Zur Homepage der Dissertation

CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Festkörperredoxaustausch: eine alternative Methode zur Herstellung von bifunktionellen Katalysatoren

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Frau Edith Schneider, geb. Tegeler
geboren am 25. September 1973, in Friesoythe
Oldenburg 2004

Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil Frank Rößner
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. rer. nat. habil Katherina Al-Shamery
Drittgutachter:	apl. Prof. Dr. rer. nat. habil Axel Brehm

Tag der Disputation: 11. Februar 2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2000 bis September 2004 in der Abteilung Technische Chemie des Institutes für Reine und Angewandte Chemie der Fakultät V Mathematik und Naturwissenschaften in der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Frank Rößner für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die interessante Themenstellung und für die Betreuung und Unterstützung der Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Professor Dr. Katharina Al-Shamery und Herrn Professor Dr. Axel Brehm für die Übernahme der Gutachten bedanken.

Bei Frau Professor Dr. Katharina Al-Shamery möchte ich mich für die freundliche Zusammenarbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes der Deutschen Forschungsgemeinschaft recht herzlich bedanken.

Besonderer Dank gilt Frau Dr. Anke Hagen (*Risoe National Laboratory, Materials Research Department*, Roskilde, Dänemark) für die Durchführung diverser Experimente (TPAD, XRD, C_2-Katalyse an der DTU im ICAT in Lyngby, Dänemark), für eine wunderbare Zusammenarbeit und für die konstruktive Diskussion. Weiterhin möchte ich mich für die fruchtbare Kooperationsarbeit mit Dr. Jan-Dierk Grunwaldt, (*Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology*, ETH Hönggerberg, Zürich, Schweiz) bezüglich der XAFS-Experimente und für die große Diskussionsbereitschaft in allen Dingen rund um XAFS bedanken.

Bei Frau Dipl.-Chem. Alexandra Kleinert möchte ich mich für die Durchführung von TPHE-Experimenten und katalytischen Messungen im Rahmen der betreuten Diplomarbeit herzlich bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Ewa Symkowiak (*A. Mickicwicz University, Facul-*

ty of Chemistry, Poznań, Polen) und Herrn Dr. L.D. Sharma (*Indian Institute of Petroleum*, Dehradun, Indien) die im Rahmen des betreuten Aufenthaltes in unserer Arbeitsgruppe zu experimentellen Ergebnissen beigetragen haben.

Einen weiteren Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit leistete Frau Dr. Elke Löffler (Fakultät Chemie, Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum) durch wertvolle Hinweise in der experimentellen DRIFT-Spektroskopie. Zudem lieferte Günter Klatt (*Departement of Chemical Engineering, University of Cape Town*, Südafrika) nützliche Anhaltspunkte durch das Berechnen von Komplexen.

Mein Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe für das freundschaftliche Arbeitsklima, der guten Laboratmosphäre und der ständigen Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Für die Möglichkeit Synchrotronstrahlung als weitere Charakterisierungsmöglichkeit heranzuziehen möchte ich mich beim HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) des DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) bedanken.

Für finanzielle Unterstützung möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“ (AL 431/4-1 und AL 431/4-2 des Schwerpunkts SPP 1091), dem zentralen Forschungspool der C.v.O. Universität Oldenburg im Rahmen einer Übergangsfinanzierung und der Heinz-Neumüller-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums im Jahr 2002 danken.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Heemsoth, Jörg; Tegeler, Edith; Roessner, Frank; Hagen, Anke „Generation of active sites for ethane aromatization on ZSM-5 zeolites by solid-state reaction of zinc metal with Brønsted acid sites of the zeolite“ *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *46*, 185.

Schneider, Edith; Hagen, Anke; Grunwaldt, Jan-Dierk; Roessner, Frank „An alternative preparation method for ion exchanged catalysts: solid-state redox reaction“ In *Proceedings: 14th International Zeolite Conference*; van Steen, Eric; Callanan, Linda; Claeys, Michael, Hrsg.; Document Transformation Technologies, 2004; S. 2192.

Hagen, Anke; Schneider, Edith; Kleinert, Alexandra; Roessner, Frank „Modification of acid supports by solid-state redox reaction Part I. Preparation and Characterization“ *J. Catal.* **2004**, *222*, 227.

Hagen, Anke; Schneider, Edith; Benter, Maike; Krogh, Anne; Kleinert, Alexandra; Roessner, Frank „Modification of acid supports by solid-state redox reaction Part II. Acid and catalytic properties“ *J. Catal.* **2004**, *226*, 171.

Abkürzungsverzeichnis

$\alpha(Me^n)$	Anteil des XANES-Spektrums des Absorberatoms Me mit der Oxidationszahl n ermittelt anhand LCA
λ	Wellenlänge
Al-OH	Hydroxylgruppen an Aluminiumspezies
B	Benzen
B-OH	Brønstedsäurzentrum
BTX	Benzen, Toluen, Xylen
CH	Cyclohexan
CVDR	*chemical vapor deposition and reaction*
d_p	Partikeldurchmesser
DRIFT	*diffuse reflectance infrared fourier transform*
DTU	*Denmarks Tekniske Universitet*
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
FCC	*fluid catalytic cracking*
FID	Flammenionisationsdetektor
I_{wl}	Intensität der *white line*

ICAT	*Interdisciplinary Research Center for Catalysis*
IEP	*isoelectric point*
LCA	*linear combination analysis*
LPG	*liquid petroleum gas*
MAS NMR	*magic angle spinning nuclear magnetic resonance*
MCP	Methylcyclopentan
MCT	*mercury cadmium tellurite*
MFC	*mass flow controller*
MS	Massenspektrometer
n_{H_2}	Stoffmenge an entwickeltem Wasserstoff
okt	oktaedrisch
PET	Polyethylenterephthalat
PSE	Prozesssteuereinheit
PZC	*point of zero charge*
QEXAFS	*quick scanning extended X-ray absorption fine structure*
Si-OH	Silanolgruppe
T_{Fp}	Schmelzpunkt
T_{max}	Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung
tet	tetraedrisch
TPAD	*temperature programmed ammonia desorption*
TPHE	*temperature programmed hydrogen evolution*

WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XAFS	*X-ray absorption fine structure*
XANES	*X-ray absorption near-edge structure*
XRD	*X-ray diffraction*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation 1

1.2 Einordnung der Arbeit 2

1.3 Ziele der Arbeit 4

2 Bifunktionelle Katalyse **7**

2.1 Mischkatalysatoren 7

2.2 Verwendung von bifunktionellen Katalysatoren 9

2.2.1 Aktivierung von C-C- und C-H-Bindungen – allgemein 9

2.2.2 Bindungsaktivierung in Alkanen: Reformieren, Cyclohexan 12

2.2.3 *Spillover*-Konzept am Beispiel von Cyclohexan 20

2.2.4 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan 27

2.3 Traditionelle Methoden zur Herstellung von bifunktionellen Katalysatoren . 30

2.3.1 Imprägnierung 30

2.3.2 Ionenaustausch in flüssiger Phase 34

2.4 Festkörperreaktionen zur Modifizierung von Zeolithen 37

2.4.1 Festkörperionenaustausch 37

2.4.2 Redoxreaktion mit Metall 41

3 Katalysatorherstellung, Charakterisierung und katalytischer Test **45**

3.1 Herstellung der Katalysatoren 45

3.1.1 Kalzinierung der NH_4-Zeolithe 45

3.1.2 Imprägnierung 47

3.1.3 Ionenaustausch in flüssiger Phase 47

3.1.4 Festkörperionenaustausch 48

3.1.5 Festkörperredoxaustausch 48
3.2 Charakterisierung 48
3.2.1 TPHE 48
3.2.2 DRIFT 50
3.2.3 XAFS 57
3.2.4 XRD 59
3.2.5 TPAD 59
3.3 Katalytische Messungen 60
3.3.1 Umsetzung von Cyclohexan 60
3.3.2 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan 63

4 Ergebnisse und Diskussion 65

4.1 Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch zwischen Metall und Träger 65
4.1.1 Bestimmung der sauren Trägereigenschaften 65
4.1.2 Festkörperredoxreaktion zwischen Metall und Träger 68
4.1.3 Ergänzende Untersuchungen an den Systemen Mg+Träger und Fe+γ-Al_2O_3 77
4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der Hydroxylgruppen 81
4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen der Metallspezies 89
4.1.6 Beeinflussung der Zeolithstruktur durch den Festkörperredoxaustausch 102
4.1.7 Bestimmung der sauren Eigenschaften der über den Festkörperredoxaustausch erhaltenen Katalysatoren 105
4.2 Weiterführende Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch an zinkhaltigen Systemen 111
4.2.1 Einfluss des Ammoniumgehaltes von ZSM-5 auf den Festkörperredoxaustausch 111
4.2.2 Einfluss des Zinkgehaltes auf den Festkörperredoxaustausch 113
4.2.3 Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf den Festkörperredoxaustausch . 121
4.2.4 Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch in Schichtanordnung 127
4.3 Umsetzung von Cyclohexan an zinkhaltigen Katalysatoren 130
4.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur 130
4.3.2 Einfluss des verwendeten Trägers 135
4.3.3 Einfluss des Zinkgehaltes 140

4.3.4 Einfluss der verwendeten Herstellungsmethoden 144
4.3.5 Erweiterung des bisherigen Reaktionsschemas 146
4.4 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan an über Festkörperredoxaustausch erhaltenen Katalysatoren 147
4.4.1 Einfluss des Metalls 147
4.4.2 Einfluss des Trägers 150
4.4.3 Einfluss der Behandlung durch das TPHE-Experiment 152
4.4.4 Einfluss des Si/Al-Verhältnisses 154

5 Zusammenfassung 157

6 Conclusion 161

Literaturverzeichnis 165

Anhang 175

A Messparameter XAFS 175

B Berechnung des Cyclohexanstroms 177

C Trennbedingungen zur Produktanalyse bei der Umsetzung von Cyclohexan 179
C.1 *on-line* GC-FID 179
C.2 *off-line* GC-MS 182

D Berechnung der theoretischen Anzahl von strukturellen Hydroxylgruppen am Beispiel von NH_4-ZSM-5(13,5) 183

E Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan 184

F Datentabellen zu Diagrammen 188
F.1 Zu Abschnitt 4.1.5 „Spektroskopische Untersuchungen der Metallspezies“ 188
F.2 Zu Abschnitt 4.2.1 „Einfluss des Ammoniumgehaltes von ZSM-5 auf den Festkörperredoxaustausch“ 191

F.3 Zu Abschnitt 4.2.2 „Einfluss des Zinkgehaltes auf den Festkörperredoxaustausch“ . . . 191
F.4 Zu Abschnitt 4.2.3 „Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf den Festkörperredoxaustausch“ . . . 192
F.5 Zu Abschnitt 4.3.1 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss der Reaktionstemperatur“ . . . 193
F.6 Zu Abschnitt 4.3.2 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss des verwendeten Trägers“ . . . 195
F.7 Zu Abschnitt 4.3.3 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss des Zinkgehaltes“ . . . 198
F.8 Zu Abschnitt 4.3.4 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss der verwendeten Herstellungsmethoden“ . . . 200
F.9 Zu Abschnitt 4.4.1 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Metalls“ . . . 201
F.10 Zu Abschnitt 4.4.2 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Trägers“ . . . 204
F.11 Zu Abschnitt 4.4.3 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss der Behandlung durch das TPHE-Experiment“ . . . 205
F.12 Zu Abschnitt 4.4.4 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Si/Al-Verhältnisses“ . . . 205

Abbildungsverzeichnis **212**

Tabellenverzeichnis **216**

1 Einleitung

1.1 Motivation

Als bisherige Quelle zur Herstellung von industriellen kohlenwasserstoffbasierenden Zwischenprodukten dient Erdöl. Die Verfügbarkeit von Erdöl ist endlich und die Reichweite dieser Ressource ist seit langem ein kontrovers diskutiertes Thema. Aus diesem Grund ist es ein primäres Ziel der Wissenschaft geworden, zur Ressourcenschonung beizutragen. Damit ist nicht nur die bessere Nutzbarkeit von Erdöl, sondern auch die von Erdgas gemeint. Ein Beispiel hierfür sind Arbeiten auf dem Gebiet der Umwandlung von LPG's (*liquid petroleum gas* - Flüssiggas) zu flüssigen Zwischenprodukten. Flüssiggas kommt sowohl im Erdöl als auch im Erdgas vor und fällt in Raffinerien bei Veredelungsprozessen an. Es wird in der Regel vorrangig zur Energiegewinnung durch Verbrennen genutzt, wobei das chemische Potential der Verbindungen verloren geht. Eine wirtschaftliche Alternative könnte die Nutzung dieser Verbindungen als Ausgangsmaterial zur Produktion flüssiger Kohlenwasserstoffe für die Kraftstoffindustrie und für die Petrochemie sein, z. B. über die Umsetzung zu niederen Aromaten (Benzen, Toluen, Xylen - BTX) [1–5]. Weitere Beispiele zur besseren Nutzung dieser Ressourcen sind die oxidative Umwandlung von Ethan zu Essigsäure [6–8], von Propan zu Acrylnitril [9] und von Butan zu Tetrahydrofuran [10]. Die letztgenannten Produkte dienen als Hilfsmittel oder als Rohstoff zur Herstellung von Kunststoffen, Kunstfasern sowie Klebstoffen und Farben.

Für die genannten Reaktionen werden heterogene Katalysatoren verwendet. Bei der Herstellung von heterogenen Katalysatoren geht es im Wesentlichen darum, eine katalytisch aktive Komponente auf einen Träger mit möglichst hoher Oberfläche und evtl. Zusatzfunktion zu verteilen. Hierbei ist eine optimale Dispersion und/oder eine Stabilisierung gegen Sintern der Komponente eines der Hauptziele. Es sollen Katalysatoren mit optimaler Aktivität, Selektivität und hoher Lebensdauer erhalten werden. Bei Zeolith-Katalysatoren kann

eine Modifizierung durch das Einbringen eines Metallions auf die Kationenposition erfolgen, wobei vielfach eine Zusatzfunktion realisiert wird. So sind z. B. mit Zink und Gallium ausgetauschte ZSM-5 Zeolithe aktive Katalysatoren für die Umsetzung von niederen Alkanen in aromatische Kohlenwasserstoffe [2]. Außerdem wurde in jüngster Zeit die selektive katalytische Reduktion von NO [11, 12] sowie die Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen an eisenhaltigen Zeolithen untersucht [13]. Als weitere ausgewählte Beispiele für die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren seien hier die Oligomerisierung von Olefinen an mit Nickel ausgetauschten Zeolithen [14] und die Alkylierung von Toluen mit Methanol an Mg-ZSM-5 Zeolithe [15] genannt.

1.2 Einordnung der Arbeit

Die Modifizierung von Zeolithen kann über verschiedene Methoden erfolgen. Hierbei kann zwischen den traditionellen Methoden und den Festkörpermethoden unterschieden werden. So gehören die Imprägnierung und der Ionenaustausch in der flüssigen Phase zu den traditionellen Methoden. Doch diese Methoden weisen Schwachpunkte auf. In der Regel werden bei beiden Methoden als Vorläufer (*Precursor*) Oxide oder Salze in wässriger Lösung verwendet. Sowohl bei der Imprägnierung als auch beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase ist eine ausreichende Löslichkeit der verwendeten *Precursor* erforderlich. Weiterhin stößt die Imprägnierung an ihre Grenzen, wenn hohe Beladungen erzielt werden sollen. Hier sind hohe Konzentrationen der *Precursor*-Lösung erforderlich. Ist aber das Volumen des Lösungsmittels (wie z. B. bei der trockenen Imprägnierung (*incipient wetness*)) durch das verfügbare Porenvolumen des Trägers begrenzt, so wird schnell eine Sättigung erreicht [16]. Vielfach kommt der Ionenaustausch in der flüssigen Phase zur Anwendung. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, dass eine höhere initiale Verteilung erreicht werden kann [17]. Allerdings kann der Ionenaustausch durch sterische Hinderung begrenzt werden. Die Metallionen liegen in wässriger Lösung vor und sind von einer Hydrathülle umgeben. Dadurch wird der Radius des nicht-hydratisierten Ions vergrößert und kann evtl. nicht alle Kationenpositionen im Porensystem des Zeoliths erreichen. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass der Austauschgrad von der Gleichgewichtslage abhängig ist. Insbesondere ist es schwierig, einen hohen Austauschgrad für mehrwertige Kationen zu erzielen. Der Austauschgrad kann zwar durch wiederholten Ionenaustausch erhöht werden, doch wird dieser Prozess ebenfalls von wiederholtem Filtrieren, Waschen und Trocknen beglei-

tet, wobei zusätzlich Chemikalien verwendet und Abfallstoffe produziert werden. Weiterhin erfordert der mehrfache Ionenaustausch einen hohen Zeitaufwand [17].

Um diese Nachteile zu überwinden, kommen zur Modifizierung von sauren Trägern zunehmend Festkörpermethoden als Alternative in Betracht [18–22]. Hierbei werden feste Salze (z. B. $MgCl_2$ [23], $FeSO_4$ [24]) und Oxide (z. B. ZnO [25, 26]) des *Precursors* mit einer Festkörpersäure (z. B. ZSM-5 Zeolith) gemischt und im Anschluss erfolgt der Ionenaustausch z. B. durch temperatur-programmiertes Aufheizen in Inertgas oder Vakuum. Bei der richtigen Vorauswahl des *Precursors* liegt ein großer Vorteil dieser Methode darin, dass die bei der Austausch-Reaktion anfallenden gasförmigen Nebenprodukte entweichen und dadurch die Gleichgewichtslage der Reaktion zur Produktseite verschoben wird. Demnach ist ein vollständiger Ionenaustausch oftmals in einem Reaktionsschritt möglich [17]. Weiterhin wird während des Festkörperionenaustausches die Wanderung der Kationen nicht durch eine Hydrathülle behindert, wodurch auch schwer zugängliche Zentren erreichbar sind. Zudem kann analog zum Ionenaustausch in der flüssigen Phase eine hochdisperse Verteilung der Metallionen erreicht werden, da sie mit der Verteilung der austauschbaren Zentren des Trägers korreliert. Selbst mehrwertige Kationen können über den Festkörperionenaustausch ohne Mehraufwand in einen Zeolith eingebracht werden und ein mehrfaches Waschen, Filtrieren und Trocknen entfällt [22].

In jüngerer Zeit ist eine neue Festkörpermethode zur Herstellung von zinkhaltigen Zeolithen in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Hierbei wird metallisches Zink auf den Träger aufgedampft [27, 28] oder mit dem Träger gemischt [29]. Im Anschluss läuft bei einer thermischen Behandlung eine Redoxreaktion ab, wobei das Zink mit den Säurezentren des Trägers reagiert. Das Metall wird hierbei oxidiert und nimmt Kationenpositionen im Zeolith ein. Die Protonen der Säurezentren werden zu molekularem Wasserstoff reduziert, welcher als Gas entweicht. Es verlaufen also Redoxreaktion und Ionenaustausch parallel. Daher wird diese Methode im Folgenden als Festkörperredoxaustausch bezeichnet. Neben den bereits genannten Vorteilen der Festkörpermethoden kann der Festkörperredoxaustausch nicht nur zur Herstellung von modifizierten Katalysatoren verwendet werden. Aufgrund der Abhängigkeit der Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung (T_{max}) von den sauren Eigenschaften des Trägermaterials wurde er von Beyer *et al.* [29] als eine sensible Methode zur Quantifizierung und Unterscheidung der unterschiedlichen Säurezentren im Zeolith vorgeschlagen. Weiterhin erlaubt diese Methode den kontrollierten Einbau von Zinkionen auf Kationenpositionen in den Zeolithen und kann durch die Menge an zugemischtem Metall

kontrolliert werden. Im Prinzip sollte der Einbau von Zink mittels des Festkörperredoxaustausches auf andere zeolithische/saure Systeme übertragbar sein. Ferner stellt sich die Frage, ob diese Methode auch für andere Metalle zum Tragen kommen kann. Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an. Bis heute ist der Festkörperredoxaustausch nicht umfassend auf seine Tauglichkeit zur Herstellung verschiedener Systeme untersucht worden.

1.3 Ziele der Arbeit

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist es zu einem besseren Verständnis des Festkörperredoxaustausches zu gelangen. Hierbei sollen durch umfassende Charakerisierungen Informationen über die beteiligten und erzeugten Spezies und deren Eigenschaften erhalten werden. Wichtige Parameter, die den Festkörperredoxaustausch beeinflussen können sollten die Anzahl und die Stärke der Säurezentren des Trägers sein. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit Träger mit unterschiedlichen sauren Eigenschaften untersucht. Dies sind ZSM-5 und Y Zeolithe in ihrer H- und NH_4-Form, γ-Alumiumoxid und Siliziumdioxid.

Weiterhin sollten bestimmte Anforderungen an das Metall zu stellen sein. Für die Reaktion von Metall mit flüssiger Säure ist das elektrochemische Potential eines der wichtigsten Parameter. Bekanntlich reagieren vorrangig unedle Metalle mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung und die hier zu untersuchende Reaktion ist das Festkörperäquivalent dazu. Aus diesem Grund könnte das elektrochemische Potential auch bei der Verwendung von festen Materialien entscheidend sein. Daneben könnte aber auch der Schmelzpunkt des Metalls eine wichtige Rolle spielen. Bei Reaktionen in der flüssigen Phase sind die Protonen der Säure weitaus mobiler als in fester Phase. Demnach muss für einen entsprechend ausreichenden Kontakt zwischen dem Metall und den Säurezentren des Trägers gesorgt werden. Dies kann bereits durch intensives Mischen erfolgen. Hierdurch können allerdings nur die Zentren in unmittelbarer Nähe erreicht werden. Somit sollte das Schmelzen des Metalls den Transport zu den Säurezentren zunehmend erleichtern und damit einen wichtigen Beitrag zum Festkörperredoxaustausch leisten. Demzufolge sind Metalle mit negativem elektrochemischen Potential und verschiedenen Schmelzpunkten ausgewählt worden. Dies sind Gallium, Zinn, Zink, Magnesium, Aluminum, Mangan, Nickel und Eisen.

Die Charakterisierung soll anhand TPHE (*temperature programmed hydrogen evolution*),

DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transform*), XAFS (*X-ray absorption fine structure*), XRD (*X-ray diffraction*) und TPAD (*temperature programmed ammonia desorption*) erfolgen.

Neben den grundsätzlichen Fragen zum Festkörperredoxaustausch soll geklärt werden inwieweit die gebildete Wasserstoffmenge mit denen der zur Verfügung stehenden sauren Zentren korreliert werden kann und inwieweit ein vollständiger Austausch möglich ist. Ferner sollen die zinkhaltigen Systeme in der katalytischen Umsetzung von Cyclohexan eingesetzt werden. Zum Einen soll dabei die Frage geklärt werden, ob die über den Festkörperredoxaustausch hergestellten Systeme katalytisch aktiv sind und die Befunde zu den Ergebnissen der Katalysatoren korrespondieren, die über den Ionenaustausch in der flüssigen Phase, der Imprägnierung und dem Festkörperionenaustausch hergestellt wurden. Zum Anderen sollen generelle Fragen zum Reaktionsmechanismus beantwortet werden, wobei dem Einfluss des Trägermaterials und/oder des Metallgehaltes auf das Produktspektrum besondere Bedeutung zukommen soll. Außerdem sollen ausgewählte Systeme in einer Kooperationsarbeit mit der DTU (*Denmarks Tekniske Universitet*) in Lyngby auf ihre Eignung in der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan getestet werden. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf dem katalytischen Verhalten der hergestellten Systeme bezüglich der Aromatisierung und somit auch auf der katalytisch aktiven Spezies, welche über den Festkörperredoxaustausch eingebracht wurde.

2 Bifunktionelle Katalyse

2.1 Mischkatalysatoren

Die Herstellung eines heterogenen Katalysators für eine spezifische chemische Reaktion ist eine große Herausforderung. In der Industrie kommen selten einzelne chemische Substanzen als Katalysatoren zur Anwendung, sondern fast ausnahmslos Mischkatalysatoren. Dies sind Katalysatoren, die aus mehreren Komponenten bestehen und in einem heterogenen Gemisch nebeneinander vorliegen. Oftmals ist die genaue Wirkungsweise nicht vollständig bekannt und ihre Herstellung beruht im Wesentlichen auf Erfahrung.

An einem theoretischen Beispiel soll erläutert werden, wie sich die katalytische Aktivität eines Mischkatalysators verhalten kann. Wird die katalytische Wirkung (Wirksamkeit k) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines Katalysators aus einer sehr aktiven (Komponente A) und einer weniger aktiven Komponente (Komponente B) betrachtet, so können verschiedene Resultate erwartet werden (siehe Abbildung 2.1) [30]. Würden beide Komponenten einen additiven Effekt aufweisen, so sollte mit abnehmendem Anteil der Komponente A auch die katalytische Aktivität geringer werden (Linie I). Wirkt der Zusatz der Komponente B vergiftend, so nimmt die Wirksamkeit k mit zunehmenden Anteil von B rasch ab (Linie II). Dies kann z. B. beobachtet werden, wenn die Komponente B sich aus thermodynamischen Gründen an der Oberfläche anreichert und dadurch die Oberfläche von A überdeckt, oder wenn B das an A gebildete Produkt in einer weiteren katalytischen Reaktion zersetzt. Interessanter ist Kurve III: die katalytische Wirkung von A bleibt unverändert, obwohl sein Massenanteil geringer wird. Hier ist es leicht vorstellbar, dass die aktive Komponente A in kleiner Menge die gesamte Oberfläche ausmacht. Dieses Phänomen wird in der heterogenen Katalyse zur Herstellung von Trägerkatalysatoren (z. B. Autoabgaskatalysator, Fetthydrierung mittels Ni/Tonerde) genutzt. Der inaktive Träger dient nur dazu, eine

katalytisch aktive Komponente auf einer möglichst großen Oberfläche zu verteilen, so dass möglichst alle aktiven Zentren für die Edukte zugänglich sind (Trägerwirkung).

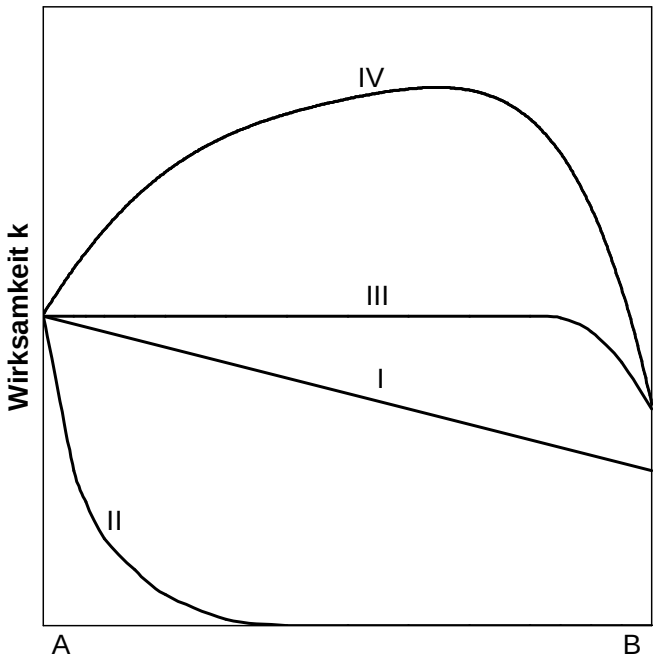


Abbildung 2.1. Mischkatalysatoren: A - aktive Komponente, B - weniger aktive Komponente; additiver Effekt von A und B (I), Komponente B wirkt vergiftend (II), Trägerwirkung (III) Promotoreffekt (IV) [30].

Der Verlauf der Kurve IV ist unerwartet, da die Wirksamkeit des Mischkatalysators die Summe der Wirkungen beider Komponenten übersteigt. Da sich beide Komponenten gegenseitig verstärken, wird von einem sogenannten Promotoreffekt gesprochen. Dieses kann z. B. eine strukturelle Verstärkung sein. Hierbei hat das Zumischen von Substanzen zur aktiven Komponente einen stabilisierenden Effekt auf die letztgenannte und es kann z. B. ein Sintern vermieden werden [30]. Ein Beispiel hierfür ist in der Ammoniaksynthese die Zugabe von Al_2O_3 zum Fe_3O_4-Katalysator. Nach der Reduktion des Eisenoxids befinden sich dünne Aluminiumoxid-Häutchen zwischen den Eisenkristallen, die deren Sintern verhindern.

Ein weiterer Promotoreffekt kann auftreten, wenn an der Katalysatoroberfläche neue Reaktionen stattfinden, die von keiner der beiden Einzelkomponenten allein katalysiert werden können. In diesem speziellen Fall wird von einem bifunktionellen Katalysator gespro-

chen [30]. Als Beispiel sei hier die wichtige Entdeckung der Reformier-Katalysatoren für das *Platforming* genannt. Die UOP führte dieses petrochemische Verfahren 1949 ein. Der Katalysator besteht im Wesentlichen aus Platin auf Aluminiumoxid [31–33]. Das Einsatzgemisch von *straight-run* Naphtha und Petroleum-Destillat wird zu einem Produkt mit hoher Oktanzahl umgesetzt.

Die Gesamtreaktion ist eine Kombination aus verschiedenen Teilprozessen. In dem genannten Beispiel hat der verwendete Katalysator Zentren, die jeweils Dehydrier- und Hydrierprozesse (Platin) oder jeweils Isomerisierungs-, Spaltungs- und Cyclisierungsreaktionen (Aluminiumoxid als saure Komponente) katalysieren. Durch das Zusammenstellen eines solchen bifunktionellen Katalysators können nun simultan Isomerisierung und Dehydrierung an gesättigten Kohlenwasserstoffen stattfinden. Es werden Produkte erhalten, die weder an der einen, noch an der anderen katalytische Komponente allein gebildet werden (verzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe). Nur durch den synergistischen Effekt beider katalytischen Komponenten kommt es zur Ausbildung eines für den bifunktionellen Katalysator typischen Produktspektrums. Dies soll in den folgenden Abschnitten verdeutlicht werden.

2.2 Verwendung von bifunktionellen Katalysatoren

2.2.1 Aktivierung von C-C- und C-H-Bindungen – allgemein

Die katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu industriellen Zwischenprodukten unter Nutzung natürlicher Erdgas- und Erdölvorkommen ist eine anspruchsvolle Herausforderung. Alkane gehören zur Klasse der inerten Stoffe der organischen Chemie. Ihre Stabilität ist einerseits auf die Stärke der C-H- und C-C-Bindungen und andererseits auf die Abwesenheit von funktionellen Gruppen, an denen elektrophile bzw. nucleophile Angriffe initiiert werden können, zurückzuführen. Die einzige Möglichkeit, diese Bindungen zu funktionalisieren bestand lange darin, unter sehr strengen Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen und hohe Drücke) zu arbeiten oder extrem aggressive Reagenzien zu verwenden [34].

Mittlerweile gelingt die Aktivierung dieser stabilen paraffinischen C-H- und C-C-Bindungen in kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ($C < 6$) auf verschiedenen Wegen. Unter den bereits angesprochenen aggressiven Bedingungen erfolgt der Aktivierungsschritt oftmals über einen Radikal-Ketten-Mechanismus. Hierbei stellen sich häufig Probleme bezüg-

lich der Selektivität ein. Anders verhält es sich bei einer elektrophilen Aktivierung, welche durch den Einschub von koordinativ ungesättigten, elektrophilen Metallspezies in die C-H- und C-C-Bindungen von Paraffinen erfolgen kann. Für die Aktivierung der C-H-Bindung können diese Metallspezies frühe Übergangsmetall-, Actinoid- und Lanthanoidkomplexe sein [35, 36]. Nicht nur die Organometallchemie bietet die Möglichkeit, C-H- und C-C-Bindungen zu aktivieren, sondern auch einfach geladenene, hochreaktive Metallionen in der Gasphase sind hierzu in der Lage [37].

Ein weiterer, sehr interessanter Weg ist der über das Konzept der Supersäuren. Hierbei werden Carbokationen (Carbenium- und Carboniumionen) als Übergangszustände aus Paraffinen an flüssigen oder festen Supersäuren erzeugt [34]. Als Supersäuren werden Substanzen bezeichnet, welche eine höhere Säurestärke als flüssige Schwefelsäure (für protische Säuren) und Aluminiumchlorid (für Lewis-Säuren) besitzen. Beispiele dafür sind [34]:

1. Protische Supersäuren (Brønsted-Supersäuren) z. B. $HClO_4$, CF_3SO_3H
2. Lewis-Supersäuren z. B. SbF_5, TaF_5
3. Feste Supersäuren z. B. perfluorierte Sulfonsäure-Harze, Zeolithe

Die Aktivierung von Alkanen über Supersäuren kann einerseits über die Protonierung der C-H- und andererseits über die Insertion des Protons in die C-C-σ-Bindung unter Ausbildung eines Carboniumions mit einer 2e-3z-Bindung erfolgen. Dieser Mechanismus wird auch als nicht-klassischer Carboniumionen-Mechanismus bezeichnet (nicht-klassischer Haag-Dessau Mechanismus bei der Verwendung von Zeolithen [38]). Im erstgenannten Fall erfolgt im Anschluss die Abspaltung von Wasserstoff unter Ausbildung eines Carbeniumions (siehe Abbildung 2.2(a)). Im zweiten Fall erfolgt nach der Insertion die Spaltung der C-C-Bindung zu einem Carbeniumion und einem gesättigten Kohlenwasserstoff (siehe Abbildung 2.2(b)). Sind die Carbeniumionen gebildet, so können Reaktionen (z. B. Isomerisierung, bimolekulare Oligomerisierung oder Spaltung) zu stabileren Carbeniumionenspezies stattfinden, wobei die Stabilität der Ionen in der Reihe primär $<$ sekundär $<$ tertiär zunimmt.

Bei Feststoffsäuren wie den Zeolithen ist die Natur, Konzentration und Verteilung der Zentren, welche als supersaure Zentren betrachtet werden können, nicht so gut definiert wie z. B. bei molekularen Supersäuren [34]. Ein großer Vorteil der Zeolithe besteht aber darin,

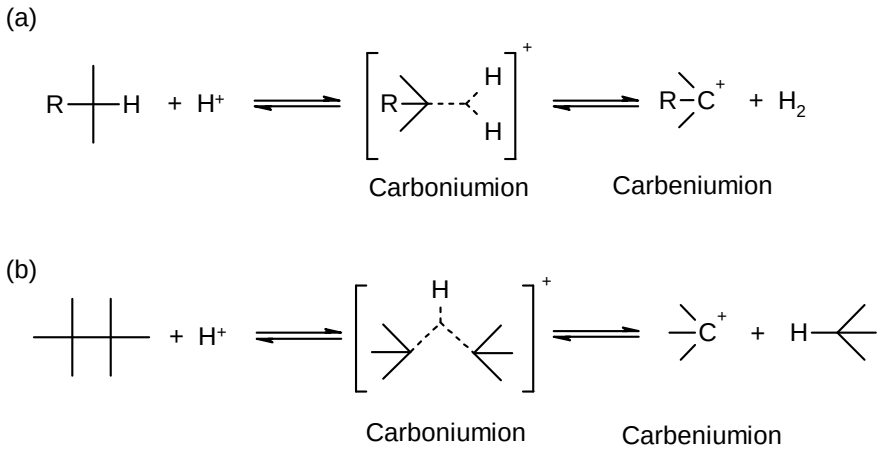


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung der Aktivierung von Alkanen durch protische Supersäuren: Aktivierung der C-H- (a) und C-C-Bindung (b) [34].

dass in ihrer Kanal- und Hohlraumstruktur isolierte Carbeniumionen erzeugt werden können, welche aus elektrostatischen Gründen vom Gerüst stabilisiert werden können [34].

Neben dem nicht-klassischen Mechanismus gibt es den sogenannten klassischen Mechanismus der säure-katalysierten Paraffin-Spaltung. Er ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Nach einem bimolekularen Hydridtransfer als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt eine β-Spaltung zu einem Olefin und einem weiteren Carbeniumion.

Abbildung 2.3. Schematische Darstellung des klassischen Mechanismus der säure-katalysierten Paraffin-Spaltung mit RH = Paraffin und $R_1{}^+$ = kleineres Carbeniumion [38].

Bei der Spaltung von 3-Methylpentan kann anhand der am häufigsten gebildeten gesättigten Produkte zwischen dem klassischen und dem nicht-klassischen Mechanismus unterschieden werden. So bilden sich neben den Olefinen nach dem klassischen Mechanismus vorwiegend Propan sowie *n*- und *iso*-Butane. Im Gegensatz dazu bilden sich beim nicht-klassischen Me-

chanismus Wasserstoff, Methan und Ethan (und Olefine). Demzufolge konnten Haag und Dessau für verschiedene Zeolithe und für verschiedene Reaktionsbedingungen folgenden Zusammenhänge zeigen [38]:

- Der nicht-klassische Mechanismus ist bei hohen Temperaturen, niedrigen Kohlenwasserstoffpartial-Drücken und niedrigen Umsätzen begünstigt.
- Der klassische Mechanismus ist bei niedrigen Temperaturen, hohen Kohlenwasserstoffpartial-Drücken und hohen Umsätzen begünstigt.
- An klein- und mittelporigen Zeolithen (H-ZSM-5) wird der nicht-klassischen Haag-Dessau Mechanismus bevorzugt.
- An großporigen Zeolithen (Y Zeolith, amorphes Alumosilikat) wird der klassisch bimolekulare Mechanismus bevorzugt.

Die beiden letzten Aussagen sind im Wesentlichen auf die spezifische zeolithische Katalysatorstruktur zurückzuführen. Der klassische Mechanismus über einen bimolekularen Hydridtransfer ist sterisch anspruchsvoller als der Haag-Dessau-Mechanismus. Welcher von beiden Mechanismen nun bevorzugt wird ist überwiegend eine Konsequenz der Porengeometrie als der unterschiedlichen Natur und Stärke der sauren Zentren [38].

2.2.2 Bindungsaktivierung in Alkanen: Reformieren, Cyclohexan

Im Abschnitt 2.1 wurde der Promotoreffekt durch Zumischen einer metallischen oder metallionischen Komponente zu einer Festkörpersäure bereits angesprochen. Neben der Aktivierung der C-H- und C-C-Bindungen durch die sauren Funktionen des Trägers führen Hydrier- und Dehydrierfunktionen des Promotors zu einem völlig neuen Produktspektrum. Genutzt wird dieses Phänomen bereits seit langer Zeit beim katalytischen Reformieren von Petroleum-Naphtha zur Erzeugung von Benzin mit hoher Oktanzahl und hohem Aromatengehalt (*Platforming*). Der Prozess wird in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, welches im Kreislauf gefahren wird. Typische Promotoren sind Platin, Palladium oder Nickel auf sauren Trägern wie Aluminiumoxid oder Alumosilikaten. Der Metallgehalt variiert und liegt für typische platinhaltige Katalysatoren im Bereich von 0,1 - 1,0 Gew.-%. Im katalytischen *Reforming*-Prozess laufen sehr viele verschiedene Reaktionen parallel ab. Einige typische Reaktionen sind [39–46]:

- Dehydrierung von Sechsring-Naphthenen zu Aromaten
- Isomerisierung von linearen Paraffinen zu verzweigten Paraffinen
- Isomerisierung von Alkyl-Fünfring-Naphthenen zu Sechsring-Naphthenen
- Dehydroisomerisierung von Alkyl-Fünfring-Naphthenen zu Aromaten
- Dehydrocyclisierung von Paraffinen zu Aromaten
- Hydrospalten von langkettigen Paraffinen zu kurzkettigen Paraffinen

Um den Reaktionsmechanismus der bifunktionellen Katalyse besser zu verstehen, untersuchten Mills *et al.* [45] an drei Typen von Katalysatoren die Umsetzung von vier C_6-Schlüsselkomponenten. Die Katalysatoren enthielten a) eine rein saure Funktion, b) eine reine Dehydrierfunktion und c) beide Funktionen (bifunktionell). Als Edukte wurden Cyclohexan, Methylcyclopentan (MCP), Cyclohexen und Methylcyclopenten eingesetzt. Die erhaltenen Produktfraktionen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Aus dem Text des Original-Artikels geht leider die genaue Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen nicht hervor. Es werden lediglich einige Schlüsselprodukte der einzelnen Fraktionen angesprochen, wie z. B. Benzen aus der Aromatenfraktion. So gelingt der Umsatz von Cyclohexan zu Benzen sowohl am Katalysator mit alleiniger Dehydrierfunktion als auch am bifunktionellen, jedoch nicht am rein sauren Katalysator. Weiterhin werden an den monofunktionellen Katalysatoren nur sehr geringe Mengen an C_5-Ring-Komponenten in der Naphten- und Olefin-Fraktion gebildet. Hier gibt es einen signifikanten Unterschied zu den gebildeten Anteilen am bifunktionellen Katalysator, bei dem der Anteil an C_5-Ring-Komponenten größer ist; denn das Verhältnis von C_6 zu C_5-Ringen beträgt eins zu vier.

Die Isomerisierung bzw. Dehydroisomerisierung von Methylcyclopentan zu Cyclohexan und Benzen gelingt nur am bifunktionellen Katalysator. Am Isomerisierungskatalysator entstehen hauptsächlich Naphtene (mit Spuren von Cyclohexan) und kaum verzweigte Kohlenwasserstoffe (vgl. Fraktion Paraffine in Tabelle 2.1) und am Dehydrierkatalysator werden nur wenige Olefine gebildet. Am bifunktionellen Katalysator entsteht scheinbar ein ganz neues Produktspektrum, das weder durch die saure noch durch die Dehydrierfunktion allein erzeugt wird.

Tabelle 2.1. Effekt des Katalysatortyps und der Kohlenwasserstoffstruktur auf das Produktspektrum[a] [45]

		Vol.-% des flüssigen Produktes		
		Katalysator		
Edukt	**Produkt**	**Isomerisierung**	**Dehydrierung**	**Bifunktionell**
Cyclohexan	Aromaten	2,0	92,0	92,0
	Olefine	0,0	1,0	2,0
	Naphtene	98,0	2,0	1,5
	Paraffine	0,0	5,0	4,5
	C_6/C_5 Ring[b]	$>$ 50 zu 1	$>$ 25 zu 1	1 zu 4
Methyl-	Aromaten	3,0	7,0	49,0
cyclopentan	Olefine	0,0	4,0	2,0
	Naphtene	95,0	80,0	23,0
	Paraffine	2,0	9,0	26,0
	C_6/C_5 Ring[b]	Spuren von Cyclohexan	Spuren von Cyclohexan	1 zu 4
Cyclohexen	Aromaten	8,0	92,0	83,0
	Olefine	86,0	3,0	2,0
	Naphtene	5,0	0,0	11,0
	Paraffine	7,0	5,0	4,0
	C_6/C_5 Ring[b]	$\sim$1 zu 10	$>$50 zu 1	$\sim$1 zu 4
Methyl-	Aromaten	7,0	16,0	48,0
cyclopenten	Olefin	74,0	2 – 3	1,0
	Naphtene	19,0	48 – 70	13,0
	Paraffine	0,0	34 – 11	38,0
	C_6/C_5 Ring[b]	1 zu 14	$<$ 1 zu 50	$<$ 1 zu 25

[a] 783,15 K; 2,068 MPa; *LHSV* = 3 h^{-1}; H_2/Kohlenwasserstoff = 4

[b] Verhältnis in Naphten- und Olefin-Produkt

Im Falle von Cyclohexen als Edukt (vgl. Tabelle 2.1[1]) entsteht am sauren Katalysator wie erwartet hauptsächlich Methylcyclopenten (hoher Anteil der Olefine) und über Hydridtransfer in geringen Mengen Benzen (kleiner Anteil an Aromaten). Letzteres wird aber zu einem großen Volumenanteil am Dehydrier- und bifunktionellen Katalysator gebildet, wobei das Verhältnis von C_6/C_5-Ringen in der Naphten- und Olefin-Fraktion am monofunktionellen Katalysator sehr viel größer ist. Auch hier wird durch die duale Funktion ein neues Produktspektrum erzeugt. Dies ist auch zu beobachten, wenn Methylcyclopenten als Edukt eingesetzt wird.

Aus den beschriebenen Ergebnissen konnten Mills *et al.* [45] ein Reaktionsschema für das Refomieren von C_6-Kohlenwasserstoffen aufstellen. Es ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die senkrechte Achse stellt die möglichen Reaktionen an den Hydrier- und Dehydrierzentren und die waagrechte die an den sauren Zentren dar. So wird deutlich, dass die Bildung von Benzen aus Methylcyclopentan aus folgenden Schritten besteht: zunächst wird das Molekül an einem Dehydrierzentrum zu Methylcyclopenten dehydriert. Danach erfolgt die Migration zu einem sauren Zentrum, an dem die Komponente zu Cyclohexen isomerisiert. Zum Abschluss wandert das Isomer zurück zu einem Hydrier-Dehydrierzentrum und wird über Cyclohexadien zu Benzen umgesetzt.

Nach diesem Schema wird *n*-Hexan an einem bifunktionellen Katalysator zunächst an einem Hydrier-Dehydrierzentrum zu *n*-Hexen umgesetzt. An den sauren Zentren des Katalysators kann dann eine Cyclisierung zu Methylcyclopentan oder eine Verzweigung zu *iso*-Hexen mit anschließender Hydrierung zu *iso*-Hexan erfolgen. Dies konnten Weisz und Swegler in ihren Untersuchungen zur Isomerisierung von *n*-Hexan zu *iso*-Hexane bestätigen [46]. Als Katalysator wurde ein mechanisches Gemisch aus Alumosilikat und Platin auf inertem Träger (Siliziumdioxid und Kohlenstoff) verwendet. An den monofunktionellen Katalysatoren wurden kaum Umsätze zu *iso*-Hexan beobachtet. Demgegenüber stand eine deutliche Umsatzsteigerung bei der Verwendung des mechanischen Gemisches. Weiterhin wiesen die Autoren Hexene in geringen Konzentrationen in der Gasphase nach und stellten die Theorie auf, dass diese zwischen den voneinander unabhängigen Zentren des Katalysators hin und her diffundieren [46].

[1] Es handelt sich hier um Werte aus dem Original-Artikel. Die Summe der Produkte bei der Umsetzung von Cyclohexen am Isomerisierungskatalysator beträgt 106 %. Hierbei kann es sich nicht mehr um ein Rundungsfehler handeln. Aber selbst wenn der Fehler in der Olefin-Fraktion vorläge, wird die Kernaussage der Ergebnisse dadurch nicht beeinträchtigt.

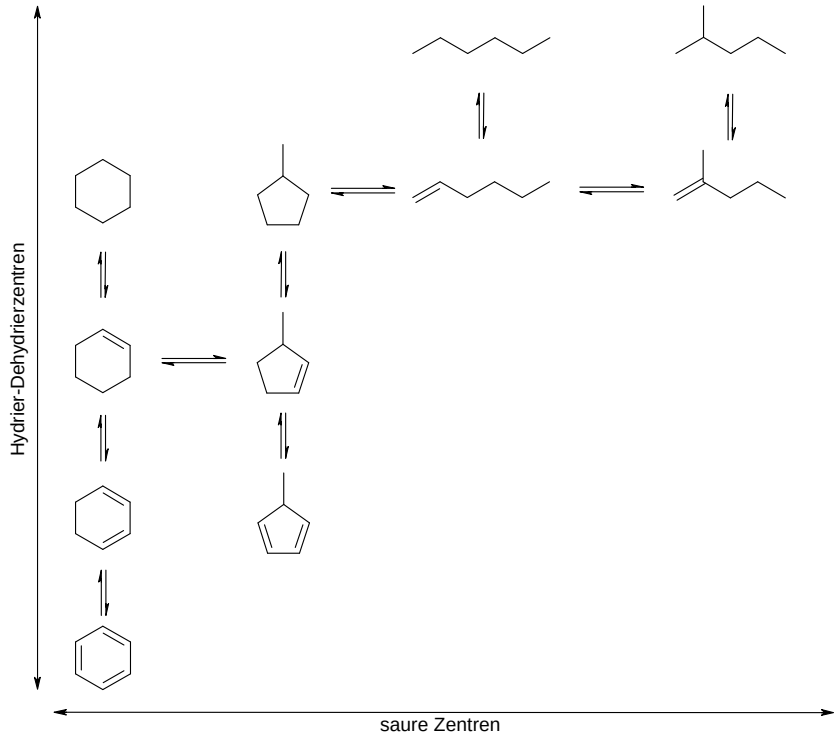


Abbildung 2.4. Reaktionsnetzwerk für das Reformieren von C_6-Kohlenwasserstoffen [45].

