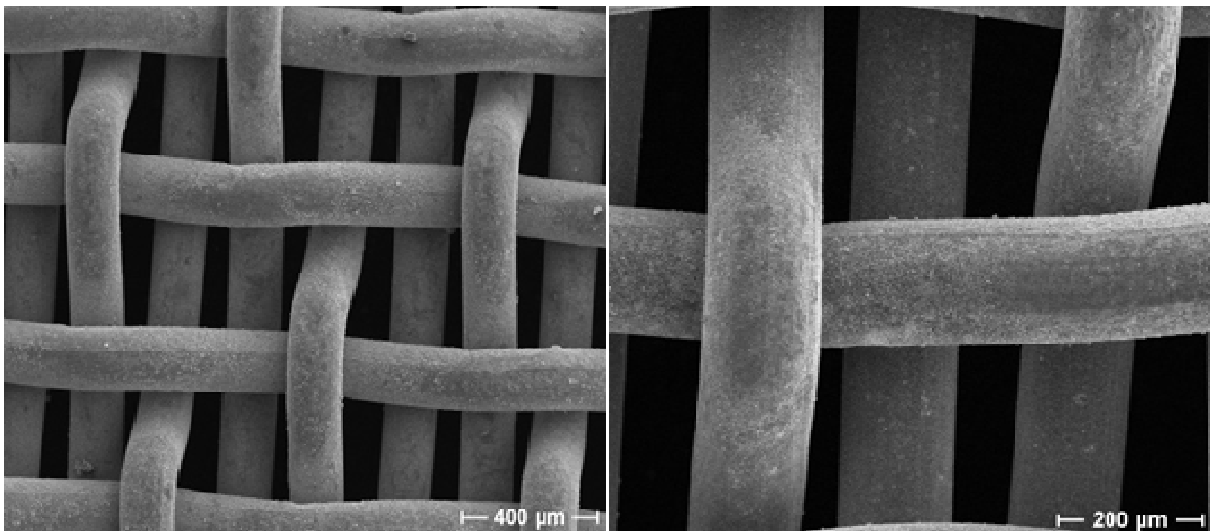


Abbildung 9.6: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl (mechanisch beanspruchte

Stelle) a) Vergrößerung 40 x b) Vergrößerung 20 x.

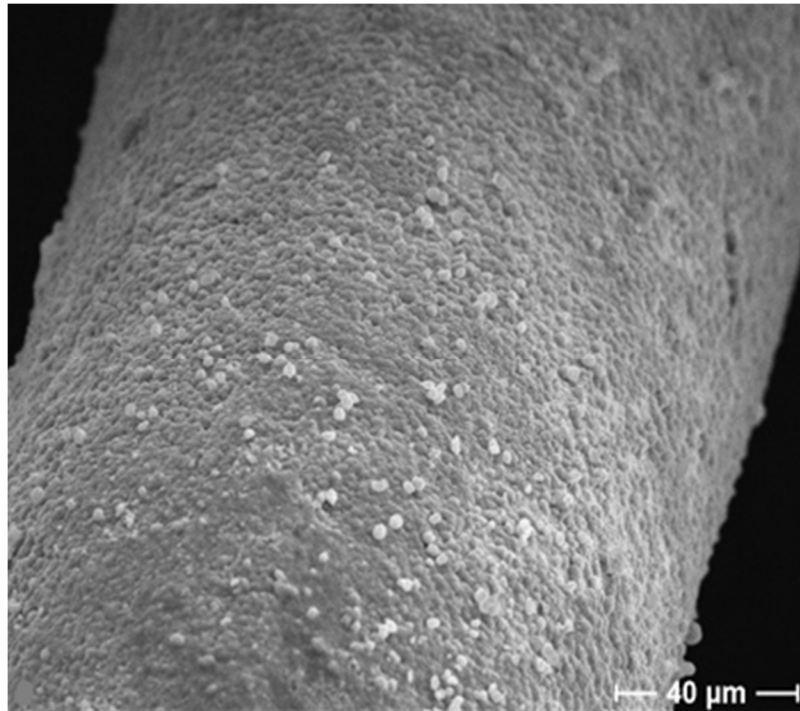


Abbildung 9.7: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl nach einer basischen Vorbehandlung.

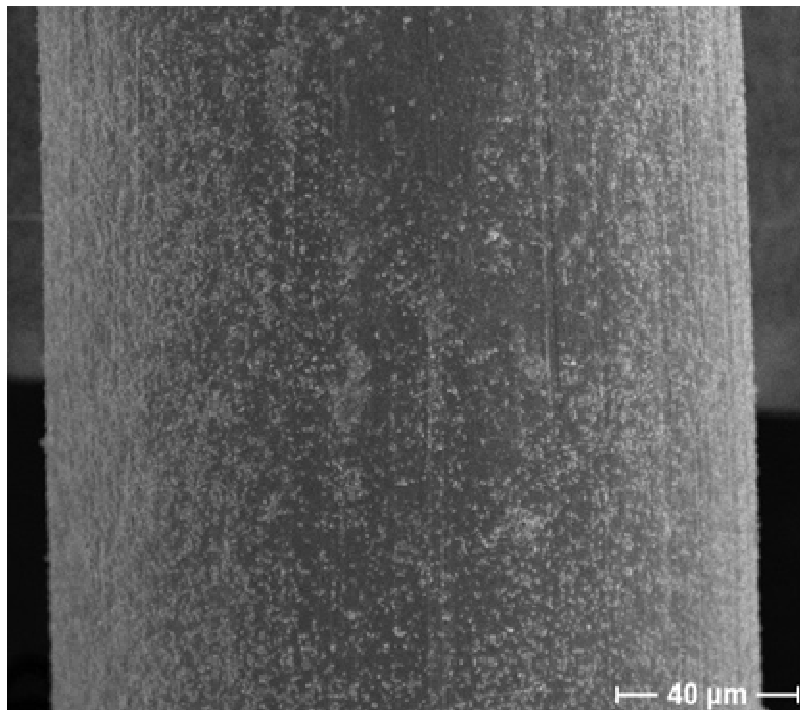


Abbildung: 9.8 FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahlgewebe ohne Vorbehandlung.

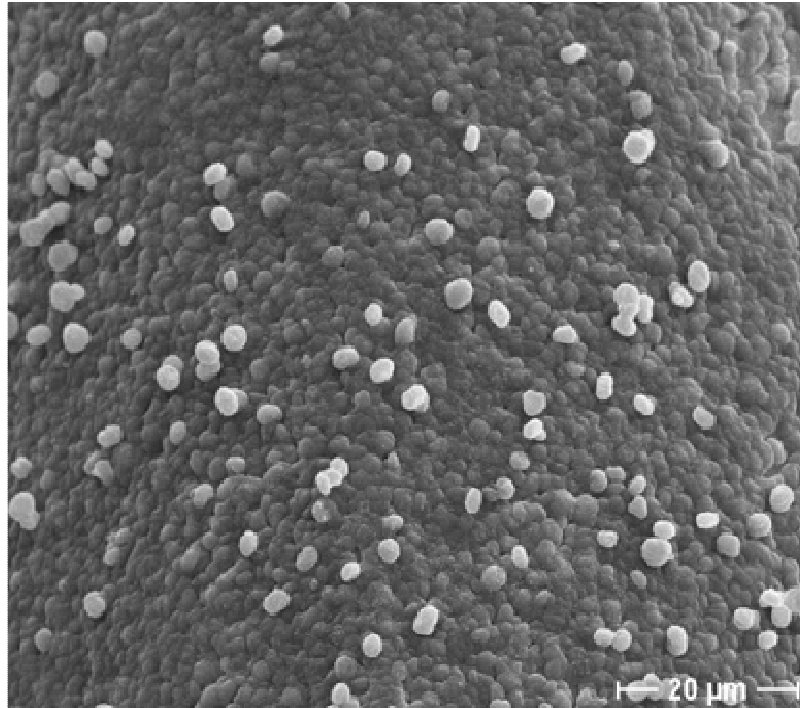


Abbildung 9.9: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahldraht, welches mit 0,1 M NaOH Lösungen und dann thermisch vorbehandelt wurde (runde Morphologie).

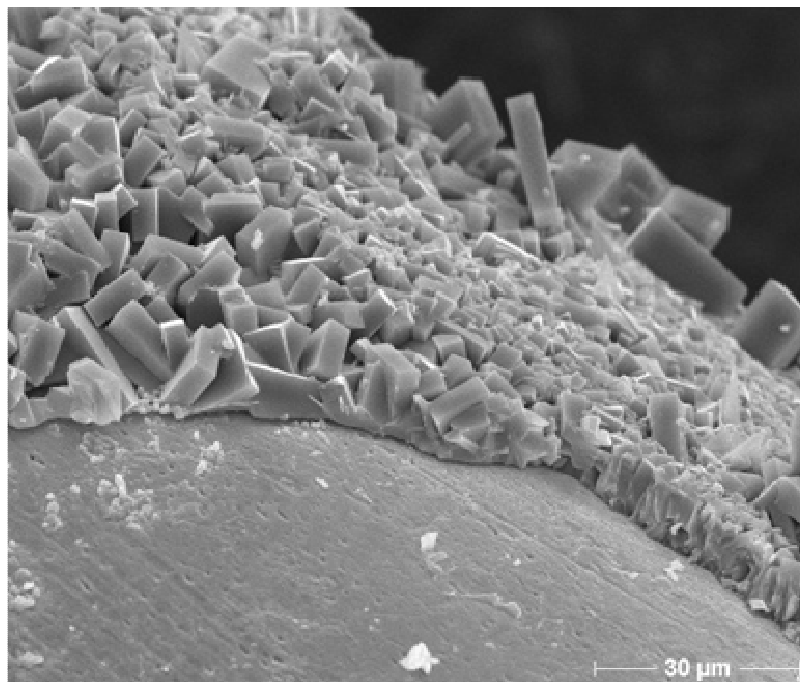


Abbildung 9.10: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahldraht, welcher mit 0,1 M NaOH-Lösung und dann thermisch vorbehandelt wurde (quaderförmige Morphologie).

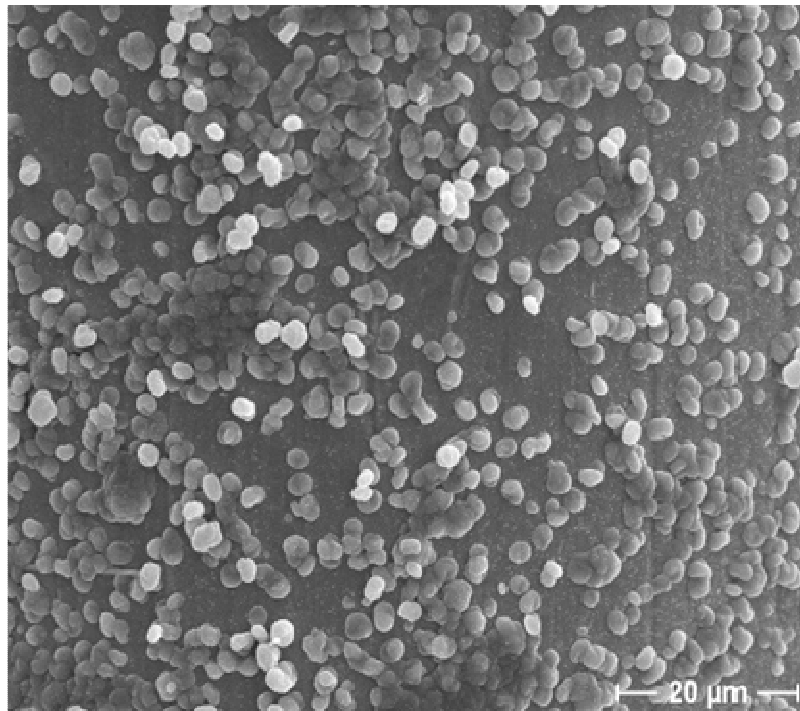


Abbildung 9.11: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl draht, welcher mit einer NH_4OH -Lösung vorbehandelt wurde (runde Morphologie).

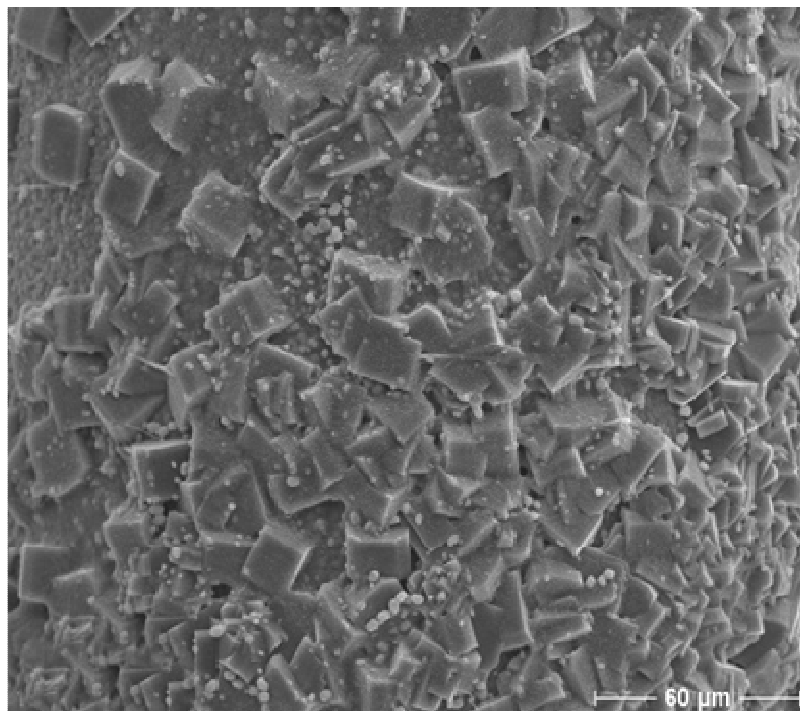


Abbildung 9.12: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl draht, welcher mit einer NH_4OH -Lösung vorbehandelt wurde (quaderförmige Morphologie).

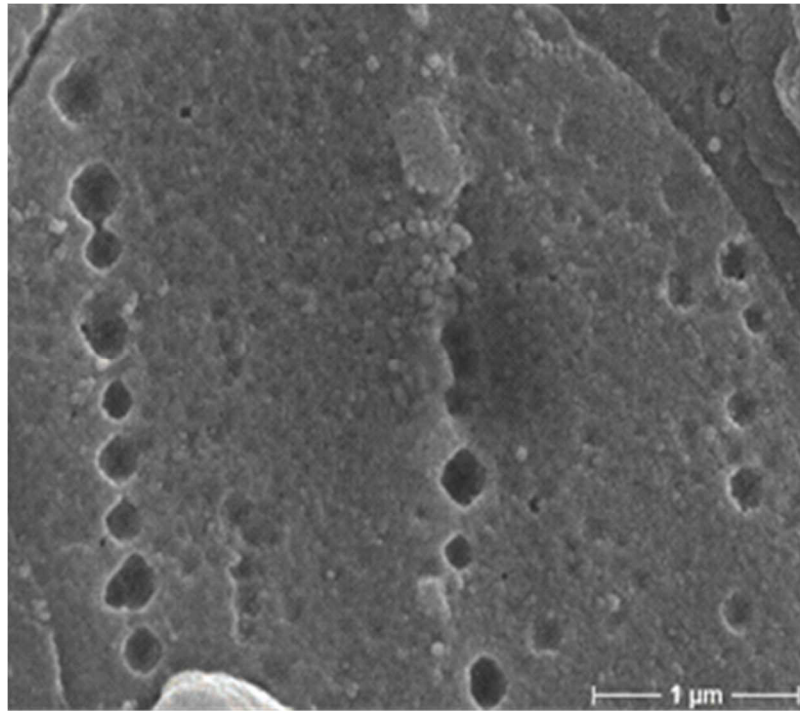


Abbildung 9.13: Edelstahl­oberfläche nach der Vorbehandlung mit 2 M Salzsäure.