Burch und Garla [47] untersuchten ebenfalls den bifunktionellen Ringöffnungsmechanismus an einem typischen bifunktionellen Katalysator (Pt/Al_2O_3). Ähnlich wie Mills *et al.* [45] setzten sie dabei C_6-Schlüsselkomponenten ein: Cyclohexan, *n*-Hexan, *n*-Hex-1-en sowie Methylcyclopentan. Die Reaktionsparameter der beiden Untersuchungen (750 K; 0,1 MPa; *LHSV* = 2,7 h^{-1}; H_2/Kohlenwasserstoff = 5,4, [47]) unterschieden sich im Wesentlichen im Druckbereich (0,1 MPa [47] anstatt 2,1 MPa [45]). Burch und Garla [47] veränderten in ihren Experimenten die sauren Eigenschaften ihres Trägers einerseits durch Zugabe von Dichlormethan (Erhöhung) und andererseits durch Vergiftung mit Triethylamin und Kaliumhydroxid. Unter den genannten Reaktionsbedingungen kommen sie zu anderen mechanistischen Aussagen. So ist bei der Umsetzung von *n*-Hexan die Bildung von Benzen und Methylcyclopentan unabhängig von den sauren Eigenschaften. Sie wird nur über die Metallkomponente katalysiert. Während die Bildung von Benzen über die Dehydrierung von *n*-Hexan zu *n*-Hexatrien erfolgt, wird Methylcyclopentan zunächst über die Dehydrierung von *n*-Hexan zu *n*-Hex-1-en erzeugt. Weiterhin ist Methylcyclopentan kein Intermediat

zur Bildung von Benzen aus *n*-Hexan. Die Aromatisierung von Methylcyclopentan ist vielmehr eine säurekatalysierte Reaktion. So erweitern sich die möglichen Mechanismen aus Abbildung 2.4 zu denen in Abbildung 2.5 dargestellten.

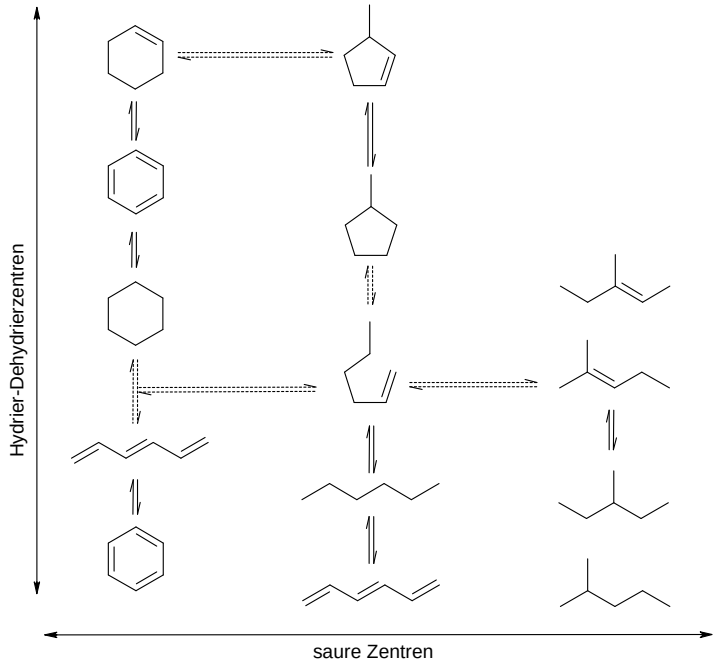


Abbildung 2.5. Reaktionsschema für die Umsetzung von *n*-Hexan, Methylcyclopentan und Cyclohexan an bifunktionellen Systemen. Gestrichelte Linien stellen langsame Reaktionsschritte dar (angelehnt an [47]).

Zum Einen liegt hier der Unterschied zum konventionellen Mechanismus darin, dass direkte Schritte zur Ringschließung durch das metallische Zentrum katalysiert werden. Zum Anderen wird eine Unterscheidung zwischen zwei Ausgangspunkten zur Bildung von Benzen postuliert, nämlich einerseits ausgehend vom *n*-Hexan und andererseits ausgehend vom Methylcyclopentan.

Nach dem nun vorgestellten klassischen Konzept der bifunktionellen Katalyse findet die Paraffin- und Cycloparaffinaktivierung durch deren Dehydrierung zu Olefinen an den metallischen Zentren statt. Die so gebildeten Olefine diffundieren zu den Säurezentren, wo Cyclisierung, Isomerisierung und Spaltung erfolgt. Zur Verdeutlichung des klassisch bifunktionellen Mechanismus für die Ringöffnung von Cycloalkanen ist dieses am Beispiel von Methylcyclohexan schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Als erstes erfolgt eine De-

hydrierung des Moleküls am Metallzentrum zum Alken. Das Methylcyclohexen kann dann sehr leicht an den sauren Zentren protoniert werden, so dass ein Carbeniumion entsteht. Zur Stabilisierung erfolgt in der Regel die Isomerisierung zu verzweigten Carbeniumionen. Im Anschluss findet die β-Spaltung mit Ringöffnung statt und nach der Deprotonierung wird das entstandene Dien am Metallzentrum hydriert. Darauf kann ein Sekundärspalten erfolgen [48].

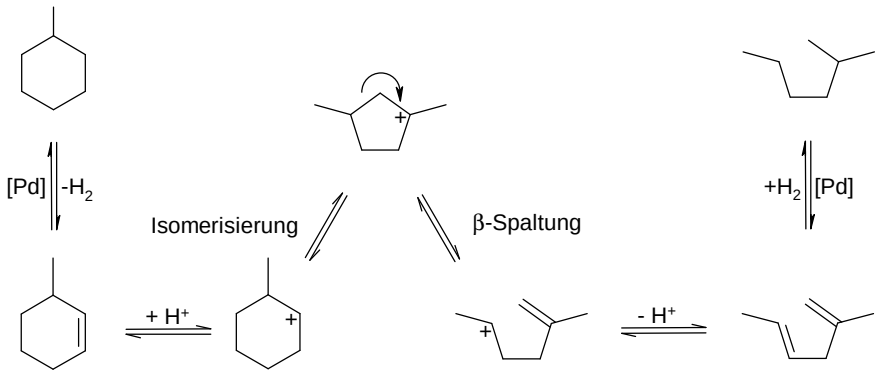


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung des klassisch bifunktionellen Mechanismus zur Ringöffnung von Cycloalkanen am Beispiel von Methylcyclopentan [48].

Im Prinzip sollten also folgende Reaktionen und Produkte nach dem klassisch bifunktionellen Modell bei der Ringöffnung von Methylcyclohexan erwartet werden [48, 49]:

1. die Isomerisierung zu Dimethylcyclopentan oder Ethylcyclopentan
2. die Ringöffnung zu *n*-Heptan und dessen Isomeren
3. das Sekundärspalten zu Propan und *iso*- sowie *n*-Butan

Weiterhin wird an typisch bifunktionellen Katalysatoren oft ein deutlich höherer Umsatz beobachtet als es bei Katalysatoren mit geringen Mengen oder keiner Metallkomponente der Fall ist. Zudem ist bei der klassisch bifunktionellen Reaktion die Selektivität zu den Isomerisierungsprodukten hoch und zu den sekundären Spaltprodukten vergleichsweise gering. Dies wird durch einen effizienteren Desorptionsmechanismus an dieser Art von Katalysatoren begründet. Hierbei verdrängen die an den metallischen Zentren gebildeten Methylcyclohexene die Isomerisierungs- und Ringöffnungsprodukte weitgehend von den sauren Zentren, bevor eine Sekundärspaltung zu C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffen stattfinden

kann [48].

Im Gegensatz zum klassisch bifunktionellen Mechanismus entstehen bei der Ringöffnung von Methylcyclohexan nach dem nicht-klassischen Haag-Dessau-Mechanismus vorwiegend *n*-Alkane sowie Methan und Ethan (vgl. Abschnitt 2.2.1 Abbildung 2.2). Des Weiteren können Carbeniumionen auch an rein sauren Katalysatoren über einen bimolekularen Hydridtransfer übertragen werden. Er ist für die Ringöffnung von Methylcyclohexan in Abbildung 2.7 dargestellt (vgl. auch Abbildung 2.3). Demnach wären im Produktspektrum zunehmend Olefine zu erwarten. Allerdings werden unter erhöhtem Wasserstoffdruck aufgrund der Aktivierung von H_2 an den sauren Zentren eines metallfreien sauren Katalysators überwiegend gesättigte Verbindungen gefunden [48].

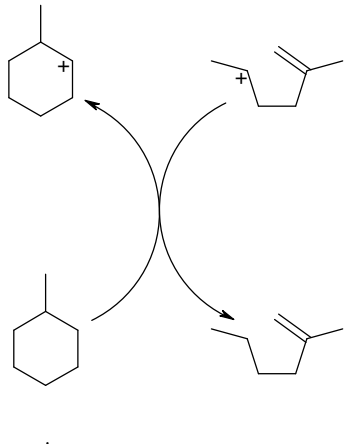


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung des bimolekularen Hydridtransfers zur Bildung von Carbeniumionen am Beispiel der Ringöffnung von Methylcyclopentan [48].

Es wird deutlich, dass die Katalyse an bifunktionellen Systemen sehr komplex ist. Es konkurrieren die einzelnen Reaktionsschritte an den jeweiligen Zentren und ein schneller Stofftransport der gebildeten Intermediate muss gewährleistet sein. Allerdings können über den hier vorgestellten klassisch-bifunktionellen Mechanismus viele experimentelle Befunde nicht erklärt werden. Insbesondere der Gasphasentransport der Intermediate konnte nicht nachgewiesen werden. Weiterhin wurden die bisher vorgestellten Reaktionen in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Wobei nicht deutlich hervorgeht, ob und wenn ja, inwieweit der Wasserstoff am Mechanismus beteiligt ist. Im folgenden Abschnitt soll daher auf ein

Konzept eingegangen werden, welches diese Unstimmigkeiten aufgreift und Alternativen aufzeigt: das *Spillover*-Konzept.

2.2.3 *Spillover*-Konzept am Beispiel von Cyclohexan

Untersuchungen zur Umsetzung von Cyclohexan in verschiedenen Trägergasen (Wasserstoff, Stickstoff) zeigen, dass eine Erweiterung des bisherigen Modells sinnvoll erscheint. Wird diese Reaktion z. B. in einem Durchflussreaktor an einem imprägnierten Pt/H-ZSM-5 Katalysator in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt werden bei niedrigen Temperaturen Produkte aus Dehydrierung und Isomerisierung erhalten, bei hohen Temperaturen dann auch zunehmend Spaltprodukte [50]. Demzufolge handelt es sich um ein typisch bifunktionelles Produktspektrum. Wird die gleiche Reaktion in Stickstoff durchgeführt, so geht der Umsatz stark zurück und bei niedrigen Temperaturen werden weder Produkte der Dehydrierung noch der Isomerisierung beobachtet. Bei höheren Temperaturen entstehen hauptsächlich Spaltprodukte. Selbst an einem rein sauren Zeolith wird die Umsetzung von Cyclohexan in N_2-Atmosphäre nahezu unterdrückt. Dagegen können in H_2-Atmosphäre Produkte des Hydrospaltens beobachtet werden, welche durch die Aktivierung des Wasserstoffs an den sauren Zentren des Zeoliths gelingt. Insgesamt sind dieses sehr erstaunliche Beobachtungen; denn es scheint, dass für die Dehydrierung am Metall nicht nur Wasserstoff in der Atmosphäre vorhanden sein muss, sondern vielmehr dass dessen Teilnahme am Reaktionsmechanismus erforderlich ist. Diese Tatsache kann nicht mehr durch das klassisch-bifunktionelle Modell beschrieben werden, da aus diesem nicht hervorgeht, warum H_2 als Trägergas die Dehydrierung begünstigt.

Wird die Reaktion im Satzbetrieb in einem Kreislaufreaktor durchgeführt, erfolgt in Wasserstoff die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen sehr schnell, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist (siehe Abbildung 2.8 (1)). Die Isomerisierung zu Methylcyclopentan ist eine langsamere Parallelreaktion (2). Mit fortschreitender Reaktion erfolgt die Ringöffnung mit anschließender Sekundärspaltung (3). Letztere Reaktionen sind keine Gleichgewichtsreaktionen. Sie verschieben aber das Gleichgewicht der Isomerisierung zu MCP. Ist alles Edukt verbraucht und in Spaltprodukte umgesetzt, nimmt der Anteil von Benzen ab (simuliertes Spalten). In Stickstoff bilden sich nur Spaltprodukte und Benzen, wobei die Ausbeute von Benzen in der Initiierungsphase gleich null ist und erst mit zunehmender Reaktionszeit zunimmt. Hier erfolgt die Bildung von Benzen also sehr verzögert,

nämlich erst wenn zuvor Spaltprodukte und H_2 entstanden sind. Daraus lässt sich ebenfalls schließen, dass tatsächlich H_2 an der Dehydrierung beteiligt ist.

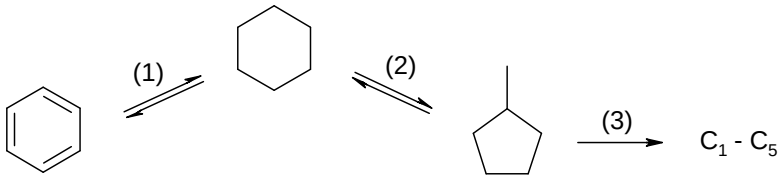


Abbildung 2.8. Reaktionswege der Umsetzung von Cyclohexan am Pt/H-ZSM-5: schnelle Dehydrierung (1), Isomersisierung als langsamere Parallelreaktion (2), Spaltung als Folgereaktion (3) [50].

Bestätigt wird diese Annahme durch Untersuchungen in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Je höher dieser ist, desto höher ist der Umsatz von Cyclohexan, desto höher ist die Bildung von Benzen und desto geringer ist die Verkokung. Scheinbar gibt es auf der Oberfläche eine aktivierte Wasserstoffspezies, die mit den Koksvorläufern konkurriert und diese vom Metall als hydrierte Spezies entfernt. Wird weiterhin die Umsetzung von Cyclohexan an einem Pt/H-Erioniten abwechselnd in Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt, so zeigt sich das in Abbildung 2.9 dargestellte Bild. In Wasserstoff wird zunächst Benzen gebildet. Nach Umschalten auf Stickstoff sinkt der Umsatz von Cyclohexan und die Menge am Isomerisierungsprodukt MCP steigt an. Im Anschluss an die Rückschaltung auf Wasserstoff wird das ursprüngliche MCP zu Benzen Verhältnis sofort wieder erreicht. Es ist leicht vorstellbar, dass im N_2-Strom das Platin mit Cyclohexanmolekülen bedeckt ist. Der schnelle Anstieg des MCP/Benzen-Verhältnisses nach dem Zurückschalten auf Wasserstoff deutet jedoch an, dass selbst bei einer Bedeckung des Platins mit großen Kohlenwasserstoffmolekülen das demgegenüber kleine Wasserstoffmolekül am Metall aktiviert wird. Scheinbar ist die wichtigste Reaktion die Aktivierung von H_2 am Platin, welches dann die Dehydrierung steuert.

Werden die Metallzentren von den sauren Zentren räumlich getrennt, ergibt sich ebenfalls ein interessantes Bild. An einer mechanischen Mischung aus reiner Dehydrierkomponente (Pt/γ-Al_2O_3) und einer sauren Komponente (H-ZSM-5) werden Dehydrierungsprodukte (Benzen) Ringöffnungsprodukte (C_6-Isomere) vermehrt gebildet, dahingegen wird die Bildung von Spaltprodukten (C_1-C_5) unterdrückt (vgl. Abbildung 2.10(b)). Zudem findet keine Verkokung statt. Wird die Dehydrierkomponente in einer Sandwich-Anordnung vor

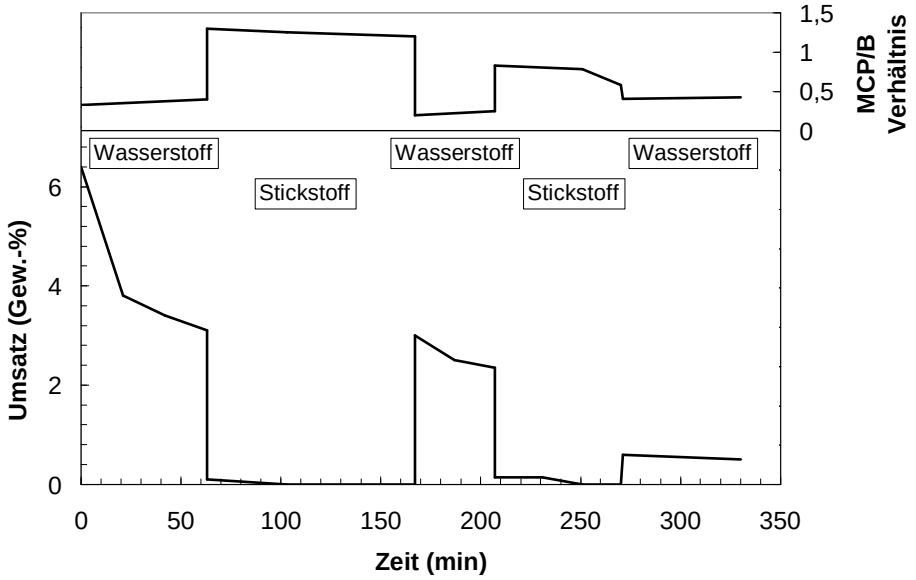


Abbildung 2.9. Molares Verhältnis MCP/B und Umsatz von Cyclohexan an Pt/H-Erionit in einem Durchflussreaktor bei 573 K in H_2 und N_2, konsekutiv [50].

bzw. nach der sauren Komponente in Fließrichtung gebracht, so wird das gleiche Produktspektrum erhalten (vgl. Abbildung 2.10(c) und (d)). Wird weiterhin die Platinphase sogar räumlich durch Gasphase von der sauren Komponente getrennt findet zwar Dehydrierung statt, aber es entstehen weitaus weniger C_6-Ringöffnungsprodukte (vgl. Abbildung 2.10(e)). Daher handelt es sich um ein additives Produktspektrum und nicht um ein bifunktionelles. Diese Ergebnisse sind erstaunlich, denn nach dem klassisch-bifunktionellen Konzept soll der Transport der Intermediate zwischen den jeweiligen Zentren über die Gasphase stattfinden. Nach den genannten Ergebnissen müsste dieser einerseits gegen die Fließrichtung stattfinden (unwahrscheinlich) und andererseits sollte dann trotz der Trennung der Komponenten durch die Gasphase ein bifunktionelles Produktspektrum zu erwarten sein [50,51].

Es muss sich beim Transport folglich um einen Oberflächen-Prozess handeln. Allerdings ist eine Oberflächendiffusion von olefinischen Intermediaten nur schwer vorstellbar. Daher wird vorgeschlagen, dass der Wasserstoff am Platin aktiviert wird und diese aktivierte Spezies über Oberflächentransport zu den sauren Zentren gelangt, wo sie die Konzentration der gebildeten Carbeniumionen kontrolliert. Dieses Modell wird in der Literatur als Wasserstoff-*Spillover* bezeichnet [50–53]. Nach diesem Modell kann die Dehydrierung an

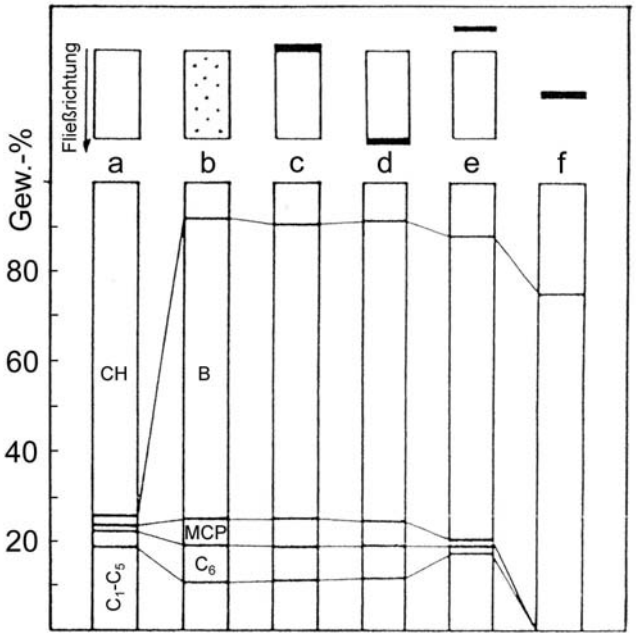


Abbildung 2.10. Produktverteilung an unterschiedlich angeordneten H-ZSM-5 und Pt/γ-Al_2O_3 nach 5 h Reaktionszeit im Kreislaufreaktor, □ - H-ZSM-5 ■ - Pt/γ-Al_2O_3 [50].

einem bifunktionellen Katalysator wie folgt beschrieben werden (siehe Abbildung 2.11):

- Aktivierung des molekularen Wasserstoffs aus der Gasphase an Platin: Bildung von *Spillover*-Wasserstoff (H_{sp})
- Hydridabstraktion vom Cyclohexanmolekül durch die sauren Zentren des Zeoliths: Bildung des Carbeniumions
- Protonabstraktion vom Carbeniumion durch den *Spillover*-Wasserstoff: Bildung von Cyclohexen und molekularem Wasserstoff unter Rückbildung der sauren Zentren

Vom Carbeniumion ausgehend können Isomerisierungs-, Ringöffnungs- und Spaltprodukte erhalten werden. Da Methylcyclopentan nur an den Mischungen der sauren und Dehydrierfunktion erhalten wird, erfolgt die Bildung dieses Produktes über einen bifunktionellen Reaktionsweg. Im Gegensatz dazu wird es am reinen Zeolith, sowie am reinen Pt/Al_2O_3 nur in sehr geringen Mengen gebildet [50].

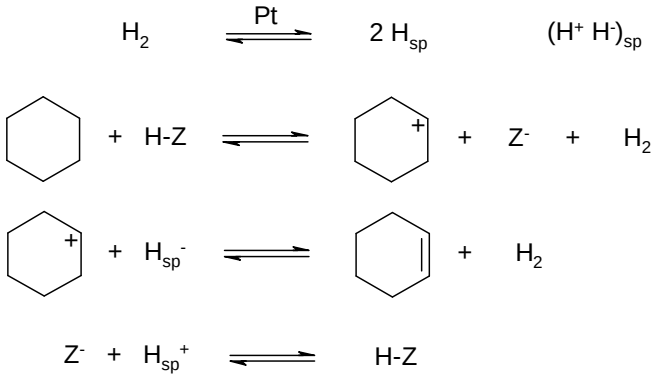


Abbildung 2.11. Reaktionsnetzwerk der Dehydrierung von Cyclohexan unter Einbeziehung des Spillover-Konzepts [50].

Onyestyák *et al.* [54] untersuchten die Umsetzung von Cyclohexan an unterschiedlichen, mit 0,5 % Platin beladenen Zeolithen mit vergleichbaren Si/Al-Verhältnissen. Cyclohexan und Methylcyclopentan stehen unter den Reaktionsbedingungen (1,3 MPa; 570 – 720 K; *WHSV* = 2 h^{-1}; 0,05 mol h^{-1}) miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Die über Ringöffnung gebildeten Paraffine sind demnach Produkte aus Cyclohexan und Methylcyclopentan. Aus diesem Grund sollten sie als ein Reaktant betrachtet werden. Die Ringöffnung zu C_6-Paraffinen erfolgt nicht direkt am Platin, sondern an den Brønstedsäurezentren über die Bildung von Hexyl-Carbeniumionen als Intermediate. Diese können über zwei Wege reagieren:

1. Hydrierung des Intermediates durch den am Platin des bifunktionellen Katalysators aktivierten *Spillover*-Wasserstoff und anschließende Desorption der geblideten Hexane von der Katalysatoroberfläche.

2. Dimerisierung der Intermediate und anschließende Spaltung unter Ausbildung von Carbeniumionen (hauptsächlich $C_3 - C_5$, aber auch $> C_7$) gefolgt von der Hydrierung zu den entsprechenden Alkanen analog zu dem unter 1. beschriebenen Reaktionsweg.

Ein Teil der über diese beiden Wege entstandenen Paraffine werden an Brønstedsäure-Zentren über den klassischen Weg der β-Spaltung und Hydrierung der olefinischen Spezies am Platin umgesetzt. Dabei werden äquimolare Mengen von einerseits Methan und Pentan sowie andererseits Ethan und Butan erhalten. Am mittelporigen Pt/H-ZSM-5 Zeolith kommt es aufgrund der sterischen Hinderung in den relativ kleinen Kanälen nicht zur Ausbildung

von Produkten über die Dimerisierung von Hexyl-Carbeniumionen (Formselektivität). Hier wird der Reaktionsweg (1) mit anschließender β-Spaltung bevorzugt. Anders ist dies bei der Verwendung von großporigen Zeolithen. Hier werden bedeutend mehr Produkte über den Reaktionsweg (2) als über den Reaktionsweg (1) gebildet. Weiterhin können bei Abwesenheit von Wasserstoff und/oder Platin grundsätzlich andere Produktspektren erwartet werden. In diesem Fall werden eine große Vielfalt von Carbeniumionen an den sauren Zentren durch Ringöffnung, Isomerisierung, Dimerisierung, Sekundärspalten und Disproportionierung gebildet. Unter diesen Intermediaten führen Hydridtransfer-Reaktionen zu einem breiten Produktspektrum von Paraffinen, Aromaten und Koks-Depositen auf dem Katalysator [54].

Neben den Katalysatoren die mit Elementen der achten Nebengruppe modifiziert sind, eignen sich auch zinkhaltige zeolithische Systeme zur Aktivierung von Cycloalkanen [55–57]. Bei diesen Katalysatoren wird als aktive Zinkspezies die ionische Form des Zinks vermutet, welche sich in den Kanälen auf den Kationenpositionen des Zeoliths befindet. Wird die Umsetzung von Cyclohexan in einer Atmosphäre mit 10 % Wasserstoff in Stickstoff durchgeführt so werden Cyclohexan-Umsätze zwischen 80 und 90 % erreicht. Als Produkte entstehen zu ca. 50 % C_2- bis C_4-Alkane (hauptsächlich Propan) und zu 30 % Aromaten (Benzen, Toluen, Ehtylbenzen und Xylen). Nur in geringen Mengen entstehen Methan, C_2-C_4-Alkene und C_5-C_6-Kohlenwasserstoffe. Scheinbar lässt sich die hohe Propanbildung über eine Spaltung des Cyclohexanmoleküls in zwei Propen-Moleküle beschreiben. Diese können dann über Hydridtransfer einerseits zu Propan und andererseits zu Benzen reagieren [55]. Weiterhin beobachteten die Autoren mit zunehmendem Zinkgehalt einen abnehmenden Umsatz bei gleichbleibendem Aromatengehalt. Eine Erklärung hierfür liefern sie aber nicht.

Wird die Umsetzung von Cyclohexan in verschiedenen Trägergasen durchgeführt, so kommt es auch bei der Verwendung von zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen zu unterschiedlichen Produktspektren [56]. In Stickstoff werden am H-ZSM-5 vorwiegend Spaltprodukte (C_1 – C_6) erhalten. Dagegen werden an einem mit Zink modifizierten Zeolith vorrangig Aromaten gebildet. Die Spaltaktivität wird unterdrückt. Die Aromatenfraktion am H-ZSM-5 besteht hauptsächlich aus Alkylaromaten, wohingegen die am Zn-ZSM-5 hauptsächlich aus Benzen besteht. Cyclohexan wird am Zink also vorzugsweise direkt dehydriert. Durch das Zurückdrängen der Spaltreaktion werden kaum Alkylaromaten gebildet. Die Dehydrieraktivität steigt bei Temperaturen über 673 K sogar sprunghaft an. Wird dagegen in Wasserstoff gearbeitet, so ist das Produktspektrum am H-ZSM-5 gleichbleibend. Nicht aber

das am Zn-ZSM-5 Katalysator. Hier wird Cyclohexan bei geringerer Temperatur mit hoher Selektivität zu Methylcyclopentan und aliphatischen C_6-Kohlenwasserstoffen isomerisiert. Mit zunehmender Temperatur tritt verstärkt Hydrospalten auf. Interessant ist hier, dass die Dehydrieraktivität im Gegensatz zu den beim Platin beobachteten Phänomenen scheinbar nicht durch die Anwesenheit von Wasserstoff beeinflusst wird [56].

Aus den genannten Zusammenhängen der Cyclohexanaktivierung wurde von Roessner *et al.* [51] das in Abbildung 2.12 dargestellte Reaktionsschema vorgeschlagen. Demnach wird Cyclohexan am Hydrier-Dehydrierzentrum (Pt, Zn^{2+}) direkt zu Benzen umgesetzt, am Brønstedsäurezentrum gespalten und nur am bifunktionellen System zu Methylcyclopentan umgesetzt.

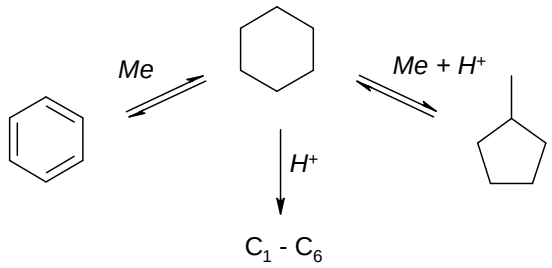


Abbildung 2.12. Reaktionswege der Umsetzung von Cyclohexan am bifunktionellen Katalysator: Me - Hydrier-Dehydrierzentrum, H^+ - Brønstedsäurezentrum [51].

In späteren Versuchen wurden von Urdă *et al.* [58] Untersuchungen zur Umsetzung von Cyclohexan an zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen durchgeführt, um genauere Informationen über den Mechanismus zu erhalten. Die Umsetzung erfolgte an einem imprägnierten zinkhaltigem H-ZSM-5 (Si/Al = 92), wobei neben der Verweilzeit der Trägergasstrom (ohne Trägergas, mit N_2 oder mit H_2) und der Zinkgehalt der Katalysatoren (0 bis 2 %) variiert wurde. Die Autoren schließen aus ihren Beobachtungen, dass bei niedrigen Zinkgehalten im ersten Schritt ein Spalten des Cyclohexanmoleküls an den sauren Zentren des Zeoliths in ungesättigte Fragmente erfolgt und im zweiten Schritt über Wasserstoff-Transfer die Bildung von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Hierbei wird als Hauptprodukt Toluen gebildet. Das Produktspektrum kann aber nicht allein durch diese Prozesse erzeugt werden. Daher müssen neben den Wasserstoff-Transfer-Prozessen weitere Reaktionen stattfinden. Da bei der Reaktion Wasserstoff gebildet wird, kann geschlussfolgert werden, dass

Cyclohexan direkt zu Benzen hydriert wird. Allerdings stimmt die Wasserstoffmengenbilanz nicht. Daher vermuten Urdă *et al.*, dass Zink die gebildeten Alkane zu Alkene dehydriert und diese über Wasserstoff-Transfer weiterreagieren [58]. Bei hohen Zinkgehalten findet vermehrt direkte Dehydrierung zu Benzen statt. Interessant ist es, dass die Autoren am Katalysator mit 0,5 % Zn bei der Verwendung von verschiedenen Trägergasen kaum Unterschiede im Reaktionsverhalten beobachten. Lediglich ein Verdünnungseffekt beider Gase wird beobachtet und der Aromatengehalt im H_2-Trägergas ist leicht erhöht. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von Mroczek *et al.* [56]. Demnach ist die Umsetzung von Cyclohexan abhängig von verschiedenen Parametern: der Säurestärke des Zeoliths, der Zink-Konzentration und den Reaktionsbedingungen.

Es wird deutlich, dass bei der Cyclohexanaktivierung an bifunktionellen Katalysatoren ein vielfältiges Produktspektrum entsteht. Von diesem können wiederum Rückschlüsse auf den Katalysator und seine aktive Spezies gezogen werden. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von Cyclohexan als Testreaktion für die in dieser Arbeit hergestellten zinkhaltigen Katalysatoren gewählt.

2.2.4 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan

Ein weiteres Einsatzgebiet von bifunktionellen Katalysatoren und zinkhaltigen Zeolithen ist die nicht-oxidative Aktivierung von niederen Alkanen. Im Rahmen dieser Arbeit soll allerdings nur kurz auf besondere Aspekte der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan eingegangen werden, da nur ausgewählte Katalysatorsysteme in ihrer Aktivität bezüglich dieser Reaktion getestet wurden.

Ethan kommt neben anderen kurzkettigen Paraffinen als Begleitgas im Erdöl und im Erdgas vor. Weiterhin fällt es in Raffinerien bei Veredelungsprozessen wie z.B. beim katalytischen Spalten (*fluid catalytic cracking* - FCC) und beim Hydrospalten/-isomerisieren (*hydrotreating*) an. Diese Begleitgase werden bislang vorrangig zur Energiegewinnung durch Verbrennen genutzt. Eine wirtschaftliche Alternative könnte die Nutzung dieser Verbindungen als Ausgangsmaterial zur Produktion höherer Kohlenwasserstoffe für die Kraftstoffindustrie und für die Petrochemie darstellen. So kann Ethan an bifunktionellen Katalysatoren zu flüssigen Produkten (BTX-Aromaten) umgesetzt werden. Zwar wird im Zuge des Auto-Öl-Programms [59] der Europäischen Union eine weitere Aromatenquelle geschaffen, da der Arengehalt des Benzins von jetzigen 42 Vol.-% ab dem Jahr 2005 auf 35 Vol.-% begrenzt

werden soll. Nichtsdestotrotz sind die BTX-Aromaten wichtige Schlüsselprodukte in der petrochemischen Industrie. Benzen wird z. B. zu Styren, Cumen und Cyclohexan verarbeitet, während Xylen z. B. ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) ist.

Die nicht-oxidative Umsetzung von Ethan sollte im Wesentlichen durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$3\ C_2H_6 \rightleftharpoons C_6H_6 + 6\ H_2 \tag{2.1}$$

$$7\ C_2H_6 \rightleftharpoons 2\ C_7H_8 + 13\ H_2 \tag{2.2}$$

$$4\ C_2H_6 \rightleftharpoons C_8H_{10} + 7\ H_2 \tag{2.3}$$

Ethan ist allerdings ein sehr stabiles Molekül und seine Umsetzung zu Aromaten ist aufgrund der thermodynamischen Limitierungen wesentlich schwieriger im Vergleich zur Umsetzung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen. Einerseits sind Temperaturen von über 700 K notwendig, um Umsätze von über 20 % zu erhalten [2] und andererseits werden für die Aktivierung der C-C- oder C-H-Bindung stark saure Zentren (vgl. Abschnitt 2.2.1) benötigt. Insgesamt sollten also Katalysatoren mit stark sauren Zentren und hoher thermischer Stabilität für diese Reaktion in Frage kommen. Es hat sich gezeigt, dass Ga- und Zn-haltige ZSM-5 Zeolithe geeignete Katalysatoren hierfür sind [60–63]. Der Zeolith vom MFI-Typ (ZSM-5) zeichnet sich als Träger besonders aus:

- Er verfügt über eine hohe thermische Stabilität.
- Die Größe seines Porensystems (zickzackförmig verlaufende annähernd runde Kanäle (0,54 x 0,55 nm) und linear verlaufende elliptische Kanäle (0,51 x 0,55 nm)) begrenzen die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (kinetischer Durchmesser für Benzen = 0,585 nm [64, 65])
- Der Einbau von Al in die TO_4-Tetraeder verursacht eine negative Gitter-Ladung, die einerseits durch Protonen (Brønsted-saure Zentren) und andererseits durch Metallionen (z. B. Zn^{2+}) (Lewis-saure Zentren) kompensiert werden kann.
- Ein isomorpher Einbau von anderen Atomen als Si und Al in die TO_4-Tetraeder ist möglich (z. B. Fe, Zn).

Der wichtigste Schritt in der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan ist im Wesentlichen die Aktivierung der C-H-Bindung. Die Initiierung der Reaktion erfolgt über die Ausbildung eines Carboniumions und anschließender Bildung von Ethen als primäres Produkt. Dies gelingt vorrangig an den Lewis-sauren Zinkspezies, jedoch nicht an den Brønstedsäurezentren; denn mit zunehmendem Zinkgehalt wird auch die Ethenbildung erhöht. Ist Ethen erst einmal gebildet, so erfolgt bei kurzen Reaktionszeiten an den Zn^{2+}-Zentren die Bildung von linearen C_4-Olefinen und aus ihnen über adsorbierte C_6-Intermediate wiederum die Bildung von Benzen. Bei der Anwesenheit von Brønstedsäurezentren werden sehr schnell *iso*-C_4-Olefine gebildet. Die C_4-Alken-Intermediate werden an zinkhaltigen Zeolithen stärker adsorbiert als an der protonischen Form. Die Zinkzentren spielen somit bei den Folgereaktionen ebenfalls eine wichtige Rolle, da dort höhere Aromaten-Ausbeuten erhalten werden. Am Zinkzentrum ist die direkte Aromatisierung bevorzugt. Bei höheren Reaktionszeiten sind zunehmend die Brønstedsäurezentren am Mechanismus beteiligt. Durch die Isomerisierung der olefinischen Intermediate entstehen letztlich über Cyclisierung und Dehydrierreaktionen Alkylaromaten [62, 66]. Der Mechanismus der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan an zinkhaltigen Zeolithen ist zur Veranschaulichung in Abbildung 2.13 dargestellt.

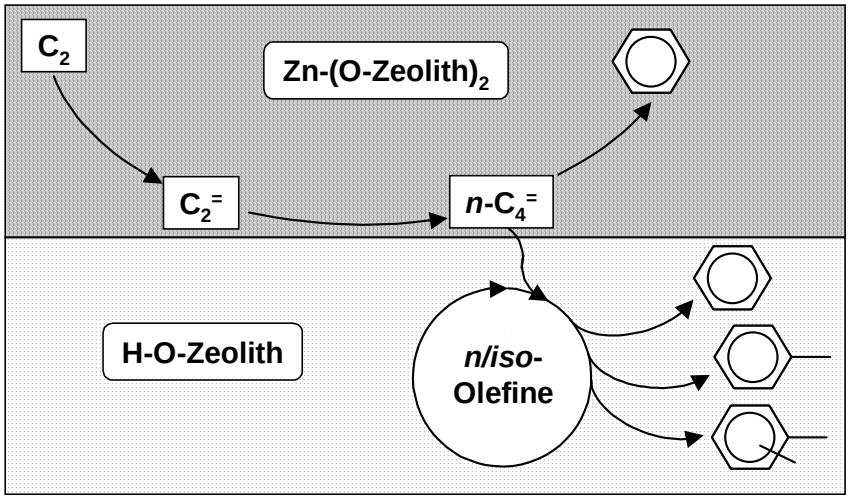


Abbildung 2.13. Mechanismus der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan an zinkhaltigen H-ZSM-5 Zeolithen [2].

Wird die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, so sollte aufgrund der Gleichgewichtsreaktion (vgl. Gleichungen 2.1 – 2.3) eine Verschiebung zu den Edukten zu beob-

achten sein. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Bildung von Aromaten wird stark unterdrückt. Dahingegen wird durch die Zugabe von Co-Reaktanden (z. B. mit CO_2), die mit dem gebildeten Wasserstoff reagieren (vgl. Gleichung 2.4), die Gleichgewichtslage auf die Seite der Produkte verschoben [67, 68].

$$CO_2 + H_2 \quad \rightleftharpoons \quad CO + H_2O \tag{2.4}$$

Werden Zeolithe mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis für die Aromatisierung verwendet, nimmt der Umsatz ab. Dies ist leicht nachvollziehbar, da mit abnehmendem Aluminiumanteil im Zeolith auch die zur Verfügung stehenden Kationenplätze für die aktive Zinkspezies abnehmen. Werden die Ergebnisse zur Anzahl der Lewis-sauren Zentren korreliert, kann mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ein leichter Umsatzzuwachs beobachtet werden. Dies kann damit begründet werden, dass die übrigbleibenden Brønstedzentren eine höhere Säurestärke aufweisen [69].

Zink kann auf verschiedene Weise in den Zeolith eingebracht werden. Katalytische Messungen zeigen, dass Zinkionen auf Kationenpositionen, die über unterschiedliche Modifizierungsmethoden (Imprägnierung, Ionenaustausch in der flüssigen Phase, Festkörperionenaustausch, Festkörperredoxreaktion) eingebracht werden, aktive Zentren für die nichtoxidative Aktivierung von Ethan sind [2, 70–73]. Die Produktspektren sind sogar annähernd gleich und somit unabhängig von der Art des Zink-Einbaus. Die genannten Methoden weisen aber Vor- und Nachteile auf, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden sollen.

2.3 Traditionelle Methoden zur Herstellung von bifunktionellen Katalysatoren

2.3.1 Imprägnierung

Bei der Imprägnierung geht es darum, eine Lösung von einem inerten Vorläufer (*Precursor*), in der Regel eine Metallsalzlösung, in die Zwischenräume (Poren) des Trägers einzubringen [16, 74]. Hierzu wird eine gewisse Menge der Lösung auf den Träger aufgebracht

und für eine bestimmte Zeit gealtert. Im Prinzip bleibt der *Precursor* während dieser Herstellungsmethode gelöst und wird nicht an der Oberfläche fixiert. Im Anschluss erfolgt das Trocknen und Aktivieren. Je nachdem ob das Metall oder das Metallion die katalytisch aktive Komponente ist, wird die Aktivierung unter reduktiven Bedingungen (H_2) oder unter inerten Bedingungen (z. B. N_2 oder He) durchgeführt. Es kann zwischen folgenden Imprägnierungsmethoden unterschieden werden:

1. Das Volumen der *Precursor*-Lösung überschreitet nicht das Porenvolumen des Trägers. Diese Methode wird als *incipient wetness*, trockene (*dry*) oder kapillare (*capillary*) Imprägnierung bezeichnet.
2. Der Träger wird zuvor mit Lösungsmittel gesättigt und im Anschluss in die *Precursor*-Lösung gegeben. Diese Methode wird als Diffusionsmethode (*diffusional*) bezeichnet.
3. Es wird ein Überschuss an *Precursor*-Lösung im Vergleich zum Porenvolumen verwendet. Diese Methode wird als nasse (*wet*) oder tränkende (*soaking*) Imprägnierung bezeichnet.

Im ersten Fall sind die Poren des Trägers mit Umgebungsluft gefüllt oder der Träger liegt evakuiert vor. Der *Precursor* ist gelöst und das Volumen der Lösung ist gleich dem Porenvolumen. Die Lösung wird unter Rühren auf den Träger gegeben, dringt tief in die Poren ein, so dass am Ende des Prozesses keine Überschusslösung außerhalb des Porengefüges vorliegt (daher auch trockene Imprägnierung genannt). Die kapillare Imprägnierung ist charakterisiert durch ihre Exothermie, durch den Kapillardruck der in den Poren während des Prozesses aufgebaut wird und durch die Geschwindigkeit mit der die Poren gefüllt werden [74]. Die Exothermie wird durch den Austausch der Fest-Gas-Phasengrenzfläche durch die Fest-Flüssig-Phasengrenzfläche und einer damit verbundenen Abnahme der freien Enthalpie verursacht. Die so frei werdende Wärme kann die Imprägnierung negativ beeinflussen:

- Der *Precursor* hat eine rückläufige Löslichkeit und die Konzentration nähert sich der Sättigung.
- Enthält die Lösung eine instabile Mischung aus verschiedenen *Precursorn* kann eine Fällung von gemischten Komponenten mit einer schlechten Verteilung auf der Oberfläche erfolgen.

- Ist die Lösung sehr aggressiv (z. B. hoher pH-Wert) kann ein beschleunigter Angriff der Oberfläche erfolgen.

Diesen Aspekten kann entgegengewirkt werden, indem der Träger zuvor z. B. mit überhitztem Dampf behandelt wird oder eine Stabilisierung des *Precursors* z. B. durch Komplexbildung vorgenommen wird.

Sobald der Träger mit der Lösung in Kontakt kommt, wird die Lösung in die Poren „gesaugt“. Dadurch wird die vorhandene Umgebungsluft eingefangen und komprimiert. Die so entstehenden Drücke wirken auf die Porenwände. Sind diese Wände nicht stark genug, können sie brechen, wodurch insgesamt eine Herabsetzung der mechanischen Stabilität des Trägers auftritt. Dem kann entgegengewirkt werden, indem wie oben bereits angesprochen der Träger zuvor evakuiert wird. Weiterhin sollte das Befüllen der Poren mit Flüssigkeit nur wenige Sekunden dauern. Allerdings wird die Geschwindigkeit durch die in den Poren eingefangene Umgebungsluft beeinflusst. Somit ist der Prozess der Imprägnierung durch das Auflösen des komprimierten Gases und dessen Migration an die äußere Oberfläche begrenzt [74].

In manchen Fällen wird der Träger in einer ersten Phase zuvor mit dem Lösungsmittel befeuchtet, so dass die Poren nunmehr nicht mit Luft gefüllt sind. Im Anschluss wird dieser mit Lösungsmittel gesättigte Träger in einer zweiten Phase in die *Precursor*-Lösung getaucht. Die oben beschriebenen Charakteristiken (exotherme Reaktion, Kapillardrücke) entstehen zwar in der ersten Phase, treten dafür in der zweiten Phase nicht mehr auf. Der *Precursor* diffundiert nun in das Porengefüge. Die treibende Kraft hierfür ist der Konzentrationsunterschied zwischen der Lösung in den Poren und der Lösung außerhalb der Poren. Aus diesem Grund wird diese Methode auch als Diffusionsmethode bezeichnet. Sie findet Anwendung, wenn eine Eierschalen-Verteilung (siehe Abbildung 2.14) der aktiven Komponente gewünscht ist. Hierzu sollte der Konzentrationsausgleich durch Porendiffusion gehemmt sein. Durch das Befüllen der Poren vor der Imprägnierung mit dem Lösungsmittel, wird der Zugang zum Poreninneren begrenzt [74].

Neben der Eierschalen-Verteilung treten drei weitere Haupttypen der Verteilung der aktiven Komponente auf der Oberfläche auf: Homogene Verteilung, Eiweiß-Verteilung und Eigelb-Verteilung (siehe Abbildung 2.14) [74]. Diese können im Wesentlichen durch die Art des *Precursors*, des Lösungsmittels oder durch die Zugabe einer Konkurrenzkomponente (z. B.

eine Säure oder ein Amin) erhalten werden und hängen von der Stärke ihrer Wechselwirkung mit dem Träger ab. Ebenso ist es möglich durch das Zusammenspiel von homogener Imprägnierung und anschließendem *Leaching* der aktiven Komponente eine Eigelb-Verteilung zu erzeugen. In der Regel werden über die Imprägnierungsmethode aufgrund der eher schwachen Metall-Träger-Wechselwirkungen große Metallpartikel hergestellt [17]. Die Metalldispersion hängt nicht nur von den hier genannten Parametern, sondern auch von der Herstellungsmethode und von den sich anschließenden Aktivierungsbedingungen ab [2].

Abbildung 2.14. Die vier Hauptkategorien der makroskopischen Verteilung eines Metalls auf einem Träger [74].

Im Fall der nassen/tränkenden Imprägnierung ist das Volumen der *Precursor*-Lösung größer als das Porenvolumen. Die Lösung wird auf den Träger aufgebracht und das System altert (oft unter Rühren) für eine gewisse Zeit. Die überstehende Lösung wird abgedampft und der Katalysator getrocknet. Diese Methode wird oft angewendet, wenn eine Wechselwirkung zwischen *Precursor* und Träger stattfindet. Somit hängt die Konzentration des *Precursors* auf dem Träger nicht nur von der Konzentration der Lösung und dem Porenvolumen des Trägers, sondern auch vom Typ und der Konzentration der Adsorptionszentren auf der Oberfläche des Trägers ab [16].

Die Imprägnierung kommt vielfach zur Anwendung, um Metalle und Metallionen in Zeolithe einzubringen (z. B. für Pt, Pd [75], Ru [76], Ni [17], Fe [77], Ga [63], Zn [70, 78]). Als *Precursor* werden H_2PtCl_6, $Pd(NO_3)_2$, $RuCl_3$, $Ni(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Ga(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$ verwendet. In der Regel handelt es sich um wässrige Lösungen. Bereits während der Imprägnierung kann ein partieller Ionenaustausch (siehe Abschnitt 2.3.2) erfolgen, so dass nach der Imprägnierung nicht vorhersagbar ist, welche genauen Spezies auf der Oberfläche vorhanden sind. Erst nach der Aktivierung liegt die aktive Komponente auch als solche vor.

Im Prinzip erscheint die Imprägnierung, insbesondere die kapillare Methode, als einfach und ökonomisch, um reproduzierbare Beladungen zu erhalten. Dennoch gibt es Nachteile: einerseits erfordert der verwendete *Precursor* eine ausreichende Löslichkeit und andererseits wird es bei der kapillaren Imprägnierung schwierig, höhere Beladungen zu erzielen; denn höhere Konzentrationen der *Precursor*-Lösung sind erforderlich und die zur Verfügung stehenden Volumina sind durch das vorgegebene Porenvolumen des Trägers begrenzt. Dadurch kommt es sehr schnell zur Sättigung der *Precursor*-Lösung [16].

2.3.2 Ionenaustausch in flüssiger Phase

Der Ionenaustausch beinhaltet das Ersetzen eines Ions A, welches sich in elektrostatischer Wechselwirkung mit der Oberfläche eines Trägers befindet, durch eine andere ionische Spezies B [74]. Beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase wird der Träger in eine Lösung, die die ionische Spezies B enthält, gegeben. Das Volumen dieser Lösung ist wesentlich größer als das Porenvolumen des Trägers. Das Ion B dringt in die Pore und nimmt dort den Platz von Ion A ein, welches wieder zurück in die Lösung diffundiert. Diese Reaktion erfolgt solange, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Es ist leicht nachvollziehbar, dass mehrere Austauschschritte erfolgen müssen, um einen weitgehend quantitativen Austausch zu realisieren.

Gebräuchliche Trägermaterialien sind anorganische Oxide, die sich wie Ionenaustauscher verhalten, wenn ihre Oberfläche elektrische Ladungen tragen. Es kann zwischen zwei Kategorien unterschieden werden:

1. amphotere Oxide
2. natürliche Ionenaustauscher

Vertreter der amphoteren Oxide sind z. B. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3. Werden ihre Oberflächen mit Wasser in Berührung gebracht, so entstehen im Allgemeinen Hydroxylgruppen an der Oberfläche (schematisch als Me-OH, wobei Me für Al, Si, Ti, Fe oder Mg steht). Diese können sich einerseits wie Brønstedsäuren und andererseits wie Brønstedbasen verhalten (siehe Gleichungen 2.5 und 2.6) [16, 74].

$$\text{Me-OH} \quad \rightleftharpoons \quad \text{Me-O}^- + \text{H}^+ \tag{2.5}$$

$$\text{Me-OH} + \text{H}^+ \quad \rightleftharpoons \quad \text{Me-OH}_2{}^+ \tag{2.6}$$

Die resultierende Oberflächenladung der amphoteren Oxide entsteht durch den Überschuss einer geladenen Spezies und ist eine Funktion des pH-Wertes. Für die Oxide gibt es demnach einen pH-Wert an dem keine Oberflächenladung existiert. Dieser pH-Wert wird in der Literatur als PZC (*point of zero charge*) oder IEP (*isoelectric point*) bezeichnet. Ist der pH-Wert größer als der IEP, so ist die Oberfläche nach Gleichung 2.5 negativ geladen und kann Kationen austauschen. Umgekehrtes gilt für einen pH-Wert der kleiner ist als der IEP (siehe Gleichung 2.6). Der IEP gibt Auskunft über das Austauschverhalten verschiedener Oxide als eine Funktion vom pH-Wert. So liegt z. B. der IEP von γ-Al_2O_3 zwischen 7 und 9. Es ist also amphoter und kann je nach pH-Wert Kationen oder Anionen austauschen. Dagegen liegt der IEP von SiO_2 zwischen 1,5 und 3. Es tauscht also vorrangig Kationen aus [16, 74].

Typische Vertreter von natürlichen Ionenaustauschern sind z. B. Zeolithe und Tonmineralien, deren Gerüst einen Überschuss an negativer Ladung aufweisen, welche wiederum durch austauschbare Ionen (z. B. Na^+, K^+, $NH_4{}^+$, etc.) kompensiert werden. Diese negative Ladung stammt z. B. bei den Zeolithen von der besonderen Umgebung des Aluminiums, welches sich im Zentrum eines Sauerstofftetraeders befindet. Von den vier Sauerstoffatomen gehen vier negative Ladungen aus, wobei das Aluminium selber nur dreifach positiv geladen ist. Dadurch entsteht eine negative Überschuss-Ladung, die durch die Gegenwart verschiedener Kationen kompensiert werden kann. Somit ist bei der Verwendung von Zeolithen die Anzahl der austauschbaren Kationen durch die Zusammensetzung des Trägers vorausbestimmt und diese Anzahl ist äquivalent zu der Anzahl des im Gerüst eingebauten Aluminiums. Der Austauschgrad wird also nicht durch den pH-Wert der Lösung bestimmt [74].

Jedoch wird der Austauschgrad maßgeblich von der Art des einzutauschenden Ions beeinflusst. Die Selektivität bezüglich des einzutauschenden Ions hängt von den Ionenradien ab. Die Ionenradien sind sowohl für die nicht-hydratisierten als auch für die hydratisierten Ionen in Tabelle 2.2 aufgelistet. Es kann für einen ZSM-5 Zeolithen bei einwertigen Kationen folgende Selektivitätsreihe aufgestellt werden [79]:

$$Cs^+ > H_3O^+ > NH_4{}^+ > K^+ > Ag^+ > Na^+ > Li^+$$

Die Selektivität nimmt also mit kleiner werdenden Ionenradien ab, wobei größere Ionen schwächer hydratisiert sind und somit eine kleinere Hydrathülle aufweisen. Sollen mehr-

Tabelle 2.2. Ionenradien von nicht-hydratisierten und hydratisierten Ionen in Å [79]

Ion	Cs^+	H_3O^+	$NH_4{}^+$	K^+	Ag^+	Na^+	Li^+
Nicht-hydratisiert	1,69	1,5	1,48	1,33	1,26	0,95	0,60
Hydratisiert	3,29	(2,82)[a]	3,31	3,31	3,41	3,58	3,82

[a] Moleküldurchmesser von Wasser

wertige Ionen in den Zeolith eingebracht werden, so ist es oft sehr schwierig hohe Austauschgrade zu erhalten. Die Ionenaustausch-Isothermen von Erdalkaliionen und dem dreifach positiv geladenen Lathanoidion verläuft beim ZSM-5 Zeolith s-förmig und endet weit unter einer Beladung von 100 %. Auch bei diesen Ionen kann eine Selektivitätsreihe aufgestellt werden. Die Selektivität nimmt mit größer werdendem Radius des nicht-hydratisierten Ions zu. Ist es das Ziel höhere Austauschgrade zu erhalten, so muss das Wasser der Hydrathülle durch zwischenzeitliches Erhitzen entfernt werden. Weniger schwierig ist es Kupfer, Zink und Nickel in einen ZSM-5 Zeolith einzutauschen, woraus deutlich wird, dass der Erfolg dieser Methode stark vom einzubringenden Ion abhängig ist [79].

Um mittels des Ionenaustausches in der flüssigen Phase die verschiedene Metalle (z. B. Ni [17], Fe [77], Zn [80]) in einen Zeolith einzubringen, werden in der Regel lösliche Salze (z. B. Chloride und Nitrate) eingesetzt. Der Ionenaustausch kann dann am Beispiel von Zink mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$Zn(NO_3)_2 + 2\ \text{H-OZ} \quad \rightleftharpoons \quad \text{Zn-(OZ)}_2 + 2\ HNO_3 \tag{2.7}$$

OZ repräsentiert das negativ geladene Zentrum des Zeolithgerüstes.

Ein großer Vorteil der Methode des Ionenaustausches in der flüssigen Phase liegt darin, dass eine höhere initiale Verteilung erreicht werden kann [17]. Allerdings kann der Ionenaustausch durch sterische Hinderung begrenzt werden. Die Metallionen liegen in wässriger Lösung vor und sind wie oben bereits beschrieben von einer Hydrathülle umgeben. Dadurch wird der Radius des nicht-hydratisierten Ions vergrößert. So hat z. B. das nicht-hydratisierte Zn^{2+}-Ion einen Durchmesser von 0,74 Å, dagegen das von einer Hydrathülle umgebene Ion einen von 4,3 Å [79]. Das Ion mit Hydrathülle kann somit nur die austauschbaren Positionen erreichen, wenn diese auch räumlich zugänglich sind. So sitzen z. B. die austauschbaren

Protonen im ZSM-5 Zeolith einerseits im Zentrum der 10-Ring Pore der zickzackförmig verlaufenden Kanäle, die für große Kationen zugänglich sind, und andererseits in einer Seitentasche in der Nähe des Zentrums einer 6-Ring Pore. Letztere sind nicht zugänglich für Ionen größer 0,9 Å. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass der Austauschgrad von der Gleichgewichtslage abhängig ist. Der Austauschgrad kann zwar durch wiederholtes Ionenaustauschen erhöht werden, doch werden diese Prozesse ebenfalls von wiederholtem Filtrieren, Waschen und Trocknen begleitet. Es ist also ein erhöhter Mehraufwand (an Chemikalien und Zeit) nötig [17].

2.4 Festkörperreaktionen zur Modifizierung von Zeolithen

2.4.1 Festkörperionenaustausch

Neben den traditionellen Herstellungsmethoden wie der Imprägnierung und dem Ionenaustausch in der flüssigen Phase kommen zunehmend Festkörperreaktionen wie z. B. der Festkörperionenaustausch zur Modifizierung von Zeolithen zur Anwendung [18–26, 71, 77, 81, 82]. Im Prinzip findet die gleiche Reaktion statt, die in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, nämlich das Ersetzen eines Ions A, welches sich in elektrostatischer Wechselwirkung mit der Oberfläche eines Trägers befindet, durch eine andere ionische Spezies B. Jedoch ist die Methodik eine andere. In der Regel wird eine mechanische Mischung eines festen Kationen-*Precursors* mit einem festen Zeolith hergestellt. Im Anschluss erfolgt eine thermische Behandlung in Inertgas oder im Vakuum (Aktivierung). Hierbei findet dann der Ionenaustausch statt. Als Kationen-*Precursor* kommen in der Regel Salze und Oxide in Frage [83]. Je nachdem welche Ausgangskomponenten miteinander gemischt werden, kann der Festkörperionenaustausch für das Einbringen eines Kations am Beispiel von Zink mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden [25, 26, 70–72, 81]:

$$\mathrm{ZnO} + 2\ \mathrm{H\text{-}OZ} \rightarrow \mathrm{Zn\text{-}(OZ)_2} + \mathrm{H_2O}\uparrow \tag{2.8}$$

$$\mathrm{ZnO} + 2\ \mathrm{NH_4\text{-}OZ} \rightarrow \mathrm{Zn\text{-}(OZ)_2} + \mathrm{H_2O}\uparrow + \mathrm{NH_3}\uparrow \tag{2.9}$$

$$\mathrm{ZnCl_2} + 2\ \mathrm{H\text{-}OZ} \rightarrow \mathrm{Zn\text{-}(OZ)_2} + 2\ \mathrm{HCl}\uparrow \tag{2.10}$$

$$\mathrm{ZnCl_2} + 2\ \mathrm{Na\text{-}OZ} \rightleftharpoons \mathrm{Zn\text{-}(OZ)_2} + 2\ \mathrm{NaCl} \tag{2.11}$$

OZ repräsentiert das negativ geladene Zentrum des Zeolithgerüstes.

Wird die Na-Form des Zeoliths und ein Metalloxid/-salz als Ausgangsform eingesetzt, so kommt es zur Ausbildung eines chemischen Gleichgewichts analog zum Ionenaustausch in der flüssigen Phase (siehe Gleichung 2.11). Anders ist dies bei der Verwendung der H- bzw. NH_4-Form des Zeoliths. Die bei der Aktivierung anfallenden Nebenprodukte (H_2O, NH_3, HCl) können als Gase entweichen (siehe Gleichung 2.8 – 2.10), wodurch die Gleichgewichtslage komplett nach rechts verschoben wird und ein vollständiger Ionenaustausch möglich ist. Hierin liegt der große Vorteil dieser Methode. Es kann ein hoher Austauschgrad in bereits einem Reaktionsschritt erhalten werden. Im Vergleich dazu werden mehrere Austauschschritte beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase benötigt [17]. So wird z. B. bei einer Mischung aus $ZnCl_2$ und NH_4Y Zeolith ein kompletter Austausch beobachtet. Wird jedoch ein Überschuss des Salzes eingesetzt, kommt es zum Einbau des Salzes in die Superkäfige des Y Zeoliths, so dass deren Zugänglichkeit behindert ist [81]. Weiterhin kann ein vollständiger Ionenaustausch innerhalb eines Schrittes bei der Umsetzung von Alkalimetall-, Erdalkalimetallchloriden oder Lathanchlorid mit der H- bzw. der NH_4-Form von Zeolithen erreicht werden [18–20]. Dies ist nicht der Fall, wenn das Einbringen der Erdalkaliionen oder des La^{3+}-Ions mittels des Ionenaustausches in der flüssigen Phase erfolgt (siehe Abschnitt 2.3.2). Der Festkörperionenaustausch wird von einer HCl-Gasentwicklung begleitet und lässt sich in drei Stufen einteilen:

1. Dehydratisieren des Zeoliths, begleitet von einer geringen HCl-Gasentwicklung.

2. Festkörperionenaustausch zwischen den Kationen des Salzes und den Protonen des Zeoliths, begleitet von einer starken HCl-Gasentwicklung einerseits bei 470 K (Tieftemperaturreaktion) und andererseits zwischen 770 und 900 K (Hochtemperaturreaktion)

3. Zersetzung von überschüssigem Metallchlorid bei Temperaturen > 900 K

Die Reihenfolge der Temperatur der maximalen Gasentwicklung jeweils im Tief- und Hochtemperaturbereich korrespondiert mit den Schmelzpunkten der eingesetzten Alkalimetallchloride. Jedoch unterscheiden sich die Mechanismen des Festkörperionenaustausches im Tief- und Hochtemperaturbereich. Für die Hochtemperaturreaktion kommen zwei Alternativen in Betracht:

1. Die Protonen migrieren an die äußere Oberfläche des Zeoliths und reagieren dort mit den Alkalimetallchloriden, wobei HCl entweicht und das Metallion in die Poren migriert.

2. Die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche des Zeoliths und den Alkalimetallchloridkristallen führen zu einer Reduzierung der Bindungsenergie im Kristall. Dadurch können die „Moleküle des Salzes“ in die Poren wandern und dort mit den Protonen reagieren.

Im konkreten Beispiel der Alkalimetallchloride wird der letztgenannte Mechanismus als wahrscheinlich betrachtet [18]. Weitere Indizien hierfür liefern Autoren, die mit ZnO bzw. $MgCl_2$ als Ausgangsmaterial gearbeitet haben. Hier wird ebenfalls angenommen, dass Zinkoxid [25, 26] bzw. das Magnesiumion [23] die wandernde Spezies ist.

Ein anderer Mechanismus trifft für die Tieftemperaturreaktion zu. Hier gibt es direkte Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumionen des Trägers und den Kationen des Salzes, da Chlorwasserstoff und Ammoniak simultan entweichen. Offensichtlich ist Wasser am Mechanismus beteiligt, da Spuren von Wasser für eine erfolgreiche Tieftemperaturreaktion benötigt werden [19]. Allerdings ist eine Wasserlöslichkeit des Salzes für einen erfolgreichen Festkörperionenaustausch nicht notwendig, da wasserunlösliche Salze wie z. B. AgCl und Hg_2Cl_2, wenn auch bei höherer Temperatur (890 K), in einem Festkörperionenaustausch reagieren [22].

Es stellt sich die Frage, ob der Festkörperionenaustausch lediglich auf Systeme begrenzt ist, die während der Reaktion gasförmige Produkte bilden. Wird die Natrium-Form des Zeoliths eingesetzt so sollte ein Gleichgewicht zu erwarten sein (siehe Gleichung 2.11), welches mit dem beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase vergleichbar ist. In diesen Fällen scheint ein erfolgreicher Ionenaustausch von der Art des eingesetzten Salzes abzuhängen. So wird bei mechanischen Mischungen aus LiCl, $BeCl_2$ und $CaCl_2{\cdot}2H_2O$ und NaY Zeolith mittels ^{23}Na MAS NMR bereits direkt nach dem Vermischen bei Raumtemperatur ein kompletter Ionenaustausch beobachtet [21]. Dagegen kommt es bei der Verwendung von KCl als Ausgangsmaterial nur zu einem partiellen Austausch. Für einen erfolgreichen Ionenaustausch durch das alleinige Vermischen der Substanzen, muss scheinbar Wasser in den Poren zugegen sein. Im ersten Schritt löst sich das Salz im interkristallinen Wasser und im zweiten Schritt erfolgt der Ionenaustausch. Jedoch liegt hier nur ein metastabiles System vor, da bei einer Temperaturerhöhung ein Rückmigrieren von Na^+ in der Mischung $BeCl_2$+NaY

zu beobachten ist. Eine Möglichkeit, um bei solchen Reaktionen das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite zu bringen, wäre das Auswaschen des NaCl mit einer kleinen Menge an Lösungsmittel [17].

Am Festkörperionenaustausch können im Prinzip die sauren und die nicht-sauren Hydroxylgruppen beteiligt sein. Mittels infrarotspektrospopischen Untersuchungen konnte für den Einsatz von Alkali- bzw. Erdalkalimetallchloriden in einer Mischung mit ZSM-5 Zeolith bzw. Mordenit nachgewiesen werden, dass nur die Brønstedsäurezentren irreversibel reagieren. Die Silanolgruppen, sowie Hydroxylgruppen an Extragitter-Aluminium-Spezies reagieren zunächst auch im Festkörperionenaustausch, jedoch können die Kationen, die an diesen Stellen sitzen, sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden [18, 19]. Bei der Reaktion von Zinkoxid mit ZSM-5 Zeolith wurde ebenfalls gezeigt, dass alle Typen von Hydroxylgruppen in den Prozess einbezogen sind. Die nicht-äquivalenten OH-Gruppen reagieren hier gleichzeitig und nicht nacheinander [25]. Weiterhin beeinflusst die Struktur der Mikrokristallite die Geschwindigkeit des Festkörperionenaustausches. Bei kleinen Kristalliten erfolgt ein unbehinderter Transport der Metallspezies von der äußeren Oberfläche zu den Brønstedsäurezentren in den Zeolithkanälen, wodurch ein schneller Festkörperionenaustausch erfolgt. Bei kleinen Kristalliten, die zu größeren Agglomeraten verschmolzen sind kann der Transport gehemmt sein [71].

Neben dem Festkörperionenaustausch besteht die Möglichkeit Indium und Gallium über einen reduktiven Festkörperionenaustausch in eine zeolithische Matrix einzubringen [84]. Auch hier werden die beiden Ausgangskomponenten (Metalloxid (Me_2O_3) und Zeolith) mechanisch gemischt. Allerdings werden sie in einer statischen H_2-Atmosphäre erhitzt. Es erfolgt eine Reduktion in Zusammenhang mit einem Ionenaustausch. Die Gesamtreaktion wird durch Gleichung 2.12 beschrieben.

$$Me_2O_3 + 2\ \text{H-OZ} + 2\ H_2 \quad \rightarrow \quad 2\ Me^{+} + 2\ {}^{-}\text{OZ} + 3\ H_2O \tag{2.12}$$

${}^{-}$OZ repräsentiert das negativ geladene Zentrum der Zeolithgerüstes.

Im Fall von Gallium scheint die einfach geladene Spezies im Zeolithgerüst nicht stabil zu sein und mit den Brønstedsäurezentren zu einer dreifach geladenen Spezies zu reagieren. Jedoch ist es nicht vorstellbar, dass ein nicht-hydratisiertes Ga^{3+}-ion stabil in einem Y

Zeolith ist, da die Brønstedsäurezentren in relativ großem Abstand zueinander angeordnet sind. Vielmehr kommt es zu Reaktionen einerseits mit weiteren Brønstedsäurezentren und andererseits mit dem Reduktionsprodukt Wasser zu GaO^+-Spezies, die wiederum im Porensystem fein verteilt sind [84].

Die Modifizierung von Zeolithen gelingt in vielfältiger Weise über die Methode des Festkörperionenaustausches und hat zusammengefasst folgende Vorteile [22]:

- Im Allgemeinen kann ein höherer Austauschgrad als beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase und zumeist kann dieser innerhalb eines Reaktionschrittes erreicht werden.
- Während des Festkörperionenaustausches wird die Wanderung der Kationen nicht durch eine Hydrathülle behindert. So sind auch schwer zugängliche Brønstedsäurezentren erreichbar.
- Es kann analog zum Ionenaustausch in der flüssigen Phase eine hochdisperse Verteilung von Metallspezies erreicht werden, da sie mit der Brønstedsäurezentren-Verteilung korreliert.
- Selbst mehrwertige Kationen (Ca^{2+}, La^{3+}) können ohne Mehraufwand in den Zeolith eingebracht werden.
- Mehrfache Wasch-, Filtrier- und Trocknungsprozesse, wie im Fall des Ionenaustausches in der flüssigen Phase, entfallen.

2.4.2 Redoxreaktion mit Metall

Wird ein Metall (z. B. Zn) in einer Mineralsäure (z. B. HCl) aufgelöst, so handelt es sich um eine Redoxreaktion, die durch Gleichung 2.13 beschrieben wird. Hierbei wird das metallische Zink oxidiert und die Protonen der Säure zu molekularem Wasserstoff reduziert. Letzterer entweicht als Gas, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die rechte Seite verschoben wird. Dieses Phänomen wurde in der Chemie bereits sehr früh zur Erzeugung von molekularem Wasserstoff genutzt (z. B. 1823 im Döbereiner Feuerzeug, 1860 im Kippschen Apparat) [85]. Es ist leicht vorstellbar, dass in Analogie dazu eine Festkörpersäure ebenfalls mit einem Metall in einer Redoxreaktion reagiert. Werden Zeolithe als Festkörpersäuren verwendet, so kann die Reaktionsgleichung 2.14 formuliert werden. Da es sich

bei dieser Reaktion um eine Redoxreaktion zweier fester Phasen handelt, mit der ein Ionenaustausch einhergeht, wird sie im Folgenden als Festkörperredoxaustausch bezeichnet.

$$\text{Zn} + 2\ \text{H-Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow \quad (2.13)$$

$$\text{Zn} + 2\ \text{H-OZ} \rightarrow \text{Zn-(OZ)}_2 + \text{H}_2 \uparrow \quad (2.14)$$

OZ repräsentiert das negativ geladene Zentrum des Zeolithgerüstes.

Tatsächlich konnten Peapples-Montgomery *et al.* [27] und Seidel *et al.* [28] über diese Methode einen vollständig mit Zink ausgetauschten Y Zeolith herstellen. Der Zeolith wurde hierbei in einem feuerfestem Rohr über Zinkmetall fixiert. Das Metall wurde im Überschuss vorgelegt. Nach einer Trocknungsphase des Zeoliths im Vakuum wurde über die Temperatur ein definierter Zinkmetall-Dampfdruck (0,2 hPa) realisiert. Nach mehreren Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Da bei dieser Methode zunächst das Zink verdampft, dadurch auf den Träger aufgebracht wird und im Anschluss die Redoxreaktion erfolgt, wird diese Methode als CVDR-Methode (*chemical vapor deposition and reaction*) bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet. Seidel und Rittner *et al.* [86, 87] konnten neben der kompletten Reaktion der Brønstedsäurezentren des Zeoliths mit dem Zinkmetall auch polykationische Zn-Spezies mittels ^{129}Xe NMR-Experimente nachweisen. Durch das Angebot von überschüssigem Zink existieren mobile Zn^0 Spezies, die mit bereits erzeugten Zn^{2+} Kationen zu ${Zn_\alpha}^{2+}$ Polykationen reagieren.

Unter weitaus einfacheren Bedingungen konnten Beyer *et al.* [29] eine Festkörperredoxreaktion nachweisen. Sie mischten metallisches Zink und die Ammoniumform von Mordenit und Y Zeolith in einem Mörser. Dieses Gemisch wurde in Inertgas aufgeheizt. Nach Gleichung 2.14 ist die Bildung von molekularem Wasserstoff der direkte Nachweis einer ablaufenden Redoxreaktion. Die Autoren konnten tatsächlich mittels TPHE (*temperature programmed hydrogen evolution*) den Wasserstoff nachweisen und quantifizieren. So findet der vollständige Festkörperredoxaustausch bei den Gemischen aus Zink und NH_4,Na-Y, NH_4-USY, NH_4-Mordenit bzw. einem dealuminiertem NH_4-Mordenit zwischen Temperaturen von 673 und 873 K statt. Die Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung (T_{max}) steigt in der angegebenen Reihenfolge für die oben genannten Zeolithe:

689 K $<$ 700 K $<$ 711 K $<$ 758 K + eine Schulter bei 778 K

T_{max} ist abhängig vom Trägermaterial. Die Säurestärke der Brønstedsäurezentren ist im NH_4,Na-Y Zeolith am schwächsten, woraus eine Reaktion bei geringerer Temperatur im Vergleich zu den anderen Trägern resultiert. Besonders ausgeprägt ist die Verschiebung von T_{max} zu höheren Werten bei der Verwendung eines dealuminierten NH_4-Mordenits. Hier gibt es neben dem intensivsten Maximum der Wasserstoffentwicklung außerdem eine weniger starke Schulter bei höheren Temperaturen. Demnach reagiert das Zink mit Hydroxylgruppen unterschiedlicher Säurestärke bei unterschiedlichen Temperaturen. Natürlich sollte in Betracht gezogen werden, dass die Schulter im TPHE-Spektrum durch die inhomogene Partikelgrößenverteilung der Zinkphase entstehen kann. Wird ein Gemisch aus Metall und der Natriumform des Y Zeolith hergestellt, so entsteht nur eine verschwindend kleine Menge an Wasserstoff. Dies ist nachvollziehbar, da es kaum Brønstedsäurezentren gibt, die mit dem Metall reagieren können. Die Protonen der Säurezentren sind bereits durch Natriumkationen ausgetauscht. Allerdings gilt dies nicht für alle Zentren. Es existiert ein Defizit an Natriumionen. Somit kann die kleine Menge an Wasserstoff durch die Reaktion des Zinks mit den verbliebenen Brønstedsäurezentren des Zeoliths entstehen.

Der Festkörperredoxaustausch hat ebenfalls die bereits in Abschnitt 2.4.1 genannten Vorteile gegenüber den traditionellen Methoden. Zudem schlägt Beyer *et al.* [29] den Festkörperredoxaustausch (aufgrund der Abhängigkeit des T_{max} von den sauren Eigenschaften des Trägermaterials und der vollständigen Reaktion des Zinks mit den Brønstedsäurezentren) als eine sensible Methode zur Quantifizierung und Unterscheidung der unterschiedlichen Säurezentren im Zeolith vor. Diese Methode erlaubt weiterhin den kontrollierten Einbau von Zinkionen auf Kationenpositionen in den Zeolith und kann durch die Menge an zugemischtem Metall kontrolliert werden. Dies ist bei der CVDR-Methode nicht möglich.

Allerdings wurden bisher grundsätzliche Fragen zur Festkörperredoxreaktion nicht vollständig geklärt. Es stellt sich einerseits die Frage inwieweit diese Methode zur Herstellung von Katalysatoren auf andere zeolithische und/oder nicht-zeolithische Systeme übertragbar ist und welche Anforderung grundsätzlich an den Träger zu stellen sind, damit eine Redoxreaktion möglich ist. Ferner wurde die Redoxreaktion bisher ausschließlich für Zink und Träger untersucht. Daraus resultiert andererseits die Frage, inwieweit der Festkörperredoxaustausch für andere Metalle Anwendung finden kann und welche Parameter (z.B. elektrochemisches Potential und/oder Schmelzpunkt) einschränkend wirken können. Schließlich sollte die Frage beantwortet werden, ob tatsächlich durch die Anwendung verschiedener Herstellungsmethoden Zentren mit gleicher katalytischer Aktivität erzeugt werden

können.

3 Katalysatorherstellung, Charakterisierung und katalytischer Test

3.1 Herstellung der Katalysatoren

3.1.1 Kalzinierung der NH_4-Zeolithe

Die Ausgangssubstanzen und deren Herkunft, die zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Systeme dienten, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Zur Herstellung der Protonenform der Zeolithe wurden jeweils 10 g NH_4-ZSM-5(13,5)[1] oder NH_4-Y Zeolith in einer Abdampfschale im Muffelofen mit einer Heizrate von 10 K/min auf 823 K erhitzt und bei der Endtemperatur für vier Stunden gehalten.

Weiterhin wurden Chargen von ZSM-5(13,5) mit variierendem Ammoniumgehalt erzeugt. Hierzu wurden jeweils 3 g NH_4-ZSM-5(13,5) in einem vertikal angeordneten Strömungsrohr eingebracht, wobei die Schüttung von unten nach oben mit Stickstoff (100 mL/min) durchströmt wurde. Die Proben wurden mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt und im Anschluss wurde die Kalzinierung bei verschiedenen Endtemperaturen (423, 573, 723 nach je 10 min und 823 K nach 10, 60, 120, 180 und 240 min) abgebrochen. Das anfallende Abgas wurde in 50 mL einer 0,1 molaren Salzsäurelösung aufgefangen und die Lösung wurde anschließend mit 0,1 molarer Natronlauge titriert. Als Berechnungsgrundlage zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes des ZSM-5(13,5) Zeoliths diente einerseits das Ausgangsmaterial, die reine NH_4-Form (100 %), und andererseits die durch die längste Kalzinierung erhaltene H-Form (0 %).

[1] Der in Klammern angegebene Wert kennzeichnet das jeweilige Si/Al-Verhältnis der ZSM-5 Zeolithe

Tabelle 3.1. Ausgangssubstanzen und deren Herkunft

Trägermaterialien		
Träger	**Si/Al-Verhältnis**	**Herkunft**
NH_4-ZSM-5	Si/Al = 13,5	ALSIPENTA, Deutschland
H-ZSM-5	Si/Al = 13,5	Hergestellt durch Kalzinierung der NH_4-Form von ALSIPENTA, Deutschland
NH_4-Y	Si/Al = 2,75	SÜDCHEMIE, Deutschland
H-Y	Si/Al = 2,75	Hergestellt durch Kalzinierung der NH_4-Form von SÜDCHEMIE, Deutschland
H-ZSM-5	Si/Al = 17,5	PQ CORPORATION, USA
H-ZSM-5	Si/Al = 37,5	PQ CORPORATION, USA
H-ZSM-5	Si/Al = 80	PQ CORPORATION, USA
SiO_2		ALDRICH (Davisil)
γ-Al_2O_3		LAROCHE INDUSTRIES INC.
Metallsalze, Metalloxide, Metalle		
Substanz		**Herkunft**
Ga		CARL ROTH
Sn		FLUKA
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$		ALDRICH
ZnO		ALDRICH
Mg		RIEDEL DE HAËN
Al		MERCK
Mn		RIEDEL DE HAËN
Ni		STREM CHEMICALS
Fe		MERCK

3.1.2 Imprägnierung

Zur Herstellung von imprägnierten Systemen wurde die nasse/tränkende Methode (vgl. Abschnitt 2.3.1) angewendet. Hierzu wurden jeweils 29,4 g NH_4-ZSM-5(13,5) bzw. H-ZSM-5(13,5) mit einer Lösung bestehend aus 59 mL einer 0,154 molaren $Zn(NO_3)_2$-Lösung und 90 mL destilliertem Wasser getränkt. Nach fünf Stunden Alterung wurde das Gemisch bei 373 K für 48 Stunden getrocknet. Die über diese Methode hergestellten Katalysatoren enthielten 2 Gew.-% Zn. Sie werden des Weiteren als ZnO/NH_4-ZSM-5(13,5) bzw. als ZnO/H-ZSM-5(13,5) bezeichnet.

3.1.3 Ionenaustausch in flüssiger Phase

Als Referenzprobe für zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe wurde ein Katalysator über den dreifachen Ionenaustausch in der flüssigen Phase hergestellt. Hierzu wurden 20 g NH_4-ZSM-5(13,5) und 100 mL gesättigte $Zn(NO_3)_2$-Lösung in einem 2-Halskolben bei 353 K für fünf Stunden gerührt. Im Anschluss wurde der Feststoff abfiltriert und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Vorgang wurde zwei weitere Male wiederholt, wobei die Zeit des Ionenaustausches von 15 Stunden für den zweiten und fünf Stunden für den dritten Austauschschritt variierte. Schließlich wurde der Katalysator bei 373 K getrocknet.

Die Bestimmung des Zinkgehaltes erfolgte über einen vollständigen Rücktausch von Zinkionen durch Ammoniumionen mittels Ammoniumacetatlösung. Zur Durchführung des Rücktausches wurden 200 mg Katalysator auf eine Glasfritte mit verschließbarem Ablauf gegeben. Der Feststoff wurde mit 5 mL einer 0,6 molaren CH_3COONH_4-Lösung getränkt. Nach 15 Stunden Rücktauschreaktion wurde die Lösung abgelassen und der Zeolith mit destilliertem Wasser zweimal gewaschen. Diese Prozedur wurde zwei weitere Male für je fünf Stunden Rücktauschzeit wiederholt. Im Anschluss wurden die erhaltenen Rücktauschlösungen mit 0,01 molarer EDTA-Lösung titriert, wobei Xylenolorange als Indikator verwendet wurde. Der fertige Katalysator enthielt 2,4 Gew.-% Zink (entspricht einem Austauschgrad von 67 %). Er wird als Zn-ZSM-5 bezeichnet.

3.1.4 Festkörperionenaustausch

Weiterhin wurden zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe über Festkörperionenaustausch hergestellt. Hierbei wurde ein Gemisch aus ZnO und jeweils der Ammonium- oder der Protonenform des ZSM-5(13,5) durch intensives Mischen für vier Stunden in einer Kugelmühle (VIBRATOR, DDR-GM9458, NARVA BRAND-ERBISDORF) hergestellt. Die Menge des Oxids wurde so berechnet, dass die Systeme 2 Gew.-% Zink enthielten. Die Katalysatoren werden des Weiteren als ZnO+NH_4-ZSM-5(13,5) bzw. ZnO+H-ZSM-5(13,5) abgekürzt.

3.1.5 Festkörperredoxaustausch

Zur Untersuchung des Festkörperredoxaustausches wurden Metall und Träger in einer Kugelmühle (VIBRATOR, DDR-GM9458, NARVA BRAND-ERBISDORF) für vier Stunden gemischt. Es wurden Gallium, Zinn, Zink, Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel und Eisen verwendet (siehe Tabelle 3.1). Als Träger wurden NH_4-ZSM-5(13,5), H-ZSM-5(13,5), NH_4-Y, H-Y, SiO_2 und γ-Al_2O_3 verwendet. Es wurden Mischungen mit einem Metallgehalt von 2 Gew.-% hergestellt. Die Systeme werden als *Me+Träger* bezeichnet.

Im Falle von NH_4-ZSM-5(13,5) und H-ZSM-5(13,5) wurden zur Untersuchung des maximalen Austauschgrades zusätzlich Gemische mit 1, 3, 5 und 8 Gew.-% Zink hergestellt. In diesen Fällen erfolgt die Probenkennzeichnung durch das Voranstellen des Zahlenwertes und Prozentzeichen (z. B. 3%Zn+H-ZSM-5(13,5)). Weiterhin wurden Proben mit 2 Gew.-% Zn und H-ZSM-5 Zeolithen mit variierenden Si/Al-Verhältnissen hergestellt (vgl. Tabelle 3.1).

Durch Pressen, Mörsern und Sieben wurden alle Katalysatoren auf eine einheitlichen Korngröße von 200 – 315 µm eingestellt.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 TPHE

Die temperatur-programmierte Wasserstoffentwicklung (TPHE) wurde in einer entsprechenden Anlage der Firma RACZEK ANALYSENTECHNIK GmbH vorgenommen. Die Ana-

lyse der Abgase erfolgte einerseits über den anlagenseitig vorhandenen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und andererseits über ein mittels T-Stück an die Abgasleitung gekoppeltes Massenspektrometer (MS, OMNISTAR GSD 300 O, PFEIFFER VACUUM). Am WLD wurde die Summe aller entstehenden Gase in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit detektiert. Zur Unterscheidung der desorbierten Gase erfolgte die qualitative Analyse der Abgase mittels MS. Es wurden die Massenzahlen 2 (H_2), 14 (N), 15 (NH), 16 (NH_2, O), 17 (NH_3, OH), 18 (H_2O), 28 (N_2) und 32 (O_2) in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Aufgrund der unbeheizten langen Leitungen detektierte das MS mit einer zeitlichen Verzögerung gegenüber dem WLD. Aus diesem Grund wurden die TPHE-Spektren des Massenspektrometers mit denen des WLDs verglichen und bezogen auf den Maximalwert des WLD-Signals korrigiert. Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Daten der in dieser Arbeit dargestellten Spektren einer Normierung unterzogen (Maximalwert von eins).

Zur Durchführung des Experiments wurden 500 mg Probe der Siebfraktion 200 - 315 µm eingesetzt. Zunächst erfolgte die Desorption von Wasser bis sich ein konstantes WLD-Signal eingestellt hat (Nulllinie). Hierzu wurde die Probe in Argon (60 mL/min) mit 10 K/min auf 473 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur für zwei Stunden gehalten. Im Anschluss erfolgte das Aufheizen bis zur Endtemperatur von 1123 K mit 10 K/min. Die Quantifizierung des gebildeten Wasserstoffs erfolgte ebenfalls mittels des Massenspektrometers. Hierzu wurde im Anschluss jeder Messung die anlagenseitig vorhandene 100 µL-Kalibrierschleife mit reinem Wasserstoff gefüllt und in 30 min Abständen in den Trägergasstrom gespült (Pulsen). Durch den zeitlichen Abstand zwischen den Pulsen stellte sich ein konstantes MS-Signal ein. Hierdurch wurde gewährleistet, das am Detektor separate Peaks erhalten wurden. Der Vorgang des Pulsens wurde drei- bis fünfmal wiederholt. Das MS-Signal für die jeweiligen Pulse wurde mittels des Programmes QUADSTAR^{TM} 422 integriert und der gemittelte Wert wurde zur quantitativen Erfassung herangezogen. Die Berechnung der Wasserstoff-Stoffmenge erfolgte unter Einbeziehung des idealen Gasgesetzes.

An allen Gemischen *Me+Träger* und an den jeweiligen Trägern allein wurde diese Messung vorgenommen. Die nach der Reaktion erhaltenen Proben werden als TPHE behandelt bezeichnet und sind im Folgenden durch das Nachstellen der Buchstaben „TPHE“ im Probenamen gekennzeichnet.

3.2.2 DRIFT

Der Aufbau der DRIFT-Anlage gehörte ebenfalls zur Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grund soll im Folgenden neben der experimentellen Vorgehensweise kurz auf die wichtigsten Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie eingegangen werden.

Grundlagen

Die Infrarotspektroskopie ist eine weit verbreitete und effektive spektroskopische Methode zur Charakterisierung der Oberflächenchemie von heterogenen Katalysatoren [88]. Es gibt verschiedene Formen der IR-Spektroskopie, wie z. B. Transmission, diffuse Reflexion und Reflexion-Absorption [89]. Ein großer Vorteil der IR-Spektroskopie liegt darin, dass mittels dieser Technik Katalysatoren *in situ* untersucht werden können. Hierbei ist besonders die DRIFT-Spektroskopie (*diffuse reflectance infrared fourier transform*) geeignet, da im Gegensatz zur vielfach angewendeten Transmissionstechnik Pulverproben und Feststoffe mit rauer Oberfläche direkt gemessen werden können [89, 90]. Es entfällt somit ein zeitaufwendiges Herstellen von hauchdünnen freitragenden Presslingen aus dem Katalysatormaterial. Zudem sollte es bei Reaktionen keine Diffusions-Einschränkungen geben, wie es bei fest gepressten Proben der Fall sein kann [90].

Die diffuse Strahlung kann in zwei Fraktionen unterteilt werden [89]:

1. Spiegel- bzw. Totalreflexion (Fresnelsche Reflexion)
2. diffuse Reflexion

Beide Strahlungen sind meistens experimentell nicht trennbar und werden daher oft als Remission bezeichnet. Die Totalreflexion findet an einer ebenen Phasengrenzfläche statt. Die reflektierte Strahlung enthält demnach keine Absorptionsinformation und ist bei der DRIFT-Spektroskopie nicht erwünscht. Bei der diffusen Reflexion dringt die Strahlung in die Probe ein, wird teilweise absorbiert, durch Streuprozesse einerseits in das Innere der Probe und andererseits wieder an die Oberfläche zurück gebracht. Da die Flächen der kleinen Pulverkristallite in alle möglichen Richtungen orientiert sein können, wird auch die Strahlung in alle Raumwinkelelemente des Halbraums reflektiert aus dem die Strahlung einfällt (isotrop) [91]. Die reflektierte Strahlung wird letztlich durch das Absorptions- und

Streuverhalten der Probe bestimmt. Als Basis für die qualitative und quantitative Analyse der diffusen Reflexion dient die von Kubelka und Munk entwickelte Zwei-Konstanten-Gleichung [91, 92]:

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \qquad \left(\text{mit} \quad R_\infty = \frac{R_\infty(\text{Probe})}{R_\infty(\text{Standard})}\right) \tag{3.1}$$

mit

$R_\infty(\text{Probe})$: Einstrahlspektrum der Probe
$R_\infty(\text{Standard})$: Einstrahlspektrum des Standards
k: Absorptionskoeffizient der Probe
s: Streukoeffizient der Probe

Die diffuse Reflexion kann u. a. von der Probenpräparation (z. B. vom verwendetem Anpressdruck), von der Packungsdichte und der optischen Anordnung (diffuse Reflexionseinheit) beeinflusst werden. Zudem gilt die Gleichung 3.1 nur unter folgenden Bedingungen [89, 91, 93, 94]:

- diffuse monochromatische Bestrahlung der Probe
- isotropische Streuung
- unendliche Schichtdicke der Probe
- annähernd kugelförmige Partikel
- Partikeldurchmesser (d_p) ist größer als die Wellenlänge (λ) des eingestrahlten Lichtes
- eine nicht absorbierende Matrix (und Referenz)
- eine geringe Konzentration der zu untersuchenden (absorbierenden) Spezies
- eine einheitliche Verteilung der zu untersuchenden (absorbierenden) Spezies
- Abwesenheit von Fluoreszenz

In der Regel werden für Messung im mittleren Infrarot mit KBr verdünnte Proben ($< 10\,\%$ Probe) und KBr als Referenz verwendet. Dadurch reduziert sich die Totalreflexion und eine mögliche totale Absorption von stark absorbierenden Medien kann vermieden werden [89]. Weiterhin kann ein Teil der Totalreflexion durch die Anordnung und Verwendung

der Ellipsoid-Spiegel wie z. B. bei der diffusen Reflexionseinheit PRAYING MANTIS der Firma HARRICK ausgeblendet werden und nur Strahlung in bestimmte Raumwinkel werden zum Detektor reflektiert [89, 95].

Bei der Verwendung von unverdünnten oder nicht so stark verdünnten Proben ist die Auswertung mittels der Kubelka-Munk-Funktion nicht möglich. Zudem kommt es bei ihrer Verwendung zu einer idealisierten und dadurch verzerrten Darstellung der Banden [89, 93]. Hier liefert die scheinbare Absorption A von Olinger und Griffiths [96] (siehe Gleichung 3.2) eine bessere Darstellung der Banden und eine bessere Proportionalität zur Konzentration über einen größeren Bereich als die Kubelka-Munk-Beziehung.

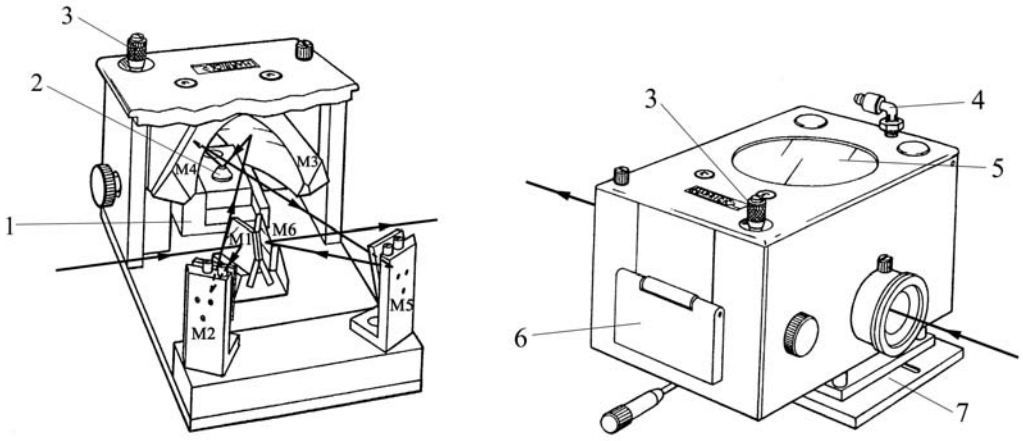
$$A = -\log R_\infty \tag{3.2}$$

Ein großer Vorteil der diffusen Reflexion liegt darin, dass im Vergleich zur Transmission schwache Banden deutlich verstärkt werden. Somit können Obertonschwingungen oft nur mittels der diffusen Reflexion zur Interpretation herangezogen werden. Allerdings wirkt sich diese erhöhte Empfindlichkeit bei stark absorbierenden Proben wie z. B. Zeolithe im sogenannten Fingerprintbereich (< 1300 cm^{-1}) negativ aus; denn hier tritt durch die Gitter TO_4-Schwingung an unverdünnten Proben vollständige Absorption ein [91, 97]. Um Informationen der Probe aus diesem Wellenzahlbereich zu erhalten, muss die Probe auch unter Anwendung der scheinbaren Absorption verdünnt werden. Werden *in situ* Untersuchungen an Zeolithe durchgeführt, so kommen KBr und andere Metallsalze bzw. -oxide als Verdünnungsmedien nicht in Betracht. Hier kann es nach den Gleichungen 2.8 – 2.11 (vgl. Abschnitt 2.4.1), zu einem Festkörperionenaustausch kommen. Aus diesem Grund muss ein alternatives Verdünnungsmedium verwendet werden, welches unter den Messbedingungen inert ist und zudem keine oder nur sehr schwache Eigenabsorption im untersuchten Spektralbereich aufweist. Aus Untersuchungen zu verschiedenen Matrix-Materialien geht hervor, dass Diamantpulver ein geeignetes Verdünnungsmedium ist [98, 99].

Aufbau

Die DRIFT-Messungen wurden an einem FTIR-Gerät EQUINOX 55 der Firma BRUKER durchgeführt, welches mit einem, mit flüssigem Stickstoff zu kühlenden, MCT-Detektor

(*mercury cadmium tellurite*) ausgestattet ist. Als diffuse Reflexionseinheit wurde aus den oben genannten Gründen die PURGED PRAYING MANTIS DRP-XXX der Firma HARRICK gewählt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.1 gegeben.



(a) (b)

Abbildung 3.1. Schematische Darstellung der diffuse Reflexionseinheit PRAYING MANTIS (a) innere Ansicht und (b) geschlossene Ansicht.
1 - Probenbühne; 2 - Probenbehälter; 3 - Mikrometerschraube zur Höheneinstellung der Probenbühne; 4 - Anschluss für Spülgas; 5 - Sichtfenster; 6 - Klappe zum Anschluss der Gase und Kühlwasser an die *in situ* Zelle (*in situ* Zelle ist nicht dargestellt) 7 - Schienenplatte

Die diffuse Reflexionseinheit besteht aus zwei Ellipsoid-Spiegeln und vier planaren Spiegeln wie in Abbildung 3.1(a) dargestellt. Der eintretende IR-Strahl wird über den fixierten Planspiegel M1, den verstellbaren Planspiegel M2 und den Ellipsoid-Spiegel M3 auf die Probe fokussiert. Die austretende IR-Strahlung wird dann mittels des Ellipsoid-Spiegels M4 gesammelt und über den verstellbaren Planspiegel M5 und den fixierten Planspiegel M6 zum Detektor gebracht. Über eine Mikrometerschraube (3) kann die Höhe der Probenbühne (1) variiert werden. Dadurch ist es möglich, ein optimales Verhältnis von maximaler diffuser Reflexion zu minimaler Totalreflexion der Probe (2) einzustellen.

Weiterhin zeichnet sich die PURGED PRAYING MANTIS DRP-XXX dadurch aus, dass neben dem kompletten Spiegelsystem auch der Strahlengang durch den Probenraum gekapselt ist (siehe Abbildung 3.1(b)). Über den Anschluss (4) wird mit über Molsieb 4A getrockneter Druckluft (50 L/h) gespült, um störende Gasphasenbanden im untersuchten

Spektralbereich zu minimieren. Durch das Sichtfenster (5) kann das Innere der Reflexionseinheit und der Zustand der Probe beobachtet werden, ohne die Spülung zu unterbrechen. Die komplette Reflexionseinheit ist auf einer Schienenplatte (7) aufgebracht. Dadurch kann durch vertikales Verschieben der Einheit ein Maximum an IR-Strahlintensität eingestellt werden.