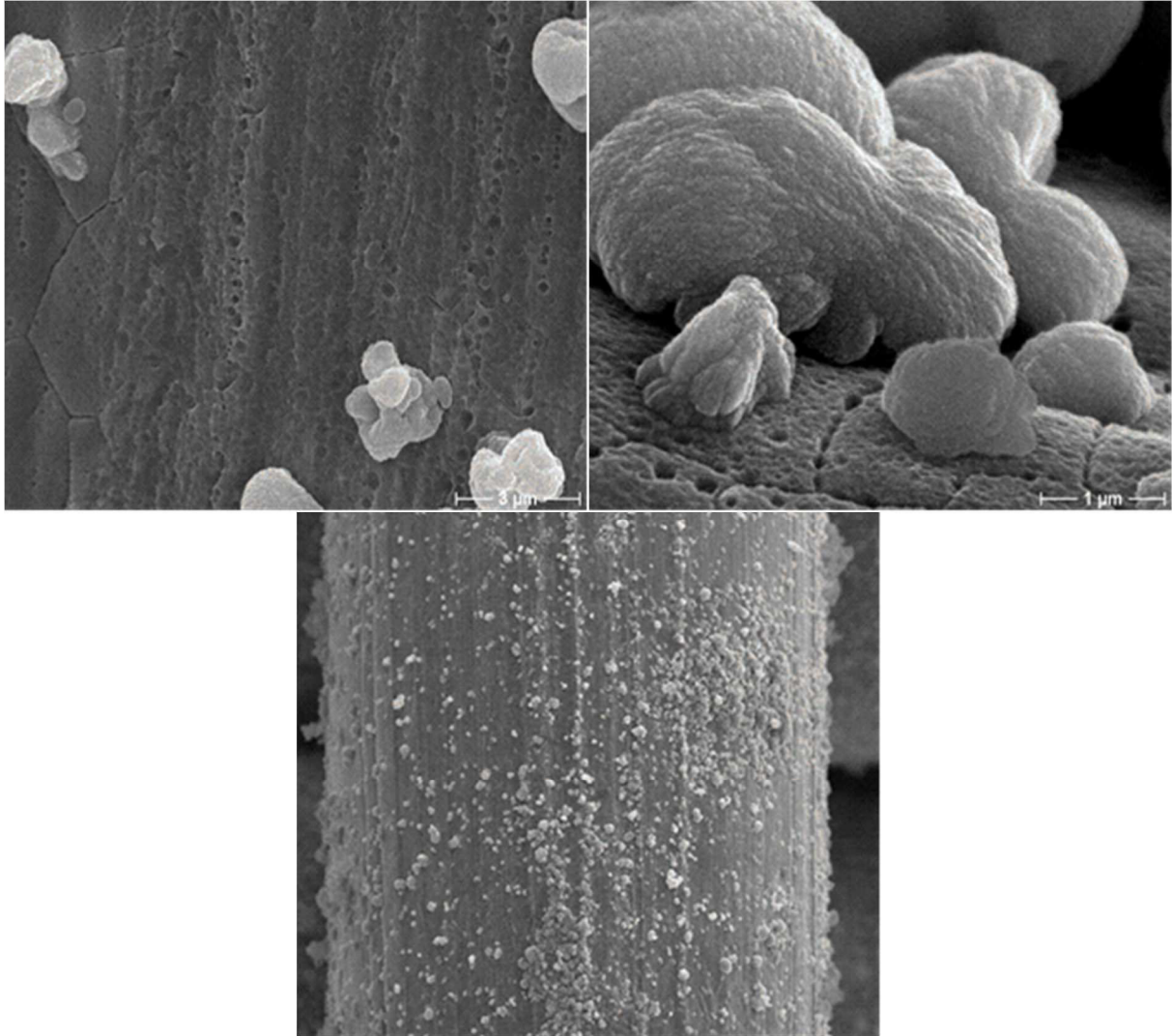


Abbildung 9.14: a), b), c) Vereinzelnde FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure.

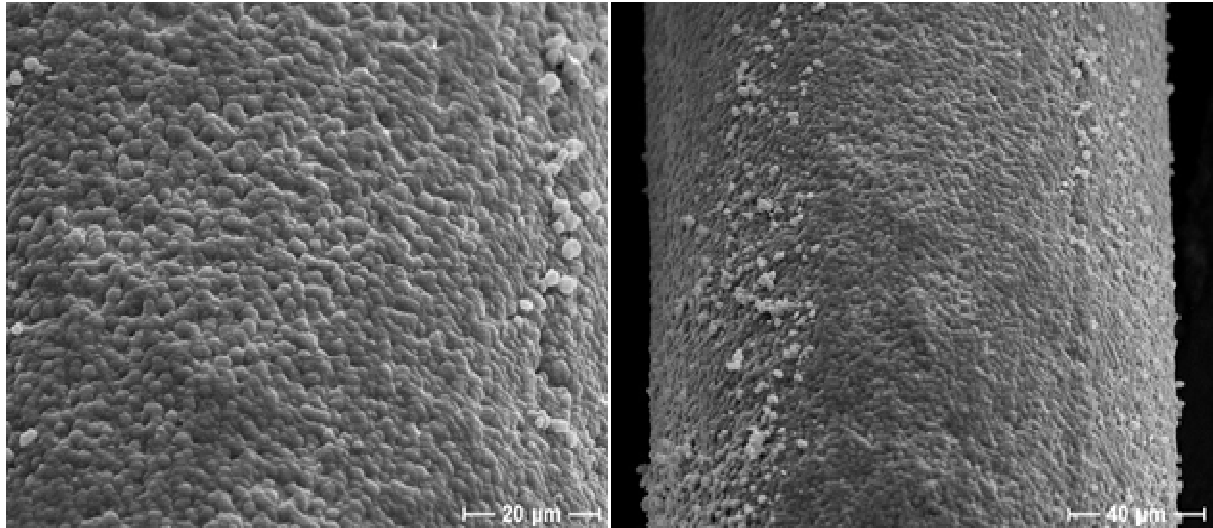


Abbildung 9.15: Geschlossene FeZSM-5-Schicht auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure und Natronlauge (runde Morphologie) a) Vergrößerung 800 x b) Vergrößerung 400 x.