Die in Abbildung 3.1(a) dargestellte Probenbühne wurde durch eine kommerziell erhältliche *in situ* Reaktionszelle ersetzt. Es handelt sich dabei um die HVC-DRP Reaktionszelle mit Niedrig-Druck-Dom (*low pressure dome*) der Firma HARRICK. Eine schematische Darstellung der Reaktionszelle und des Querschnitts ist in Abbildung 3.2 gegeben.

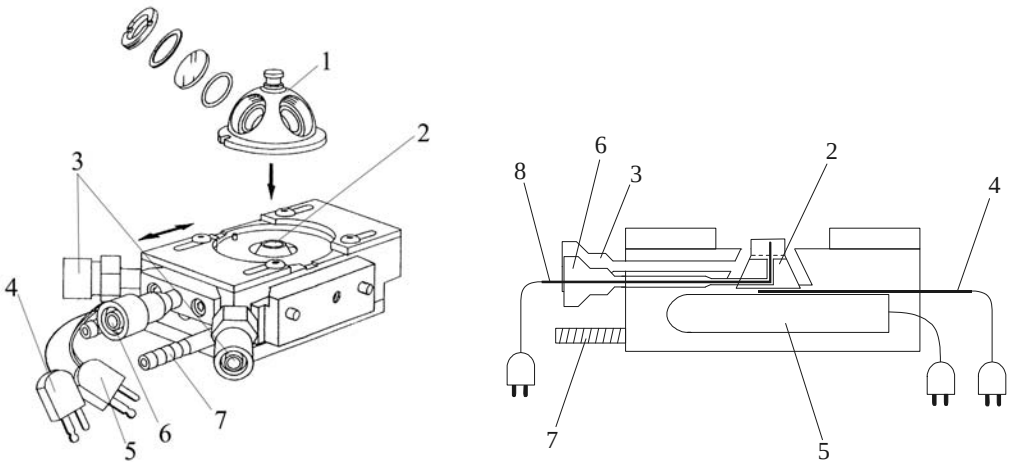


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung Reaktionszelle HVC-DRP (a) Zelle gesamt (b) Zelle im Querschnitt.
1 - Nieder-Druck-Dom; 2 - Probenbehälter; 3 - Gaszufuhrstutzen; 4 - Thermoelement 1; 5 - Heizung; 6 - Gasabfuhr; 7 - Kühlwasseranschluss; 8 - Thermoelement 2

Der Niedrig-Druck-Dom (1) der *in situ* Reaktionszelle ist aus Edelstahl gefertigt. In ihm sind drei kreisförmige Öffnungen für austauschbares Fenstermaterial eingearbeitet. Die Fenster werden mittels O-Ring, einem Teflonwasher und einem Klemmring aus Edelstahl im Dom fixiert. Von den drei Fenstern bestehen zwei aus KBr und eines aus Glas. Letzteres dient lediglich zur Beobachtung der Probe. Der Probenbehälter (2) in Abbildung 3.2 hat einen Durchmesser von ca. 6 mm. Die Probe wird über ein Netz (SCREEN 1 – 3, HARRICK) gehalten und eine Schütthöhe von ca. 2 – 3 mm wird realisiert. Das Trägergas Stick-

stoff (60 mL/min) wird durch die Gaszufuhrstutzen (3) in die Zelle geleitet. Aus Abbildung 3.2(b) wird deutlich, dass das zugeführte Gas bei geschlossener Zelle die Probe von oben nach unten durchströmt und die Zelle durch den Ausgang (6) verlässt. Der Probenbehälter wird von unten mittels einer Heizpatrone (5) der Firma WATLOW (240 V, 100 W) geheizt. Hierbei erfolgt die Steuerung der Heizung mit dem Temperaturregler HT MC1 der Firma HORST über das Thermoelement 1 (4). Da die Temperatur der *in situ* Zelle 873 K nicht überschreiten darf, ist im Regler eine Sicherheitsabschaltung installiert. Um eine Beschädigung der O-Ringe und der KBr-Fenster auszuschließen, wird die Zelle mit Wasser (über Anschluss (7) in Abbildung 3.2) gekühlt. Die Kühlung erfolgt mittels eines Thermostaten bei 323 K, um Kondensat an der Zelleninnenwand und dem Fenstermaterial weitestgehend auszuschließen.

Da das Beheizen der Zelle vom Boden aus geschieht ist die Bestimmung der tatsächlichen Oberflächentemperatur der Probe unter Messbedingungen erforderlich. Hierzu wurde ein Thermoelement durch den Abgaskanal (6) von unten in die Probenschüttung gebracht (Thermoelement 2 (8) in Abbildung 3.2(b)). Dabei wurde analog zu der Arbeit von Ackermann [97] eine Temperaturkorrekturfunktion (Gleichung 3.3) bestimmt. Die Abweichung in dieser Arbeit (< 6 %) ist geringer als die von Ackermann (< 21 %). Im weiteren Verlauf der Arbeit soll zwischen der Reglertemperatur (T_{Regler}) und der Probentemperatur (T_{Probe}) unterschieden werden. Erfolgt keine zusätzliche Angabe, so ist die Reglertemperatur gemeint.

$$T_{\mathrm{Probe}} = 0,94 \cdot T_{\mathrm{Regler}} + 0,43 \tag{3.3}$$

Ein schematisches Gesamtbild der DRIFT-Apparatur ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Aus der Abbildung wird deutlich, dass über den zweiten Anschluss der Gaszufuhr (vgl. (3) Abbildung 3.2) ein kapazitiver Druckmesskopf (*compact capacitance gauge* PTR 24502, CMR 261; Firma PFEIFFER VACUUM) eingebaut ist. Dieser Druckmesskopf hat einen Messbereich von 10^{-1} bis 1100 mbar. Zum Einen können so Druckstöße beobachtet werden. Solche Druckstöße können z. B. durch das Öffnen und Schließen von Ventilen verursacht werden und ein Aufwirbeln der Probe und damit eine Kontamination der Zelle zur Folge haben. Zum Anderen kann ein Verstopfen des Abgaskanals durch ausgetragene Probe während einer Messung frühzeitig anhand eines Druckaufbaus in der Zelle erkannt werden.

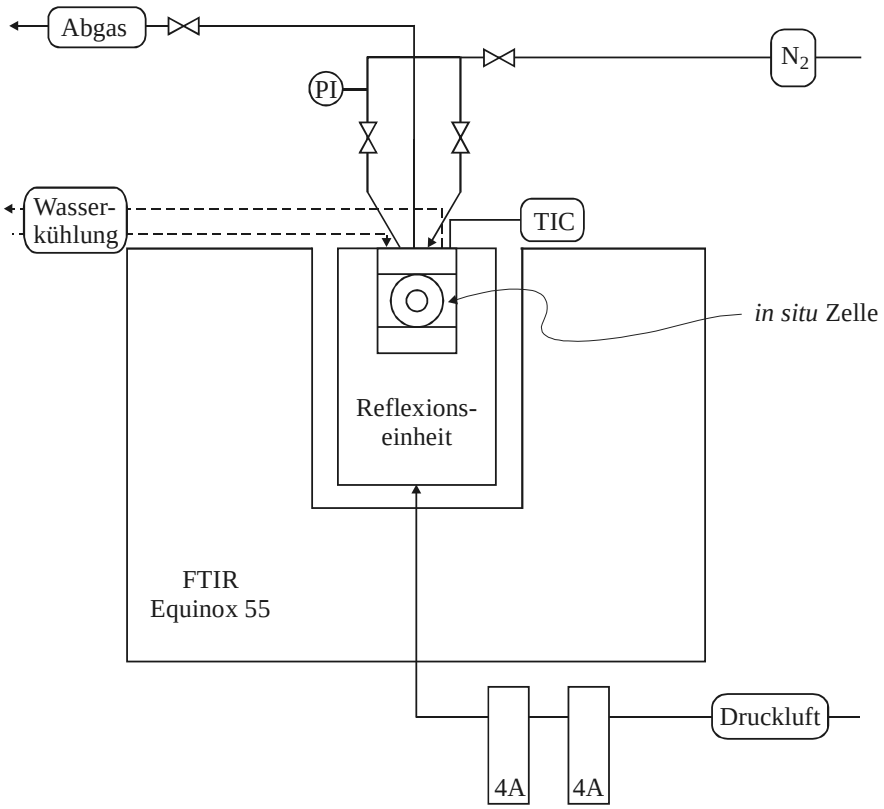


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung der *in situ* DRIFT-Apparatur.

Probenvorbereitung und Messparameter

Zur Verringerung der vollständigen Absorption, der Totalreflexion und zur Reproduzierbarkeit der Schüttungsdichte wurden die Proben mit Inertmaterial verdünnt. Als Inertmaterial wurde Diamantpulver[2] der Firma GE MICRON PRODUCTS der Klasse MBM mit einer Korngröße von 30 - 40 µm verwendet. Zur Aufnahme der Hintergrundspektren wurden 200 mg trockenes KBr (MERCK) mit 100 mg Diamantpulver und zur Aufnahme der Probenspektren wurden 50 mg Probe mit 100 mg Diamantpulver in einem Achatmörser vermischt. Die Trocknung des Kaliumbromids erfolgte durch permanente Lagerung im Trockenschrank bei 423 K.

Die Aufnahme aller Spektren erfolgte im Wellenzahlbereich von 550 – 7500 cm^{-1} mit einer

[2]Die Mischungsverhältnisse von inertem Diamantpulver mit Probenmaterial wurden gemäß einer Arbeitsanweisung von Frau Dr. Elke Löffler, Ruhr-Universität Bochum eingestellt.

Auflösung von 4 cm^{-1}. Der spektrale Messbereich war durch die Verwendung des MCT-Detektors nach niederen Wellenzahlen auf 550 cm^{-1} limitiert. Die Messung des Hintergrundes und der Probe erfolgte mit einer gewissen (siehe unten) Anzahl von Einzelspektren, die im untersuchten Spektralbereich gemittelt wurden.

Nach dem Einbau des zu vermessenden Materials in die *in situ* Reaktionszelle wurde für ca. 30 min mit trockener Luft gespült und anschließend mit dem Aufheizen begonnen. Zur Aufnahme der Hintergrundspektren wurde die KBr-Diamant-Mischung im N_2-Strom (60 mL/min) mit einer Heizrate von 10 K/min zunächst auf 873 K aufgeheizt. Nach 30 min wurde bei dieser Temperatur ein Spektrum aus 2000 Einzelspektren aufgenommen. Im Anschluss wurde die Mischung auf 423 K abgekühlt und nach 30 min ein weiteres Hintergrundspektrum aufgezeichnet. In Analogie dazu wurde die Probe-Diamant-Mischung ebenfalls mit einer Heizrate von 10 K/min auf 873 K im N_2-Strom aufgeheizt. Während des Aufheizens wurde jeweils ein Spektrum pro Minute aus 100 Einzelspektren aufgenommen. Als Hintergrundspektrum diente das Einkanalspektrum, welches bei 423 K aufgezeichnet worden war. Nach einer Haltezeit von 30 min bei 873 K erfolgte die Messung mit 1000 Einzelspektren. Als Hintergrundspektrum diente das Einkanalspektrum gleicher Temperatur. Die erhaltenen Reflexionsspektren wurden nach Gleichung 3.2 in Absorptionseinheiten umgerechnet. Messung und Auswertung erfolgte über Version 3.1 des Programms OPUS.

Eine Vorauswahl der zu untersuchenden Systeme erfolgte durch die Ergebnisse der TPHE. Alle Systeme die eine Wasserstoffentwicklung aufzeigten, wurden infrarot-spektroskopisch untersucht. Sobald T_{max} der Wasserstoffentwicklung größer war als die zulässige Maximaltemperatur der DRIFT *in situ* Zelle wurden die Proben nach der TPHE zur Untersuchung herangezogen. Dieses galt auch für Proben mit einem Zinkgehalt > 3 Gew.-%, da bei hohem Metallgehalt die KBr-Fenster durch Sublimation mit einem Zinkfilm überzogen wurden. Zur Vergleichbarkeit der Bandenlagen wurden die Proben nach der TPHE ebenfalls unter den genannten Versuchsbedingungen untersucht. Weiterhin wurden die Katalysator-Träger vor und nach der TPHE in der DRIFT gemessen.

3.2.3 XAFS

Die XAFS- (*X-ray absorption fine structure*) Experimente von ausgewählten Systemen wurden an den Stationen E4 und X1 des DORIS III Ringes im HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) des DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Transmission

durchgeführt. An beiden Stationen wurde der Strahl mittels zwei Si(111) Kristallen monochromatisiert. Die Kristalle wurden so eingestellt, dass mit 70 % der maximalen Strahlintensität gemessen wurde. Die Elektronenenergie des Synchrotronstrahls lag bei 4,4 GeV und der Injektions-Strom bei 140 mA. Die genauen Messparameter für Ionenkammer-Gase, Energiebereich, Abtastrate und Abtastdauer sind im Anhang A für die einzelnen Metalle aufgelistet. Die Aufnahme der XANES-Spektren (*X-ray absorption near-edge structure*) an der Station E4 erfolgte an freitragenden Presslingen, bestehend aus 40 – 100 mg Probe. Als Referenz zur Energiekalibrierung diente jeweils die Metallfolie des zu untersuchenden Metalls, die simultan mit der Probe gemessen wurde.

Die Untersuchungen von zink- und galliumhaltigen Proben an der Station X1[3] erfolgten an Pulverproben und mit Stickstoff befüllten Ionenkammern. Bei den Ga-haltigen Proben wurde die L3-Kante von Wolfram zur Energiekalibrierung herangezogen, da das Metall bereits bei Normaldruck einen niedrigen Schmelzpunkt (302,9 K) hat und somit reines Gallium als Folienmaterial nicht verwendet werden konnte.

Die *in situ* Experimente[3] erfolgten an der Station X1 unter kontinuierlichem Abtasten des Monochromators (QEXAFS (*quick scanning extended X-ray absorption fine structure*), siehe [100]) im untersuchten Energiebereich mit 1,5 min/scan. Die Pulverproben der Siebfraktion 200 – 315 µm wurden in eine *in situ* Reaktionszelle eingebaut (siehe [101]). Für die *in situ* TPHE Messung wurde die Probe in He mit einer Heizrate von 10 K/min auf 873 K aufgeheizt. Die Analyse des der entstehenden Gase erfolgte mit einem Massenspektrometer (OMNISTAR GSD 300 O, PFEIFFER VACUUM).

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm WINXAFS 2.1 [102], wobei eine Energie-Korrektur anhand der Kantenlage des Referenzmaterials erfolgte. Der Abzug des Hintergrundes und die Normierung der Spektren auf einen Kantensprung von eins (Kontinuum), erfolgte durch einen *Two-Polynomial-Fit*. Hier wird im Bereich unterhalb und oberhalb der Absorptionskante jeweils ein geeignetes Polynom angepasst, extrapoliert und subtrahiert [103]. Die Kantenposition entspricht dem ersten Wendepunkt (2. Ableitung des XANES-Spektrums ist gleich Null). Die Kantenbreite wird aus der Differenz der Kantenposition und der Position des ersten Absorptionsmaximums (*white line*) ermittelt. An ausgewählten Systemen der *in situ* Untersuchungen wurde eine Linear-Kombinations-Analyse (LCA)[3] im Nah-Kanten-Bereich der K-Kante durchgeführt.

[3] in Kooperationsarbeit mit Dr. Jan-Dierk Grunwaldt, ETH Zürich

3.2.4 XRD

Von ausgewählten Proben wurden Röntgendiffraktogramme (XRD - *X-ray diffraction*) an der DTU in Lyngby/Dänemark aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten an einem Pulverdiffraktometer PHILIPS ANALYTICAL X-RAY PC-APD mit Kupferanoden (α_1 = 0,154056 nm; α_2 = 0,154439 nm) im Bereich von 5 bis 90 Grad 2θ mit einer Schrittweite von 0,02 Grad 2θ. Zur verbesserten Anschaulichkeit wurden die Daten der in dieser Arbeit dargestellten Diffraktogramme einer Normierung unterzogen, und der intensivste Reflex auf 100 % gesetzt.

3.2.5 TPAD

TPAD-Spektren (*temperature programmed ammonia desorption*) wurden an ausgewählten Systemen an der DTU in Lyngby/Dänemark aufgenommen. Hierzu wurden 50 – 200 mg Probe der Siebfraktion 200 – 315 µm in einen vertikal angeordneten, mit Glas ausgekleideten Edelstahlreaktor eingebracht. Die Probe wurde zunächst in Helium (50 mL/min) durch Aufheizen mit einer Heizrate von 8 K/min auf 833 K und Halten der Temperatur für 30 min getrocknet. Ammoniak (2 % in Stickstoff, ca. 45-60 mL/min) wurde bei 333 K adsorbiert. Als Detektoren wurde einerseits ein Massenspektrometer und andererseits ein NIR-Detektor (MLT ANALYZER, ROSEMOUNT ANALYTICAL) verwendet. Die Ammoniakadsorption wurde gestoppt, sobald das korrespondierende Signal ein Plateau erreicht hatte. Das physisorbierte Ammoniak wurde bei 373 K in Helium (50 mL/min) entfernt (bis Erreichen eines Signal-Plateaus). Die temperatur-programmierte Desorption wurde mit einer Heizrate von 8 K/min in einem Helium-Fluss von 50 mL/min bis zu einer Temperatur von 833 K durchgeführt.

3.3 Katalytische Messungen

3.3.1 Umsetzung von Cyclohexan

Aufbau

Die zinkhaltigen Systeme wurden in der Umsetzung von Cyclohexan getestet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Es handelt sich dabei um eine kontinuierliche Apparatur mit einem Festbett-Strömungsrohr-Reaktor (b). Der Reaktor besteht aus Edelstahl mit einen Durchmesser von 3/8” und einer Länge von 300 mm. Darin ist ein Netz eingeschweißt, so dass die Katalysatorschüttung immer in der isothermen Zone des Ofens (c) fixiert ist. Des Weiteren wird die Schütthöhe zur Gewährleistung identischer hydrodynamischer Eigenschaften konstant gehalten, indem ggf. mit Inertmaterial (SiO_2, ALDRICH, Davisil) aufgefüllt wird. Durch das Fixieren der Schüttung zwischen Quarzwollepfropfen kann ein Austrag des Katalysators vermieden werden. Der Reaktor wird von oben nach unten mit dem Reaktionsgas durchströmt.

Der zweistufige Sättiger (a) zur Erzeugung des Cyclohexanstroms besteht aus einem doppelwandigem Glasgefäß. Im Inneren befindet sich das Edukt Cyclohexan. Der Stickstoff-Trägergas-Strom wird durch eine Fritte (POR 2) in das Innere der Flüssigkeit geleitet. Im äußeren Mantel befindet sich ein Heizmedium (88 Gew.-% 1-Propanol und 12 Gew.-% Wasser), welches bei 353 K siedet. Die Siedetemperatur unterliegt im Gegensatz zur Temperatur der Heizplatte keinen Schwankungen, wodurch Cyclohexan bei einer konstanten Temperatur verdampft wird. Hier wird in einer ersten Stufe der Stickstoff-Trägergas-Strom mit Cyclohexan gesättigt. Am Ausgang des inneren Gefäßes befindet sich ein Kühler, der bei 318 K thermostatisiert ist. Hier wird in einer zweiten Stufe der für das Experiment gewünschte Sättigungsgrad des Trägergases erreicht, indem überschüssiges Cyclohexan kondensiert wird. Dadurch wird ein Cyclohexan-Strom von 0,23 mmol/min erzeugt (Berechnung über Antoine-Gleichung, siehe Anhang B)

Die Gasströme werden über Massendurchflussregler (MFC, Firma BRONKHORST HITECH B. V.) reguliert. Neben dem Sättiger-Gasstrom wird über eine separate Leitung ein zweiter Gasstrom realisiert, welcher über ein T-Stück nach dem Sättiger in die Anlage eingespeist wird. Über die Drei-Wege-Ventile (2) und (3) (vgl. Abbildung 3.4) kann der Gasstrom entweder über den Reaktor oder über den Bypass geschaltet werden. Dies ist wichtig für die

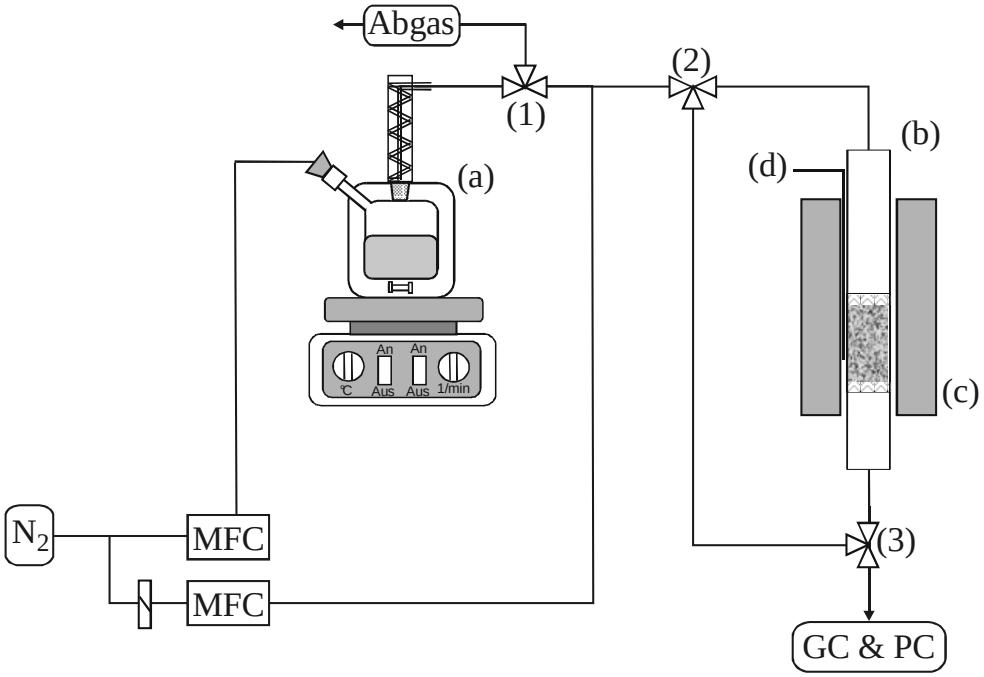


Abbildung 3.4. Schematische Darstellung der Anlage zur Umsetzung von Cyclohexan. 1, 2, 3 - Drei-Wege-Ventile; a - doppelwandiger Sättiger; b - Rohrreaktor; c - Ofen; d - Thermoelement; MFC - Massendurchflussregler

in situ Aktivierung der Katalysatoren. Durch das Schalten der Ventile wird ein vorzeitiger Kontakt zwischen Katalysator und Edukt vermieden. Des Weiteren kann durch das Drei-Wege-Ventil (1) der den Sättiger verlassenden Gasstrom ins Abgas geschaltet werden, bis er mit dem Edukt gesättigt (stationäre Bedingungen) und die *in situ* Aktivierung des Katalysators abgeschlossen ist.

Alle Rohrleitungen zwischen Sättiger, Strömungsrohr-Reaktor und Gaschromatograph werden zur Vermeidung von Edukt- und Produktkondensaten mit elektrischen Heizbändern (2 m, 100 W, max. Betriebstemperatur 523 K und 1 m, 110 W, max. Betriebstemperatur 723 K der Firma HORST GMBH, LORSCH) zwischen 373 und 433 K beheizt. Die Steuerung der Heizbänder, der Magnetventile, der MFC's und des Ofens erfolgt über eine automatische Prozesssteuerung (PSE[4]) mit dem Programm *Work Bench*. Zur erhöhten Temperaturgenauigkeit des Ofens, ist das Thermoelement (d) (vgl. Abbildung 3.4), das zur Ofensteuerung

[4]PSE - Prozesssteuereinheit; entwickelt von Dipl.-Ing. Ralf Moros, Universität Leipzig

herangezogen wird, in einer Thermolementhülse (1/16” Edelstahlrohr) zwischen Ofen und Reaktor auf Höhe der Katalysatorschüttung platziert.

Die Analyse der Produktgase erfolgte *on-line* gaschromatographisch, wobei die Probenahme über ein Sechs-Wege-Ventil (VALCO N6) realisiert wurde. Als Gaschromatograph wurde ein Hewlett Packard HP 6890 GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Retentionszeiten der Produkte wurden durch Einspritzen von Referenzsubstanzen bestimmt. Die Trennbedingungen und Retentionszeiten sind im Anhang C.1 aufgelistet. Des Weiteren erfolgte eine qualitative Bestimmung der Produkte durch Auskondensieren mittels einer Kältemischung (Aceton/flüssiger Stickstoff) und anschließender *off-line* GC-MS Analyse (Trennbedingungen siehe Anhang C.2).

Durchführung

Zur Durchführung eines Experiments wurden 500 mg Katalysator in den Reaktor eingebaut. Für die *in situ* Aktivierung wurden die Drei-Wege-Ventile (2) und (3) (vgl. Abbildung 3.4) so geschaltet, dass der Stickstoffstrom von 5 mL/min über den Reaktor lief. Der Ofen wurde mit einer Heizrate von 10 K/min auf 823 K aufgeheizt und diese Temperatur wurde für 120 min konstant gehalten. Im Anschluss wurde die Temperatur auf die gewünschte Reaktionstemperatur (gewöhnlich 673 oder 773 K) gesenkt. Ca. 30 min vor dem Ende der Aktivierung wurde der zweistufige Sättiger eingeschaltet. Der Stickstoff-Trägergas-Strom von 20 mL/min wurde nach Verlassen des Sättigers zunächst über das Drei-Wege-Ventil (1) ins Abgas geleitet. Nach Beendigung der Aktivierung wurden die Ventile (3), (2) und (1) so geschaltet, dass die Gase über den Bypass zum GC gelangten. Der Stickstoffstrom wurde von 5 auf 50 mL/min erhöht, so dass insgesamt ein Gasstrom von 70 mL/min durch den Reaktor floss. Nun erfolgte mittels mehrfachem Schalten des Sechs-Wege-Ventils eine GC-Analyse zur Kontrolle des stationären Zustandes des Eduktstroms. Anschließend wurde durch das Umstellen der Ventile (2) und (3) der Eduktstrom auf den Katalysator gegeben und somit mit der katalytischen Messung begonnen (t = 0).

Auswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte über die Summierung der korrigierten integrierten Peakflächen (100 %-Methode). Die experimentell bestimmten Korrekturfaktoren sind im An-

hang C aufgeführt. Cyclohexan-Umsatz (X_{CH}[5]), Ausbeute (Y_P) und Selektivität ($S_{P,CH}$[5]) des Produktes P wurden nach den Gleichungen 3.4 bis 3.6 berechnet. Die berechneten Ergebnisse sind Angaben in Gew.-%.

$$X_{CH} = \left(1 - \frac{A_{CH} \cdot f_{CH}}{\sum A_i \cdot f_i}\right) \cdot 100 \tag{3.4}$$

$$Y_P = \frac{A_P \cdot f_P}{\sum A_i \cdot f_i} \cdot 100 \tag{3.5}$$

$$S_{P,CH} = \left(\frac{Y_P}{X_{CH}}\right) \cdot 100 \tag{3.6}$$

mit

A_{CH}: Integrierte Peakfläche von Cyclohexan
f_{CH}: Korrekturfaktor von Cyclohexan = 1
A_i: Integrierte Peakfläche der Komponente i
f_i: Korrekturfaktor der Komponente i
A_P: Integrierte Peakfläche des Produktes P
f_P: Korrekturfaktor des Produktes P

3.3.2 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan

Ausgewählte Proben wurden in der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan an der DTU in Lyngby/Dänemark untersucht. Die Reaktion wurde in einem Strömungsrohr-Reaktor durchgeführt. Hierzu wurden 200 mg Katalysator mit 200 mg Quarz der gleichen Siebfraktion (200 – 315 µm) verdünnt. Zunächst erfolgte eine Vorbehandlung in Helium bei 823 K. Um die Reaktion zu starten wurde das Reaktantgas Ethan und Stickstoff (je 0,3 L/h) in den Reaktor bei 823 K eingeführt (t = 0). Zudem wurde CO_2 nach dem Reaktor mit 0,03 L/h in die Leitung zum GC gegeben und als interner Standard für das WLD-Signal benutzt.

[5] Der Index *CH* bzw. *Ethan* (s. u.) dient zur Unterscheidung der verwendeten Testreaktionen (Umsetzung von Cyclohexan bzw. Ethan)

Die Produktanalyse erfolgte *on-line* gaschromatographisch an einer 50 m langen PONA Kappilarsäule. Das Temperaturprogramm lief von 233 bis 493 K, um Kohlenwasserstoffprodukte von Methan bis hin zum Dimethylnaphtalen innerhalb von 25 min zu eluieren und voneinander zu trennen. Die Produkte wurden mittels in Reihe geschalteten Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert.

Die initialen Aktivitäten wurden durch Extrapolation des Umsatzes auf t = 0 bestimmt. Die molaren Umsätze X_{Ethan}, Ausbeuten Y_P und Selektivitäten $S_{P,Ethan}$ wurden anhand des FID-Signals unter Anwendung der 100 %-Methode und Einbeziehung der molaren Massen berechnet (vgl. Gleichung 3.7 und 3.8). Zusätzlich wurden die Umsätze aus den Flächen des WLD-Signals von Ethan und dem internen Standard CO_2 bestimmt und mit den Werten des FID verglichen. Hierbei wurde kontrolliert, dass die Ergebnisse nicht mehr als ca. 15 % von einander abwichen.

$$X_{Ethan} = \frac{(n_{0,Ethan} - n_{t,Ethan})}{n_{0,Ethan}} \cdot 100 \tag{3.7}$$

$$S_{P,Ethan} = \frac{Y_P}{X_{Ethan}} \cdot 100 \tag{3.8}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch zwischen Metall und Träger

4.1.1 Bestimmung der sauren Trägereigenschaften

Eigenschaften des Trägers, die den Festkörperredoxaustausch beeinflussen können, sind die Anzahl und die Stärke der Säurezentren. Diese können mittels Adsorption von basischen Sondenmolekülen, wie z. B. Ammoniak bestimmt werden. In Abbildung 4.1 sind die TPAD-Spektren der Träger dargestellt und in Tabelle 4.1 sind die Werte der desorbierten Ammoniak-Stoffmengen aufgelistet.

Tabelle 4.1. Stoffmengen des desorbierten Ammoniaks im TPAD-Experiment

	H-Y TPHE	**H-ZSM-5(13,5) TPHE**	**γ-Al_2O_3 TPHE**	**SiO_2 TPHE**
Summe (mmol/g)	0,69	0,57	0,24	0,01
Brønstedsäurezentren (mmol/g)	3,06	1,07		

Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass die Menge an desorbiertem Ammoniak und damit die Menge an Säurezentren in der Reihenfolge H-Y TPHE $>$ H-ZSM-5(13,5) TPHE $>$ γ-Al_2O_3 TPHE $>$ SiO_2 TPHE abnimmt. Dieses Ergebnis ist in Anbetracht der vorliegenden Kenntnisse über diese Träger nicht überraschend, da z. B. durch die vorgegebenen Si/Al-Verhältnisse der Y-Zeolith (Si/Al = 2,75) mit 3,06 mmol/g mehr saure Zentren hat als der H-ZSM-5(13,5) mit 1,07 mmol/g (zur Berechnung der theoretischen Werte für die Anzahl der Brønstedsäurezentren siehe Anhang D).

Es wird deutlich, dass die Mengen des desorbierten Ammoniaks weitaus niedriger sind, als die aufgrund des Si/Al-Verhältnisses berechneten Werte. So sollte beim H-ZSM-5(13,5) ei-

ne Menge von 1,07 mmol/g Säurezentren vorhanden sein und somit auch eine äquivalente Menge an Ammoniak desorbieren. Der experimentell bestimmte Wert über den gesamten Temperaturbereich ist um 47 % niedriger als der theoretisch erwartete. Dieses Ergebnis lässt sich erklären, wenn die Vorbehandlung der Träger berücksichtigt wird. Alle Träger wurden nach TPHE, d. h. nach einer thermischen Behandlung in Argon bis hin zu 1123 K, untersucht. Während dieser Behandlung kann aufgrund von Dehydroxylierungsprozessen ein Teil der Hydroxylgruppen kondensieren.

Ein ähnliches Ergebnis findet sich auch für die Menge an Säurezentren im H-Y Zeolith. Hier ist ebenfalls die experimentell bestimmte Menge mit 0,69 mmol/g weitaus geringer als die theoretische (3,06 mmol/g). Zudem wurde ein H-Y Zeolith vor der thermischen Behandlung durch die TPHE mittels TPAD untersucht. Die hierbei experimentell bestimmte Menge an desorbiertem Ammoniak liegt bei 2,02 mmol/g. Die Differenz von 1,04 mmol/g deutet darauf hin, dass bereits bei der Kalzinierung des NH_4-Y Zeoliths zur Herstellung der H-Form Dehydroxylierungsprozesse eingesetzt haben müssen. Des Weiteren sind beim H-Y Zeolith die Menge der OH-Gruppen während der TPHE um 65 % zurück gegangen. Die Dehydroxylierung war somit erwartungsgemäß größer im Falle des weniger stabilen H-Y Zeoliths im Vergleich zum stabileren H-ZSM-5. Jedoch ist zu beachten, dass durch die Kondensation von zwei Brønstedsäurezentren ein neues Lewissäurezentrum entsteht [104]. An solchen Lewissäurezentren kann ebenfalls Ammoniak adsorbieren. Folglich ist es schwierig, aus den Ergebnissen der TPAD-Messungen den exakten Dehydroxylierungsgrad zu bestimmen.

Werden die TPAD-Spektren betrachtet, so können im Spektrum des reinen H-Y TPHE (Abbildung 4.1 (I)) neben einem Tieftemperaturmaximum bei 520 K mehrere sich überlappende Maxima bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Das Maximum bei höchster Temperatur liegt bei 640 K. Ein ähnliches Bild findet sich im TPAD-Spektrum des reinen H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abbildung 4.1 (II). Dieses ist durch ein Tieftemperaturmaximum (530 K) charakterisiert sowie durch zwei weitere breite sich überlappende Maxima (605 und 690 K). Die Maxima bei den unterschiedlichen Temperaturen weisen auf die unterschiedlichen Säurezentren der Träger hin. So wird beim ZSM-5 die Desorption des chemisorbierten Ammoniaks bei Temperaturen von über 690 K in der Regel des an stark sauren Zentren adsorbierte NH_3 zugeordnet. Dies können neben den Brønstedsäurezentren auch Extragitter-Aluminium-Spezies sein [104]. Die Maxima bei der tieferen Temperatur dagegen werden durch die Adsorption von Ammoniak an schwachen Säurezentren verursacht. Dies können

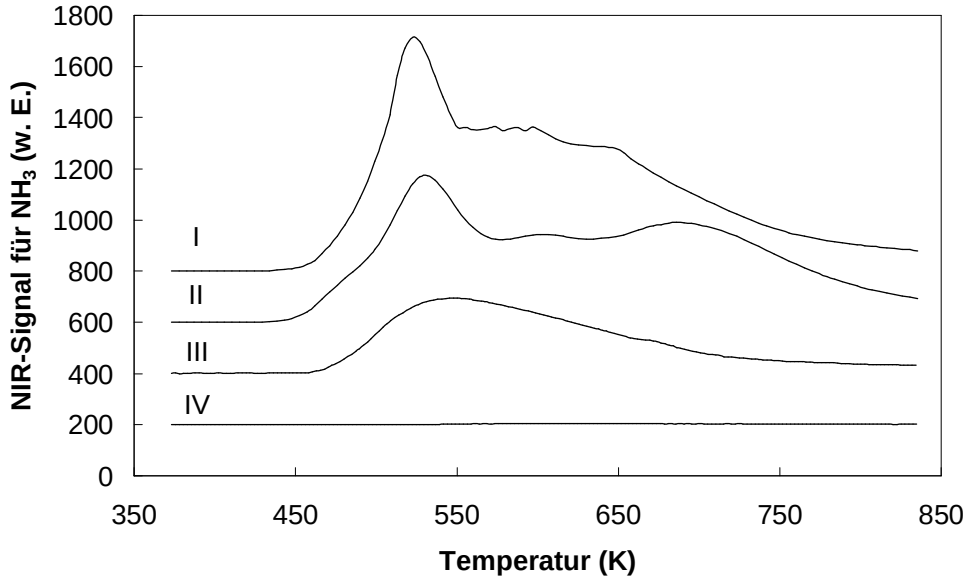


Abbildung 4.1. TPAD-Spektren von H-Y TPHE (I), H-ZSM-5(13,5) TPHE (II), γ-Al_2O_3 TPHE (III) und SiO_2 TPHE (IV); gestaffelte Darstellung (jeweils um 200 w. E.).

neben den terminalen Silanolgruppen des ZSM-5 auch OH-Gruppen an nicht-zeolithischen Verunreinigungen sein [104].

Die breite TPAD-Kurve des H-Y Zeoliths ist für diesen Zeolithtyp typisch und wird durch das Überlagern von mehreren Maxima verursacht. Diese Maxima gehören zu den Säurezentren, die durch ihre Position im H-Y Zeolith und damit durch ihre Umgebung eine unterschiedliche Säurestärke aufweisen [105]. Eine genaue Zuordnung anhand der TPAD-Spektren ist nur schwer möglich. Dafür kann eine Aussage über die Säurestärke der Zentren in den beiden Zeolithtypen zueinander gemacht werden. Je niedriger der Temperaturwert, desto niedriger ist die Säurestärke. Der höhere Temperaturwert des H-ZSM-5(13,5) TPHE gegenüber dem H-Y TPHE deutet demnach auf die höhere Säurestärke der Zentren im H-ZSM-5(13,5) TPHE hin [104, 105]. Dies gilt insbesondere für die Maxima im Hochtemperaturbereich.

In Abbildung 4.1 (III) ist beim γ-Al_2O_3 TPHE ein breites TPAD-Spektrum mit einem Maximum bei 550 K zu erkennen. Dies spricht ebenfalls für eine breite Verteilung an sauren Zentren mit unterschiedlicher Umgebung und Stärke. Ferner ist die Menge an desorbiertem

Ammoniak gegenüber den Zeolithen weitaus geringer. Folglich ist die Anzahl und Stärke der Säurezentren ebenfalls geringer.

Im Gegensatz zu H-ZSM-5(13,5) TPHE, H-Y TPHE und γ-Al_2O_3 TPHE können keine ausgeprägten Desorptionsmaxima beim SiO_2 TPHE festgestellt werden (Abbildung 4.1 (IV)). Die niedrige Menge von Säurezentren spiegelt sich auch im Wert für die desorbierte Gesamt-Stoffmenge von Ammoniak wider (vgl. Tabelle 4.1). Demnach handelt es sich um einen Träger, der keine ausgeprägten sauren Eigenschaften besitzt.

Abschließend können zwei Reihen zu den sauren Eigenschaften der Träger zusammengefasst werden:

1. **Anzahl der Säurezentren:**
   H-Y TPHE $>$ H-ZSM-5(13,5) TPHE $>$ γ-Al_2O_3 TPHE $>$ SiO_2 TPHE

2. **Stärke der Säurezentren:**
   H-ZSM-5(13,5) TPHE $>$ H-Y TPHE $>$ γ-Al_2O_3 TPHE $>$ SiO_2 TPHE

4.1.2 Festkörperredoxreaktion zwischen Metall und Träger – Beeinflussung von T_{max} und n_{H_2}

Neben den sauren Eigenschaften des Trägers kommen zwei weitere Parameter des Metalls als treibende Kraft für die Reaktion in Betracht:

1. **der Schmelzpunkt**: Es muss für einen ausreichenden Kontakt zwischen dem Metall und den Säurezentren des Trägers gesorgt werden. Demnach sollte das Schmelzen des Metalls und somit die Auflösung der Gitterstruktur den Transport von Metallatomen zu den Säurezentren zunehmend erleichtern.

2. **das elektrochemische Potential**: Bekanntlich reagieren vorrangig unedle Metalle mit Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Die hier zu untersuchende Reaktion ist das Festkörperäquivalent dazu. Demzufolge sollte das elektrochemische Potential des Metalls einen Einfluss auf den Festkörperredoxaustausch haben.

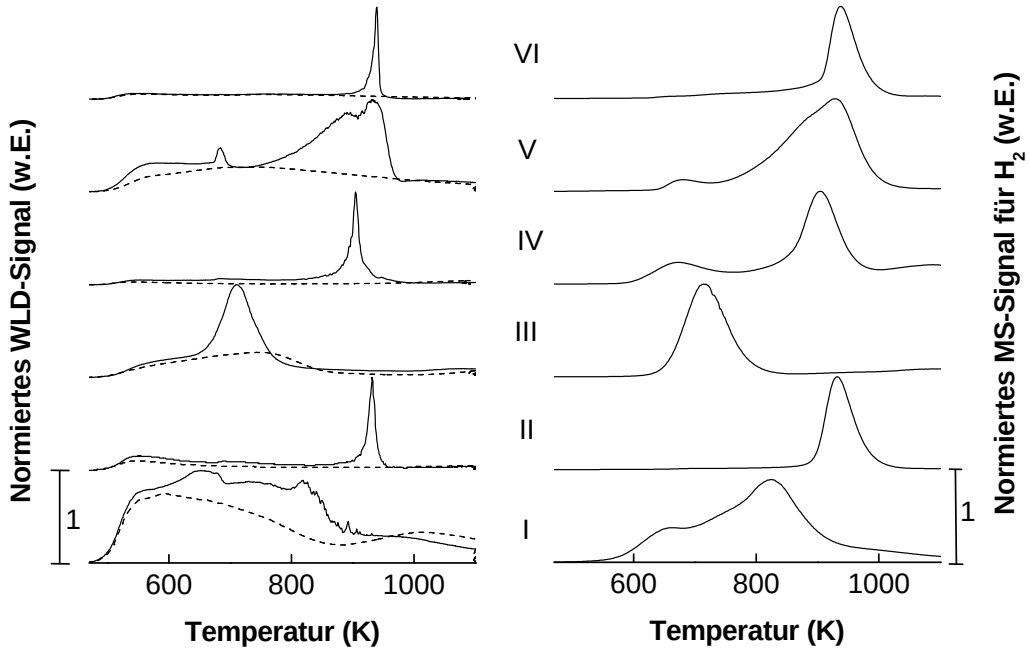
Die Werte der entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4.2 für die verwendeten Metalle aufgelistet.

Tabelle 4.2. Schmelzpunkte und elektrochemische Potentiale der verwendeten Metalle geordnet nach Schmelzpunkten [106]

Metall	**Schmelzpunkt (K)**	**Elektrochemisches Potential (V)**	
Gallium	302,9	$Ga^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Ga$	-0,549
		$Ga^{+} + e^- \rightleftharpoons Ga$	-0,200
Zinn	505,1	$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,138
Zink	692,7	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,762
Magnesium	923,2	$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,372
Aluminium	933,5	$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	-1,662
Mangan	1518,2	$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mn$	-1,185
Nickel	1728,3	$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,257
Eisen	1811,2	$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,447
		$Fe^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,037

Nach Gleichung 2.14 ist der gebildete Wasserstoff ein Produkt des Festkörperredoxaustausches. Demnach sollten die Ergebnisse der TPHE einen ersten Anhaltspunkt für eine stattfindende Reaktion geben. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die TPHE-Spektren für die Gemische von Zink mit verschiedenen Trägern dargestellt. Die Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung und die experimentell bestimmten Wasserstoff-Stoffmengen aus den TPHE-Experimenten sind in Tabelle 4.3 für die Gemische aus Metall und Träger zusammengefasst.

In Abbildung 4.2(a) ist einerseits das WLD-Signal des reinen Trägers und andererseits das WLD-Signal der mechanischen Mischungen dargestellt. Das TPHE-Spektrum des reinen NH_4-Y (I, gestrichelte Linie) zeigt ein breites Maximum von 510 bis 870 K und ein weiteres weniger intensives Maximum bei 1000 K, dessen Nulllinie erst nach ca. vier Minuten Haltezeit bei der Endtemperatur erreicht. Analog zum NH_4-Y wird ein breites Maximum im Bereich von 540 bis 840 K beim NH_4-ZSM-5(13,5) (III, gestrichelte Linie) beobachtet. In beiden Fällen erfolgt im Bereich von 510 – 870 bzw. 540 – 840 K die Entwicklung von Ammoniak und Wasser (bestätigt durch MS-Analyse: m/z = 15 und 18). Die Entwicklung der beiden Gase während des Experimentes ist am Beispiel des NH_4-Y in Abbildung 4.3 gezeigt. Weiterhin wird das Hochtemperaturmaximum im Falle des NH_4-Y durch die Bildung von H_2O verursacht. Am NH_4-ZSM-5(13,5) wird ebenfalls bei Temperaturen oberhalb von



(a) (b)

Abbildung 4.2. TPHE-Spektren: WLD Signal des reinen Trägers (gestrichelte Linie) und der Systeme Zn+Träger (geschlossene Line) (a), MS-Signal für H_2 der Systeme Zn+Träger (b): NH_4-Y (I), H-Y (II), NH_4-ZSM-5(13,5) (III), H-ZSM-5(13,5) (IV), SiO_2 (V) und γ-Al_2O_3 (VI).

1100 K die Entwicklung von Wasser beobachtet. Dies ist aus Abbildung 4.2(a) nicht zu erkennen, da das Maximum erst nach ca. zwei Minuten nach Erreichen der Endtemperatur auftritt.

In den TPHE-Spektren der H-Formen der Zeolithe (II und IV, gestrichelte Linie) werden die breiten Maxima nicht mehr beobachtet. Jedoch kann ein leichter Anstieg der Grundlinie bei 560 K identifiziert werden. Hier entsteht zwar kein Ammoniak, aber die Bildung von Wasser kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Ebenfalls erfolgt in beiden Fällen die Bildung von Wasser nach einer Haltezeit von wenigen Minuten bei der Endtemperatur. Im TPHE-Spektrum von SiO_2 (V, gestrichelte Linie) ist ein breites Desorptionsmaximum zu erkennen, das bei 540 K beginnt und erst bei 1100 K endet. Dieses breite Maximum wird durch die Entstehung von H_2O verursacht. Bei dieser Probe kann im Vergleich zu den bisher diskutierten Trägern kein ausgeprägtes Hochtemperaturmaximum identifiziert werden.

Beim γ-Al_2O_3 (VI, gestrichelte Linie) wird im Bereich von 550 bis 1100 K Wasser detektiert. Ein Hochtemperaturmaximum wird nicht beobachtet. In Abbildung 4.2(a) scheint es, als ob die Bildung von Wasserdampf während des Aufheizens im Vergleich zu SiO_2 weniger ausgeprägt ist. Dies ist nicht der Fall und ist nur der Art der normierten Darstellung geschuldet.

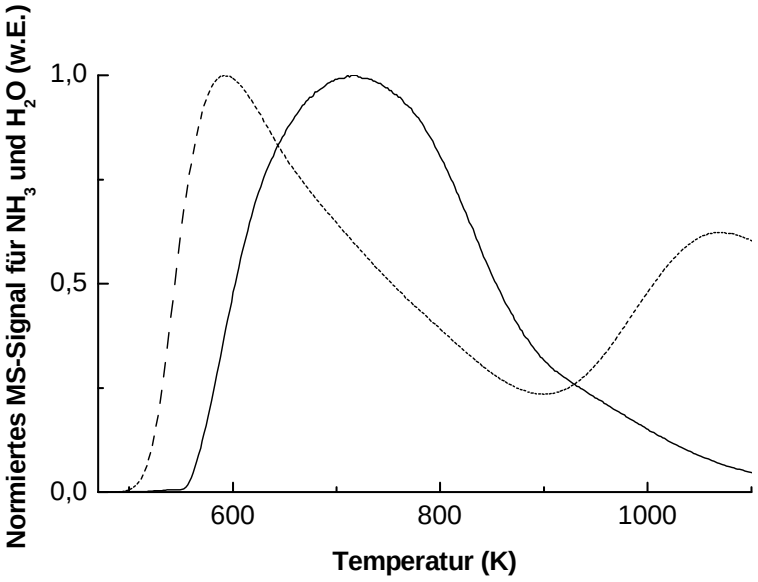


Abbildung 4.3. MS-Signale für H_2O (m/z = 18; gestrichelte Linie) und NH_3 (m/z = 15; durchgezogene Linie) des TPHE-Spektrums von NH_4-Y.

Während des Aufheizens der NH_4-Zeolithe wird die Ammoniumform in die Protonenform unter Ausbildung von Ammoniak überführt. Dies ist eine gängige Methode zur Herstellung der Protonenform. Die Bildung von Wasser ist eher kritisch zu betrachten, da dem Experiment eine Trocknungsphase von zwei Stunden bei 473 K vorangegangen ist. Möglicherweise wird die Entwicklung von H_2O im Tieftemperaturbereich bei den Zeolithen aufgrund der Desorption von stärker gebundenem Kristallwasser oder der Kondensation von terminalen Silanolgruppen verursacht. Da beim SiO_2 im gleichen Temperaturbereich die Bildung von Wasser beobachtet werden kann, spricht dies ebenfalls für die Kondensation der Silanolgruppen als H_2O-Quelle. Ähnliches gilt für die Beobachtungen am γ-Al_2O_3. Hier sind es die Hydroxylgruppen an Aluminiumspezies die kondensieren können.

Tabelle 4.3. Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung und Stoffmengen des entwickelten Wasserstoffs der Systeme Me+Träger analysiert mittels TPHE. Die auf stöchiometrische Umsetzung des Metalls basierenden berechneten Wasserstoff-Stoffmengen sind in Klammern angegeben.

	NH_4-Y	H-Y	NH_4-ZSM-5 (13,5)	H-ZSM-5 (13,5)	SiO_2	γ-Al_2O_3
Ga						
(144 µmol/g)[a]						
(431 µmol/g)[b]						
H_2 (µmol/g)	302	219	288	160	222	289
T_{max} (K)	693	713	699	693	698	709
Zn						
(306 µmol/g)						
H_2 (µmol/g)	229	241	298	328	281	307
T_{max} (K)	675	931	714	912	943	960
Mg						
(823 µmol/g)						
H_2 (µmol/g)	576	434	676	384	605	547
T_{max} (K)[c]	834	830	768	759	725	889
Mn						
(364 µmol/g)						
H_2 (µmol/g)	233	268	310	258	281	-
T_{max} (K)	993	994	977	981	952	-
Fe						
(358 µmol/g)[d]						
(537 µmol/g)[e]						
H_2 (µmol/g)	120	106	108	111	104	180
T_{max} (K)	1064	1110	1113	1111	1076	995

[a] bezogen auf die Umsetzung zu Ga^+

[b] bezogen auf die Umsetzung zu Ga^{3+}

[c] entspricht dem intensivsten Maximum, neben einer Vielzahl von kleinen Maxima und Schultern

[d] bezogen auf die Umsetzung zu Fe^{2+}

[e] bezogen auf die Umsetzung zu Fe^{3+}

Weiterhin wird die Bildung von Wasser im Hochtemperaturbereich nur bei den zeolithischen Proben beobachtet. In Anbetracht der Tatsache, dass bei den Proben SiO_2 und γ-Al_2O_3 kein ausgeprägtes Maximum oberhalb von 1100 K beobachtet wird, muss als H_2O-Quelle die Kondensation einer anderen als in diesen Trägern vorhandenen Hydroxyl-Spezies in Frage kommen. Unter Einbeziehung der TPAD-Ergebnisse kommen dafür die Brønstedsäurezentren der Zeolithe in Betracht. Demnach ist die Wasserbildung auf die in Abschnitt 4.1.1 bereits angesprochene Dehydroxylierung zurückzuführen.

Werden nun die TPHE-Spektren der Mischungen aus Zn+Träger betrachtet (Abbildung 4.2(a), durchgezogene Linien), so fällt auf, dass in allen Spektren ein bzw. zwei Desorptionsmaxima auftreten. Wird das MS-Signal für die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen (Abbildung 4.2(b)) so wird deutlich, dass die zusätzlichen Maxima der Bildung von Wasserstoff zuzuordnen. Besonders interessant ist es, dass die maximale Wasserstoffentwicklung bei allen Systemen von Zn+Träger in einem ähnlichem Temperaturbereich (zwischen 912 bis 960 K) erfolgt. Nur die NH_4-Formen der Zeolithe bilden eine Ausnahme (vgl. Tabelle 4.3). Scheinbar ist hier der Festkörperredoxaustausch zwischen Zink und Träger erleichtert. Dieses Phänomen wird nur bei den Mischungen mit Zink beobachtet (vgl. Tabelle 4.3) und wird in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 diskutiert.

Verbleibend beim Zink soll nun ein Blick auf die quantitative Umsetzung von metallischem Zink zu Zn^{2+} unter der Bildung von Wasserstoff geworfen werden. Bei einer quantitativen Umsetzung bezogen auf die eingesetzte Zinkmenge von 2 Gew.-% sollten 306 µmol/g Wasserstoff gebildet werden. Aus Tabelle 4.3 wird deutlich, dass eine nahezu vollständige Umsetzung bei den Trägern γ-Al_2O_3, SiO_2, H-ZSM-5(13,5) und NH_4-ZSM-5(13,5) stattgefunden hat. Lediglich bei den Y Zeolithen wurden nur ca. 80 % der theoretisch möglichen Wasserstoff-Stoffmenge gebildet. Ursache hierfür sind möglicherweise die strukturellen Eigenschaften des weitporigen Zeoliths und die Möglichkeit für das Zink eine Präferenz für die verschiedenen Positionen in den Sodalitheinheiten [27] bzw. Superkäfigen [28, 81] zu besitzen. Denkbar ist auch die Ausbildung von kationischen Zinkspezies mit einer Oxidationszahl kleiner zwei. In diesem Fall muss unter stöchiometrischen Gesichtspunkten die gebildete Wasserstoffmenge kleiner sein, da weniger Brønstedsäurezentren zur Reaktion benötigt werden. Tatsächlich führten Rittner *et al.* [87] ihre Ergebnisse aus ^{129}Xe NMR-Experimenten an einem mittels CVDR (vgl. Abschnitt 2.4.2) hergestellten Zn+H-Y auf die Bildung von Zn^{2+} und Zinkpolykationen ($Zn_2{}^{2+}$) zurück. Eine solche Mischkationenverteilung könnte die Ursache für die geringere Wasserstoffentwicklung bei der Verwendung

des weitporigen Zeoliths als Träger sein. Ein weiterer denkbarer Grund könnte darin liegen, dass während des TPHE-Experiments zunehmend Dehydroxylierung eintritt (s.o.) und nunmehr nicht ausreichend Brønstedsäurezentren für die Reaktion zur Verfügung stehen. Der Y Zeolith hat im Vergleich zum ZSM-5 Zeolith eine geringere thermische Stabilität (neigt eher zur Dehydroxylierung).

Neben den Mischungen aus Zink und Träger konnte ebenfalls eine Wasserstoffentwicklung bei den Systemen Ga+Träger festgestellt werden (vgl. Tabelle 4.3). Hierbei liegt T_{max} für alle Träger zwischen 693 und 713 K. Die Quantifizierung für Gallium ist allerdings etwas defizieler, da aufgrund der elektrochemischen Potentiale eine Reaktion zu Ga^{+} und Ga^{3+} möglich ist (vgl. Tabelle 4.2). Bei einer quantitativen Umsetzung zu Ga^{+} dürften nur 144, dagegen zu Ga^{3+} 431 µmol/g H_2 entstehen. Die beobachteten Werte liegen mit 160 – 302 µmol/g zwischen den theoretischen. Demnach sollte in allen Systemen eine Mischkationenverteilung vorliegen. Den Ergebnissen nach ist der Anteil an einwertigem Gallium im Gemisch Ga+H-ZSM-5(13,5) am größten, gefolgt von Ga+H-Y und Ga+SiO_2. Es ist leicht vorstellbar, dass die einwertigen Galliumkationen vom Zeolithgerüst besser stabilisiert werden, als die dreiwertigen. Für ersteres wird nur ein zwischen Al und Si verbrücktes Sauerstoff zum Ladungsausgleich benötigt, wohingegen für ein dreiwertiges Kation drei benachbarte Sauerstoffe dieser Art benötigt werden.

In der Literatur wird der Einbau von Gallium über diverse Methoden (Imprägnierung, Festkörperionenaustausch, Ionenaustausch in flüssiger Phase und reduktivem Festkörperionenaustausch) in die verschiedensten Zeolithe (MFI, BEA, Y) beschrieben [84, 107, 108]. Als Ausgangsmaterial werden Ga(III)-Verbindungen verwendet. Die Ga(III)-Spezies werden unter reduktiven Bedingungen zu Ga(I)-Spezies umgewandelt. Jedoch wird Ga^{+} bei Raumtemperatur wieder zu Ga^{3+} oxidiert, wobei Ga(III) in verschiedenen Spezies in den Kanälen der Zeolithe vorliegt (z. B. GaO^{+}, Ga_2O_3, Ga^{3+}-Ionen) [108]. Folglich ist hier Ga^{3+} die stabilere Form des Galliums. Im Unterschied zu diesen Ergebnissen wurde Gallium in dieser Arbeit als Metall eingesetzt, welches erst in einer Festkörperreaktion zur oxidischen Spezies umgewandelt wird. Daher ist eine andere Population durchaus vorstellbar. Allerdings kann aufgrund der TPHE-Ergebnisse keine befriedigende Aussage zur entstandenen Spezies und zu deren Verteilung getroffen werden. Zudem kann auch hier ein Austrag von Gallium durch die hohe Endtemperatur im TPHE-Experiment nicht ausgeschlossen werden und damit die Ursache für die Differenz zwischen detektierter und theoretischer H_2-Stoffmenge sein.

Des Weiteren kann aus Tabelle 4.3 entnommen werden, dass auch die hochschmelzenden Metalle Mangan und Eisen unter Ausbildung von Wasserstoff reagieren. Lediglich beim System Mn+γ-Al_2O_3 wird keine H_2-Entwicklung beobachtet. Dies ist ein Sonderfall. Außerdem scheint das System Fe+γ-Al_2O_3 eine Ausnahme darzustellen, da die Temperatur für die maximale Wasserstoffentwicklung mit 995 K weitaus geringer ist als für die Mischungen aus Fe und den anderen Trägern (1064 – 1113 K). Dieses Phänomen soll in Abschnitt 4.1.3 genauer besprochen werden. Die Temperaturen für die maximale Wasserstoffentwicklung bei den Mischungen aus Mangan und Trägern liegen mit einem Bereich von 952 – 994 K etwas unterhalb von denen der Mischungen aus Eisen. Bei diesen Temperaturen erfolgt allerdings kein quantitativer Umsatz von eingesetztem Metall zur oxidierten Spezies. Dies geht aus der gebildeten Wasserstoffmenge hervor. Im Falle von Mangan werden zwischen 65 und 85 % des Metalls umgesetzt, wobei im Falle von Eisen weniger als 30 % des Metalls oxidiert werden. Unter den TPHE-Bedingungen (1123 K) wird der Schmelzpunkt dieser Metalle ($T_{Fp,Mn}$: 1518 K, $T_{Fp,Fe}$: 1811K) nicht erreicht. Folglich sind sie in ihrer Mobilität eingeschränkt. Scheinbar reagieren die Metallpartikel in der Mischung mit den Säurezentren in unmittelbarer Umgebung. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Metall die wandernde Spezies zum Brønstedsäurezentrum ist und nicht die Migration der Protonen des Trägers zum Metall.

Überdies wurde neben den bereits genannten Metallen bei den Mischungen aus Magnesium und Träger eine Wasserstoffentwicklung beobachtet (vgl. Tabelle 4.3). Im Unterschied zu den bisher diskutierten Fällen erscheinen hier im TPHE-Spektrum mehrere sich überlagernde Maxima. Zudem erstreckt sich die Wasserstoffbildung über einen sehr breiten Temperatur- (725 – 889 K) und Stoffmengenbereich (384 – 676 µmol/g). Auffällig ist, dass die gebildeten Wasserstoff-Stoffmengen bei der Verwendung der H-Formen der Zeolithe am geringsten ist. Weiterhin wird z. B. im Falle von Mg+NH_4-ZSM-5(13,5) mehr Wasserstoff gebildet als theoretisch an Brønstedsäurezentren in diesem Zeolithtyp umgesetzt werden könnte (555 µmol/g). Scheinbar liegt im Vergleich zu den anderen Systemen hier eine Besonderheit vor. Noch deutlicher wird dies wenn die Temperaturen für die maximale Wasserstoffentwicklung der Systeme (ohne NH_4-Formen) in Abhängigkeit von den Schmelzpunkten der Metalle aufgetragen werden (siehe Abbildung 4.4). Mit zunehmendem Schmelzpunkt des Metalls wird T_{max} zu höheren Werten verschoben. Es besteht also eine deutliche Abhängigkeit des Festkörperredoxaustausches vom Schmelzpunkt und somit von der Mobilität des Metalls. Lediglich für die Mischungen aus Mg+Träger erstreckt sich

T_{max} über einen breiten und zudem scheinbar „falschen“ Temperaturbereich. Auch diese Besonderheit soll im Abschnitt 4.1.3 genauer diskutiert werden.

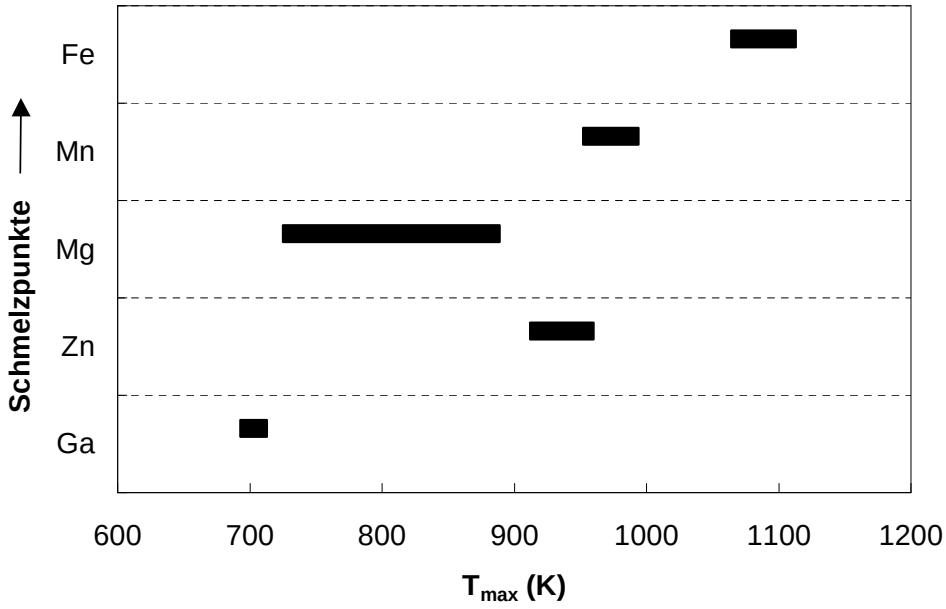


Abbildung 4.4. Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung im TPHE-Experiment für die Mischungen aus Metall und H-Y, H-ZSM-5, γ-Al_2O_3 und SiO_2 (ohne Fe+γ-Al_2O_3).

Weiterhin wird beim Betrachten der Ergebnisse deutlich, dass für die unterschiedlich sauren Eigenschaften der Träger keine wesentliche Veränderung der maximalen Temperatur der Wasserstoffentwicklung (T_{max}) und somit kein signifikanter Einfluss auf den Festkörperredoxaustausch beobachtet wird (mit Ausnahme der NH_4-Formen der Zeolithe in den Systemen mit Zink). Es scheint, dass als hinreichendes Kriterium der Träger lediglich OH-Gruppen enthalten muss, um in einem Festkörperredoxaustausch zu reagieren. Dies wird besonders deutlich bei der Verwendung von SiO_2 als Träger, der keine profilierten sauren Eigenschaften besitzt (vgl. Abschnitt 4.1.1) und dennoch mit den genannten Metallen unter Ausbildung von Wasserstoff reagiert. Ferner ist dies ein Hinweis darauf, dass die Metallmigration zu den OH-Gruppen der entscheidene Schritt zu sein scheint. Die Mobilität der Protonen stellt demnach nur eine untergeordnetes Phänomen dar.

Von Aluminium, Nickel und Zinn mit verschiedenen Trägern konnte keine Wasserstoffentwicklung während im TPHE-Experiment beobachtet werden. Dies ist überraschend, da

doch die Schmelzpunkte der Metalle zwischen denen von Ga und Fe liegen, und somit nicht als limitierender Faktor in Frage kommen. Hier muss also ein zusätzlicher Parameter von Bedeutung sein. Im Falle von Aluminium sollte es nach seiner Stellung in der Spannungsreihe (vgl. Tabelle 4.2) leicht zu oxidieren sein. Jedoch bildet es bekanntlich an Luft eine stabile fest anhaftende dünne Oxidschicht aus [85]. Möglicherweise verhindert diese Passivierung ein effizientes Schmelzen des Metalls und/oder einen Angriff der sauren Zentren des Trägers während des TPHE-Experiments. Gleiches gilt für Nickel. Es ist äußerst korrosionsbeständig aufgrund der Passivierung der Oberfläche [85]. Zudem hat Nickel im Vergleich zu Aluminium einen sehr hohen Schmelzpunkt, der unter den TPHE-Bedingungen nicht erreicht wird.

Für Zinn kommt ein zusätzlicher Faktor in Betracht. Es hat im Vergleich zu den anderen verwendeten Metallen ein verhältnismäßig hohes elektrochemisches Potential (vgl. Tabelle 4.2). Infolge seiner Stellung in der Spannungsreihe gehört es daher zu den halbedlen Metallen [85, 109].

4.1.3 Ergänzende Untersuchungen an den Systemen Mg+Träger und Fe+γ-Al_2O_3

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 angesprochen ist das Verhalten der Mischungen von Mg+Träger unter Berücksichtigung folgender Parameter ungewöhnlich:

1. der breite und im Vergleich zu den anderen Metallen zu niedrige Temperaturbereich, in dem Wasserstoff entwickelt wird (siehe Abbildung 4.4 in Abschnitt 4.1.2)
2. das Erscheinen von mehreren Maxima im TPHE-Spektrum
3. die Inkonsistenz der gebildeten Stoffmengen an Wasserstoff im Vergleich zu den anderen Metallen (siehe Tabelle 4.3 in Abschnitt 4.1.2)

Bei Betrachtung der chemischen Eigenschaften des Metalls fällt auf, dass es nach Gleichung 4.1 sehr leicht bei höherer Temperatur mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Magnesiumoxid reagieren kann [85].

$$Mg + H_2O \quad \rightarrow \quad MgO + H_2 \tag{4.1}$$

Obwohl im TPHE-Experiment eine zweistündige Trocknungsphase bei 473 K durchgeführt wurde, wird an allen Trägern während des Aufheizens auf 1123 K die Entwicklung von H_2O beobachtet (vgl. Abschnitt 4.1.2). Dieses Wasser kann in einer Redoxreaktion mit dem Magnesium zu den genannten Produkten reagieren. Einen ersten Hinweis hierauf gibt die Auftragung der Massenzahlen m/z = 2 (Wasserstoff), m/z = 18 (Wasser) und der Temperatur gegen die Zeit für die reinen Träger und für die Mischungen von Mg mit verschiedenen Trägern. Diese ist in Abbildung 4.5 exemplarisch für NH_4-ZSM-5(13,5) und Mg+NH_4-ZSM-5(13,5) dargestellt.

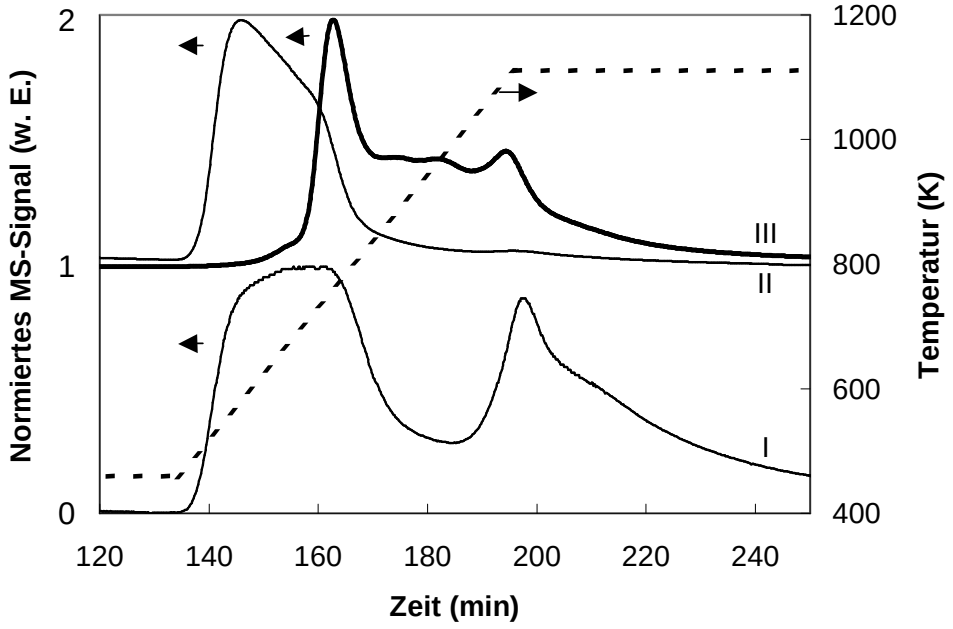


Abbildung 4.5. TPHE-Spektrum mittels MS detektiert: H_2O-Signal (m/z = 18) von NH_4-ZSM-5(13,5) (I), Mg+NH_4-ZSM-5(13,5) (II) und H_2-Signal (m/z = 2) von Mg+NH_4-ZSM-5(13,5) (III, fette Linie); Temperatur (gestrichelte Linie, rechte Achse).

An der H_2O-Kurve des reinen Trägers (Abbildung 4.5 (I)) ist deutlich neben einem Tieftemperaturmaximum ein Hochtemperaturmaximum zu erkennen. Im Vergleich hierzu kann an der H_2O-Kurve der mechanischen Mischung kein Hochtemperaturmaximum mehr beobachtet werden (Abbildung 4.5 (II)). Zudem ist deutlich zu erkennen, dass die Entwicklung von Wasserstoff einsetzt, sobald H_2O vom Träger desorbiert wird, da die Intensitätszunahme des H_2-Signals mit der Intensitätsabnahme des H_2O-Signals einhergeht. Beobachtet

wird dieses Verhalten lediglich an den Mischungen aus Magnesium und Träger.

Überdies kann eine Reaktion von Magnesium zu Wasserstoff und Magnesiumoxid mittels XRD nachgewiesen werden. In Abbildung 4.6 sind die Röntgendiffraktogramme von Mg+H-ZSM-5(13,5) vor bzw. nach der TPHE dargestellt. Vor der TPHE lassen sich deutlich die Reflexe für metallisches Magnesium erkennen. Nach der TPHE sind diese nicht mehr zu identifizieren. Dafür sind Reflexe für MgO[1] zu erkennen. Daraus folgt tatsächlich ein Übergang von metallischem Magnesium zum entsprechenden Oxid. Folglich stammt der sich entwickelnde Wasserstoff während des TPHE-Experiments nicht aus einem Festkörperredoxaustausch sondern aus der genannten Konkurrenzreaktion nach Gleichung 4.1.

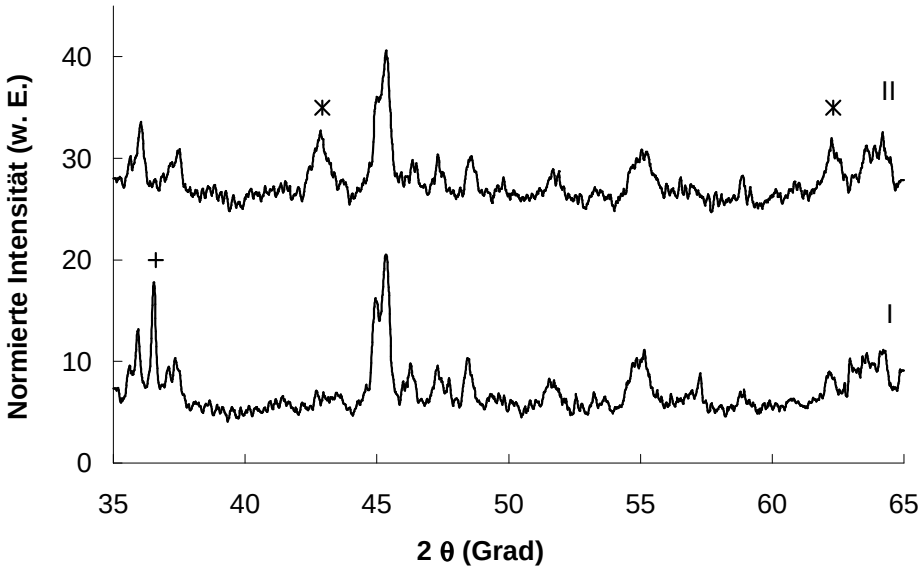


Abbildung 4.6. XRD von Mg+H-ZSM-5(13,5) (I) und Mg+H-ZSM-5(13,5) TPHE (II); Sterne markieren die intensivsten Reflexe für MgO und das Kreuz markiert den Reflex für metallisches Mg; die übrigen Reflexe gehören zum Zeolith; gestaffelte Darstellung (jeweils um 20 w. E.).

Schließlich kann auch eine Beteiligung des Trägers an der Reaktion zur Bildung von Wasserstoff aufgrund von DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen an H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mg+H-ZSM-5(13,5) TPHE im OH-Schwingungsbereich ausgeschlossen werden, da an den Absorptionsbanden, die durch die OH-Schwingung verursacht werden, keine Intensi-

[1] Vergleichsdaten aus der internen Datenbank des PHILIPS ANALYTICAL X-RAY PC-APD

tätsänderungen beobachtet werden.

Ebenfalls wurde bereits in Abschnitt 4.1.2 das ungewöhnliche Verhalten für das System Fe+γ-Al_2O_3 angesprochen. Dies zeichnet sich dadurch aus, dass T_{max} bei weitaus geringeren Temperaturen beobachtet wird als im Vergleich zu den anderen Mischungen aus Eisen und Träger (vgl. Tabelle 4.3). Der Festkörperredoxaustausch ist also für das Gemisch aus Eisen und γ-Al_2O_3 erleichtert. Das Aluminiumoxid in dieser Modifikation zeichnet sich dadurch aus, dass es in einer fehlgeordneten Spinellstruktur kristallisiert. Hierbei sind Teile der Oktaederplätze im Spinellgitter statistisch unbesetzt [85]. In diesem Fall wäre die Ausbildung von Eisenaluminat-Spinell vorstellbar und könnte der Grund für das Reaktionsverhalten von Eisen und γ-Al_2O_3 sein. Aufschluss hierüber geben die Röntgendiffraktogramme von Fe+γ-Al_2O_3 und Fe+γ-Al_2O_3 TPHE, welche in Abbildung 4.7 dargestellt sind.

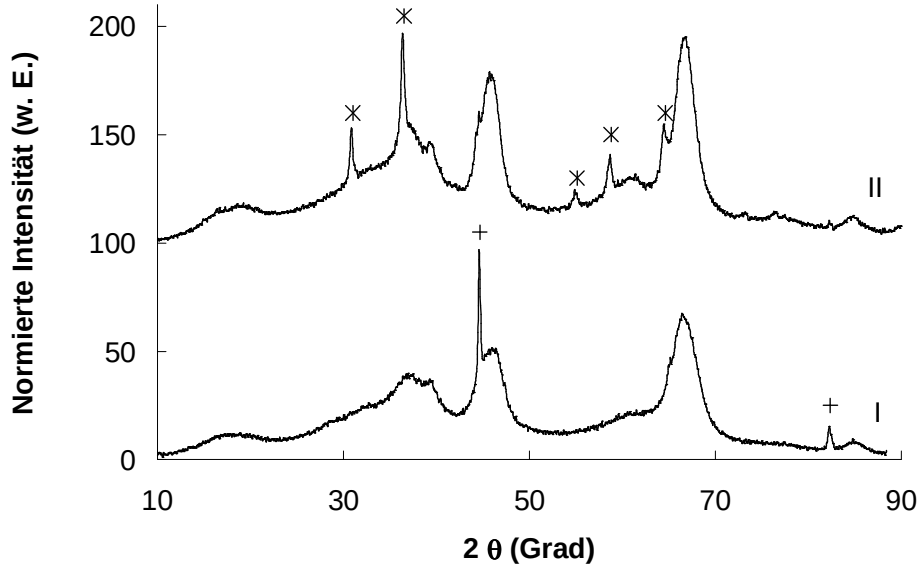


Abbildung 4.7. XRD von Fe+γ-Al_2O_3 (I) und Fe+γ-Al_2O_3 TPHE (II); Kreuze markieren die intensivsten Reflexe für Fe und Sterne für Eisenaluminat-Spinell, die übrigen Reflexe gehören zum γ-Al_2O_3; gestaffelte Darstellung (jeweils um 100 w. E.).

Tatsächlich verlieren die typischen Reflexe für das metallische Eisen nach dem TPHE-Experiment an Intensität (44,6 und 82,3 °2 θ, dünne Linien) und neue Reflexe können bei 30,9, 36,4, 54,9, 58,7 und 64,5 °2 θ beobachtet werden. Diese Reflexe sind typisch für

Eisenaluminat-Spinell[2].

Im Falle von Mangan und γ-Al_2O_3 wurde keine Reaktion beobachtet. Dies scheint ungewöhnlich, da Mangan mit allen anderen Trägern unter Bildung von Wasserstoff reagiert. Die Ursache für dieses Verhalten ist bisher noch nicht geklärt.

4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der Hydroxylgruppen

Die Diskussion in Abschnitt 4.1.3 hat besonders im Falle von Mg+Träger gezeigt, dass die alleinige Beobachtung von Wasserstoffentwicklung während des TPHE-Experimentes nicht ausreicht, um auf einen Festkörperredoxaustausch zu schließen. Daher ist es wichtig weitere Charakterisierungsmethoden einzuschließen. Nach Gleichung 2.14 in Abschnitt 2.4.2 sind die funktionellen Gruppen der Träger (Brønstedsäurezentren und Silanolgruppen) an der Reaktion beteiligt. Daher sollten *in situ* DRIFT-spektroskopische Untersuchungen des Hydroxylgruppen-Schwingungsbereiches weitere Informationen zum Festkörperredoxaustausch liefern können.

In Abbildung 4.8 sind die *in situ* DRIFT-Spektren des Hydroxylgruppen-Schwingungsbereiches des H-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei 323 K zeichnet sich das Spektrum durch eine Bande bei 5260 cm^{-1} und durch sehr intensive, breite und sich überlagernde Banden bei 3579, 3357 und 3131 cm^{-1} aus. Diese Banden werden zum Einen den Kombinationsschwingungen aus Valenz- und Deformationsschwingungen (5260 cm^{-1}: ν(OH)+δ(OH)) und zum Anderen den Valenzschwingungen (3579, 3357, 3131 cm^{-1}: ν(OH)) der OH-Gruppen von adsorbiertem Wasser zugeordnet [110].

Mit zunehmender Temperatur verliert die Bande bei 5260 cm^{-1} deutlich an Intensität und ist bei 473 K nicht mehr zu erkennen. Dafür erscheint eine neue Absorptionsbande bei 4625 cm^{-1}. Diese Bande wird den den Kombinationsschwingungen aus Valenz- und Deformationsschwingungen der Oberflächen-Hydroxylgruppen zugeordnet [110]. Weiterhin verändert sich das Spektrum im Bereich unterhalb von 4000 cm^{-1}. Aufgrund der Adsorption des Wassers an der Zeolithoberfläche bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen des Zeoliths und den Wassermolekülen aus. Als Folge werden breite und sich überlagernde Banden im roten Bereich detektiert (3579 – 3131 cm^{-1}). Durch das Erhitzen werden diese Wasserstoffbrücken aufgebrochen, Wasser desorbiert und die Banden der

[2] Vergleichsdaten aus der internen Datenbank des PHILIPS ANALYTICAL X-RAY PC-APD

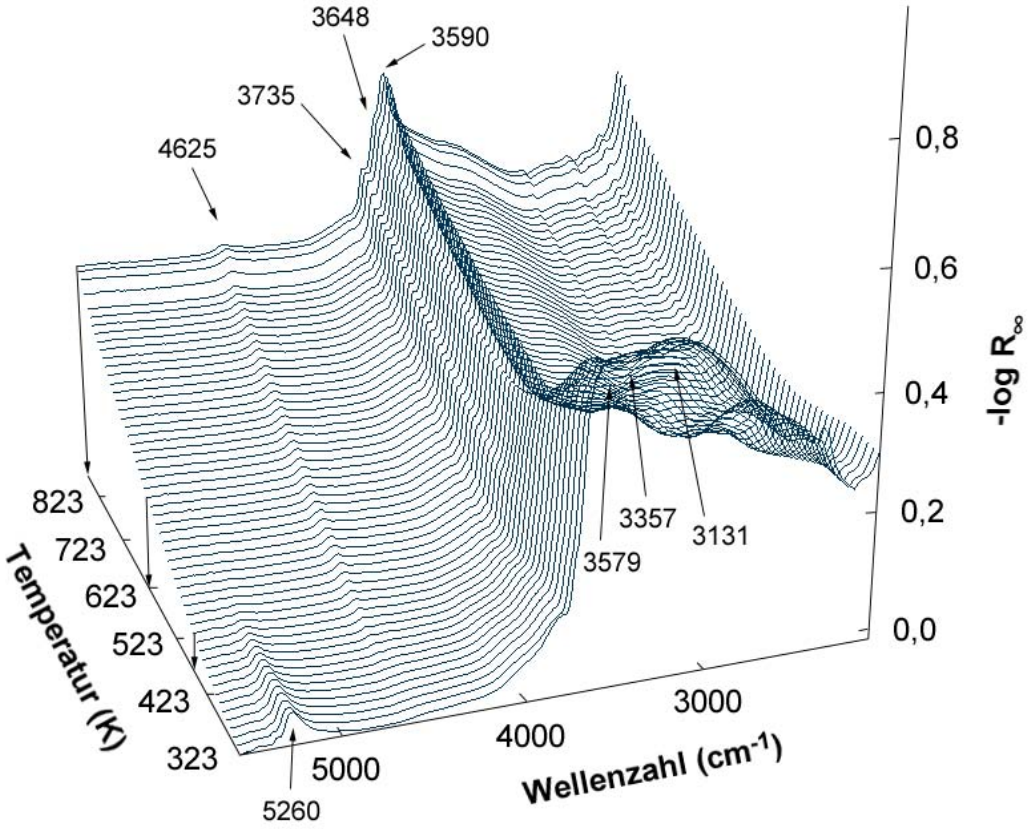
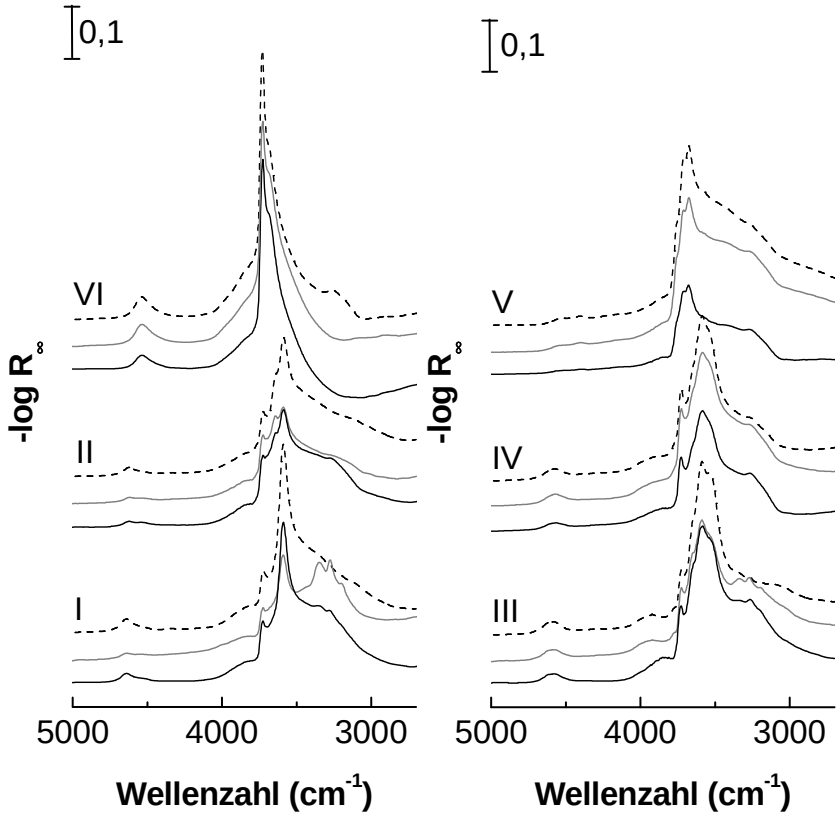


Abbildung 4.8. *In situ* DRIFT-Spektren von H-ZSM-5(13,5); Heizrate 10 K/min.

Oberflächen-Hydroxylgruppen erscheinen im erwarteten Bereich. Ab 473 K werden diese ausgeprägten Banden detektiert. Dies sind neben einer schwächeren Bande bei 3735 cm^{-1} eine Bande bei 3590 und eine Schulter bei 3648 cm^{-1}. Die Bande bei 3735 cm^{-1} wird den Schwingungen der terminalen Silanolgruppen (Si-OH) des ZSM-5 Zeoliths zugeschrieben, wobei die Bande bei 3590 cm^{-1} durch das Schwingen von verbrückten Hydroxylgruppen (Brønstedsäurezentren, B-OH) verursacht wird. Die Schulter bei 3648 cm^{-1} deutet auf Extragitter-Aluminium-Spezies (Al-OH) hin [110]. Die Bildung dieser Extragitter-Spezies kann auf die Vorbehandlung des Zeoliths zurückgeführt werden. Die Kalzinierung des H-ZSM-5(13,5) erfolgte unter Tiefbettbedingungen (im Muffelofen). Hierbei tritt eine verstärkte Wasserdampfbelastung auf, wodurch Al-OH-Gruppen erzeugt werden können (Dehydroxylierung).

Zur Untersuchung des Festkörperredoxaustausches von Gallium bzw. Zink und den Hy-

droxylgruppen der Träger sind die *in situ* DRIFT-Spektren und die Differenzspektren des OH-Schwingungsbereichs der Proben bei 873 K in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt. Die Banden bei 4625, 3735 und 3590 cm^{-1} werden nicht nur wie oben beschrieben am H-ZSM-5(13,5) sondern auch an der NH_4-Form dieses Zeolithtyps beobachtet (siehe Abbildung 4.9(a), I und II). Dies ist nicht überraschend, da durch das Erhitzen Ammoniak freigesetzt wird und die gleichen OH-Spezies wie am H-ZSM-5(13,5) vorhanden sein sollten. Es werden lediglich keine Extragitter-Aluminium-Spezies beobachtet.



(a) (b)

Abbildung 4.9. *In situ* DRIFT-Spektren der Träger (gestrichelte Linie), der Systeme Zn+Träger (graue Linie) und Ga+Träger (schwarze Linie) aufgenommen bei 873 K (a, b): NH_4-ZSM-5(13,5) (I), H-ZSM-5(13,5) (II), NH_4-Y (III), H-Y (IV), γ-Al_2O_3 (V) und SiO_2 (VI).

Nach Erhitzen der mechanischen Mischungen aus Zn bzw. Ga und der ZSM-5(13,5) Zeolithe wird eine Intensitätsabnahme der den Brønstedsäurezentren zugehörigen Bande be-

obachtet, wogegen die den Si-OH-Gruppen zugehörige Bande unverändert bleibt (Abbildung 4.9(a) I und II). Dies geht ebenfalls deutlich aus den Differenzspektren in Abbildung 4.10 hervor. Folglich sind die Silanolgruppen des ZSM-5(13,5) Zeoliths im Gegensatz zu den Brønstedsäurezentren nicht am Festkörperredoxaustausch beteiligt. Die Reaktion der Brønstedsäurezentren geht zudem aus der Intensitätsabnahme der Kombinationsschwingungsbande bei 4625 cm^{-1} hervor. An den Proben Zn+H-ZSM-5(13,5) und Ga+H-ZSM-5(13,5) wird eine Intensitätsabnahme der Bande, die sich auf die Al-OH Gruppen der Extragitter Spezies bezieht, beobachtet. Daraus folgt, dass auch diese Art von Hydroxylgruppen am Festkörperredoxaustausch beteiligt sind.

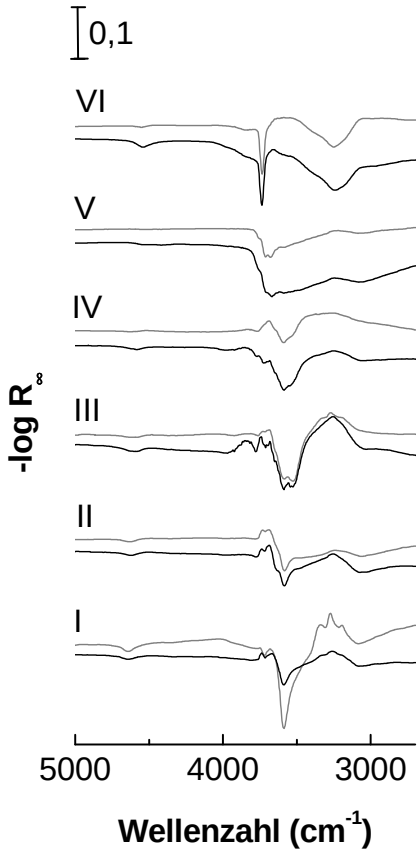


Abbildung 4.10. *In situ* DRIFT-Differenzspektren (Me+Träger minus Träger) der Systeme Zn+Träger (graue Linie) und Ga+Träger (schwarze Linie) aufgenommen bei 873 K: NH_4-ZSM-5(13,5) (I), H-ZSM-5(13,5) (II), NH_4-Y (III), H-Y (IV), γ-Al_2O_3 (V) und SiO_2 (VI).

Nach den TPHE-Ergebnissen ist T_{max} am Zn+H-ZSM-5(13,5) mit 912 K weitaus größer als die maximale Temperatur der DRIFT-Zelle mit 823 K (Tabelle 4.3 in Abschnitt 4.1.2). Aus diesem Grund ist die beobachtete Intensitätsabnahme der den Brønstedsäurezentren zugehörigen Bande überraschend. Wird aber das TPHE-Spektrum dieses Systems zur Diskussion hinzugezogen (Abbildung 4.2(b), Spektrum IV in Abschnitt 4.1.2), so wird deutlich, dass bereits eine Wasserstoffentwicklung und somit der Festkörperredoxaustausch bei tieferen Temperaturen (ab 600 K) beginnt.

In den *in situ* DRIFT-Spektren der Y Zeolithe (Abbildung 4.9(b), III und VI) werden mehrere Absorptionsbanden beobachtet. In der Faujasitstruktur existieren kristallographisch unterschiedliche Typen von Sauerstoffatomen (als O_1 – O_4 bezeichnet) und daher unterschiedliche Typen von Hydroxylgruppen (O_1H – O_3H), wobei O_4 nicht protoniert ist [110]. Dies spiegelt sich im Spektrum wider. Zum Einen treten zwei überlappende Banden bei 4620 und 4570 cm^{-1} auf, die den Kombinationsschwingungen von O_1H und O_3H zugeordnet werden. Zum Anderen werden neben der Si-OH-Bande bei 3730 cm^{-1} drei weitere Banden von OH-Valenzschwingungen beobachtet. Die hochfrequente Bande bei 3660, die niedrigfrequente Bande bei 3590 und eine Bande bei 3520 cm^{-1} werden den Valenzschwingungen von O_1H, O_3H und O_2H zugeordnet [110]. Ähnlich wie bei den Mischungen von Gallium bzw. Zink und dem ZSM-5(13,5) bleibt die Silanolgruppen-Bande nach dem Erhitzen konstant wohingegen die anderen Banden an Intensität verlieren. Besonders deutlich ist dies im Differenzspektrum in Abbildung 4.10, Spektren III und VI zu sehen. Folglich sind alle genannten Typen von Brønstedsäurezentren der Faujasite am Festkörperredoxaustausch beteiligt.

Bei den *in situ* DRIFT-Spektren der Mischungen mit den NH_4-Zeolithen fällt eine Besonderheit auf. Nach dem Erhitzen mit dem Metall erscheinen in den Spektren weitere Absorptionsbanden bei 3360, 3275 und 3190 cm^{-1}, die NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden können [111]. Diese sind bei den Mischungen mit Zink ausgeprägter als mit Gallium. Eine Adsorption von Ammoniak an den KBr-Fenstern der *in situ* Zelle kann mittels experimenteller Untersuchungen ausgeschlossen werden, indem direkt nach der Messung erneut die Referenzprobe vermessen wurde. Es konnten keine NH-Banden detektiert werden. Daher muss es eine andere Erklärung für dieses Ergebnis geben. Einerseits können diese Banden aufgrund der nicht vollständigen Desorption des Ammoniaks verursacht werden. Andererseits ist es wahrscheinlicher, dass das gebildete Ammoniak an den neu gebildeten Lewissäurezentren adsorbiert und hierbei die Affinität des NH_3 zum Zn^{2+}-Ion größer ist als

zu den Galliumkationen. Tatsächlich wird in der Literatur ein hohe Affinität von Zink und Ammoniak zur Ausbildung von Komplexen beschrieben [85]. Auf dieses Verhalten soll in Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 genauer eingegangen werden.

Verschiedene Hydroxylgruppen-Spezies sind nicht nur bei den Faujasiten sondern auch beim γ-Al_2O_3 gegenwärtig. Aufgrund der defekten Spinell-Struktur des Trägers liegt das Al^{3+}-Kation in unterschiedlichen Umgebungen vor. Es kann sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert sein. Daher sind im *in situ* DRIFT-Spektrum des Trägers in Abbildung 4.9(b) (V) verschiedene Banden zu identifizieren. Die Bande mit der niedrigsten Frequenz (3675 cm^{-1}) wird der Konfiguration zugeordnet, bei der die OH-Gruppen an drei Kationen koordiniert sind, welche sich in den Oktaederlücken befinden ((Al_{okt})$_3$OH). Die Bande mit der höchsten Frequenz (3760 cm^{-1}) repräsentiert terminale Hydroxylgruppen, die an einem einzelnen Al^{3+}-Ion koordiniert sind. Dies kann sich entweder in oktaedrischer oder in tetraedrischer Umgebung befinden ((Al_{okt})OH oder (Al_{tet})OH). Weiterhin wird die Bande bei 3720 cm^{-1} verbrückten OH-Gruppen zugeordnet. Hierbei kann die OH-Gruppe einerseits zwei oktaedrisch koordinierte Kationen ((Al_{okt})$_2$OH) und andererseits ein oktaedrisch und ein tetraedrisch koordiniertes Al^{3+}-Ion verbrücken ((Al_{okt})(Al_{tet})OH) [112]. Alle Banden verlieren an Intensität, wenn eine Mischung aus Gallium bzw. Zink und γ-Al_2O_3 erhitzt wird (Abbildung 4.10, V). Demnach reagieren alle Arten von Al-OH-Gruppen im Festkörperredoxaustausch mit den beiden Metallen.

Die *in situ* DRIFT-Spektren für SiO_2 sind in Abbildung 4.9(a) (VI) dargestellt. Neben der Bande bei 3730 cm^{-1}, die die Silanolgruppen repräsentiert, ist eine kleine Schulter bei 3680 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande wird durch Valenzschwingungen von internen unzugänglichen Si-OH-Gruppen verursacht [112]. Obwohl die Silanolgruppen als nicht-sauer betrachtet werden, reagieren sie im Festkörperredoxaustausch mit Gallium und Zink; denn sowohl die Bande bei 3730 cm^{-1} als auch die Kombinationsschwingungsbande bei 4545 cm^{-1} verlieren beim Erhitzen der Mischungen an Intensität (vgl. Abbildung 4.10, IV). Lediglich die Bande bei 3680 cm^{-1} verändert sich nicht. Folglich können nur die den Metallen zugänglichen Silanolgruppen reagieren.

Obwohl in den Zeolithen Silanolgruppen vorhanden sind, reagieren diesse nicht im Festkörperredoxaustausch, wohingegen die nicht-sauren Silanolgruppen des Siliziumdioxids reagieren. Scheinbar werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Si-OH-Gruppen und Brønstedsäurezentren letztere bevorzugt.