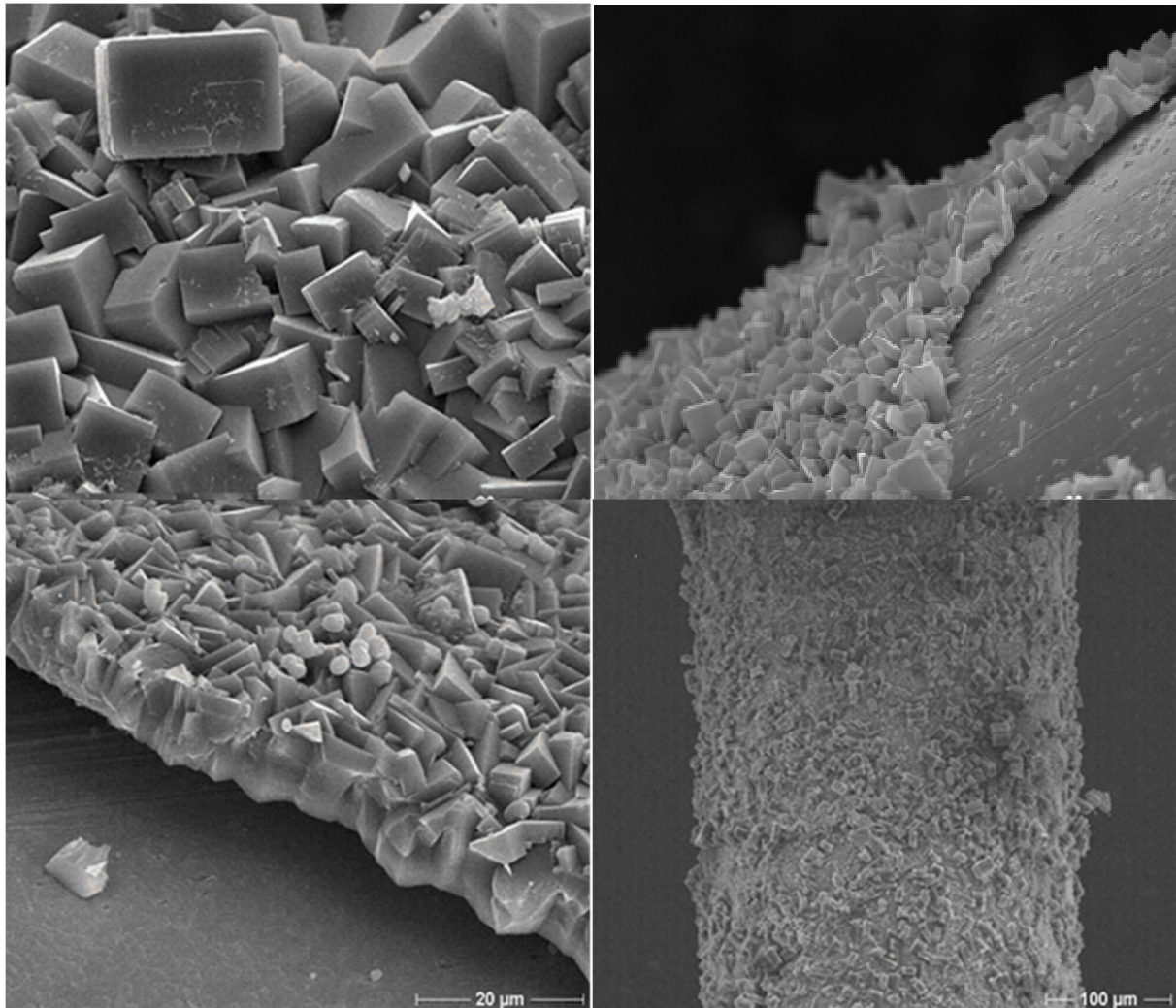


Abbildung 9.16: Geschlossene FeZSM-5-Schicht auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure und Natronlauge (quaderförmige Morphologie) a) Vergrößerung 20 x b) Vergrößerung 20 x c) Vergrößerung 20 x d) Vergrößerung 100 x.

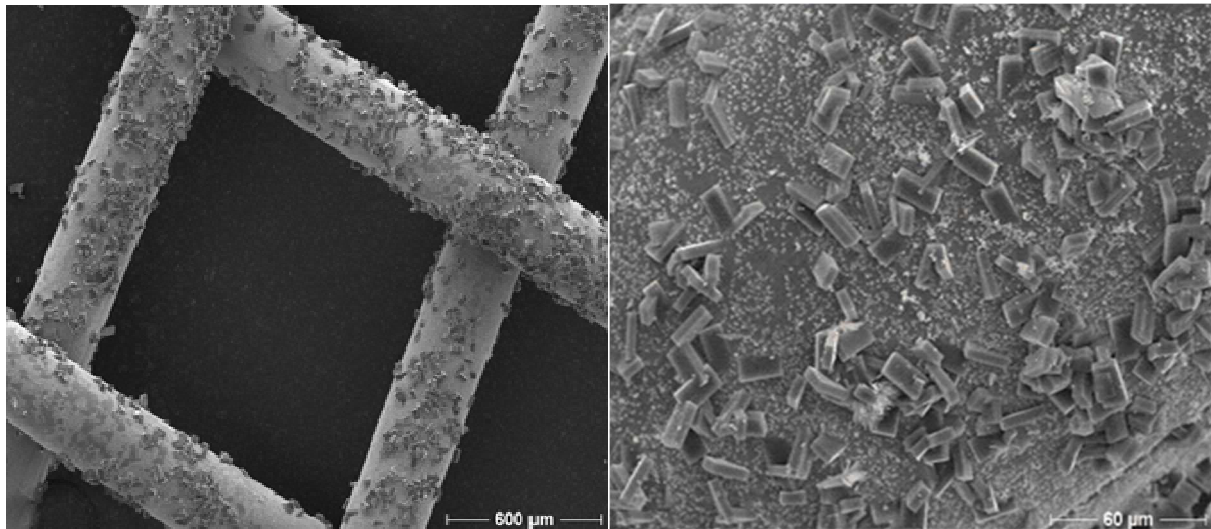


Abbildung 9.17: FeZSM-5-Kristalle auf Edelstahl draht nach dem Templateintauchen (quaderförmige Morphologie) **a)** Überblick **b)** vereinzelte Kristalle auf der Oberfläche.

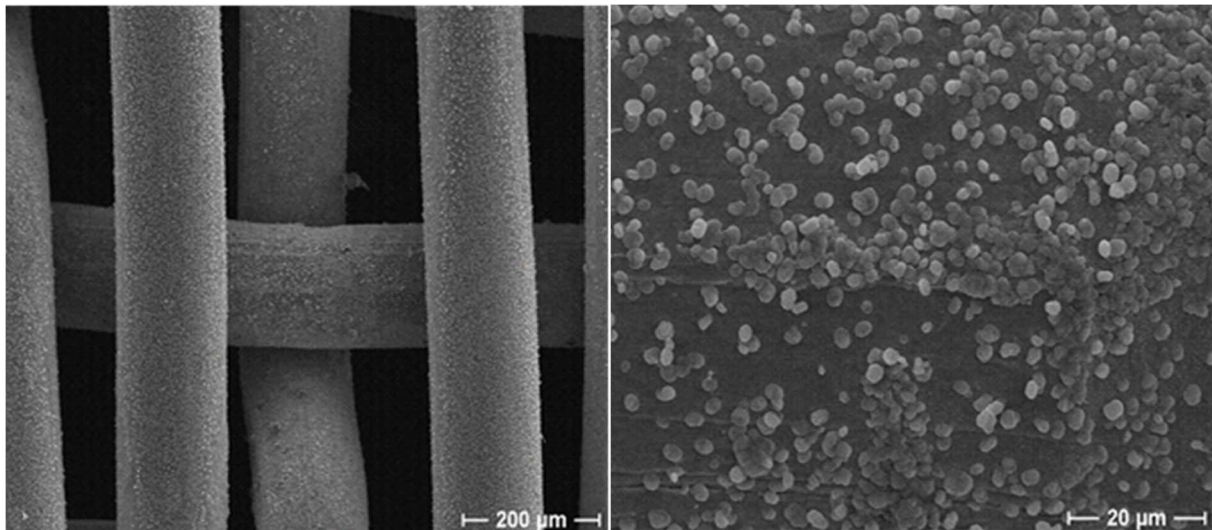


Abbildung 9.18: FeZSM-5-Kristalle auf Edelstahl draht nach dem Templateintauchen (runde Morphologie) **a)** Überblick **b)** vereinzelte Kristalle auf der Oberfläche.