Für die Metalle Mangan und Eisen können keine direkten *in situ* DRIFT-Messungen durchgeführt werden. Aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte und der in den TPHE-Experimenten beobachteten hohen T_{max} sollte eine *in situ* DRIFT-Untersuchung zu keinem Ergebnis führen (wegen der Temperaturgrenze von 873 K). Aus diesem Grund wurden diese Proben nach dem abgeschlossenen, vorangegangen TPHE-Experiment infrarotspektroskopisch untersucht. Allerdings muss beachtet werden, dass zwar unter den *in situ* DRIFT-Bedingungen aufgrund der geringeren Endtemperatur (873 K) eine Dehydroxylierung ausgeschlossen werden kann, nicht aber unter TPHE-Bedingungen (1123 K). Bei γ-Al_2O_3 kann zudem eine Phasenumwandlung zum δ-Al_2O_3 (1023 K [85]) nicht ganz ausgeschlossen werden. Werden aber alle Systeme nach dem abgeschlossenen, vorangegangen TPHE-Experiment untersucht, so sollte der Effekt der Dehydroxylierung vom Effekt des Festkörperredoxaustausches gut zu trennen sein. Wird weiterhin bei der gleichen Temperatur gemessen, wie bei den *in situ* DRIFT-Messungen an gallium- und zinkhaltigen Systemen, so sind die Bandenlagen vergleichbar. In Abbildung 4.11 sind die Differenzspektren des OH-Schwingungsbereichs für die Mischungen aus Mangan bzw. Eisen und Träger bei 873 K dargestellt.

Bei den Mischungen aus Eisen bzw. Mangan und den Zeolithen nach der TPHE kann ebenfalls eine Intensitätsabnahme der den Brønstedsäurezentren zugehörigen Banden beobachtet werden (siehe Differenzspektren I – IV in Abbildung 4.11). Im Gegensatz zu Fe+γ-Al_2O_3 kann keine Intensitätsabnahme der Hydroxylgruppenbanden im System Mn+γ-Al_2O_3 identifiziert werden (siehe Differenzspektrum V in Abbildung 4.11). Dies bestätigt die Ergebnisse der TPHE-Messungen an diesem System bei dem keine Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Weiterhin geht aus Abbildung 4.11 (Differenzspektrum VI) hervor, dass ebenfalls die nicht-sauren Silanolgruppen des SiO_2 in beiden Fällen mit den Metallen reagieren. Im Unterschied zu den DRIFT-Messungen an Gallium und Zink scheinen hier aber auch die Silanolgruppen der Zeolithe zu reagieren, da eine Intensitätsabnahme der entsprechenden Bande (3730 cm^{-1}) bei den zeolithischen Systemen beobachtet wird.

Weiterhin ist auffällig, dass in fast allen Spektren eine Intensitätsabnahme einer breiten Bande bei 3250 cm^{-1} erfolgt. In diesem Bereich weisen die Zeolithe ein breites Tailing auf, was auf die Wechselwirkung der Protonen der Brønstedsäurezentren mit benachbarten Sauerstoffatomen des Zeolithgerüstes zurückgeführt wird [113]. Im Falle eines Austausches von Protonen gegen Kationen tritt diese Wechselwirkung nicht mehr auf und es kann aus diesem Grunde zu einer Intensitätsabnahme der entsprechenden Bande kommen. Dieser Effekt ist bei den Proben nach der TPHE größer. Durch die Behandlung in der TPHE können bereits

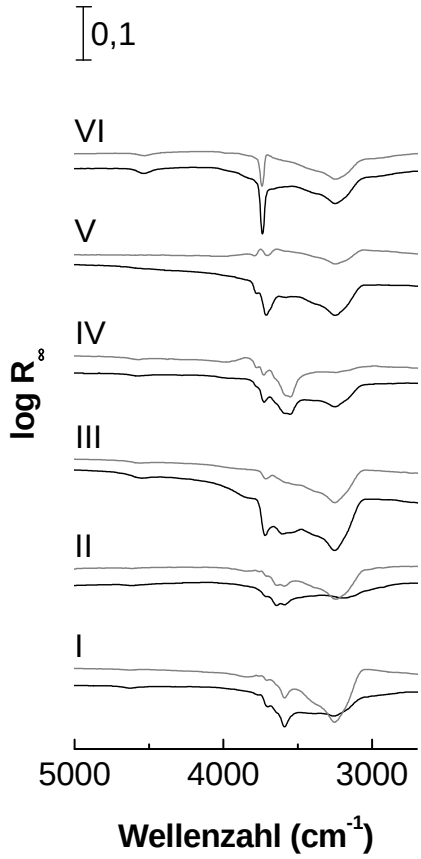


Abbildung 4.11. *In situ* DRIFT-Differenzspektren (Me+Träger minus Träger) der Systeme Mn+Träger (graue Linie) und Fe+Träger (schwarze Linie) aufgenommen bei 873 K: NH_4-ZSM-5(13,5) (I), H-ZSM-5(13,5) (II), NH_4-Y(III), H-Y (IV), γ-Al_2O_3 (V) und SiO_2 (VI).

Hydroxylgruppen aufgrund von Dehydroxylierung verloren gehen. Damit fehlt der Beitrag dieser Wechselwirkung zur Bande und die Bandenintensität ist bereits nach der TPHE geringer. Eine weitere Erniedrigung der Beiträge zu dieser Bande durch die Reaktion von Hydroxylgruppen mit dem Metall muss demnach verstärkt an den Proben nach der TPHE bemerkbar sein. Ein analoger Effekt ist auch beim Siliziumdioxid und γ-Aluminiumoxid denkbar.

4.1.5 Spektroskopische Untersuchungen der Metallspezies

Eine weitere geeignete Methode zur Untersuchung des Festkörperredoxaustausches ist die Untersuchung der gebildeten Metallspezies mit Synchrotonstrahlung (XAFS). Nach Gleichung 2.14 in Abschnitt 2.4.2 sollte durch den Festkörperredoxaustausch eine Veränderung der Oxidationszahl einhergehend mit einer Umgebungsänderung des Metalls erfolgen. Chemische, strukturelle und elektronische Informationen über die direkte Umgebung des Metalls können durch die komplexe Feinstruktur erhalten werden (XANES). In der Regel kommt hier dem Übergang von 1s $\rightarrow$ 3d besondere Bedeutung zu. Hierbei handelt es sich um eine Vorkantenstruktur über deren Intensitätswerte z. B. zwischen einer tetraedrischen und oktaedrischen Struktur unterschieden werden kann. Allerdings gelingt diese Aussage nicht bei Metallen mit gefüllten d-Orbitalen (z. B. Gallium und Zink), da diese keine Vorkantenstruktur besitzen. Demnach werden weitere Kriterien zur Evaluierung von XANES-Spektren benötigt. Dies sind die Kantenposition, die Intensität und Position des ersten Absorptionsmaximums (sogenannte *withe line*), sowie die Kantenbreite [103]. So verschiebt sich die Kantenposition mit zunehmender Wertigkeit des Metalls und zunehmender Elektronegativität des Liganden zu höheren Werten [114, 115]. Weiterhin wird für zinkhaltige Komplexe ein Zusammenhang zwischen der Intensität der *white line* (I_{wl}) und der Koordination beschrieben: oktaedrisch koordiniertes Zink > fünffach koordiniertes Zink > tetraedrisch koordiniertes Zink [103, 116, 117]. Gleichzeitig verringert sich mit abnehmender Koordinationszahl die Kantenbreite [103].

In Abbildung 4.12 sind die XANES-Spektren für zinkhaltige Systeme dargestellt. Das Spektrum der mechanischen Mischung Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) besitzt wie erwartet die gleichen Merkmale wie das des metallischen Zinks (Spektrum II und I in Abbildung 4.12). Nach dem TPHE-Experiment (Spektrum III in Abbildung 4.12) kann neben einer Intensitätszunahme der *white line* eine Verschiebung des zweiten Absorptionsmaximums von 9,695 zu 9,720 keV beobachtet werden. Das Spektrum des Systems Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE hat ähnliche Strukturmerkmale wie das Spektrum des Zn-ZSM-5, der über Ionenaustausch in flüssiger Phase hergestellt wurde (Spektrum IV in Abbildung 4.12). Lediglich die Intensität der *white line* ist beim Zn-ZSM-5 größer als beim Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE. Neben der Intensitätsänderung der *white line* kann eine Verschiebung der Zn-K-Kante zu höheren Werten und eine Verringerung der Kantenbreite am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE beobachtet werden. Die Werte hierzu sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Ebenfalls weisen die

TPHE-Spektren der Mischungen aus Zink und H-ZSM-5(13,5), NH_4-Y, H-Y bzw. SiO_2 nach TPHE die gleichen Charakteristika auf, wie das des Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE.

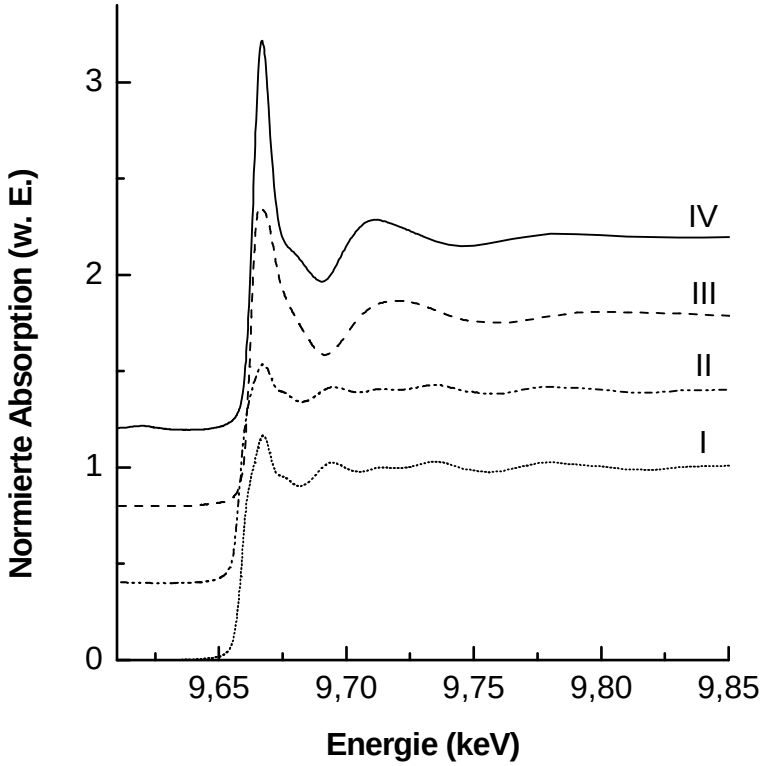


Abbildung 4.12. XANES-Spektren von Zink-Folie (I), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) (II), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE (III) und Zn-ZSM-5 (IV); gestaffelte Darstellung (jeweils um 0,4 w. E.).

In Tabelle 4.4 sind neben eigenen auch Ergebnisse von Referenzsubstanzen mit jeweils vier, fünf oder sechs nächsten Nachbarn aus der Arbeit von Eggers-Borkenstein [103] aufgelistet. Demnach liegt das Zink im Zn-ZSM-5 aufgrund der hohen Intensität der *white line* mit 2,0 w. E. oktaedrisch koordiniert vor. Dies ist in Übereinstimmung mit den Werten die in der Literatur für dieses System beschrieben sind [118, 119]. Es wird dadurch erklärt, dass sich beim Ionenaustausch in flüssiger Phase ein Hexahydratkomplex des Zinks bildet, der an den Kationenpositionen im Zeolith für den Ladungsausgleich sorgt.

Die Intensitätswerte der *white line* der Systeme Zn+Träger TPHE sind geringer, als die des Zn-ZSM-5. Hieraus könnte die Gegenwart einer Mischung von tetraedrisch und oktaedrisch

Tabelle 4.4. XANES Ergebnisse der Mischungen aus Zink und Träger

Probe	**Zn-K-Kante (eV)**[a]	**I_{wl} (w. E.)**	**Kantenbreite (eV)**
Zn^{2+} (4 O) [103][b]		1,6	7,4
Zn^{2+} (5 O) [103][c]		1,8	2,6
Zn^{2+} (6 O) [103][d]		2,1	3,8
Zn	0,0	1,2	8,4
Zn-ZSM-5	4,4	2,0	3,4
Zn-ZSM-5[e]	3,0	1,5	6,0
ZnO	1,9	1,4	7,5
nach TPHE			
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)	3,3	1,6	4,0
Zn+H-ZSM-5(13,5)	3,3	1,5	3,9
Zn+NH_4-Y	2,3	1,7	4,1
Zn+H-Y	2,7	1,4	3,9
4%Zn+SiO_2	3,0	1,4	4,9

[a] Kantenverschiebung bezogen auf K-Kante (9,659 keV) für metallisches Zink

[b] vier Sauerstoff-Liganden in ZnO

[c] fünf Sauerstoff-Liganden in Bis(N-benzoylglycinato)triaquazinc(II)-Dihydrat

[d] sechs Sauerstoff-Liganden in Bis(hydrogenmaleato)tetraquazinc(II)

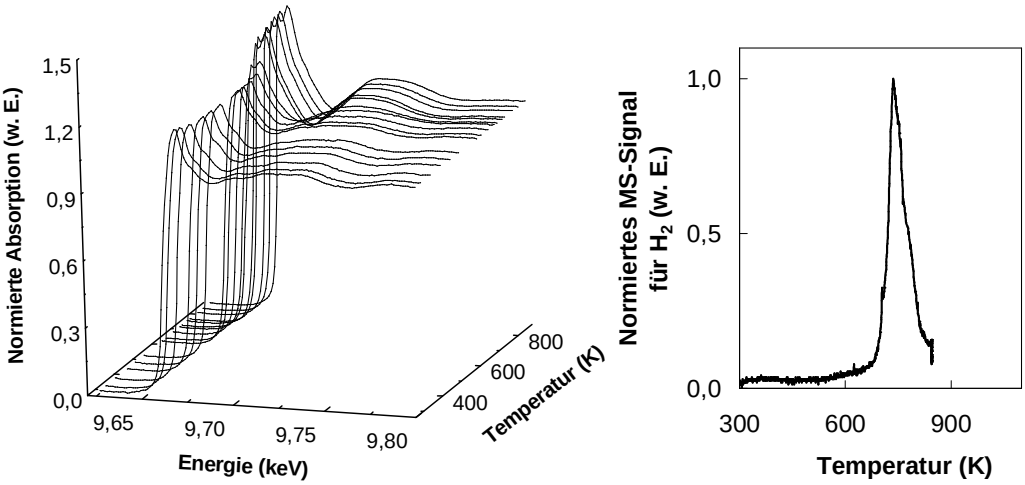
[e] Ergebnisse einer *in situ* Dehydratisierung bei 775 K, Dr. Anke Hagen

koordinierten Zinkspezies und damit einhergehend ein nicht vollständiger Festkörperredoxaustausch gefolgert werden. Jedoch wurde bereits von Hagen *et al.* [119] gezeigt, dass beim Zn-ZSM-5 durch Aufheizen die Intensität der *white line* verringert wird. Dies ist die Folge eines Dehydratisierungsprozesses und somit die Folge der Abnahme der Koordinationszahl am Zink. Letztendlich werden dadurch die gleichen Werte erreicht, wie sie in den Proben Zn+Träger TPHE beobachtet werden (vgl. Tabelle 4.4). Als Konsequenz ist in den Mischungen von Zn+Träger TPHE ein geringerer Wassergehalt als im Zn-ZSM-5 anzunehmen. Dies ist verständlich, da das Zink im Festkörperredoxaustausch ohne Hydrathülle involviert ist, während am Ionenaustausch in der flüssigen Phase hydratisierte Zinkionen beteiligt sind.

Beim Vergleich der Kantenlage der Zn-K-Kante (vgl. Tabelle 4.4) des metallischen Zinks

und der TPHE-behandelten Proben kann die Verschiebung (2,3 – 3,3 eV) sowohl eine Folge der Oxidation des Metalls als auch einer Veränderung der nächsten Nachbarn von Zink (im Metall) durch Sauerstoff (im Träger) sein. Diese Ergebnisse bestätigen die der TPHE-Untersuchungen. Folglich hat neben der Reduktion des Wasserstoffs die Oxidation des Zinks stattgefunden, die wiederum mit einer Umgebungsänderung des Metalls einhergeht.

Deutlicher wird dieser Zusammenhang bei einem *in situ* XANES-TPHE-Experiment. In Abbildung 4.13 sind die XANES-Spektren (a) und das korrespondierende TPHE-Spektrum (b) eines solchen Experiments für das System Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 4.13. *In situ* XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und das korrespondierende TPHE-Spektrum (b).

Die Veränderung an der Zn-K-Kante während des Heizprozesses ist offensichtlich. Die Intensitätszunahme des ersten Absorptionsmaximums mit zunehmender Temperatur ist deutlich zu erkennen. Außerdem bildet sich auch hier eine breite Absorptionsbande im Bereich von 9,720 keV. Beim ersten Absorptionshöhepunkt bildet sich eine Doppelmaximum-Charakteristik aus. Das ist nicht ungewöhnlich. Eine solche Charakteristik wird auch im Zn-K-XANES-Spektrum eines Zink-Silikalits beobachtet [119]. Der Zink-Silikalit hat den gleichen strukturellen Aufbau wie der ZSM-5. Lediglich sind die Al^{3+} durch Zn^{2+} ausgetauscht. Das Zink ist somit tetraedrisch koordiniert. Weiterhin wurde dieses Doppelmaximum in eigenen Untersuchungen beim Erhitzen (Dehydratisieren) eines Zn-ZSM-5 beob-

achtet.

Die Verschiebung der Kantenposition in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

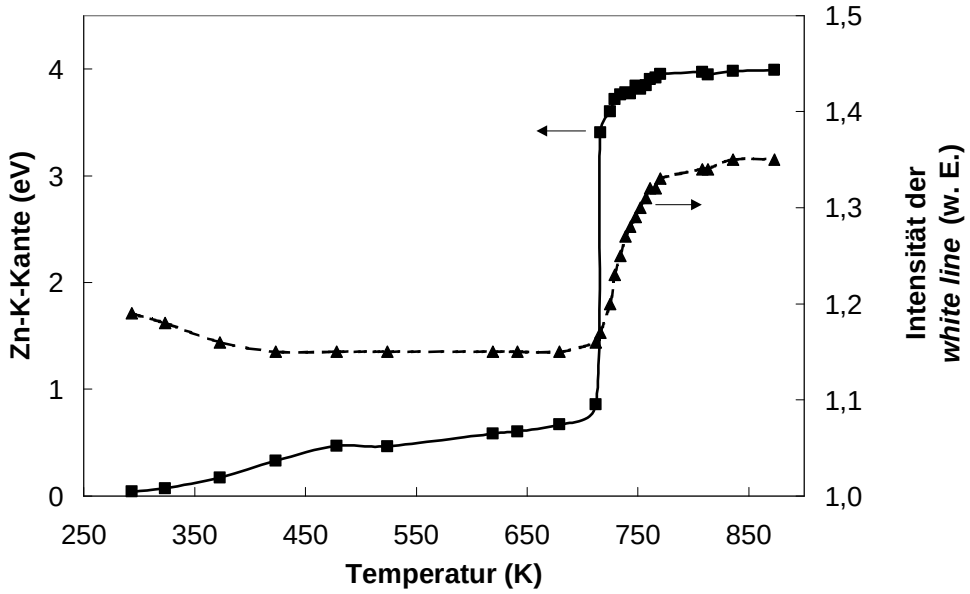


Abbildung 4.14. Veränderung der Kantenposition (■) und der Intensität der *white line* (▲) in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5).

Im Bereich unterhalb von 700 K kann nur eine leichte Verschiebung der Kantenposition beobachtet werden. Ferner ist die Intensität der *white line* nahezu gleichbleibend. Oberhalb der Temperatur kommt es zu einem sprunghaftem Anstieg der beiden Werte. Demnach erfolgt der Festkörperredoxaustausch in einem schmalen Temperaturbereich. Der Prozess ist bei ca. 770 K abgeschlossen. In diesem Bereich sollte eine Phasenumwandlung des Zinks von stattfinden (T_{Fp} = 692,7 K). Offenbar ist das Schmelzen des Zink-Kristalls prozessbestimmend. Nach der Reaktion beträgt die Kantenverschiebung 4,0 eV und die Intensität der *white line* 1,35 w. E. Überdies wird eine Abnahme der Kantenbreite von 9,9 auf 3,5 eV beobachtet. Wie bereits beschrieben, weisen diese Werte auf eine Erhöhung der Wertigkeit des Metalls hin und lassen weiterhin auf eine tetraedrische Umgebung des Zinks in den Zeolithkanälen schließen [103, 116, 117, 120]. Bei der Untersuchung des austretenden Gases fällt auf, dass die Veränderungen an der Zn-K-Kante einhergehend mit der Entwicklung von Wasserstoff

sind (Abbildung 4.13(b)). Die Temperatur am Höchstpunkt (737 K) ist annähernd identisch mit der, die in den TPHE-Untersuchungen gemessen wurde (714 K).

Ferner ist die Linear-Kombinations-Analyse des *in situ* XANES-TPHE-Experiments in Abbildung 4.15 gezeigt. Der Anteil des metallischen Zinks ($\alpha(Zn^0)$) nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Gleichzeitig nimmt der Anteil der kationischen Spezies ($\alpha(Zn^{x+})$) mit zunehmender Temperatur zu. Der Schnittpunkt der beiden Kurven (734 K) korrespondiert mit der Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung (737 K) in Abbildung 4.13(b). Zusammengefasst wird durch dieses Experiment die Annahme des Festkörperredoxaustausches durch die Tatsache getragen, dass zwei Prozesse gleichzeitig ablaufen:

1. die Oxidation des metallischen Zinks zu einer kationischen tetraedrisch koordinierten Zinkspezies
2. die Reduktion der Protonen des Trägers zu Wasserstoff

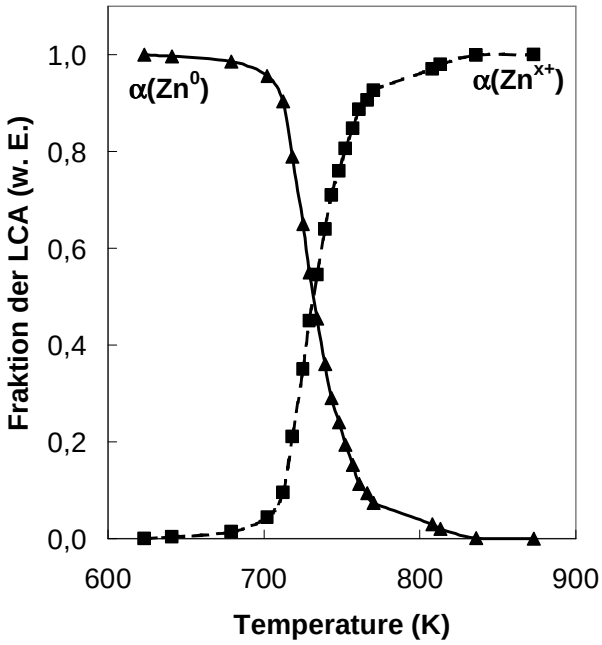


Abbildung 4.15. Anteil von Zn^0 (▲) und Zn^{x+} (■) bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse.

Des Weiteren sind die XANES-Spektren für ausgewählte galliumhaltige Systeme in Abbildung 4.16 dargestellt. Die zugehörigen Daten sind neben einigen Referenzdaten in Tabelle

4.5 aufgelistet. Es wurde bereits beim System Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) gezeigt, dass das Zn-K-XANES-Spektrum die gleichen Charakteristika aufweist, wie das des reinen Metalls (vgl. Abbildung 4.12 Spektrum I und II). Reines Gallium als Referenzmaterial scheidet aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes aus. Jedoch zeigt die Mischung Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) die gleichen Merkmale, wie eine Mischung aus Ga und Siliziumdioxid, die von Meitzner *et al.* [107] als Referenzmaterial verwendet wurde (vgl. Tabelle 4.5).

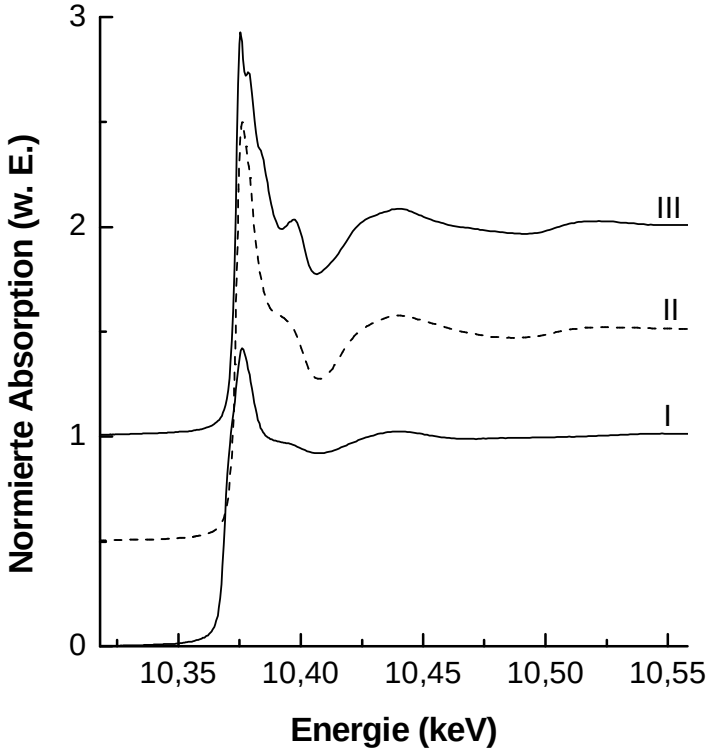


Abbildung 4.16. XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) (I), Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE (II) und Ga+γ-Al_2O_3 TPHE (III); gestaffelte Darstellung (jeweils um 0,5 w. E.).

Ähnlich wie bei dem System mit Zink nimmt die Intensität der *white line* für Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) nach dem TPHE-Experiment zu. Weiterhin kann auch hier die Verschiebung der Ga-K-Kante zu höheren Energiewerten und die Abnahme der Kantenbreite beobachtet werden (siehe Tabelle 4.5). Bei gleicher struktureller Anordnung (z. B. tetraedrisch) ist die Intensität der *white line* beim Ga(III) größer als beim Zn(II) [121]. Dies trifft für die in Tabelle 4.5 aufgelisteten Referenzsubstanzen ebenfalls zu. Während die Intensität der *white*

line für Zn(II)(tet) bei ca. 1,6 w. E. beobachtet wird, liegt sie für Ga(III)(tet) bereits bei 1,9 w. E.. Weiterhin wird für einen imprägnierten Pt/Ga/BEA nach der Kalzinierung ein tetraedrischer Einbau von Ga^{3+} in das Zeolithgerüst beschrieben [122]. Dieser Einbau ist im Gegensatz zu tetraedrischem Ga(III) [107, 123] in einem Gallium-Silikalit unter reduktiven Bedingungen nicht stabil. Bei imprägnierten Ga(III)-Zeolithen (Ga/MFI bzw. Pt/Ga/BEA) wird unter reduktiven Bedingungen neben der Verschiebung der Ga-K-Kante zu niederen Werten eine Intensitätsabnahme der *white line* beobachtet [107, 122], d. h. umgekehrt als die hier gemachten Beobachtungen. Somit kann die Reduktion als entgegengesetzter Prozess zum Festkörperredoxaustausch betrachtet werden. Jedoch endet die Reduktion nicht bei metallischer Gallium-Spezies, sondern bei einer Galliumhydrid-Form (GaH_x) [107].

Tabelle 4.5. XANES Ergebnisse der Mischungen aus Gallium und Träger

Probe	**Ga-K-Kante (eV)**[a]	**I_{wl} (w. E.)**	**Kantenbreite (eV)**
Ga^{3+} (tet) [107][b]	5,7	1,9[e]	2,2[f]
Ga^{3+} (okt) [107][c]	6,3	2,4[e]	2,4[f]
Ga [107][d]	0,1	1,4[e]	5,9[f]
Ga+NH_4-ZSM-5(13,5)	2,1	1,4	7,0
nach TPHE			
Ga+NH_4-ZSM-5(13,5)	6,8	2,0	2,3
Ga+NH_4-Y	6,7	1,9	2,1
Ga+H-Y	6,6	1,9	2,2
Ga+SiO_2	6,6	1,9	4,7
Ga+γ-Al_2O_3	6,8	1,9	1,7

[a] Kantenverschiebung bezogen auf K-Kante (10,367 keV) für metallisches Gallium

[b] tetraedrische Koordination in Ga-Silikalit

[c] oktaedrische Koordination in $Ga(NO_3)_2 \cdot x\ H_2O$

[d] 0,1 g Gallium in einer Mischung mit 0,9 g Siliziumdioxid

[e] aus Spektrum abgelesen; $\pm$0,04 w. E.

[f] aus Spektrum abgelesen; $\pm$0,4 eV

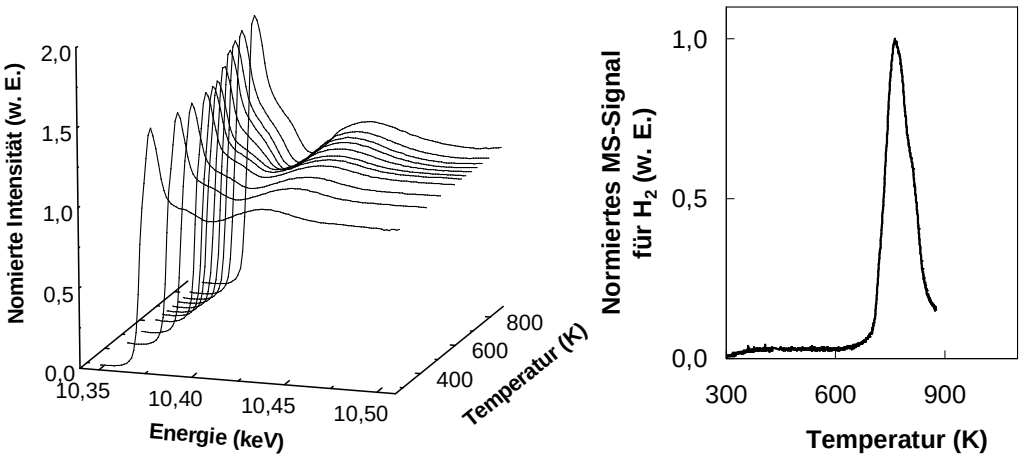
Die XANES-Spektren der Systeme aus Gallium und NH_4-Y, H-Y bzw. SiO_2 nach TPHE weisen die gleichen Merkmale auf, wie das Spektrum des Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE. Dagegen hat das Ga-K-XANES-Spektrum des TPHE behandelten Ga+γ-Al_2O_3 noch zusätzliche Merkmale (Abbildung 4.16, Spektrum III). Neben einer Doppelmaximum-

Charakteristik der *white line* treten Absorptionsmaxima bei ca. 10,379 und 10,385 keV auf. Weiterhin ist die Absorption bei 10,400 keV im Vergleich zum Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE viel ausgeprägter. Eine ähnliche Doppelmaximum-Charakteristik kann im XANES-Spektrum von Ga_2O_3 beobachtet werden. Bei diesem Oxid liegt das Ga^{3+} in gleichen Anteilen oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert vor [122,123]. Eine solche Verteilung kommt auch für das System Ga+γ-Al_2O_3 TPHE in Frage. Da der Träger über eine defekte Spinell-Struktur verfügt, ist es durchaus denkbar, dass sich die gebildeten Kationen statistisch auf die Oktaeder- und Tetraederlücken aufteilen.

Insgesamt lassen die Ergebnisse auf eine Oxidation des Galliums schließen, wobei die kristallographische Umgebung des Absorberatoms nicht eindeutig identifizierbar ist. Zwar weisen die Intensitätswerte der *white line* auf eine tetraedrische Koordination hin, jedoch spricht die Kantenverschiebung dagegen; denn in der Literatur wird für Ga^{3+}(okt) eine größere Kantenverschiebung als für Ga^{3+}(tet) beschrieben [107, 122]. Die Werte der Kantenverschiebung der untersuchten Proben liegen eher im Bereich einer sechsfachen Koordination, wie es im $Ga(NO_3)_2 \cdot x\ H_2O$ der Fall ist (vgl. Tabelle 4.5). Die Unterscheidung zwischen diesen Anordnungen gestaltet sich ohne weitere Referenzsubstanzen schwierig. Dennoch bestätigen die XANES-Ergebnisse die Festkörperredoxreaktion. Des Weiteren kann eine Bildung einer Ga^{+}-Spezies (und damit eine Mischkationenverteilung wie sie in Abschnitt 4.1.2 postuliert wurde) bei den Systemen nach der TPHE ausgeschlossen werden. Die hohe Kantenverschiebung und die hohe Intensität der *white line* aus den XANES-Experimenten sprechen für eine höhere Oxidationszahl.

Der Zusammenhang zwischen den Veränderungen an der Ga-K-Kante und der Bildung von Wasserstoff im TPHE-Experiment kann ebenfalls am Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) anhand eines *in situ* XANES-TPHE-Experiments gezeigt werden. Die XANES-Spektren hierzu sind in Abbildung 4.17(a) und das dazugehörige TPHE-Spektrum in Abbildung 4.17(b) gezeigt.

Analog zu den Ergebnissen der zinkhaltigen Probe kann auch hier eine Intensitätszunahme der *white line* und die Ausbildung einer breiten Absorptionsbande im Bereich von 10,440 keV mit zunehmender Temperatur beobachtet werden. Einhergehend mit den Veränderungen an der Ga-K-Kante wird bei der Untersuchung des Abgases die Bildung von Wasserstoff beobachtet (Abbildung 4.17(b)). Die Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung in diesem Experiment (763 K) liegt etwas oberhalb der Temperatur die in der



(a) (b)

Abbildung 4.17. *In situ* XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und das korrespondierende TPHE-Spektrum (b).

TPHE-Untersuchung (699 K) bestimmt wurde. Weiterhin erlaubt die Auftragung der Intensitätswerte der *white line* und der Kantenverschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur eine anschaulichere Darstellung. Sie ist in Abbildung 4.18 gegeben.

Unterhalb von 650 K wird nur eine leichte Verschiebung der Kantenposition und sogar eine leichte Intensitätsabnahme der *white line* mit zunehmender Temperatur beobachtet. Im Bereich zwischen 650 und 800 K nehmen beide Werte stark zu. Der Anstieg ist nicht ganz so sprunghaft wie im Falle des Zinks (vgl. Abbildung 4.14). Der Festkörperredoxaustausch erfolgt demnach über einen größeren Temperaturbereich. Vorstellbar wäre eine stufenweise Oxidation über Ga^+ nach Ga^{3+}. Einen Hinweis darauf gibt der zunächst steile Anstieg der Intensitätswerte für die *white line* im Bereich von 670 bis 735 K. Oberhalb von 743 K wird der Anstieg der Werte kleiner. Im Vergleich dazu ist der Anstieg beim Zink wesentlich sprunghafter. Insgesamt beträgt nach der Reaktion die Kantenverschiebung des galliumhaltigen Systems an der Ga-K-Kante 7,1 eV und die Intensität der *white line* 1,7 w. E., woraus auf eine Oxidation des Galliums geschlossen werden kann (siehe oben). Offensichtlich ist beim Gallium das Schmelzen des Metalls nicht prozessbestimmend, da der Schmelzpunkt von Gallium (302,9 K) weitaus geringer ist, als der des Zinks (692,7 K). Möglicherweise wird für eine erfolgreiche Redoxreaktion eine ausreichende Mobilität der Protonen benötigt, die erst bei Temperaturen oberhalb von 650 K erreicht wird.

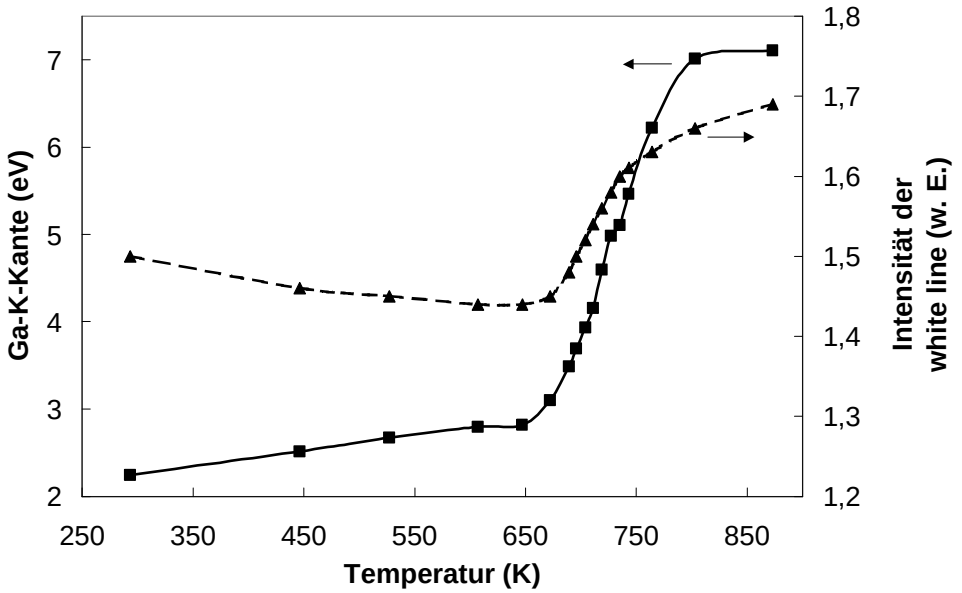


Abbildung 4.18. Veränderung der Kantenposition (■) und der Intensität der *white line* (▲) in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5).

Überdies ist in Abbildung 4.19 die Linear-Kombinations-Analyse des *in situ* XANES-TPHE-Experiments dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil des metallischen Galliums ab ($\alpha(Ga^0)$) und der Anteil der kationischen Spezies ($\alpha(Ga^{x+})$) nimmt zu. Der Wechsel erfolgt im Vergleich zu Zink über einen breiteren Temperaturbereich. Außerdem kann auch hier eine unterschiedlich starke Steigung in den Bereichen zwischen 670 – 735 K und 743 –843 K beobachtet werden. Dies könnte ein Anhaltspunkt für die Oxidation über Ga^+ nach Ga^{3+} sein.

Weiterhin ist der Schnittpunkt der beiden Kurven (713 K) etwas geringer als die Temperatur am Höchstpunkt des zugehörigen TPHE-Spektrums (763K, siehe Abbildung 4.17(b)). Daraus folgt, dass bereits die Hälfte des Galliums oxidiert ist, obwohl die maximale Wasserstoffentwicklung noch nicht erreicht ist. Dies unterstützt die Annahme, dass die Oxidation über Ga(I) verläuft. Bei der Oxidation zu Ga^+ werden weniger Protonen der Brønstedsäurezentren reduziert, als bei einer Oxidation zu Ga^{3+}. Unter der Annahme, dass zunächst alles Gallium zu Ga^+ oxidiert wird und erst in einem zweiten Schritt die Oxidation von Ga^+ zu Ga^{3+} erfolgt, sollte die größte Menge an Wasserstoff erst beim zweiten Oxidationsschritt

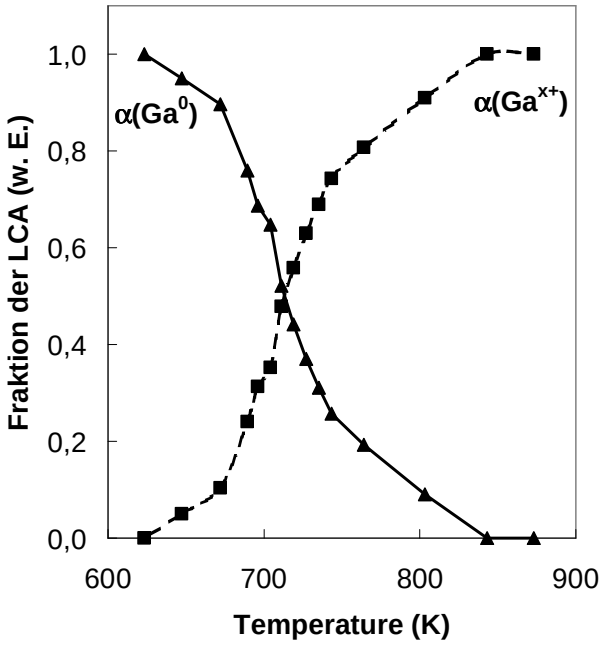


Abbildung 4.19. Anteil von Ga^0 (▲) und Ga^{x+} (■) bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse.

gebildet werden. Aus dieser Aussage folgt wiederum, dass die maximale Wasserstoffentwicklung erst bei höheren Temperaturen stattfinden sollte als die Temperatur bei der die Hälfte des Metalls abreagiert ist.

Analog zum zinkhaltigen System konnte durch das *in situ* XANES-TPHE-Experiment das Stattfinden des Festkörperredoxaustausches durch die simultane Oxidation des Metalls und der Reduktion der Träger-Protonen zu Wasserstoff bestätigt werden.

Zur Auswertung der XANES-Spektren der mangan- und eisenhaltigen Systeme sollte der Vorkantenstruktur besondere Bedeutung zu kommen, da diese Elemente über eine nicht komplett gefüllte d-Schale verfügen und aus diesem Grund der Übergang von 1s → 3d denkbar ist. In Abbildung 4.20 sind die XANES-Spektren an der Fe-K-Kante und an der Mn-K-Kante von ausgewählten Systemen dargestellt. Die XANES-Spektren der Proben Me+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Me+SiO_2 TPHE besitzen die gleichen Merkmale wie das in Abbildung 4.20 für Me+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE dargestellte Spektrum (Me = Fe bzw. Mn).

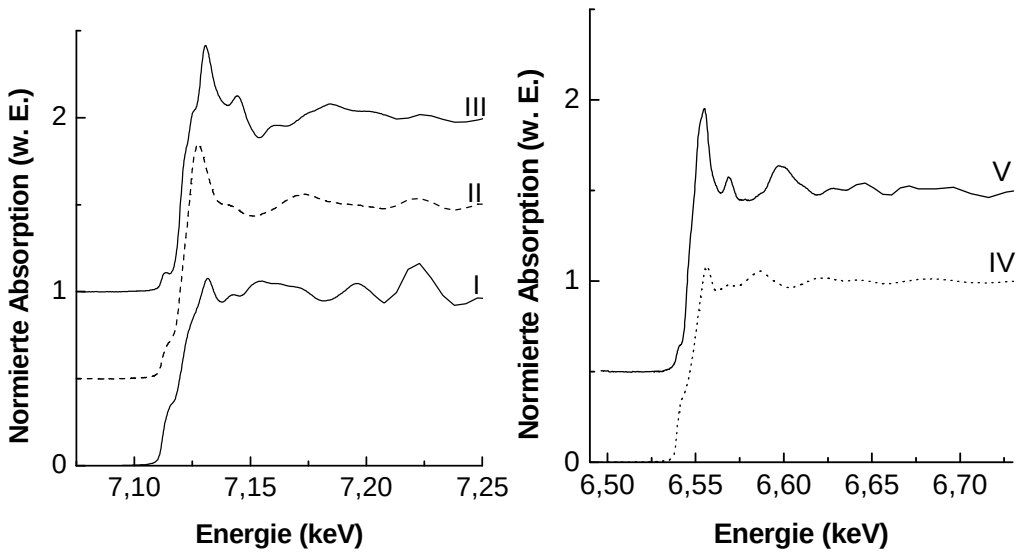


Abbildung 4.20. XANES-Spektren an der Fe-K-Kante (a) und Mn-K-Kante (b); Fe-Folie (I), Fe+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE (II), Fe+γ-Al_2O_3 TPHE (III), Mn-Folie (IV) und Mn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE (V); gestaffelte Darstellung (jeweils um 0,5 w. E.).

Das Spektrum für Fe+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE zeichnet sich durch eine *white line* bei 7,128 und durch eine Schulter bei 7,142 keV aus. Im Vergleich zum Eisenmetall ist einerseits eine Intensitätszunahme der *white line* (1,1 auf 1,4 w. E.) und anderseits eine Intensitätsabnahme von 0,3 auf 0,2 w. E. der schlecht aufgelösten Vorkantenstruktur (7,114 eV) zu beobachten (vgl. Spektrum I und II in Abbildung 4.20(a)). Im Gegensatz dazu werden für Fe+γ-Al_2O_3 TPHE mehrere Absorptionsmaxima beobachtet. Dies sind neben einer Schulter bei 7,125 keV zwei weitere Maxima bei 7,131 und 7,144 keV. Weiterhin kann hier eine ausgeprägte Vorkantenstruktur bei 7,114 keV mit einer Intensität von 0,1 w. E. identifiziert werden (siehe Spektrum III in Abbildung 4.20(a)). Ein ähnliches XANES-Spektrum besitzt Fe_2O_3 [124]. Hier werden Absorptionsmaxima bei ca. 7,131, 7,134, 7,139 und 7,149 beobachtet. Das Eisen(III) ist hier verzerrt oktaedrisch koordiniert. In Abschnitt 4.1.3 wurde mittels XRD gezeigt, dass am Fe+γ-Al_2O_3 die Bildung eines Eisenaluminat-Spinells bevorzugt ist. Die gebildeten Kationen befinden sich in den Oktaederlücken des Spinells und sind demnach ähnlich koordiniert wie im Fe_2O_3. Die Intensität der Vorkantenstruktur des Fe+γ-Al_2O_3 TPHE bestätigt diese Annahme. Sie liegt im Intensitätsbereich für Proben mit

oktaedrischer Koordination wie z. B. im Eisen(III)acetylacetonat (0,1 w. E.). Für Proben mit tetraedrischer Koordination nimmt die Intensität der Vorkantenstruktur deutlich zu [125].

Interessant ist, dass bei allen Mischungen aus Eisen und Träger nach der TPHE keine Verschiebung der K-Kante zu höheren Werten beobachtet wird. Eigentlich sollte sich die Kante mit steigender Wertigkeit des Metalls pro Oxidationszahl um einige eV verschieben [126]. Eine mögliche Schlussfolgerung wäre, dass es keine Festkörperredoxreaktion gegeben hat. Dagegen spricht aber die Intensitätsänderung der *white line* und der Vorkantenstruktur (insbesonders am Fe+γ-Al_2O_3 TPHE). Zudem wird die Lage des ersten Absorptionsmaximums im Vergleich zum Metall zu niedrigeren Werten verschoben (4 eV), was eine Verringerung der Kantenbreite zur Folge hat. Diese Ergebnisse weisen wiederum auf eine Umgebungsänderung des Absorberatoms und damit einhergehend auf den Festkörperredoxaustausch hin. Aus den TPHE-Resultaten ist bekannt, dass Eisen nur zu ca. 30 % in einem Festkörperredoxaustausch reagiert. Demnach liegt in der Probe neben oxidierter auch noch ein Großteil an metallischer Fe-Spezies vor und es kommt zu einer Überlagerung beider Spektren. Dies kann die Ursache für die experimentellen Befunde sein.

Ähnliche Merkmale finden sich in den Spektren der Systeme Mangan und Träger nach der TPHE wieder (Abbildung 4.20(b)). Die Kantenverschiebung ist mit 0,5 eV zu höheren Werten sehr gering. Dafür nimmt die Intensität der *white line* im Vergleich zum Metall von 1,1 auf 1,5 w. E. zu. Wie beim metallischen Mangan kann bei 6,598 keV ein Absorptionsmaximum bei den Systemen nach der TPHE beobachtet werden, welches jedoch intensiver ist. Weiterhin wird die dritte Absorptionsbande von 6,586 keV im Metall nach 6,598 keV in den Systemen Mn+Träger TPHE (Träger = NH_4-ZSM-5(13,5), H-ZSM-5(13,5), SiO_2) verschoben. Insgesamt weisen die experimentellen Befunde auf eine Umgebungsänderung des Mangans hin. Allerdings hat hier analog zum Eisen offensichtlich keine quantitative Umsetzung des Metalls stattgefunden. So kommt es zu einer Überlagerung der XANES-Spektren von metallischer und kationischer Spezies.

4.1.6 Beeinflussung der Zeolithstruktur durch den Festkörperredoxaustausch

In den vorangegangen Abschnitten (Abschnitt 4.1.1, 4.1.2 und 4.1.4) wurde bereits die Dehydroxylierung während der thermischen Belastung im TPHE-Experiment angesprochen.

Dehydroxylierungsprozesse haben Einfluss auf die Zeolithstruktur (z. B. auf die Kristallinität oder die Porenstruktur). Röntgendiffraktogramme geben Auskunft über den Einfluss des Festkörperredoxaustausches auf die Struktur des Zeoliths. In Abbildung 4.21 und 4.22 sind die Diffraktogramme der Mischungen aus Zink und Zeolith (Y und ZSM-5) vor und nach der TPHE dargestellt.

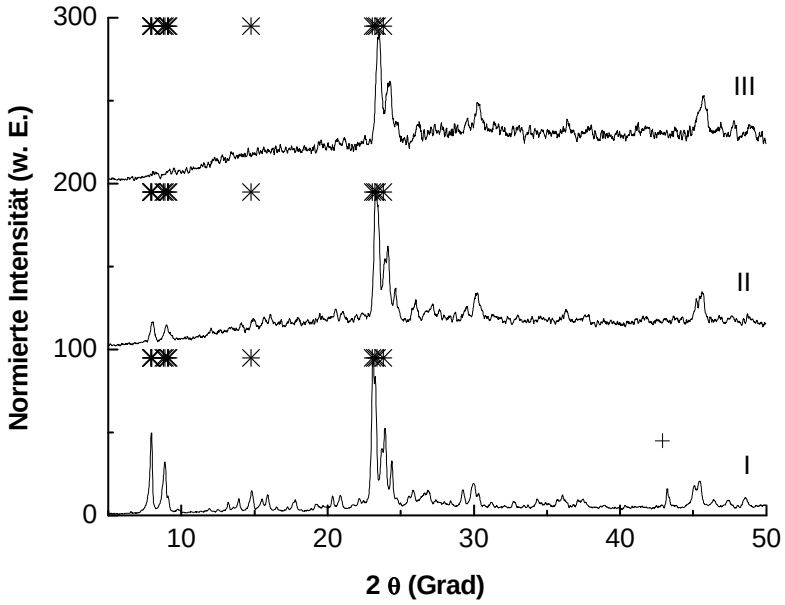


Abbildung 4.21. XRD von Zn+H-ZSM-5(13,5) (I), Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (II) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE (III); Sterne markieren die intensivsten Reflexe für ZSM-5 [127], das Kreuz markiert den Reflex für metallisches Zink; gestaffelte Darstellung (jeweils um 100 w. E.).

Für beide Zeolithtypen (Y und ZSM-5) sind vor der TPHE deutlich die entsprechenden Reflexe für den reinen Zeolith [127] und der Reflex für metallisches Zink [29] zu erkennen. Bei den Mischungen aus Zink und der H-Form der Zeolithe werden die Reflexe des Trägers selbst nach dem TPHE-Experiment beibehalten. Allerdings ist eine Zunahme des Hintergrundrauschens zu vermerken (vgl. Abbildungen 4.21 und 4.22 Diffraktogramm I und II). Die Zunahme des Hintergrundrauschens deutet auf eine Abnahme der Kristallinität durch die thermische Behandlung hin. Trotzdem bleibt die Struktur selbst beim weniger stabilen H-Y Zeolith erhalten.

Im Gegensatz dazu kann eine verstärkte Intensitätsabnahme der Reflexe und ein Anstieg

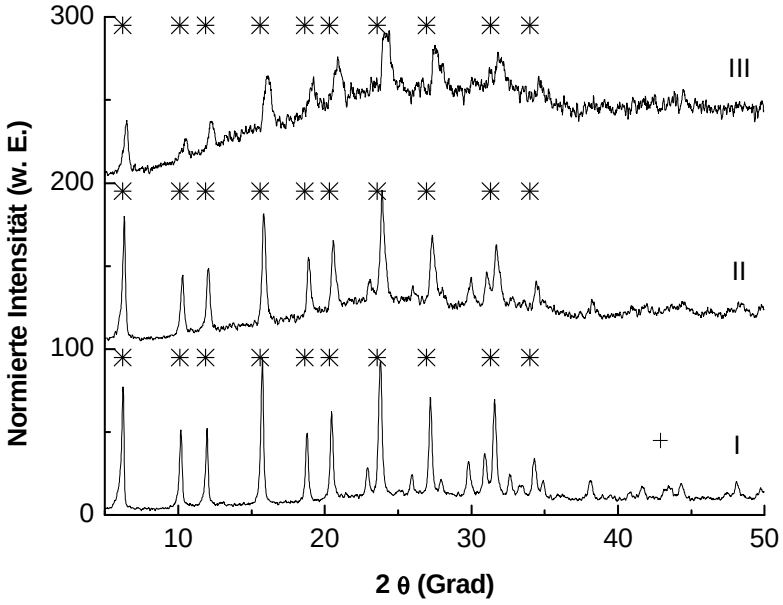


Abbildung 4.22. XRD von Zn+H-Y (I), Zn+H-Y TPHE (II) und Zn+NH_4-Y TPHE (III); Sterne markieren die intensivsten Reflexe für den Y Zeolith [127], das Kreuz markiert Reflex den für metallisches Zink; gestaffelte Darstellung (jeweils um 100 w. E.).

des Hintergrundes bei den Mischungen aus Metall und der Ammoniumform des jeweiligen Zeoliths nach dem TPHE-Experiment beobachtet werden. Folglich ist der Effekt der Amorphisierung in diesen Systemen viel stärker ausgeprägt. Dies tritt in besonderem Maße beim System mit NH_4-Y auf (Abbildung 4.22, Diffraktogramm III). Hier wird ein sehr starker Anstieg der Basislinie und eine starke Intensitätsabnahme der Reflexe beobachtet. Deutlich wird dieser dieser Aspekt beim Hinzuziehen des Diffraktogramms von 4%SiO_2 TPHE (Abbildung 4.23). Über den untersuchten Bereich wird eine breite Basislinie beobachtet, wie sie typisch ist für solche amorphe Materialien.

Allen Systemen ist weiterhin gemein, dass der Reflex für metallisches Zink (2 θ = 43 Grad) nach der TPHE nicht mehr zu erkennen ist. Dies ist eine weiterer Beweis für die Festkörperredoxreaktion zwischen Metall und Träger. Zusammengefasst stehen die XRD-Ergebnisse in Einklang mit den Ergebnissen der anderen Charakterisierungsmethoden.

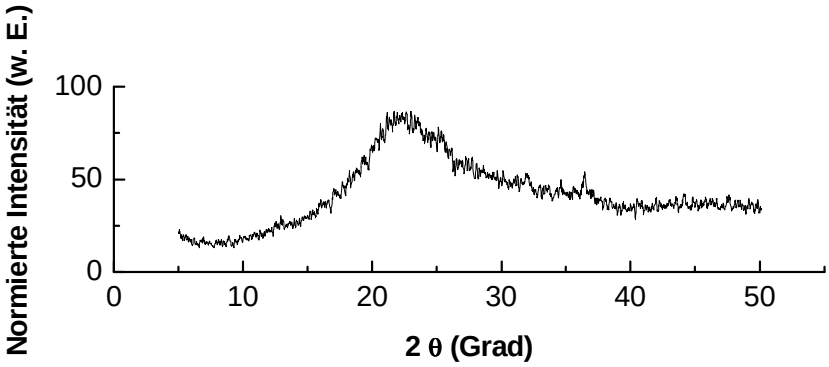


Abbildung 4.23. XRD von Zn+SiO_2 TPHE.

4.1.7 Bestimmung der sauren Eigenschaften der über den Festkörperredoxaustausch erhaltenen Katalysatoren

Durch den Festkörperredoxaustausch sollten die sauren Eigenschaften der Träger einerseits durch die Reaktion der Brønstedsäurezentren und andererseits durch die gebildeten Kationen, die als Lewissäurezentren auftreten können, verändert werden (vgl. Gleichung 2.14, Abschnitt 2.4.2). Hinsichtlich der Aktivität der hergestellten Systeme in den katalytischen Testreaktionen sind diese Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Informationen hierüber werden durch die Aufnahme von TPAD-Spektren erhalten. In den Abbildungen 4.24 bis 4.26 sind die TPAD-Spektren der Systeme aus Metall und Träger nach der TPHE gezeigt. In Abschnitt 4.1.1 wurde bereits über die TPAD-Ergebnisse der reinen Träger diskutiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und besseren Vergleichbarkeit sind die TPAD-Spektren der reinen Träger in den Diagrammen noch einmal aufgeführt. Weiterhin sind die Stoffmengen für das chemisorbierte Ammoniak in Tabelle 4.6 aufgelistet, wobei zwischen der Gesamtmenge und der Menge, die bei hoher Temperatur desorbiert (zwischen 773 und 833 K), unterschieden wird. Diese Unterscheidung wurde aufgrund der Tatsache gewählt, dass die katalytische Umsetzung von Ethan bei 823 K durchgeführt wird, also im Hochtemperaturbereich. Demnach erscheint es hinsichtlich der späteren Diskussion logisch die desorbierte Ammoniakmenge in diesem Temperaturbereich gesondert zu betrachten.

Das TPAD-Spektrum für Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE zeigt im Vergleich zum Spektrum des reinen Trägers deutliche Unterschiede (Abbildung 4.24 Spektrum I und II). Neben dem Maximum bei 690 K erscheint ein neues Desorptionsmaximum bei tieferen Temperaturen (480

Tabelle 4.6. Stoffmengen des im TPAD-Experiment desorbierten Ammoniaks der metallhaltigen Träger nach der TPHE (mmol/g)

	Y Zeolith	**ZSM-5 Zeolith**	**γ-Al_2O_3**	**SiO_2**
Träger				
Summe	0,69	0,57	0,24	0,01
Hochtemperatur[a]	0,03	0,04	0,01	0,00
mit Zn				
Summe	0,53	0,62	0,20	0,07
Hochtemperatur[a]	0,04	0,07	0,01	0,01
mit Ga				
Summe	0,45	0,38	0,21	0,01
Hochtemperatur[a]	0,03	0,03	0,02	0,00
mit Fe				
Summe	n. b.	0,34	n. b.	n. b.
Hochtemperatur[a]	n. b.	0,03	n. b.	n. b.
mit Mn				
Summe	n. b.	0,41	n. b.	n. b.
Hochtemperatur[a]	n. b.	0,04	n. b.	n. b.

[a] desorbierte NH_3-Stoffmenge zwischen 773 und 833 K

K). Ferner wird ein charakteristisches Tailing zu höherer Temperatur beobachtet, wobei die Desorptionslinie des Spektrums die Grundlinie selbst bei 833 K noch nicht erreicht hat. Demnach ist der Ammoniak bei dieser Temperatur noch nicht komplett desorbiert. Außerdem können in diesem Spektrum neben einem ausgeprägten Maximum bei 520 K einige stark überlappende Maxima bei T $>$ 640 K identifiziert werden, wobei die Gesamtmenge an desorbiertem Ammoniak im Vergleich zum reinen Träger etwas größer ist (vgl. Tabelle 4.6).

Die TPAD-Spektren von Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (Abbildung 4.24, Spektrum III, IV und V) sind sich sehr ähnlich. Im Vergleich zum reinen Träger sind die Desorptionsspektren breiter und geringer in ihrer Intensität. Während beim manganhaltigen System unterscheidbare Maxima ähnlich wie beim reinen Träger im Bereich zwischen 530 und 660 K zu beobachten sind, können

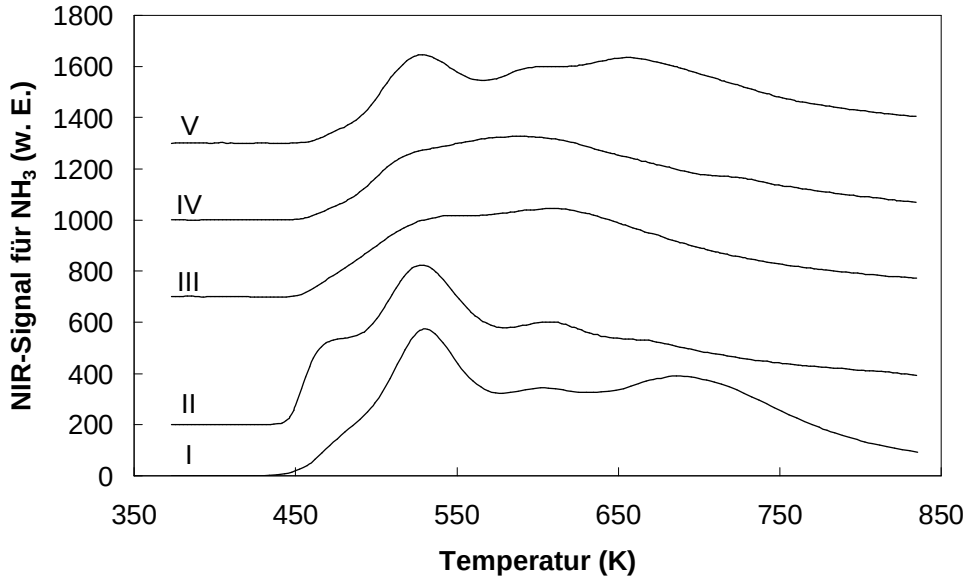


Abbildung 4.24. TPAD-Spektren von H-ZSM-5(13,5) TPHE (I), Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (II), Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE (III), Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE (IV) und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (V); gestaffelte Darstellung (II um 200, III um 500, IV und V um jeweils 300 w. E.).

für die anderen beiden Mischungen keine ausgeprägten Maxima beobachtet werden. Bei allen drei Systemen kann auch kein signifikantes Tailing zu höheren Temperaturen wie im Fall des Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE beobachtet werden.

Weiterhin sind die desorbierten NH_3-Mengen am Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE deutlich geringer als die des reinen Trägers. Wird nur die Menge an desorbiertem Ammoniak im Hochtemperaturbereich betrachtet, so nimmt die Menge in folgender Reihe ab (vgl. Tabelle 4.6):

Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE $>$ H-ZSM-5(13,5) TPHE $\approx$ Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE $\approx$ Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE $\approx$ Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE

Die hohe Menge an desorbiertem Ammoniak am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE reflektiert direkt das zu beobachtende Tailing im TPAD-Spektrum (Abbildung 4.24, Spektrum II). Ein solches Tailing zu höheren Temperaturen wurde auch im TPAD-Spektrum von zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen beobachtet, die einerseits mittels Ionenaustausch in flüssiger Phase und

andererseits mittels Festkörperionenaustausch hergestellt wurden [70]. Roessner *et al.* verknüpften die Ausbildung des Tailings mit der Bildung von kationischen Zinkspezies, wobei Ammoniak an den neu gebildeten stark sauren Lewissäurezentren (Zn^{2+}) adsorbiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Interpretation dieses Tailings bieten die Ergebnisse von Kazansky [128], der die Wasserstoffadsorption an zinkhaltigen ZSM-5 Zeolith und Mordenit mit variierendem Si/Al-Verhältnis untersucht hat. Durch die Verwendung von Wasserstoff als Sondenmolekül ist es möglich, anhand von Tieftemperatur-DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen zwischen den unterschiedlichen Kationenpositionen zu unterscheiden. An siliziumreichen zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen erfolgt bei der Adsorption von Wasserstoff an Zn^{2+}-Ionen eine ungewöhnlich starke Störung der H-H-Bindung und eine heterolytische Spaltung des molekularen Wasserstoffs unter der Ausbildung von neuen Hydroxylgruppen und Zinkhydriden [128]. Es wird angenommen, dass das Zn^{2+}-Ion sich in Nachbarschaft zu einem negativ geladenen AlO_4-Tetraeder befindet. Die verbleibende positive Ladung am Zink wird durch elektrostatische Wechselwirkungen mit weiter entfernt liegenden negativ geladenen AlO_4-Tetraedern kompensiert. Dadurch werden Säure-Base-Paare ($[Zn^{2+}OZ^{-}] \cdots [OZ^{-}]$) mit ungewöhnlichen Eigenschaften erzeugt. Es ist durchaus möglich, dass diese Säure-Base-Paare zu genau den Zentren korrespondieren, die für die starke Ammoniakadsorption bei den hohen Temperaturen verantwortlich sind.

Im TPAD-Spektrum des Zn+NH_4-Y TPHE in Abbildung 4.25 (Spektrum II) können drei ausgeprägte Desorptionsmaxima beobachtetet werden. Ohne diese Maxima irgendeiner speziellen Spezies zuzuordnen, deutet dieses Ergebnis auf Zinkionen hin, die im Y-Zeolith an unterschiedlichen Positionen lokalisiert sind. Diese Positionen können sich in der Sodalitheinheit [27] oder in den Superkäfigen [28,81] befinden. Neben den gebildeten Zinkionen tragen die verbleibenden Hydroxylgruppen ebenfalls einen Teil zum TPAD-Spektrum bei. Jedoch kann eine detailliertere Zuordnung von Brønsted- und Lewissäurezentren allein auf Basis der TPAD-Ergebnisse nicht erfolgen.

Allerdings wird das Tieftemperaturmaximum des Zn+NH_4-Y TPHE bei annähernd der gleichen Temperatur beobachtet, wie im Spektrum des Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (beide bei $\sim$ 470 K). Aus diesem Grund sollte dieses Maximum Zinkzentren zugeordnet werden. Weiterhin deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass in beiden Zeolithen die gleichen Zinkspezies gebildet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kazansky [128]; denn an aluminiumreichem ZSM-5 Zeolith wird bei der DRIFT-spektroskopischen Untersuchung

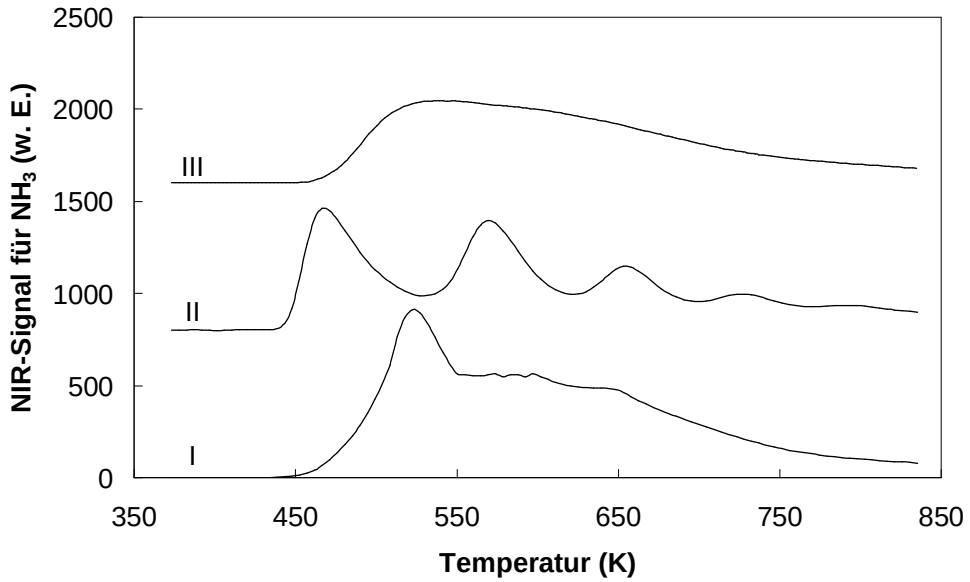


Abbildung 4.25. TPAD-Spektren von H-Y TPHE (I), Zn+NH_4-Y TPHE (II) und Ga+H-Y TPHE (III); gestaffelte Darstellung (jeweils um 800 w. E.).

eine leichte Rotverschiebung der H-H-Streckenschwingung des an Zn^{2+}-Ionen adsorbierten Wasserstoffs ähnlich wie bei einem Zn-Y Zeolith beobachtet. Folglich ist das zweiwertige Kation im Pentasil in gleicher Weise koordiniert wie im Faujasit, nämlich im Fünf- oder Sechsring mit zwei negativ geladenen AlO_4-Tetraedern pro Ring.

Im Gegensatz zum Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE kann beim Zn+NH_4-Y TPHE kein signifikantes Tailing zu höheren Temperaturen beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.24, Spektrum II und Abbildung 4.25, Spektrum II). Demnach fehlt diese Art der Zinkspezies in diesem Zeolithtyp. Dies ist nach den Erkenntnissen aus den Arbeiten von Kazansky [128] in Anbetracht des Si/Al-Verhältnisses nicht weiter verwunderlich, da genügend benachbarte negativ geladene AlO_4-Tetraeder zur Ladungskompensation am Zink zur Verfügung stehen sollten und daher die Ausbildung von den oben beschriebenen Säure-Base-Paaren nicht notwendig ist.

Ga+H-Y TPHE zeigt ähnlich wie Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE ein sehr breites TPAD-Spektrum mit niedriger Intensität ohne unterscheidbare einzelne Maxima (Abbildung 4.25, Spektrum III). Dies deutet auf eine breite Verteilung von Säurezentren mit unterschiedlicher Stärke hin. Jedoch kann hier keine Unterscheidung zwischen den einzelnen Zentren

erfolgen. Die Gesamtmenge an desorbierten Ammoniak nimmt in der Reihe H-Y TPHE $>$ Zn+NH_4-Y TPHE $>$ Ga+H-Y TPHE ab, wobei die Werte der Hochtemperatur-Mengen für die drei Systeme annähernd gleich sind (vgl. Tabelle 4.6).

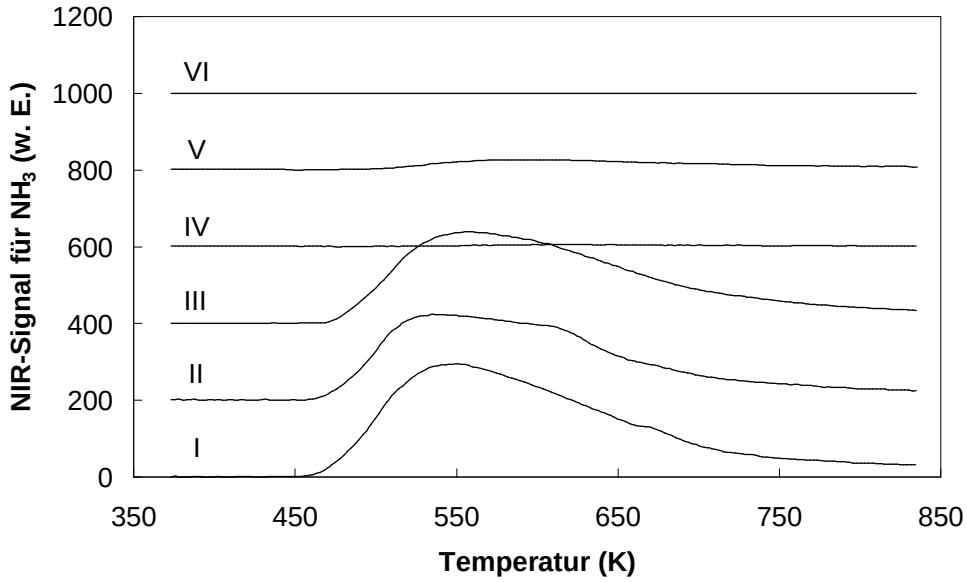


Abbildung 4.26. TPAD-Spektren von γ-Al_2O_3 TPHE (I), Zn+γ-Al_2O_3 TPHE (II), Ga+γ-Al_2O_3 TPHE (III), SiO_2 TPHE (IV), Zn+SiO_2 TPHE (V) und Ga+SiO_2 TPHE (VI); gestaffelte Darstellung (jeweils um 200 w. E.).

Bei den Systemen Zn+γ-Al_2O_3 TPHE und Ga+γ-Al_2O_3 TPHE können im TPAD-Spektrum keine signifikanten Unterschiede zum Spektrum des γ-Al_2O_3 TPHE beobachtet werden (Abbildung 4.26, Spektrum I bis III). Weiterhin sind die Gesamtmenge und die Hochtemperatur-Menge an desorbiertem Ammoniak ähnlich. Im Allgemeinen sind die Werte hier signifikant kleiner als die von den korrespondierenden Zeolith-Systemen (vgl. Tabelle 4.6). Auch für die Mischungen aus Zn bzw. Ga und Siliziumdioxid können nach der TPHE keine signifikanten Desorptionsmerkmale identifiziert werden (Abbildung 4.26, Spektrum IV bis VI). Des Weiteren sind die Mengen des desorbierten Ammoniaks insgesamt bei diesen Systemen so gering (vgl. Tabelle 4.6), dass auf keine Ausbildung von ausgeprägten sauren Eigenschaften durch den Festkörperredoxaustausch geschlossen werden kann.

4.2 Weiterführende Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch an zinkhaltigen Systemen

4.2.1 Einfluss des Ammoniumgehaltes von ZSM-5 auf den Festkörperredoxaustausch

In Abschnitt 4.1.2 wurde bereits das ungewöhnliche Verhalten der NH_4-Zeolithe in den Mischungen mit Zink angesprochen. Um ein besseres Verständnis hierfür zu entwickeln sollte der Einfluss des Ammoniumgehaltes des Trägers auf den Festkörperredoxaustausch näher untersucht werden. In Abbildung 4.27(a) ist die Abhängigkeit von T_{max} der TPHE-Spektren vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Zeoliths dargestellt. Es ist deutlich eine Tendenz zu erkennen: mit zunehmendem Ammoniumgehalt erfolgt die maximale Wasserstoffentwicklung bei niederen Temperaturen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Zink eine hohe Affinität zur Redoxreaktion mit Ammoniumsalzen wie z. B. NH_4Cl besitzt [85]:

$$Zn + 2\ NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \quad (4.2)$$

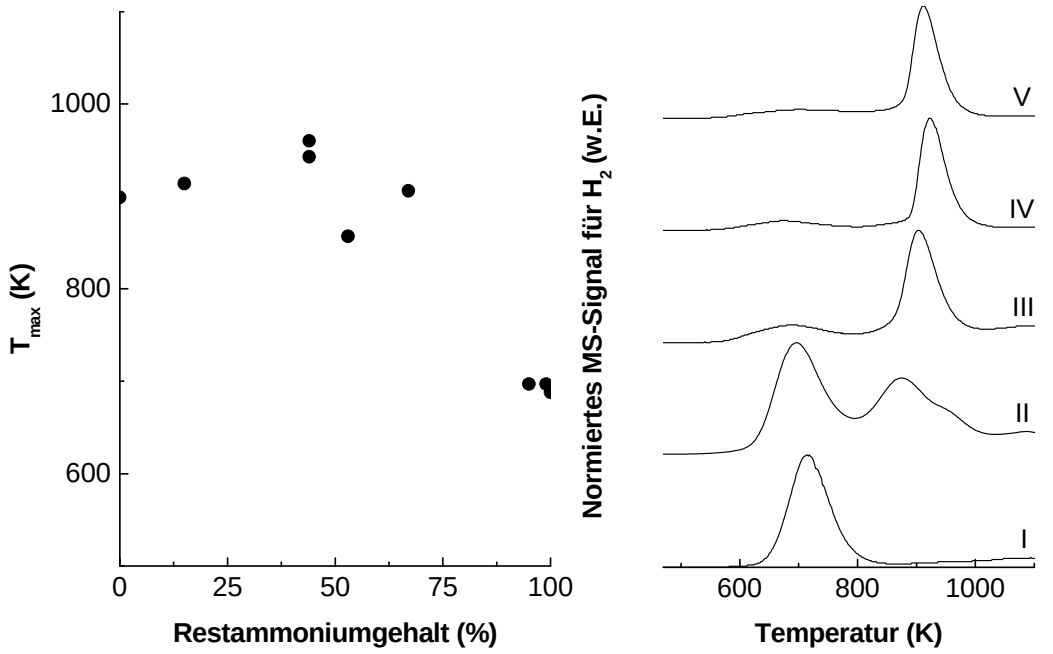
$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2 \quad (4.3)$$

Analog zur Gleichung 4.2 wäre eine Reaktion zwischen dem Zink und der Ammoniumform des ZSM-5 Zeoliths denkbar und sollte durch Gleichung 4.4 zu beschreiben sein.

$$Zn + 2\ NH_4OZ \rightarrow Zn(NH_3)_2(OZ)_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \quad (4.4)$$

OZ repräsentiert das negativ geladene Zentrum des Zeolithgerüstes.

Eine mögliche Erklärung für das Reaktionsverhalten wäre demnach die Bevorzugung der Redoxreaktion mit der Ammoniumform, unter Ausbildung einer $[Zn(NH_x)_y]^{2+}$-Spezies, die sich auf der Kationenposition im Zeolithgerüst (OZ) befindet. Die treibende



(a) (b)

Abbildung 4.27. T_{max} in Abhängigkeit vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Zeoliths (a), TPHE-Spektren der Systeme Zn+ZSM-5(13,5) mit einem Ammoniumgehalt von 100 % (I), 99 % (II), 67 % (III), 44 % (IV) und 15 % (V).

Kraft der Reaktion wäre die Komplexbildung. Dies würde zudem die beobachteten NH-Valenzschwingungen im *in situ* DRIFT-Spektrum am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) erklären (vgl. Spektrum I in Abbildung 4.9(a), Abschnitt 4.1.4). Mit zunehmender Reaktionstemperatur wird der Ammoniak freigesetzt. Dies wird tatsächlich bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Abgases im TPHE-Experiment beobachtet. Weiterhin können an der gleichen Probe nach der thermischen Behandlung durch die TPHE im DRIFT-Spektrum keine NH-Valenzschwingungen mehr identifiziert werden. Das Endprodukt sollte folglich unabhängig vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Trägers sein. Ein Hinweis hierauf geben die Zn-K-XANES-Spektren der Proben aus Zink und ZSM-5 mit unterschiedlichem Ammoniumgehalt nach dem TPHE-Experiment. Diese Spektren sind für alle Systeme identisch und besitzen die Merkmale, die bereits in Abschnitt 4.1.5 für Zn+ZSM-5(13,5) diskutiert wurden. Daraus folgt, dass das Zink nach der Festkörperredoxreaktion in gleicher struktureller Umgebung vorliegt.

In Abbildung 4.27(b) sind ausgewählte TPHE-Spektren von Mischungen aus Zink und ZSM-5 Zeolithen mit unterschiedlichem NH_4-Gehalt dargestellt. Bereits nach einer kurzen Kalzinierungszeit des ursprünglichen NH_4-ZSM-5(13,5) und somit bei einem hohen Ammoniumgehalt von 99 % können schon signifikante Änderungen im TPHE-Spektrum beobachtet werden. Neben einem Tieftemperaturmaximum bildet sich ein neues Maximum im Hochtemperaturbereich (vgl. Spektrum I und II in Abbildung 4.27(b)). Unterhalb eines Ammoniumgehalts von 67 % des Trägers erfolgt die maximale Wasserstoffentwicklung bereits oberhalb von 900 K und die TPHE-Spektren der Mischungen mit Zink zeigen gleiche Merkmale. Es kann nur noch ein ausgeprägtes Hochtemperaturmaximum beobachtet werden (Spektrum III bis V in Abbildung 4.27(b)). Demnach erfolgt die Begünstigung des Festkörperredoxaustausches nur an Systemen mit sehr hohem Ammoniumgehalt. Offensichtlich wird der positive Effekt der Komplexbildung in den Hintergrund gedrängt, sobald die ersten Brønstedsäurezentren vorliegen und der Festkörperredoxprozess scheint analog zu den ammoniumfreien Trägern zu verlaufen.

4.2.2 Einfluss des Zinkgehaltes auf den Festkörperredoxaustausch

Bei der Verwendung von Zeolithen als Trägermaterial kommt ein weiterer wichtiger zu untersuchender Aspekt hinzu: der maximale Austauschgrad. Wird der ZSM-5(13,5) Zeolith über den Ionenaustausch in der flüssigen Phase mit Zink modifiziert so werden maximal 67 % der Brønstedsäurezentren ausgetauscht (entspricht 2,4 Gew.-% Zn, vgl. Abschnitt 3.1.3). Es ist eine interessante Fragestellung ob und inwieweit dieser Austauschgrad mittels des Festkörperredoxaustausches erreicht werden kann und wann diese Methode an ihre Grenzen stößt. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Zinkgehaltes auf die Festkörperredoxreaktion an Systemen aus H-ZSM-5(13,5) bzw. NH_4-ZSM-5(13,5) in Mischungen mit unterschiedlichen Mengen an Zn näher untersucht. Die Ergebnisse der TPHE-Experimente sind in den Abbildungen 4.28 und 4.30 dargestellt. Neben den experimentellen Befunden sind in den Abbildungen zwei theoretische Werte für die Wasserstoff-Stoffmenge angegeben. Der eine Wert wurde auf Basis der Reaktion des Zinks mit den vorhandenen Protonen bzw. Ammoniumionen des Trägers berechnet. Dieser Wert ist limitiert durch die Austauschkapazität des Trägers. Der andere Wert basiert auf die vollständige Reaktion des zur Verfügung stehenden Zinks. Er ist unabhängig von der Anzahl der Brønstedsäurezentren des Trägers und kann demnach bei unendlichem Zinkgehalt auch unendliche Werte erreichen.

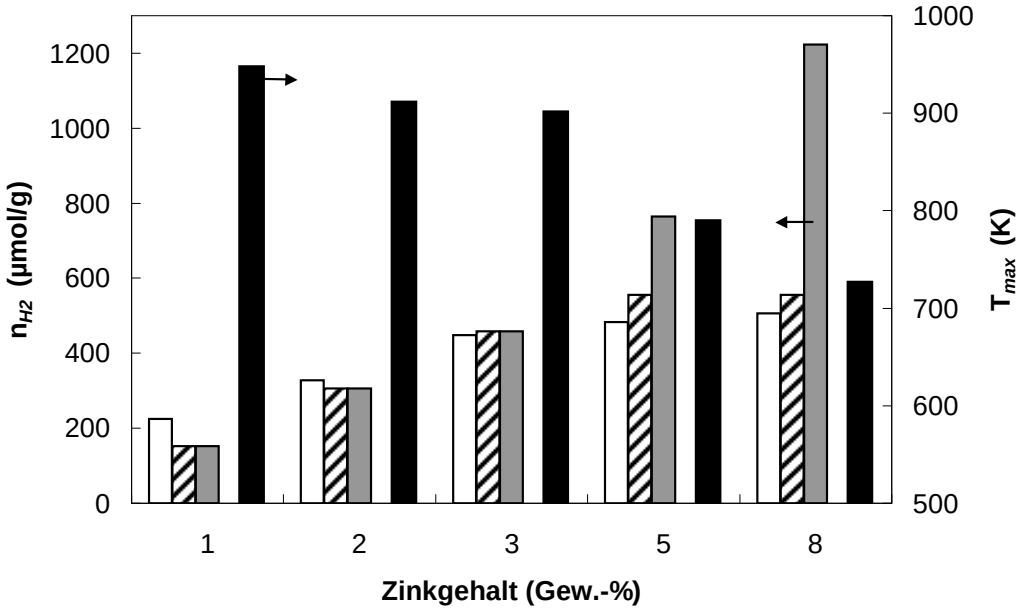


Abbildung 4.28. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (weiße Säulen), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (gestreifte Säulen), theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks (graue Säulen) und T_{max} (schwarze Säulen, rechte Achse) des Systems Zn+H-ZSM-5(13,5).

Wird der Zinkgehalt in den Mischungen mit H-ZSM-5(13,5) erhöht, so wird die Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung zu niederen Werten verschoben (vgl. Abbildung 4.28). Auffällig hierbei ist, dass sich T_{max} dem Schmelzpunkt des Zinks annähert (693 K). Der Festkörperredoxaustausch ist demnach bei hoher Zink-Konzentration erleichtert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Metall die wandernde Spezies ist. Hierbei sollte der Migrationsweg, den das Zink pro Zeit- bzw. Temperatureinheit zurücklegt unabhängig vom Zinkgehalt der Mischung sein. Allerdings ist der Migrationsweg des Metalls, um die gleiche Anzahl von Brønstedsäurezentren zu erreichen, in einer Mischung mit niedrigem Zinkgehalt größer als in einer Mischung mit hohem Zinkgehalt. Dies ist in Abbildung 4.29 schematisch dargestellt. Demnach muss das Zink in einer Mischung mit niedrigem Zinkgehalt nach dem Schmelzvorgang über eine größere Strecke transportiert werden, um mit der gleichen Anzahl von Brønstedsäurezentren im Festkörperredoxaustausch zu reagieren als in Mischungen mit höherem Metallgehalt. Folglich muss für solche Mischungen die Wasserstoffentwicklung, die aus der Redoxreaktion resultiert, bei höheren Zeit- bzw. Tem-

peraturwerten auftreten.

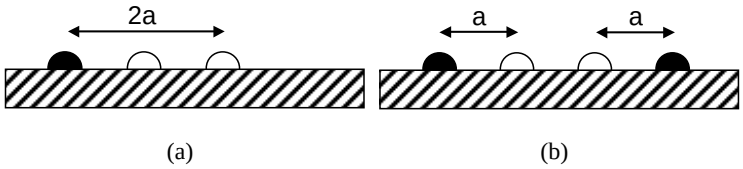


Abbildung 4.29. Schematische Darstellung der Migrationsweglänge des Zinks in einer Mischung mit niedrigem Zinkgehalt (a) und hohem Zinkgehalt (b); ● - Zn, ○ - B-OH.

Die Menge an entwickeltem Wasserstoff am H-Zeolith nimmt mit zunehmendem Zinkgehalt erwartungsgemäß zu und erreicht bei den Proben mit mehr als 5 Gew.-% Zn einen konstanten Wert. Dieser Wert ist konsistent mit dem theoretischem Wert für die Reaktion aller Brønstedsäurezentren des Trägers. Demnach scheinen lediglich die Brønstedsäurezentren des H-ZSM-5(13,5) mit dem Zink zu reagieren, bis sie verbraucht sind. Die Ausbildung eines Zinkspiegels an einer kalten Stelle am Reaktorausgang deutet darauf hin, dass das überschüssige Zink mit der Gasphase ausgetragen wird. Eine quantitative Erfassung der ausgetragenen Zinkmenge war nicht möglich.

Im Vergleich zum H-ZSM-5(13,5) wird beim NH_4-ZSM-5(13,5) der bereits recht niedrige Wert für T_{max} vom Zinkgehalt nicht beeinflusst (vgl. Abbildung 4.30). Mit zunehmendem Zinkgehalt erhöht sich die Menge an entwickeltem Wasserstoff. An den Proben mit hohem Zinkgehalt (5 und 8 Gew.-%) übersteigt des Weiteren die H_2-Menge den theoretischen Wert, der auf Basis der Reaktion aller Brønstedsäurezentren berechnet wurde. Im Falle des 5%Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) wird sogar der theoretische Wert für die vollständige Reaktion des zur Verfügung stehenden Zinks überschritten. Folglich scheint hier eine zusätzliche Quelle für den Wasserstoff vorzuliegen. In den TPHE-Spektren der Mischungen wird mit zunehmendem Metallgehalt neben dem Tieftemperaturmaximum insbesondere bei den Proben mit Zink-Überschuss (5 und 8 Gew.-%) ein weiteres ausgeprägtes Maximum im Hochtemperaturbereich (940 – 960 K) beobachtet (siehe Abbildung 4.31). Die massenspektrometrischen Ergebnisse beweisen, dass hier neben dem Wasserstoff ebenfalls Stickstoff freigesetzt wird (Abbildung 4.31). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die zusätzliche Wasserstoffquelle die Folge einer möglichen Zersetzung von Ammoniak ist.

Um ein besseres Verständnis für die TPHE-Ergebnisse zu bekommen wurden die Pro-

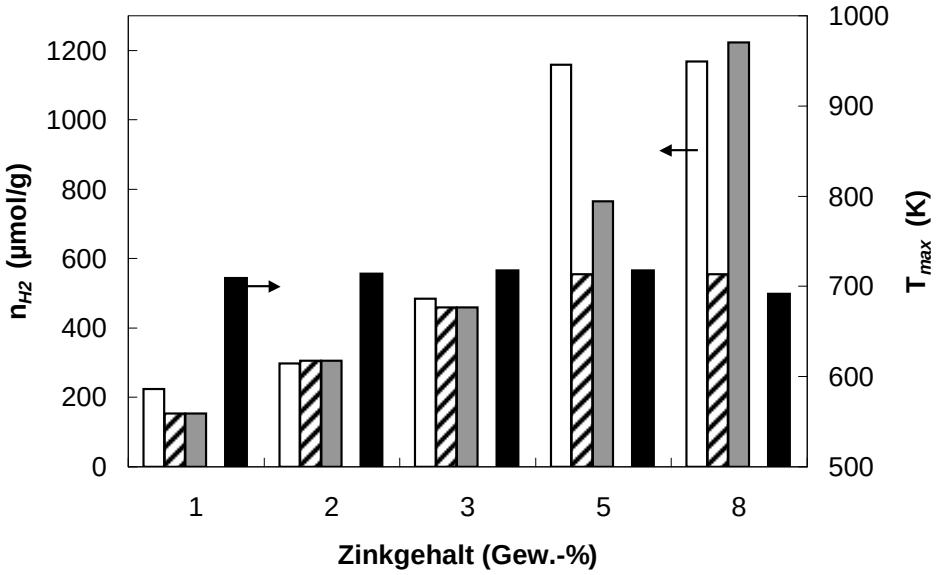


Abbildung 4.30. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (weiße Säulen), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (gestreifte Säulen), theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks (graue Säulen) und T_{max} (schwarze Säulen, rechte Achse) des Systems Zn+NH_4-ZSM-5(13,5).

ben DRIFT-spektroskopisch untersucht. Hierbei erfolgten die Messungen an den TPHE-behandelten Systemen, da aufgrund des hohen Zinkgehaltes insbesondere bei den Proben mit Zink-Überschuss eine Kontaminierung der *in situ* DRIFT-Zelle nicht auszuschließen war. Die *in situ* DRIFT-Spektren für die Zn-Mischungen der H- und der NH_4-Form nach der TPHE sind in den Abbildungen 4.32 und 4.33 gezeigt.

Mit zunehmendem Zinkgehalt wird in den Mischungen beider Zeolithtypen die Intensitätsabnahme der Brønstedsäurezentren zugehörigen Bande solange beobachtet (3590 cm^{-1}), bis diese Gruppen abreagiert sind (vgl. Abbildung 4.32(a) und 4.33(a)). Außerdem nimmt die Intensität der Kombinationsschwingungsbande bei 4610 cm^{-1} ab, wobei die Intensität der den Silanolgruppen zugeordnete Bande bei 3730 cm^{-1} konstant bleibt. Für die Systeme aus H-ZSM-5(13,5) kann ebenfalls eine Intensitätsabnahme der Bande, die den OH-Gruppen an Extragitter-Aluminium-Spezies zugeordnet wird, beobachtet werden (3650 cm^{-1}). Weiterhin ist bei diesem System auffällig, dass die DRIFT-Spektren von 5%Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE und 8%Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE identische Charakteristika aufweisen. Dies bestätigt somit die Ergebnisse der TPHE-Analyse. Die Festkörperredoxreaktion

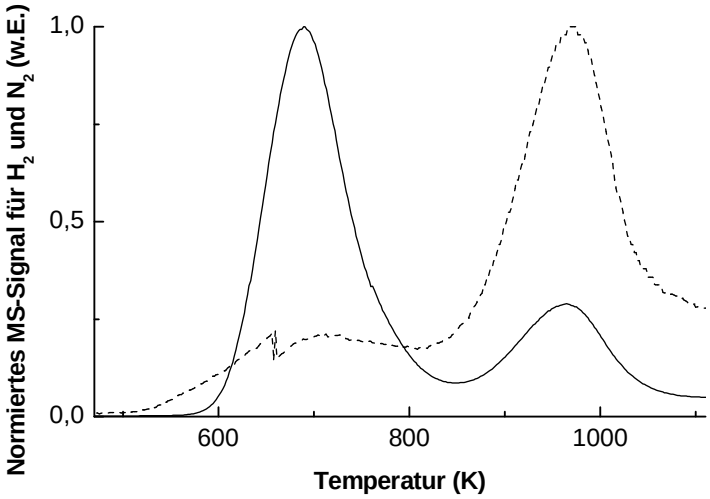


Abbildung 4.31. MS-Signale für H_2 (m/z = 2; durchgezogene Linie) und N_2 (m/z = 28; gestrichelte Linie) des TPHE-Spektrums von 8%Zn+NH_4-ZSM-5(13,5).

erfolgt solange, bis die Brønstedsäurezentren verbraucht sind. Überschüssiges Zink wird ausgetragen und als Endprodukt verbleibt ein komplett ausgetauschter Zeolith.

Des Weiteren werden im Gerüstschwingungsbereich der beiden Zeolithtypen in Abbildung 4.32(b) und 4.33(b) erwartungsgemäß Banden bei 1215 – 1050 cm^{-1} bzw. 810 cm^{-1} beobachtet, die den asymmetrischen bzw. symmetrischen TO_4-Valenzschwingungen (T = Si, Al) zugeordnet werden [110]. Mit zunehmendem Zinkgehalt kann eine neue Bande bei 920 cm^{-1} identifiziert werden. Diese Bande wird einerseits den Kationen, die die Gerüstschwingungen des Zeoliths stören [111, 129, 130] und andererseits dem an Lewissäurezentren adsorbierten Ammoniak zugeordnet [111]. Letzteres könnte im Fall des NH_4-Zeolithen von Bedeutung sein. Für beide Zeolithtypen ist dies ein Hinweis für die Umwandlung von metallische in kationische Zn-Spezies und somit ein zusätzlicher Beweis für eine erfolgreiche Festkörperredoxreaktion.

In den *in situ* DRIFT-Spektren der Mischungen aus Zink und NH_4-ZSM-5(13,5) nach der TPHE können mit zunehmendem Zinkgehalt Banden bei 3360, 3275 und 3190 cm^{-1} identifiziert werden, die den NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden [111]. Solche Banden wurden bereits beim Erhitzen einer Mischung aus 2 Gew.-% Zn und NH_4-ZSM-5(13,5) in der *in situ* DRIFT-Zelle beobachtet (vgl. Abschnitt 4.1.4). Jedoch können diese Banden an den TPHE-behandelten Proben mit niedrigem Zinkgehalt nicht mehr identifiziert werden.

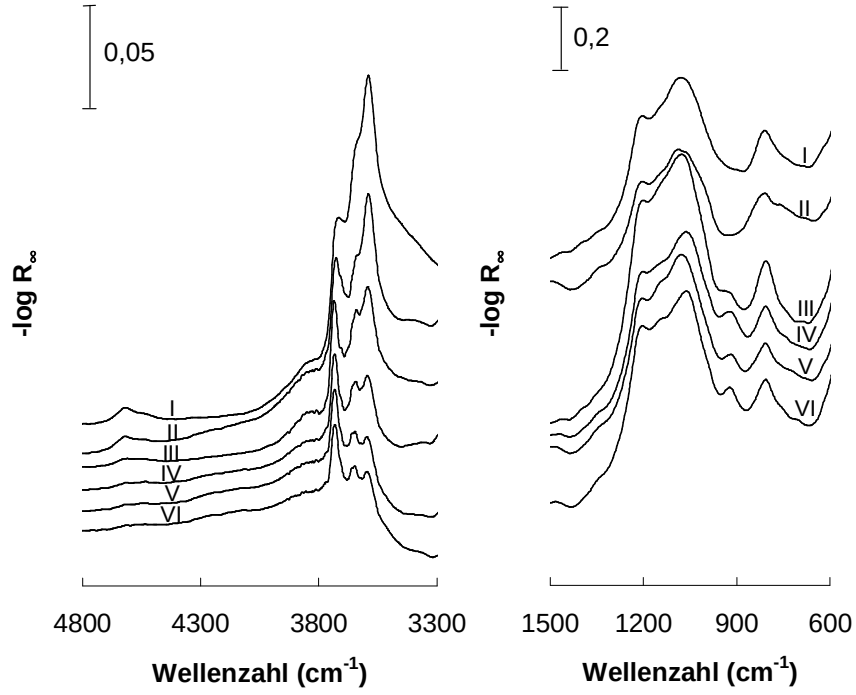


Abbildung 4.32. *In situ* DRIFT-Spektren der Mischungen aus Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE mit variierendem Zinkgehalt aufgenommen bei 873 K: OH-Schwingungsbereich (a), Gerüstschwingungsbereich (b); Zinkgehalt in den Mischungen: 0 Gew.-% (I), 1 Gew.-% (II), 2 Gew.-% (III), 3 Gew.-% (IV), 5 Gew.-% (V) und 8 Gew.-% (VI).

In Abschnitt 4.2.1 wurde bereits angesprochen, dass eine Komplexbildung zwischen Zink und NH_3 den Festkörperredoxaustausch fördert und mit zunehmender Reaktionstemperatur der Ammoniak freigesetzt wird. Diese Theorie trifft für die Proben mit Zink-Überschuss nicht mehr exakt zu. Es ist beachtlich, dass an diesen Proben nach der TPHE (1123 K) im DRIFT-Spektrum (873 K) die den NH-Valenzschwingungen zugehörigen Banden noch beobachtet werden können. Demnach liegt hier eine besonders stabile $[Zn(NH_x)_y]^{2+}$-Spezies vor.