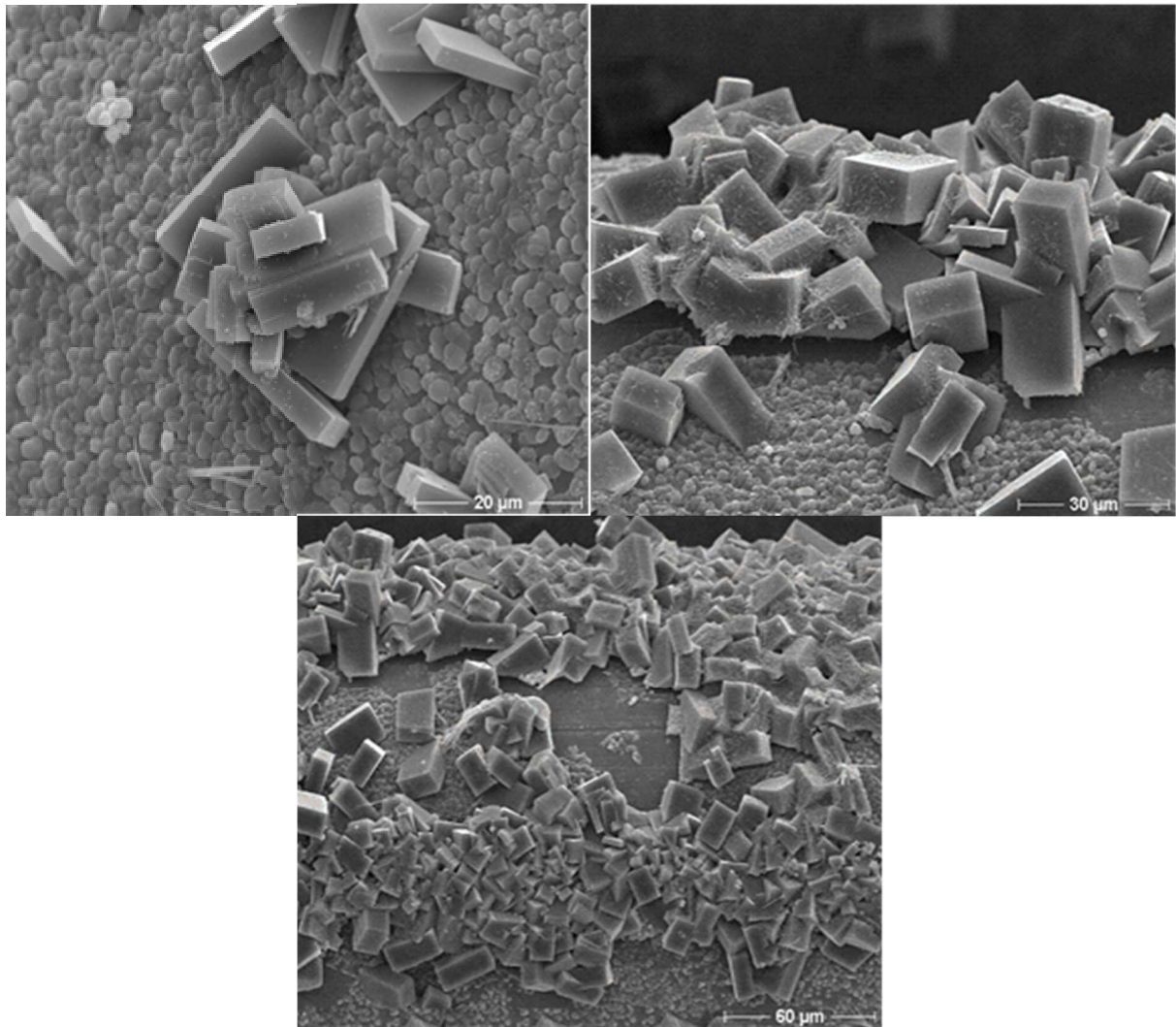


Abbildung 9.19: a), b), c) „FeZSM-5-Kristallhaufen“ auf Edelstahldraht nach der thermischen Behandlung und dem Templateintauchen.

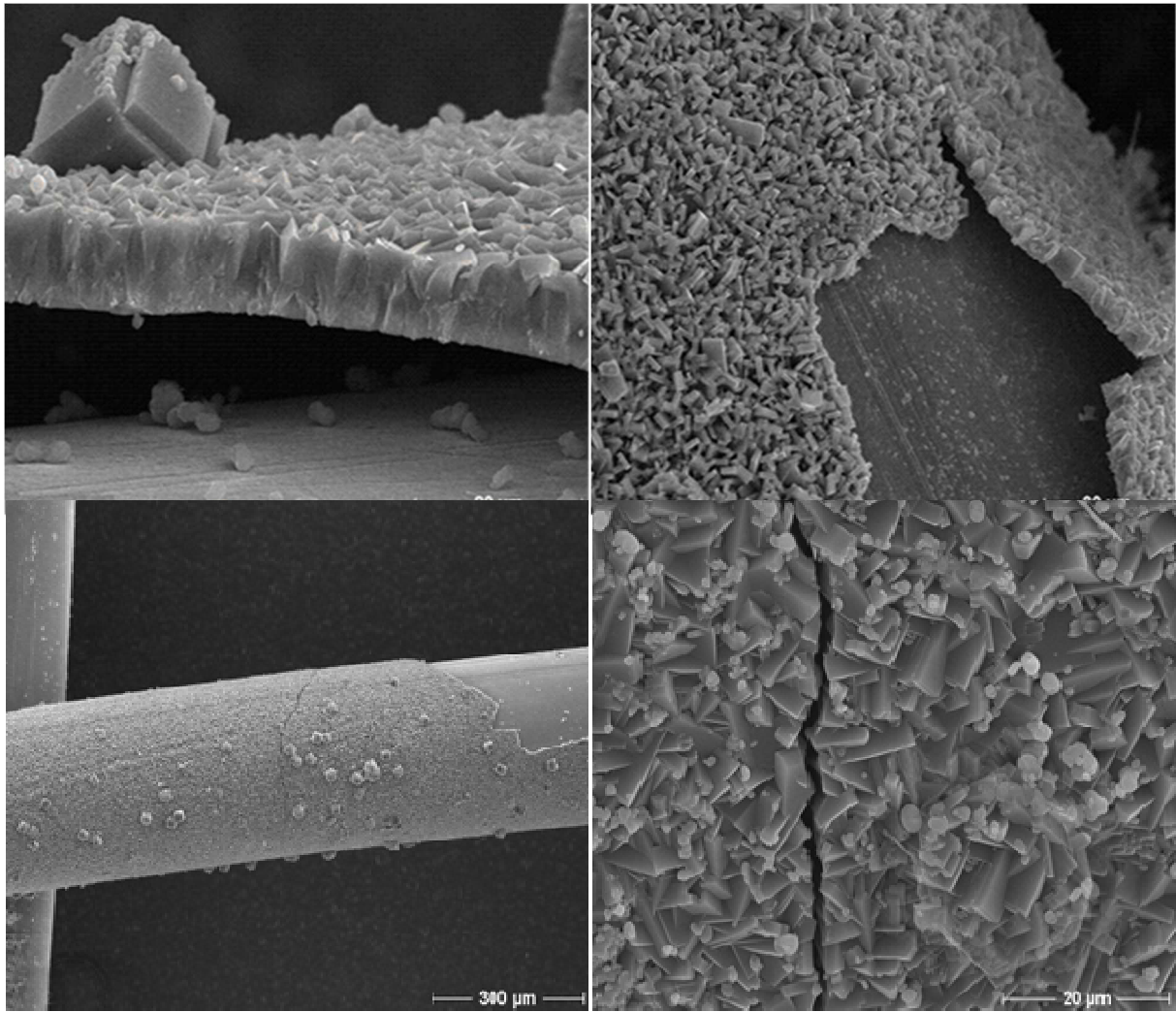


Abbildung 9.20: a), b), c), d) FeZSM-5 Kristallschicht mit Rissen nach dem Schneiden.

9.2 XRD-Spektren

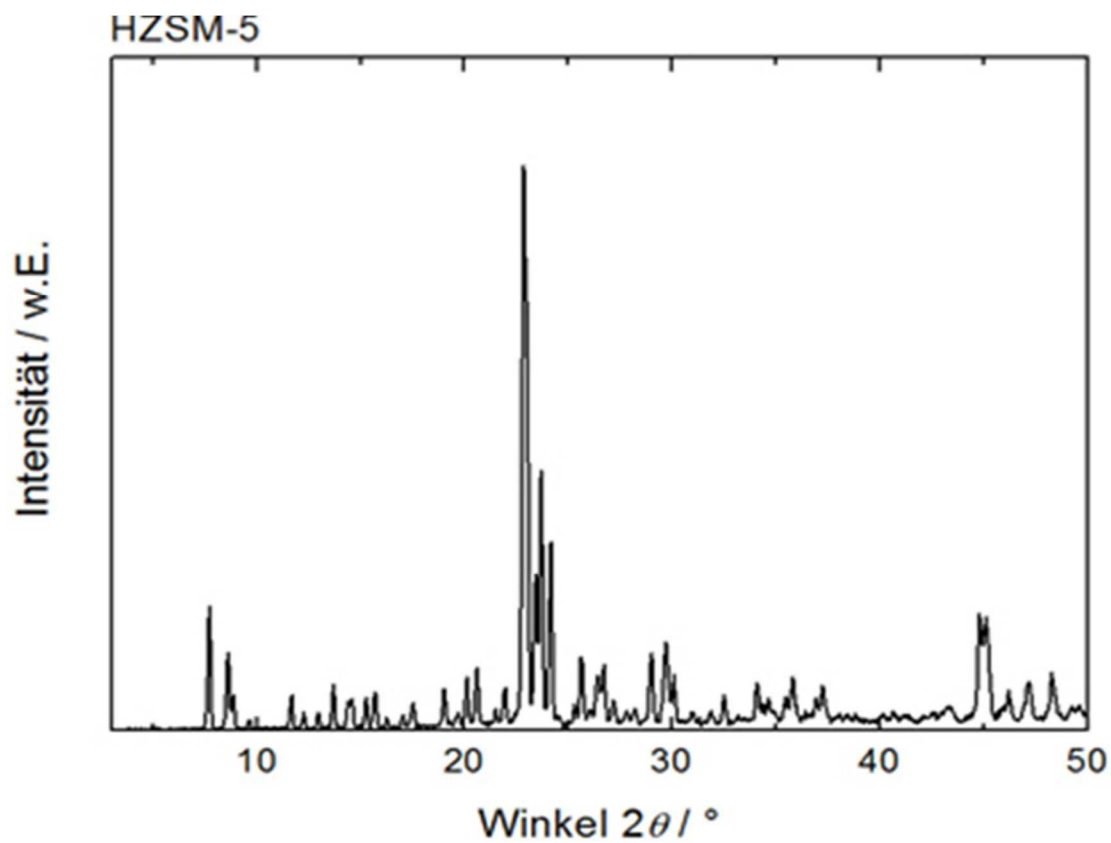


Abbildung 9.22: XRD-Spektrum von HZSM-5 (Literaturspektrum: <http://www.chemie.uni-kl.de>) Si/Fe = 30.

9.3 Mößbauerspektren

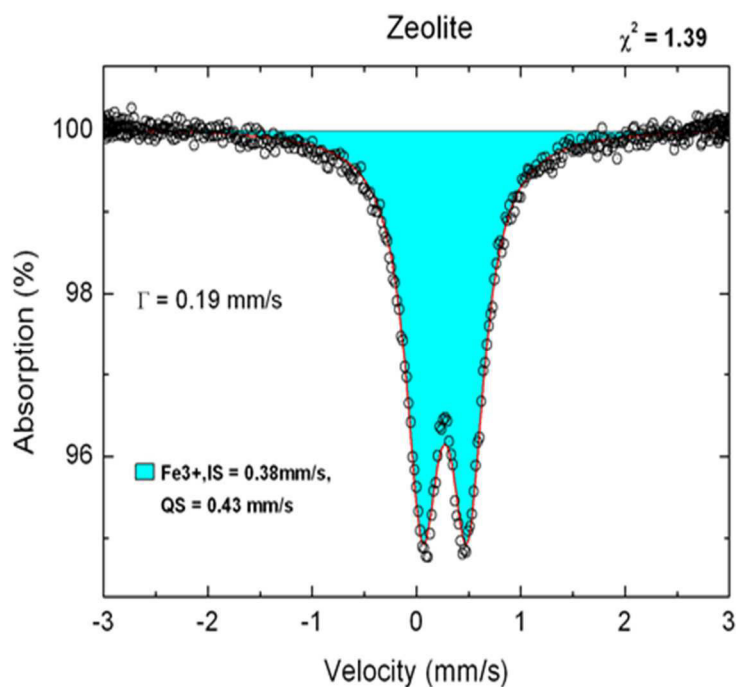


Abbildung 9.23: Spektrum eines Fe-ZSM-5 Pulvers bei Raumtemperatur. Fit mit einer einzelnen Dublett-Funktion.

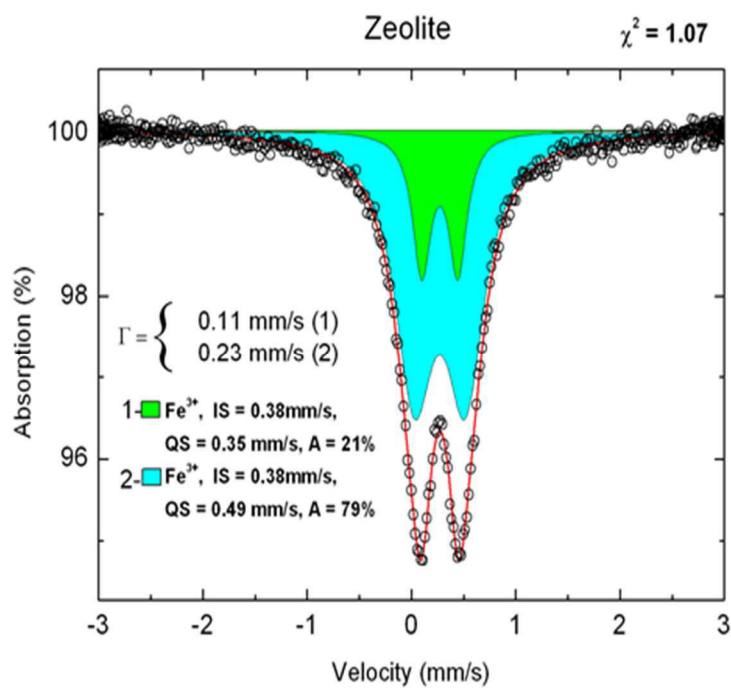


Abbildung 9.24: Spektrum eines Fe-ZSM-5 Pulvers bei Raumtemperatur.

9.4 Tabellen

Tabelle 9.4: Vorbehandlungs- und Behandlungsvariationen des Trägermaterials.

Vorbehandlung	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3
ohne Behandlung	-	-	-
durch Toluol entfettet	ohne weitere Behandlungen	-	-
durch Toluol entfettet	5 M NaOH, 2 Std, 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Toluol entfettet	2 M NaOH, 2 Std 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Toluol entfettet	1 M NaOH, 2 Std 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Toluol entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std 80 °C im Trockenschrank	-	-
durch Toluol entfettet	1 M NaOH, 15 Min, Raumtemperatur	-	Thermische Behandlung 16Std 300°C
durch Toluol entfettet	25 % NH ₄ OH, 2 Std, 105 °C im Autoklav	-	-
durch Toluol entfettet	2 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	-
durch Toluol entfettet	1 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	-
durch Toluol entfettet	1 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	Thermische Behandlung 16Std 300°C
durch Toluol entfettet	1 M HCl, 15 Min Raumtemperatur	0,1 M NaOH, 2 Std 80 °C im Trockenschrank	-

durch Toluol entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std, 80 °C im Trockenschrank	1 M HCl, 15 Min Raumtemperatur	-
durch Toluol entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std, 80 °C im Trockenschrank	2 M HCl, 15 Min Raumtemperatur	thermische Behandlung 24 Std 260 °C
durch Toluol entfettet	-	-	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung
durch Toluol entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std 80 °C	2 M HCl, 15 Min Raumtemperatur	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung
durch Toluol entfettet	-	thermische Behandlung 24 Std 260 °C	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung
durch Aceton entfettet	ohne weitere Behandlungen	-	-
durch Aceton entfettet	5 M NaOH, 2 Std, 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Aceton entfettet	2 M NaOH, 2 Std 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Aceton entfettet	1 M NaOH, 2 Std 105 °C unter Rückfluss	-	-
durch Aceton entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std 80 °C im Trockenschrank	-	-
durch Aceton entfettet	-	-	thermische Behandlung 24 Std 260 °C

durch Aceton entfettet	1 M NaOH, 15 Min, Raumtemperatur	-	thermische Behandlung 16Std 300 °C
durch Aceton entfettet	25 % NH ₄ OH, 2 Std, 105 °C im Autoklav	-	-
durch Aceton entfettet	2 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	-
durch Aceton entfettet	1 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	-
durch Aceton entfettet	1 M HCl, 15 Min, Raumtemperatur	-	thermische Behandlung 16Std 300 °C
durch Aceton entfettet	1 M HCl, 15 Min Raumtemperatur	0,1 M NaOH, 2 Std 80°C im Trockenschrank	-
durch Aceton entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std, 80 °C im Trockenschrank	1M HCl, 15 Min Raumtemperatur	-
durch Aceton entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std, 80 °C im Trockenschrank	2M HCl, 15 Min Raumtemperatur	thermische Behandlung 16Std 300 °C
durch Aceton entfettet	-	-	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung

durch Aceton entfettet	0,1 M NaOH, 2 Std 80 °C	2M HCl, 15 Min Raumtemperatur	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung
durch Aceton entfettet		thermische Behandlung 16 Std 300 °C	Eintauchen in eine verdünnte Templatlösung

9.5 Überblick über die verwendeten Chemikalien

- Aluminium-Sulfat Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Ammoniak Lösung (25 %) Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Acetone Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Butanol Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Eisen(III)-sulfat VWR Chemikals, Darmstadt
- Ludox (40 %) Aldrich, Steinheim
- Pural (75 %) Condea Chemie AG, Brunsbüttel
- Sodium metasilicate pentahydrate Aldrich, Steinheim
- Schwefelsäure Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg

- Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Methanol Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg
- Natriumhydroxidplätzchen Aus Beständen des Lagers der Uni-Oldenburg

9.6 Verwendeten Trägermaterialien

- Stahlreaktoren Universität Oldenburg
- Stahlnetze Aus Beständen der Werkstatt der Uni-Oldenburg
- Sulzer-BX-Gewebepackungen Sulzer Chemtech

9.7 Geräte

- Analysewaage Sartorius, Göttingen
- Edelstahlautoklaven Universität Oldenburg
- ICP-MS EWE AG, Cloppenburg
- IR-Spektrometer BIO-RAD FTS-7
- Laborwaage

- Magnetrührer Typ magnetomix	Colora, Lorch, Württemberg
- Mößbauerspektroskop	
- Rasterelektronenmikroskop	Digital Csanning Microscop, DSM 940, Zeiss, Stuttgart
- Röntgendiffraktometer	Philips, X-pert-MPD/MRD mit Bragg- Brentano Geometrie
- Trockenschranke	Heraeus, Hamburg

9.8 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionspektroskopie
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CVD	Chemical Vapour Deposition
dissoz.	dissoziiert
EDS	Energidispersive Röntgen-Spektroskopie
FCC	Fluid Catalytic Craking
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma- Massenspektroskopie
IUPAC	Internation Union of Pure and Applied Chemistry

IZA	the International Zeolite Association
Kap.	Kapitel
Konz.	Konzentriert
MFI	Strukturtyp von ZSM-5 und Silicate-I (Mobil-Five)
MCM	Mobil Composition of Matters
PTFE	Polytetrafluorethylen
SBU	Sekundäre Bildungseinheit
T	Temperatur
TPA	Tetrapropylammonium
TPABr	Tetrapropylammoniumbromid
usw.	und so weiter
Vol.	Volumen
XRD	Röntgendiffraktometrie
z. B.	zum Beispiel
ZSM	Zeolithe Socony Mobil (oder Zeolithe synthesised by Mobil)

9.9 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Mögliche binäre Systeme bei der heterogenen Katalyse.....	20
Abbildung 3.1: Teilschritte einer heterogen katalysierten Oberflächenreaktionen.....	21
Abbildung 3.2: Reaktoren für heterogene Katalyse.....	23
Abbildung 3.3: Dreiphasen - Reaktoren; L: Flüssigkeit, G: Gas, S: Feststoff (Katalysator)...	24
Tabelle 3.2: Vor- und Nachteile klassischer Verfahren für dreiphasige Reaktionssysteme.....	25
Abbildung 3.4: Stoffliche Verwendung des Methanols im Jahr 2010.....	27
Abbildung 4.1: SBU's für den Aufbau von Zeolithen.....	33
Abbildung 4.2: Porenradien von Zeolithen verschiedener Strukturtypen im Vergleich zu den Durchmessern ausgewählter Moleküle.....	34
Abbildung 4.3: Beispiele natürlicher a) Stilbit b) Stilbit c) Cavausit, Stilbit d) Apophyllit, Stilbit, Skolezit.....	37
Schema 4.1: Teilschritte der Zeolithsynthese am Beispiel der Zeolith Y-Synthese.....	39
Abbildung 4.5: a-d) Aufbau der Porenstruktur des Zeoliths mit MFI-Struktur.....	41
Abbildung 4.6: Nachgewiesene oder postulierte Eisenspezies in FeZSM-5-Systemen.....	47
Abbildung 4.7: Strukturvorschlag der hydroxoverbrückten Silicium-Eisen-Spezies.....	48
Tabelle 4.1: Die kinetischen Durchmesser einiger Moleküle.....	52
Abbildung 4.8: Entstehung von Brönsted- und Lewis-saurer Zentren (durch thermische Behandlung) eines Alumosilikates.....	55
Abbildung 6.1: a) parallel orientierte und b) unorientierte mikro- bzw. mesoporöse Schicht...	67
Abbildung 6.2: Wachstum von ZSM-5-Kristallen in Richtung des Substrates.....	69

Abbildung 6.3: Möglicher Mechanismus des Anhaftens von Zeolithkristallen auf der Oberfläche von Trägermaterialien.....	70
Tabelle 6.2: Abmessungen der Packungstypen BX und CY.....	75
Abbildung 6.4: Packungselemente vom Typ BX der Firma Sulzer Chemtech (Winterthur, CH).....	76
Abbildung 6.5: Geometrie eines einzelnen Zahnkanals.....	76
Abbildung 7.1: Edelstahlautoklav mit PTFE-Einsatz.....	83
Abbildung 7.2 a-b: REM-Aufnahmen von FeZSM-5 Kristallen mit quaderförmiger Morphologie.....	86
Abbildung 7.3 a-b: REM-Aufnahmen von FeZSM-5 Kristallen mit runder Morphologie.....	86
Tabelle 7.1: Variation des Eisengehalts im Syntheseansatz.....	87
Abbildung 7.4: Energiedispersive Röntgenspektroskopie der Fe-MFI-Probe. Die Verteilung des Eisens in: a) der runden Morphologie sowie b) der kantigen Morphologie.....	89
Abbildung 7.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von präparierten Fe-ZSM-5-Proben mit verschiedenen Si/Fe-Verhältnissen.....	91
Abbildung 7.7: IR-Spektren der FeZSM-5 Probe mit einem Si/Fe-Verhältnis 120.....	92
Abbildung 7.8: IR-Spektren der FeZSM-5 Probe mit einem Si/Fe-Verhältnis 30.....	93
Abbildung 7.9: Spektrum von FeZSM-5 (Si/Fe = 60) Pulver bei Raumtemperatur.....	95
Tabelle 7.2: Hyperfeinparameter der Unterspektren in Abb. 7.9	95
Abbildung 7.10: Spektrum von Fe-ZSM-5 (Si/Fe = 60) Pulver bei Raumtemperatur im Geschwindigkeitsbereich von ± 4 mm/s. Fit mit zwei Dublett-Funktionen.....	96
Tabelle 7.3: Hyperfeinparameter der Unterspektren in Abb. 7.10.....	96

Tabelle 7.4: Gefittete Hyperfeinparameter der Unterspektren in allen Proben, gemessen im Geschwindigkeitsbereich von ± 3 mm/s. Die IS ist bezogen auf die Isomerieverschiebung des α -Fe bei Raumtemperatur und Normaldruck.....	97
Abbildung 7.11: Daten der Mößbauerspektroskopie der Probe mit dem ^{57}Fe -Isotop bei einer Geschwindigkeit von 3 mm/s.....	98
Abbildung 7.12: Daten der Mößbauerspektroskopie der Probe mit ^{57}Fe Isotop bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.....	98
Abbildung 7.13: Daten der Mößbauerspektroskopie der Probe mit Si/Fe= 120 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 3 mm/s	99
Abbildung 7.14: Daten der Mößbauerspektroskopie der Probe mit Si/Fe= 120 Verhältnis bei Ruamtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s	99
Abbildung 7.15: Daten der Mößbauerspektroskopie der kalzinierten Probe mit Si/Fe= 60 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s	100
Abbildung 7.16: Daten der Mößbauerspektroskopie der kalzinierten Probe mit Si/Fe = 60 Verhältnis bei Raumtemperatur bei einer Geschwindigkeit 10 mm/s.....	100
Abbildung 7.21: a) - c) FeZSM-5 Komposit-Katalysator.....	108
Abbildung 8.2: a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Suspensionsreaktors.....	113
Abbildung 8.3: a) Schematischer Aufbau und b) Foto des Rieselbettreaktors.....	115
Tabelle 8.1 Einstellungen des Gaschromatographen.....	117
Abbildung 8.3.1: Temperatureffekt und Fe/Si-Effekt auf Ausbeute HCHO.....	118
Abbildung 8.3.2: Temperatureffekt und Fe/Si-Effekt auf Ausbeute HCOOH.....	119
Abbildung 8.3.3: Selektivität bezüglich HCHO Fe/Si-Verhältniss =30.....	120
Abbildung 8.3.4: Ausbeute von Formaldehyd und Ameisensäure im Rieselbettreaktor. Fe/Si-Verhältniss=30.....	121

Abbildung 9.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des nach dem Patent von V.N. Romannikov hergestellten Zeolith-Analzyn. a) Vergrößerung 40-45 x b) Vergrößerung 20 x.....	122
Abbildung 9.2: REM-Aufnahmen der nach der Vorschrift von Huiyong Sun hergestellten FeZSM-5 Zeolithen a) vereinzelte Kristalle b) amorphes Material.....	122
Abbildung 9.3: REM-Aufnahmen des nach der Vorschrift von Beata Michalkiewicz hergestellten FeZSM-5 Zeolithen a) und b) amorphes Material.....	123
Abbildung 9.4: a) und b) FeZSM-5 Kristalle nach einer FeZSM-5-Synthese innerhalb von 100 Stunden.....	123
Abbildung 9.5: REM-Aufnahmen FeZSM-5 Kristalle (gemischte Morphologie) a) Vergrößerung 2000 x b) Vergrößerung 400 x.....	124
Abbildung 9.6: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl (mechanisch beanspruchte Stelle) a) Vergrößerung 40 x b) Vergrößerung 20 x.....	124
Abbildung 9.7: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahl nach einer basischen Vorbehandlung.....	125
Abbildung: 9.8: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edeltahlgewebe ohne Vorbehandlung.....	125
Abbildung 9.9: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edeltahldraht, welches mit 0,1 M NaOH Lösungen und dann thermisch vorbehandelt wurde (runde Morphologie).....	126
Abbildung 9.10: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edeltahldraht, welcher mit 0,1 M NaOH-Lösung und dann thermisch vorbehandelt wurde (quaderförmige Morphologie).....	126
Abbildung 9.11: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edeltahldraht, welcher mit einer NH ₄ OH-Lösung vorbehandelt wurde (runde Morphologie).....	127
Abbildung 9.12: FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edeltahldraht, welcher mit einer NH ₄ OH-Lösung vorbehandelt wurde (quaderförmige Morphologie).....	127
Abbildung 9.13: Edeltahloberfläche nach der Vorbehandlung mit 2 M Salzsäure.....	128

Abbildung 9.14: a), b), c) Vereinzelnde FeZSM-5-Kristalle aufgewachsen auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure.....	129
Abbildung 9.15: Geschlossene FeZSM-5-Schicht auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure und Natronlauge (runde Morphologie) a) Vergrößerung 800 x b) Vergrößerung 400 x.....	130
Abbildung 9.16: Geschlossene FeZSM-5-Schicht auf Edelstahldraht nach der Vorbehandlung mit Salzsäure und Natronlauge (quaderförmige Morphologie) a) Vergrößerung 20 x b) Vergrößerung 20 x c) Vergrößerung 20 x d) Vergrößerung 100 x.....	131
Abbildung 9.17: FeZSM-5-Kristalle auf Edelstahldraht nach dem Templateintauchen (quaderförmige Morphologie) a) Überblick b) vereinzelte Kristalle auf der Oberfläche.....	132
Abbildung 9.18: FeZSM-5-Kristalle auf Edelstahldraht nach dem Templateintauchen (runde Morphologie) a) Überblick b) vereinzelte Kristalle auf der Oberfläche.....	132
Abbildung 9.19: a), b), c) „FeZSM-5-Kristallhaufen“ auf Edelstahldraht nach der thermischen Behandlung und dem Templateintauchen.....	133
Abbildung 9.20: a), b), c), d) FeZSM-5 Kristallschicht mit Rissen nach dem Schneiden....	134
Abbildung 9.22: XRD-Spektrum von HZSM-5 (Literaturspektrum: http://www.chemie.uni-kl.de) Si/Fe = 30.....	135
Abbildung 9.23: Spektrum eines Fe-ZSM-5 Pulvers bei Raumtemperatur. Fit mit einer einzelnen Dublett-Funktion.....	136
Abbildung 9.24: Spektrum eines Fe-ZSM-5 Pulvers bei Raumtemperatur.....	136
Tabelle 9.4: Vorbehandlungs- und Behandlungsvariationen des Trägermaterials	137

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Larisa Dykhnenko

geb. 21. August 1984 in Voronezh (Russland)

Nationalität: russisch

Akademische Ausbildung:

seit 09/2008

Promotion im Bereich Technische Chemie

Carl von Ossietzky Universität-Oldenburg, Deutschland

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Axel Brehm

09/2005 - 06/2007

Masterstudiengang in Chemie

Voronezher Staatliche Universität, Russland

09/2001 - 06/2005

Bachelorstudiengang in Chemie

Voronezher Staatliche Universität, Russland

Schulbildung:

09/1991 - 05/2001

Lyzeum des Voronezher Schul- und Erziehungszentrums № 2,

Voronezh, Russland

Oldenburg, 01.10.2012

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

(Unterschrift)