Ferner wurde durch die Befunde der TPHE-Analyse bereits gezeigt, dass bei den NH_4-Systemen eine Besonderheit vorliegt. Im Vergleich zur H-Form sind die experimentell bestimmten Mengen an entwickeltem Wasserstoff nicht mehr mit den theoretischen Werten

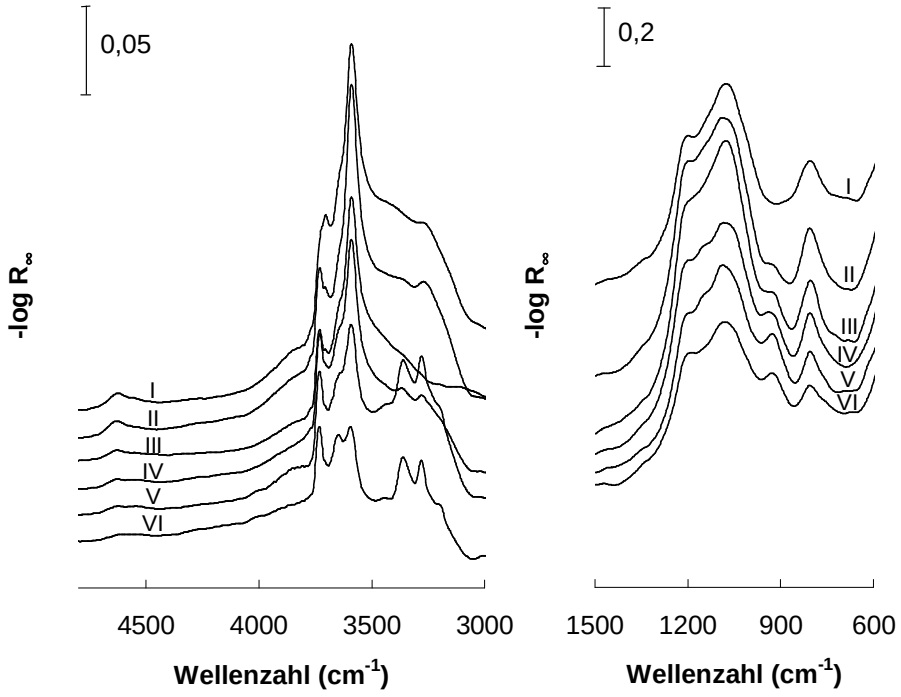


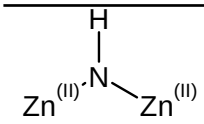
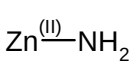
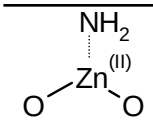
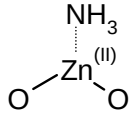
Abbildung 4.33. *In situ* DRIFT-Spektren der Mischungen aus Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE mit variierendem Zinkgehalt aufgenommen bei 873 K: OH-Schwingungsbereich (a), Gerüstschwingungsbereich (b); Zinkgehalt in den Mischungen: 0 Gew.-% (I), 1 Gew.-% (II), 2 Gew.-% (III), 3 Gew.-% (IV), 5 Gew.-% (V) und 8 Gew.-% (VI).

zu korrelieren (vgl. Abbildung 4.30). Weiterhin wird die Entwicklung von Stickstoff im Hochtemperaturbereich beobachtet, sobald die Menge an entwickeltem Wasserstoff den theoretischen Wert auf Basis der Reaktion aller Brønstedsäurezentren übersteigt (vgl. Abbildung 4.31). Diese Befunde können als eine Folge der Zersetzung eines Zink-Ammoniak-Komplexes, der sich in den Kanälen des Zeoliths befindet, interpretiert werden. Hierbei verläuft der Abbau des Komplexes nicht nur über die Desorption des NH_3, sondern über die Zersetzung des Ammoniaks in seine Elemente. Denkbar ist die Stabilisierung der ionischen Zinkspezies durch das Zeolithgerüst. Weiterhin kann die Porenstruktur des Zeoliths die Größe und Form des Komplexes beeinflussen [111].

Um mehr Informationen über diesen Komplex zu bekommen wurden zunächst Zn-K-

XANES-Spektren der Systeme aufgenommen. Allerdings zeigen die Spektren aller Systeme identische Charakteristika, wie sie bereits in Abschnitt 4.1.5 diskutiert wurden. Da Stickstoff- und Sauerstoff-Atome ein vergleichbares Atomgewicht und ähnliche Elektronegativitäten aufweisen, können keine Interpretationen bezüglich des nächsten Liganden am Absorberatom gemacht werden. Die Ergebnisse zeigen nur, dass das Zink in den untersuchten Systemen als kationische Spezies und in gleicher struktureller Umgebung vorliegt. Um eine Vorstellung der fraglichen Spezies zu erlangen erfolgte ferner die Berechnung der IR-Banden von möglichen Zink-Ammoniak-Komplexen[3]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Die Abweichung der berechneten Frequenzen liegt aufgrund der Basissatzunvollständigkeit und der Cluster-Näherung bei ca. 50 cm^{-1} vom Experiment. Aus Tabelle 4.7 wird deutlich, dass es schwierig ist die gemessenen NH-Valenzschwingungen einer genauen Spezies zuzuordnen. Weiterhin können die NH-Deformationsschwingungen nicht eindeutig zugewiesen werden, da einerseits in diesem Wellenzahlbereich eine Überlagerung mit den Gerüst-Kombinationsschwingungen erfolgt und andererseits die Intensität der Deformationsschwingungsbanden weitaus geringer sind als die der Valenzschwingungsbanden. Somit kann anhand der bisherigen Befunde keine befriedigende Aussage über Art und Form der $[Zn(NH_x)_y]^{2+}$-Spezies gemacht werden.

Tabelle 4.7. Berechnete IR-Bandenpositionen der NH-Schwingung für verschiedene Zink-Ammoniak-Komplexe

Spezies	**NH-Deformationsschwingung** δ **(cm^{-1})**	**NH-Valenzschwingung** ν **(cm^{-1})**
	1007	3417
	1558	sy 3362 as 3458
	1564	sy 3341 as 3442
	1462 1705	sy 3349 as 3431

[3]Die Berechnung erfolgte freundlicherweise von Dr. Günter Klatt, Universität Kapstadt, Südafrika

Werden abschließend alle Ergebnisse zu den Untersuchungen des variierenden Zinkgehaltes zusammengefasst, so kann für die Fragestellung zum Austauschgrad gesagt werden, dass der über den Festkörperredoxaustausch erreichbare Wert hierfür weitaus höher ist als der über den Ionenaustausch in der flüssigen Phase. In einem H-ZSM-5(13,5) kann weitaus mehr als 2,4 Gew.-% Zink über den Festkörperredoxaustausch eingebracht werden. Bei der Probe mit 3 Gew.-% Zink wird das Metall durch den Redoxreaktion vollständig oxidiert. Bei den Proben mit höherem Zinkgehalt ist die Umsetzung durch die limitierte Anwesenheit der zugänglichen Brønstedsäurezentren begrenzt. Dennoch kann gesagt werden, dass mittels der Festkörperredoxreaktion ein nahezu vollständiger Austausch erreicht werden kann. Zudem kann durch die eingesetzte Zinkmenge der Austauschgrad vorgegeben werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits für den weitporigen Y-Zeolith beschrieben [28]. Dieses Resultat ist nicht überraschend, da beim Ionenaustausch in der flüssigen Phase hydratisierte Zinkionen beteiligt sind, wogegen beim Festkörperredoxaustausch metallisches Zink eingesetzt wird. Ein hydratisiertes Ion hat im Vergleich zum Metall ein weitaus größeren Durchmesser und ist daher auf erreichbare Brønstedsäurezentren begrenzt.

4.2.3 Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf den Festkörperredoxaustausch

Durch die Verwendung von verschiedenen Trägertypen wurde bereits der Einfluss der sauren Trägereigenschaften auf den Festkörperredoxaustausch untersucht (vgl. Abschnitt 4.1.2). Jedoch stellt sich die Frage bei der Verwendung von Zeolithen, ob das Si/Al-Verhältnis des Trägers einen Einfluss auf die Festkörperredoxreaktion haben kann. Schließlich kann über das Si/Al-Verhältnis die Anzahl der Brønstedsäurezentren im Zeolith und damit einhergehend die Säurestärke der Zentren bestimmt werden. Dies wiederum verändert die Anzahl und womöglich auch die Reaktionsfreudigkeit der potentiellen Reaktionspartner für den Festkörperredoxaustausch. In Abbildung 4.34 sind die TPHE-Spektren für Mischungen aus Zink und H-ZSM-5 Zeolith mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis dargestellt.

Aus Abbildung 4.34 geht hervor, dass an allen Mischungen eine Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Das TPHE-Spektrum von Zn+H-ZSM-5(17,5) ist charakterisiert durch ein Tieftemperaturmaximum geringerer Intensität bei 660 K und einem Hochtemperaturmaximum bei 908 K. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den TPHE-Ergebnissen

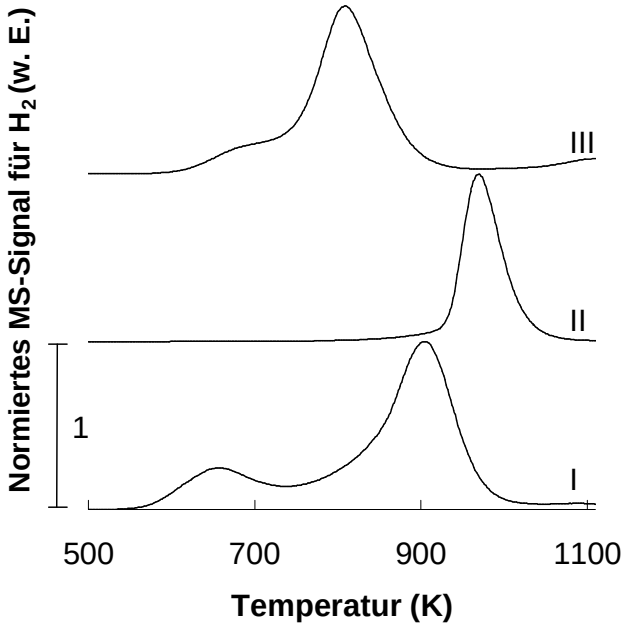


Abbildung 4.34. TPHE-Spektren der Systeme Zn+H-ZSM-5(17,5) (I), Zn+H-ZSM-5(37,5) (II) und Zn+H-ZSM-5(80) (III).

am System Zn+H-ZSM-5(13,5), welches ein vergleichbares Si/Al-Verhältnis aufweist (vgl. Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.2(b), Spektrum IV). Die Temperatur für die maximale Wasserstoffentwicklung verschiebt sich mit variierendem Modul zu unterschiedlichen Werten. So ist eine deutliche Verschiebung zu niedrigen Werten (813 K) am System mit dem höchsten Si/Al-Verhältnis (Si/Al = 80) zu beobachten (siehe Abbildung 4.34, Spektrum III). Überdies kann hier analog zum Zn+H-ZSM-5(17,5) ein Tieftemperaturmerkmal geringerer Intensität identifiziert werden. Ein anderes Verhalten zeigt die Mischung aus Zink und H-ZSM-5(37,5). Hier erfolgt eine Verschiebung von T_{max} zu hoher Temperatur bei gleichzeitiger Abwesenheit des Tieftemperaturmaximums.

Eine genaue Erklärung für dieses Verhalten kann bisher nicht gegeben werden. Es ist verständlich, dass sich mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis die Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung zu niedrigeren Werten verschiebt; denn je größer das Si/Al-Verhältnis ist, desto kleiner ist die Anzahl an Brønstedsäurezentren. Bei gleichbleibendem Zinkgehalt kommt die Zunahme des Moduls einer Erhöhung des Zink/Brønstedsäurezentren-Verhältnisses (Zn/B-OH) gleich. Dies wiederum ist analog zu den Proben mit höherem

Zinkgehalt, die in Abschnitt 4.2.2 diskutiert wurden. Hier wurde am H-ZSM-5(13,5) die Verschiebung von T_{max} zu niedriger Temperatur beobachtet. Demnach ist das Ergebnis am Zn+H-ZSM-5(80) nicht überraschend. Weiterhin nimmt bei einem Zeolith gleichen Typs mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis die Stärke der Säurezentren zu und eine positive Beeinflussung des Festkörperredoxaustausches ist denkbar. Jedoch haben die Ergebnisse in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, dass die sauren Eigenschaften des Trägers auf die Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung keinen signifikanten Einfluss haben. Demnach wird die Verschiebung von T_{max} maßgeblich durch das Verhältnis von Zink zu Brønstedsäurezentren bestimmt. In Abbildung 4.35 ist die Temperatur der maximalen Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit des Zn/B-OH-Verhältnisses der H-ZSM-5 Zeolithe mit variierendem Zinkgehalt und Si/Al-Verhältnis dargestellt. Tatsächlich kann mit zunehmendem Zink/Brønstedsäurezentren-Verhältnis eine Verschiebung der Temperatur zu niedrigen Werten beobachtet werden.

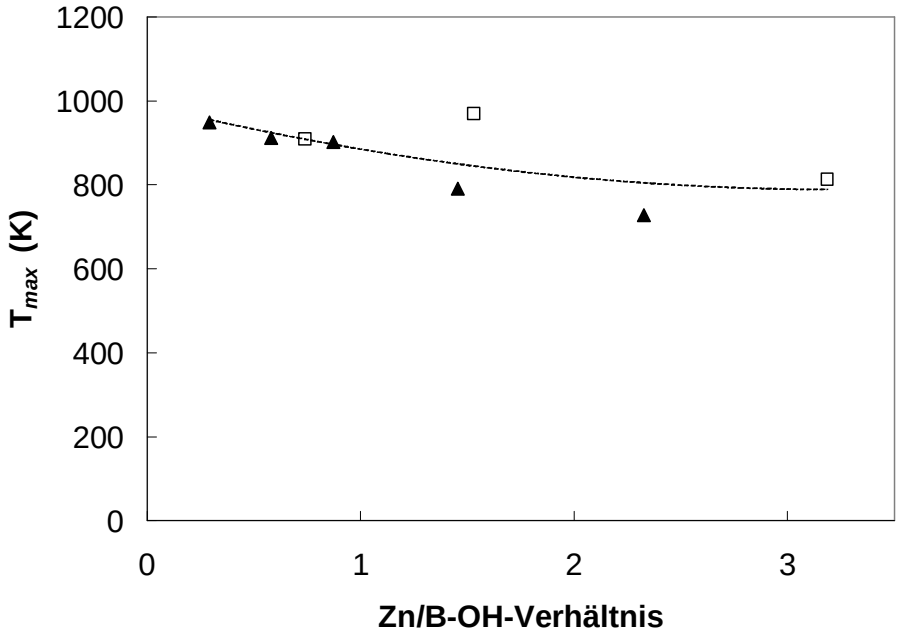


Abbildung 4.35. T_{max} in Abhängigkeit des Zn/B-OH-Verhältnisses der Systeme mit variierendem Zinkgehalt (▲) und Si/Al-Verhältnis (□).

In Abbildung 4.36 sind die Mengen an entwickeltem Wasserstoff während des TPHE-Experiments im Vergleich mit den theoretischen Werten für die Proben mit variierendem Si/Al-Verhältnis gezeigt. Die theoretischen Werte basieren einerseits auf die vollständige

Reaktion des zugemischten Zinks und andererseits aller zur Verfügung stehenden Brønstedsäurezentren. Da der Zinkgehalt der Proben konstant bleibt, ist auch der theoretische Wert für den gebildeten Wasserstoff bei vollständiger Reaktion konstant. Dagegen nimmt der theoretische n_{H_2}-Wert für die vollständige Reaktion der Brønstedsäurezentren erwartungsgemäß ab.

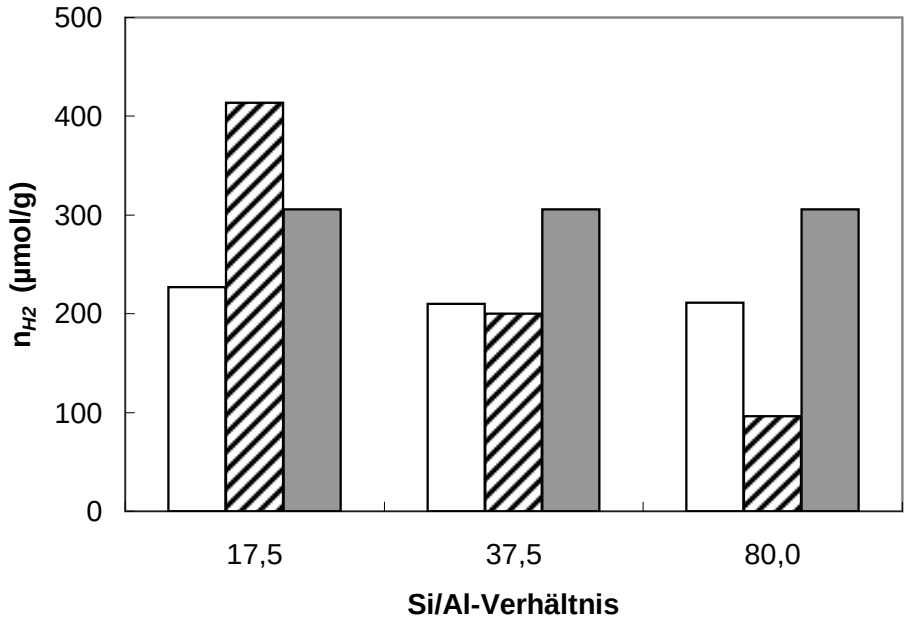
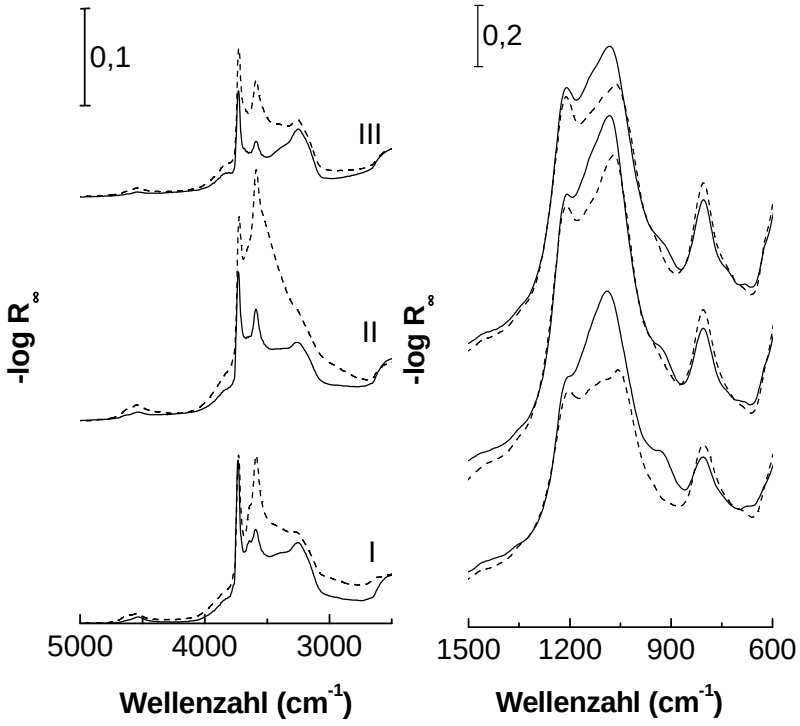


Abbildung 4.36. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (weiße Säulen), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (gestreifte Säulen) und theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks (graue Säulen) für die Systeme Zn+H-ZSM-5 mit variierendem Si/Al-Verhältnis.

Im Falle des Zn+H-ZSM-5(17,5) sollte die Menge an entwickeltem Wasserstoff durch die angebotene Zinkmenge limitiert sein. Der experimentelle Wert ist etwas geringer, als der theoretisch erwartete. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die Verdampfung des Zinks unter TPHE-Bedingungen sein, die mit dem Austrag eines geringen Anteils des Metalls durch die Gasphase begleitet ist. Bei den Proben Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80) sollte die H_2-Menge durch die vollständige Festkörperredoxreaktion der zur Verfügung stehenden Brønstedsäurezentren begrenzt sein. Tatsächlich stimmt die experimentell bestimmte Wasserstoffmenge für Zn+H-ZSM-5(37,5) sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Im Gegensatz dazu übersteigt die H_2-Menge den theoretischen Wert für die Mischung aus Zink

und H-ZSM-5(80). Um auf diesen Aspekt genauer einzugehen ist die Betrachtung der *in situ* DRIFT-Spektren erforderlich. Sie sind in Abbildung 4.37 für die untersuchten Mischungen dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 4.37. *In situ* DRIFT-Spektren der H-ZSM-5 Zeolithe (gestrichelte Linie) und der Systeme aus Zn+H-ZSM-5 TPHE (durchgezogene Linie) mit variierendem Si/Al-Verhältnis aufgenommen bei 873 K: OH-Schwingungsbereich (a), Gerüstschwingungsbereich (b); Si/Al-Verhältnis in den Mischungen: 17,5 (I), 37,5 (II) und 80 (III).

Zunächst kann analog zu den Beobachtungen an den Mischungen mit variierendem Zinkghalt der ZSM-5 Zeolithe auch an den Mischungen mit variierendem Si/Al-Verhältnis im Gerüstschwingungsbereich (4.37(b)) neben den Banden der asymmetrischen bzw. symmetrischen TO_4-Valenzschwingungen (1215 – 1050 bzw. 810 cm^{-1}) [110] eine neue Bande bei 920 cm^{-1} beobachtet werden. Wie in Abschnitt 4.2.2 bereits beschrieben wird diese Bande den Me^{x+}-Ionen im Zeolithgerüst zugeordnet, die auf den Kationenpositionen lokalisiert sind und dadurch die TO_4-Valenzschwingungen beeinflussen [129, 130]. Dies ist

neben der Wasserstoffentwicklung ein weiterer Beweis für den Festkörperredoxaustausch an ZSM-5 Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis.

Ferner werden an allen Proben im OH-Schwingungsbereich (4.37(a)) neben den Banden der zugehörigen Brønstedsäurezentren (3580 cm^{-1}) und der Silanolgruppen (3726 cm^{-1}) ebenfalls die Kombinationsschwingungsbanden (4600 – 4520 cm^{-1}) beobachtet [110]. Am Zn+H-ZSM-5(17,5) TPHE erfolgt durch die thermische Behandlung eine Intensitätsabnahme der Brønstedsäurezentren zugehörigen Bande, wobei die der Silanolgruppen konstant bleibt. An den Proben mit höherem Si/Al-Verhältnis nimmt die Intensität sowohl für die Bande bei 3580 cm^{-1} als auch für die bei 3726 cm^{-1} nach dem TPHE-Experiment ab. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TPHE. So lange die zur Verfügung gestellte Zinkmenge unterhalb der Menge an erreichbaren Brønstedsäurezentren bleibt, erfolgt die Festkörperredoxreaktion nur zwischen dieser Art Zentren und dem Zink. Am Zn+H-ZSM-5(37,5) erfolgt die Redoxreaktion überwiegend an den verbrückten Hydroxylgruppen. Dies ist deutlich aus dem *in situ* DRIFT-Spektrum zu erkennen (Abbildung 4.37(a), Spektrum II). Die geringe Intensität der Bande bei 3580 cm^{-1} nach der TPHE weist auf verbleibende Brønstedsäurezentren hin, die möglicherweise für das Zink unzugänglich sind und daher nicht reagieren können. Dafür scheinen in geringerem Ausmaß die Silanolgruppen im Festkörperredoxaustausch involviert zu sein. Ein ähnliches Ergebnis wird für das System Zn+H-ZSM-5(80) beobachtet. Daher kann die experimentell überschüssige H_2-Menge im Vergleich zu den theoretischen Werten durch folgende Reaktion beschrieben werden: Zunächst reagiert das metallische Zink mit allen erreichbaren Brønstedsäurezentren. Sind diese zum größten Teil verbraucht, nehmen ebenfalls die Silanolgruppen an einer Festkörperredoxreaktion teil. Dieser Prozess ist an den siliziumreichen Proben stärker ausgeprägt (vgl. Abbildung 4.37(a), Spektrum II und III).

Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE, bei dem die Silanolgruppen nicht im Festkörperredoxaustausch involviert sind (vgl. Abbildung 4.32 in Abschnitt 4.2.2). Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Zeolith mit Si/Al-Verhältnis von 13,5 zu den Zeolithen mit höherem Si/Al-Verhältnis ist in ihrer Herstellung zu finden. So wird der H-ZSM-5(13,5) der Firma ALSIPENTA in einer templatfreien Synthese gewonnen (kleinere Kristalle), während eine templathaltige Synthese zur Herstellung von H-ZSM-5(17,5) bis H-ZSM-5(80) der Firma VALFOR verwendet wird (größere Kristalle). Demnach ist die Teilnahme von zeolithischen Silanolgruppen am Festkörperredoxaustausch abhängig von den Synthesebedingungen und/oder der Kristallgröße des Trägers. Al-

lerdings kann auch ein Effekt auf Träger-Hydroxylgruppen aufgrund der höheren Temperatur während der TPHE-Messung (1123 K) im Vergleich zur *in situ* DRIFT-Messung (873 K) auftreten.

4.2.4 Untersuchungen zum Festkörperredoxaustausch in Schichtanordnung

In den vorherigen Abschnitten (4.1.2 und 4.2.2) wurde bereits angesprochen, dass die metallische Komponente die wandernde Spezies zu sein scheint. Ein besseres Verständnis hierzu sollten TPHE-Experimente in Schichtanordnungen von Zink und Zeolith geben. Die Anordnungen sind in Tabelle 4.8 mit den Ergebnissen der TPHE-Analyse präsentiert. Bei der Anordnung I handelt es sich um eine Mischung aus Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) und dient als Referenzprobe. Aus der Fließrichtung des Gases betrachtend, befindet sich das Zink in der Anordnung II und III oberhalb des Zeoliths. Hier ist das Metall zum Einen durch Quarzwolle vom Träger getrennt (II) und zum Anderen hat es direkten Kontakt mit dem Zeolithen (III). In den Anordnungen IV und V ist das Zink unterhalb des Zeoliths positioniert. Analog zu den vorherigen Anordnungen hat das Metall einerseits Kontakt zum Träger (IV) und ist andererseits durch Quarzwolle vom Zeolith getrennt (V).

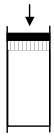
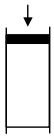
Wenn das Metall die wandernde Spezies ist und diese Wanderung durch das Trägergas beeinflusst wird, so ist zwar in den Fällen II und III eine Wasserstoffentwicklung zu erwarten, dagegen aber nicht bei der Anordnung IV und V. Es ist durchaus vorstellbar, dass sich das Zink im Fall II in der Gasphase anreichert und durch die Quarzwolle zum Zeolith und zu den Brønstedsäurezentren transportiert wird. Bei den Schichtanordnungen IV und V ist eine Reaktion unwahrscheinlich, da das Zink über die Gasphase in entgegengesetzter Strömungsrichtung transportiert werden müsste.

Erfolgt der Transport des Zinks durch Oberflächentransport, so sollte in den Anordnungen II und V keine Festkörperredoxreaktion erfolgen, da hier das Metall durch Quarzwolle getrennt von der Zeolithoberfläche lokalisiert ist. Anders ist es in Anordnung III und IV. Hier gibt es direkte Berührungsflächen zwischen Metall und Zeolith-Oberfläche.

Aus Tabelle 4.8 geht hervor, dass in allen Anordnungen Wasserstoff während des TPHE-Experiments detektiert wird. Es ist auffällig, dass für die Anordnungen II, III und IV eine

quantitative Umsetzung des Zinks erfolgt (H_2-Mengen mit Referenzprobe (I) vergleichbar), während in Anordnung V eine weitaus geringere Menge an Wasserstoff entsteht (192 µmol/g). Des Weiteren werden im Vergleich zur Mischung höhere Temperaturen für die maximale Wasserstoffentwicklung beobachtet. Zur besseren Anschaulichkeit sind in Abbildung 4.38 die TPHE-Differenzspektren des WLD-Signals (Zink+NH_4-ZSM-5(13,5) minus NH_4-ZSM-5(13,5)) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Tabelle 4.8. TPHE-Ergebnisse der Systeme Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Schichtanordnung (2 Gew.-% Zn)

Anordnung		**$T_{max,1}$ (K)**		**$T_{max,2}$ (K)**	**n_{H_2} (µmol/g)**[a]
I		714		-	329
II		981		1102[b]	309
III		943		1102[b]	354
IV		906[c]		1101[c]	309
V		906	bis	1103[d]	191

□ - NH_4-ZSM-5(13,5); ■ - Zn; ▤ - Quarzwolle;

[a] Quantifizierung über WLD-Signal aus Differenzspektrum (Zink+NH_4-ZSM-5(13,5) minus NH_4-ZSM-5(13,5)); Abweichung ± 50 µmol/g

[b] Schulter mit schwacher Intensität

[c] mittlere Intensität

[d] breites Signal mit sehr schwacher Intensität

Aus Abbildung 4.38 geht hervor, dass die maximale Wasserstoffentwicklung der Anord-

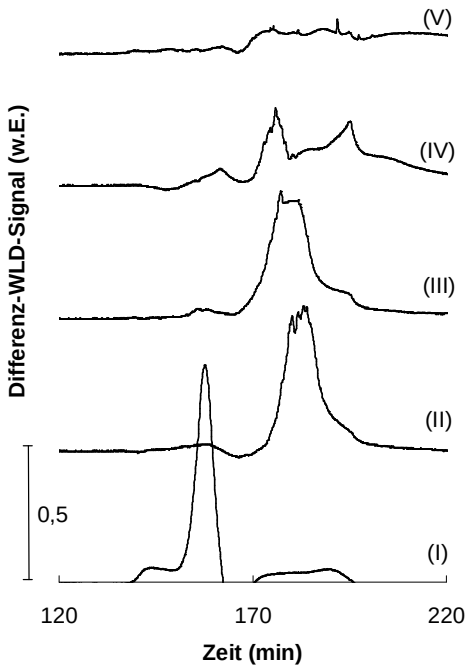


Abbildung 4.38. TPHE-Differenzspektren des WLD-Signals (Zink+NH_4-ZSM-5(13,5) minus NH_4-ZSM-5(13,5)) verschiedener Schichtanordnungen: Anordnung I (I), Anordnung II (II), Anordnung III (III), Anordnung IV (IV), Anordnung V (V).

nungen II und III im Vergleich zur Referenz I zu höheren Zeitwerten verschoben ist. Dies entspricht einer Verschiebung von T_{max} um ca. 250 K. Weiterhin ist bei den TPHE-Differenzspektren II und III eine kleine Schulter zu erkennen (entspricht einer Temperatur von 1102 K). Die Verschiebung von T_{max} zu höheren Werten ist eine Folge des längeren Migrationswegs, den das Zink in Schichtanordnung im Vergleich zur Mischung zurücklegen muss, um die gleiche Anzahl von Brønstedsäurezentren zu erreichen. Dies entspricht einer Zeitverzögerung und damit einer Temperaturerhöhung. Weiterhin deuten die Ergebnisse an, dass zunächst das Metall schmilzt, sich in der Gasphase anreichert, mit dieser im Fall II die Quarzwolle-Barriere durchdringt und zum Träger transportiert wird.

Anders ist es bei der Schichtanordnung IV und V. Im Gegensatz zu den TPHE-Differenzspektren der anderen Anordnungen zeichnet sich das Spektrum für die Schichtung IV durch zwei Maxima gleicher Intensität aus (entspricht 906 und 1101 K) (vgl. Abbildung 4.38). Hier sollte der Transport des Zinks über die Gasphase aus den oben genann-

ten Gründen auszuschließen sein. Da aber eine quantitative Umsetzung des metallischen Zinks erfolgt (vgl. Tabelle 4.8), ist davon auszugehen, dass Zink nach dem Schmelzvorgang per Oberflächentransport zu den Brønstedsäurezentren gelangt. Scheinbar ist der Oberflächentransport in entgegengesetzter Richtung des Gasstroms langsamer als der Transport-Mechanismus aus Anordnung II und III. Dies deutet die Ausbildung der beiden Maxima an.

In Anordnung V sollte keine Wasserstoffentwicklung zu erwarten sein, da der Transport des Zinks weder über einen Oberflächentransport (Trennung durch Quarzwolle) noch durch einen Gasphasentransport (Transport entgegengesetzt der Fließrichtung) stattfinden sollte. Dennoch wird die Bildung von Wasserstoff beobachtet, wenn auch nur eine partielle Umsetzung des Zinks erfolgt (vgl. Tabelle 4.8). Im TPHE-Differenzspektrum V wird ein sehr breites Signal mit sehr schwacher Intensität beobachtet (vgl. Abbildung 4.38). Hier kann der Gasphasentransport des Zinks zwar ausgeschlossen werden, aber scheinbar nicht der Oberflächentransport über die Quarzwolle.

Aus den Ergebnissen kann abschließend gesagt werden, dass am Transport des Zinks zu den Brønstedsäurezentren beide Transport-Mechanismen beteiligt zu sein scheinen.

4.3 Umsetzung von Cyclohexan an zinkhaltigen Katalysatoren

4.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die zinkhaltigen Katalysatoren wurden in der Umsetzung von Cyclohexan getestet. In Abschnitt 2.2 wurde bereits beschrieben, dass anhand des Produktspektrums dieser Reaktion Rückschlüsse auf die aktiven Zentren des Katalysators geführt werden können. Um ein generelles Bild von der katalytischen Testreaktion zu erhalten, sind die Umsätze und Produktselektivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in den Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 dargestellt.

Der Umsatz von Cyclohexan nimmt für beide Katalysatoren mit zunehmender Temperatur zu, wobei der maximale Umsatz für den zinkhaltigen Katalysator (ca. 38 %) im Vergleich zum reinen Träger (ca. 23 %) größer ist (Abbildung 4.39). Beiden Systemen ist gemein, dass

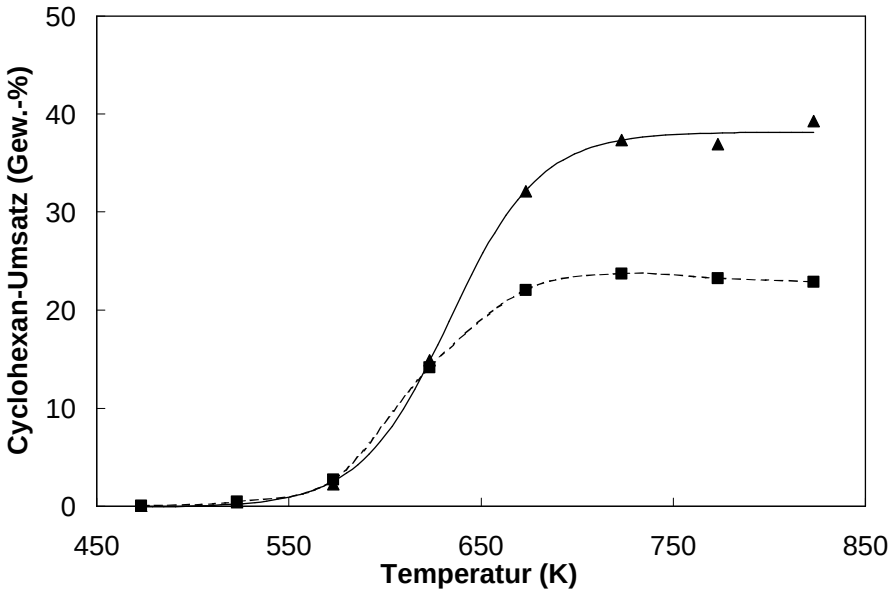


Abbildung 4.39. Umsatz von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) (■) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) (▲) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

der Cyclohexan-Umsatz bei hohen Temperaturen ein Plateau erreicht. Als Ursache hierfür kann neben der thermodynamischen Limitierung auch Stofftransportlimitierung in Frage kommen. Des Weiteren kann ein Mechanismuswechsel als Ursache nicht ausgeschlossen werden [131]. Wird die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur der beiden Katalysatoren betrachtet (Abbildung 4.40 und 4.41), so kann in unterschiedlichen Temperaturbereichen eine Bevorzugung bestimmter Teilreaktionen beobachtet werden. Die erste Region liegt zwischen 523 und 573 K und ist charakterisiert durch die bevorzugte Bildung von MCP, einem Isomerisierungsprodukt. Oberhalb von 573 K dominiert die Bildung der Spaltprodukte (C_1-C_3-Aliphaten und C_{7+}-Aromaten). Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren wird bei hohen Temperaturen sichtbar. Im Gegensatz zum NH_4-ZSM-5(13,5) kann am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in einer dritten Region oberhalb von 723 K die bevorzugte Bildung von Benzen beobachtet werden. Überdies sind bei diesen Temperaturen die Selektivitäten bezüglich der Spaltprodukte und Alkylaromaten stark rückläufig (Abbildung 4.41).

Auch am NH_4-ZSM-5(13,5) wird bei höheren Temperaturen, aber erst oberhalb von 823 K ein leichter Anstieg der Benzen-Selektivität beobachtet (Abbildung 4.40). Wie oben bereits

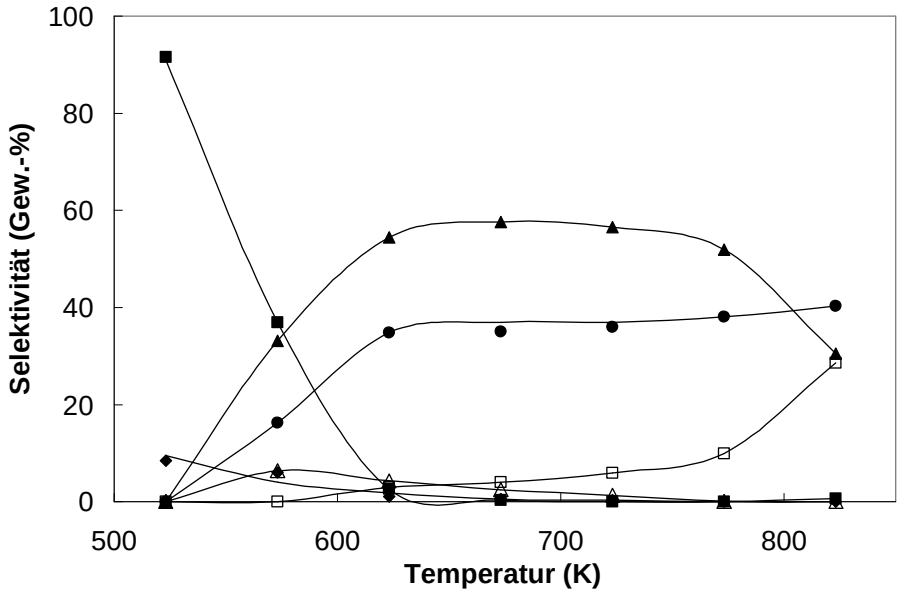


Abbildung 4.40. Selektivitäten für die Bildung von MCP (■), C_1-C_3-Kohlenwasserstoffen (▲), C_4-Kohlenwasserstoffen (△), C_5-Kohlenwasserstoffen (⧫), C_{7+}-Aromaten (●) und Benzen (□) bei der Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

angedeutet, erfolgt bei hohen Temperaturen tatsächlich ein Mechanismuswechsel. Die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen tritt auf Kosten der Spaltung in den Vordergrund. Da die Dehydrierung von Cyclohexan eine endotherme Reaktion ist, wird sie durch hohe Temperatur begünstigt [132]. Der Anstieg der Benzen-Selektivität am NH_4-ZSM-5(13,5) ist weniger signifikant als am zinkhaltigen System. Zudem geht er einher mit der verringerten Bildung der C_1-C_3-Aliphaten, wobei die Bildung von C_{7+}-Aromaten gleichbleibend ist. Demnach scheint die Bildung von Benzen am NH_4-ZSM-5(13,5) über einen anderen Mechanismus als am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) zu erfolgen. An rein zeolithischen Systemen kann die Bildung von Benzen über den Aufbau aus olefinischen Spaltprodukten beschrieben werden. Am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) wird die fördernde Wirkung des Zinks bezüglich der Dehydrierung deutlich. Diese spiegelt sich zudem in dem höheren Umsatz am zinkhaltigen System bei höherer Temperatur wider. Insgesamt stehen die Ergebnisse in Einklang mit der Überlegung, dass Cyclohexan an ionischer Zinkspezies vorzugsweise direkt dehydriert wird (vgl. Abschnitt 2.2.3, Abbildung 2.12). Die Aktivität des Zinks gegenüber der Dehydrierung kann auf die besondere Lewissäurestärke des Zn^{2+}-Ions im Zeolith zurückgeführt

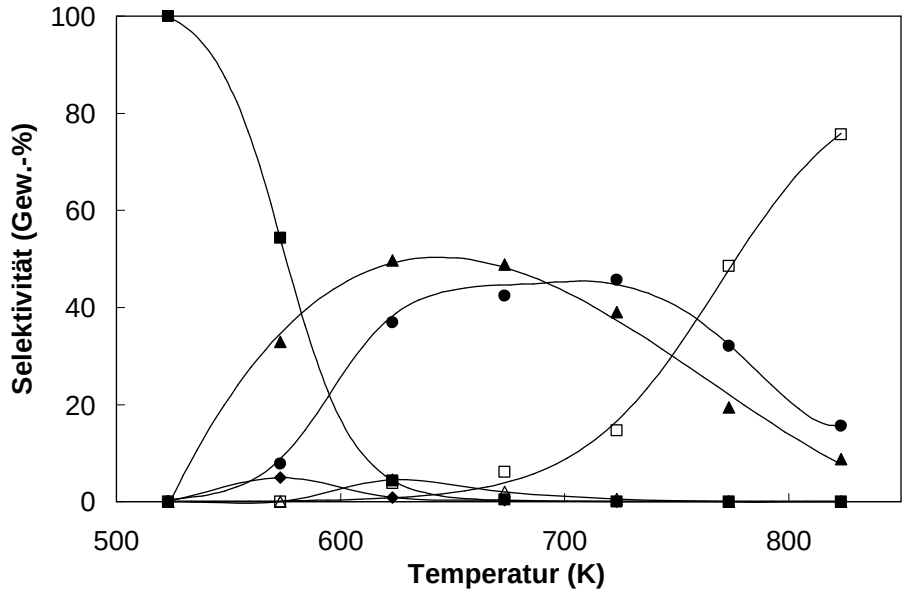


Abbildung 4.41. Selektivitäten für die Bildung von MCP (■), C_1-C_3-Kohlenwasserstoffen (▲), C_4-Kohlenwasserstoffen (△), C_5-Kohlenwasserstoffen (⧫), C_{7+}-Aromaten (●) und Benzen (□) bei der Umsetzung von Cyclohexan an Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

werden, die sich im TPAD-Spektrum durch das besondere Tailing im Hochtemperaturbereich zeigt (vgl. Abschnitt 4.1.7, Abbildung 4.24, Spektrum II und Tabelle 4.6). Dieses Tailing tritt im selben Temperaturbereich auf, in dem die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen begünstigt ist. Des Weiteren wurde in Abschnitt 4.1.7 bereits beschrieben, dass Kazansky [128] bei der Adsorption von Wasserstoff an Zn^{2+} in siliziumreichen ZSM-5 Zeolithen eine heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff beobachtet hat. Diese starke Neigung des Zinks den Wasserstoff unter Ausbildung von Zinkhydriden zu spalten wird auf die Bildung von Säure-Base-Paaren ($[Zn^{2+}OZ^-] \cdots [OZ^-]$) im Zeolith zurückgeführt. Sie sind nach Kazansky [128] für die ungewöhnlichen katalytischen Eigenschaften verantwortlich. Es ist möglich, dass diese Zinkspezies im Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) vorhanden ist und für den positiven Effekt bei der Dehydrierung bei hoher Temperatur verantwortlich ist.

Zusammenfassend kann für die Umsetzung von Cyclohexan am zinkhaltigen System in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur gesagt werden, dass in den verschiedenen Be-

reichen drei unterschiedliche Reaktionen erfolgen: (I) Isomerisierung, (II) Spalten und (III) Dehydrierung. Die Temperaturbereiche für die Teilreaktionen nehmen in der Reihe (I) $<$ (II) $<$ (III) zu. Dies ist ein Hinweis auf die verschiedenen Aktivierungsenergien der einzelnen Teilreaktionen. So wird z. B. von Wojciechowski *et al.* [133] für die Isomerisierung von Hexylionen an USHY eine geringere Aktivierungsenergie als für deren Dehydrierung beschrieben. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Mignard *et al.* [49] bei der Reaktion von Methylcyclohexan in Wasserstoff an Pt/USY: die Isomerisierung wird bei geringerer Temperatur bevorzugt und erst bei Temperaturen oberhalb von 593 K tritt Spaltung auf.

Aus den Cyclohexan-Umsätzen an NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 4.39) kann unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung ein Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie erstellt werden. Es ist in Abbildung 4.42 dargestellt. Zur Berechnung der ln$k$-Werte und der Aktivierungsenergien siehe Anhang E.

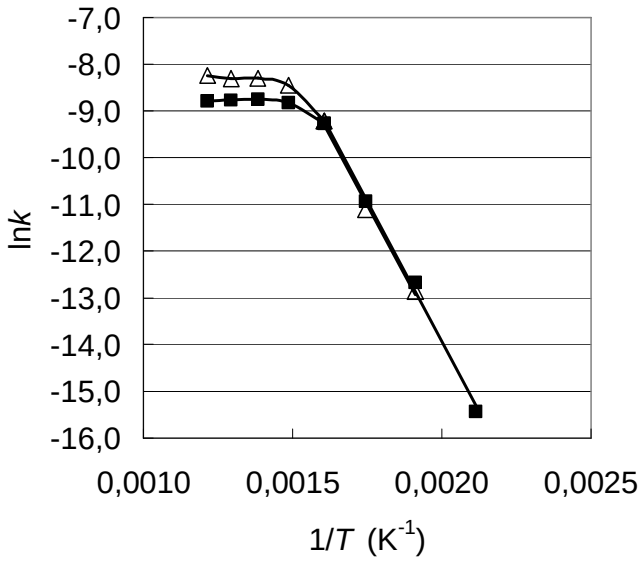


Abbildung 4.42. Arrhenius-Diagramm für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) (■) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) (△).

Deutlich zu erkennen ist eine Änderung der Steigung mit abnehmenden $1/T$-Werten. Wie oben bereits beschrieben erfolgt bei hohen Temperaturen ein Mechanismuswechsel von der Spaltung zur Dehydrierung des Cyclohexans. Allerdings beeinflusst der Mechanismuswechsel maximal die ersten drei Punkte mit zunehmenden $1/T$-Werten im Arrhenius-

Diagramm (Abbildung 4.42). Die Änderung der Steigung erfolgt aber bereits bei höheren $1/T$-Werten. Zudem ist ein Abfall der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur ein Hinweis darauf, dass Stofftransportlimitierungen auftreten [131, 134]. Die Aktivierungsenergien im kinetisch kontrollierten Bereich können aus Abbildung 4.42 ermittelt werden und liegen an den Systemen Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) und NH_4-ZSM-5(13,5) unterhalb von 10 kJ/mol. Dies sind typische Werte für die Limitierung durch den äußeren Stofftransport. Jedoch ist diese Art der Limitierung in dem Temperaturbereich unwahrscheinlich. Vermutlich ist die Reaktion hier thermodynamisch kontrolliert. Dagegen ist sie im Temperaturbereich von 523 – 623 K kinetisch kontrolliert. Aus der Steigung des Arrhenius-Plots ergibt sich für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) eine Aktivierungsenergie von 100 kJ/mol und am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) von 98 kJ/mol. Diese Ergebnisse korrespondieren gut zu den Ergebnissen von Wojciechowski *et al.* [133], die für die Isomerisierung von Hexylionen Aktivierungsenergien (673 – 773 K) zwischen 109 und 146 kJ/mol bestimmt haben. Des Weiteren wurde für die Spaltung von Cyclohexan an HY bzw. LaHY Zeolith von Rossinskii *et al.* [135] eine Aktivierungsenergie (673 – 748 K) von 92 bzw. 95 kJ/mol bestimmt.

4.3.2 Einfluss des verwendeten Trägers

Abbildung 4.43 zeigt die initialen Produktverteilungen für die unterschiedlichen zinkhaltigen Träger. Die Ergebnisse sind für die Reaktion bei 673 K dargestellt, bei der, wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt wurde, die Spaltreaktionen sowohl am metallfreien als auch am metallhaltigen Katalysator vorherrschen. Da an den Systemen mit Y Zeolith mit zunehmender Reaktionszeit Desaktivierung einsetzt, sind in Abbildung 4.43 die initialen Cyclohexan-Umsätze aufgetragen. Der initiale Umsatz nimmt in der Reihe Zn+SiO_2 $<$ Zn+γ-Al_2O_3 $<$ Zn+H-ZSM-5(13,5) $\approx$ Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) $<$ Zn+H-Y $\approx$ Zn+NH_4-Y zu.

Die genannte Aktivitätsfolge der Systeme ist in guter Übereinstimmung mit der Menge an sauren Zentren die mittels TPAD-Untersuchungen am reinen Trägermaterial ermittelt wurde. Sie widerspricht allerdings der detektierten Menge an sauren Zentren bei zinkhaltigen Systemen (vgl. Tabelle 4.6 in Abschnitt 4.1.7). Bei der hier betrachteten Reaktionstemperatur scheint die Spaltung durch die Brønstedsäurezentren bestimmt zu werden. Es würde sicherlich zu einem besseren Verständnis des Reaktionsnetzwerkes beitragen, wenn zwischen der Anzahl der Lewissäurezentren und der Anzahl der verbleibenden Brønstedsäurezentren

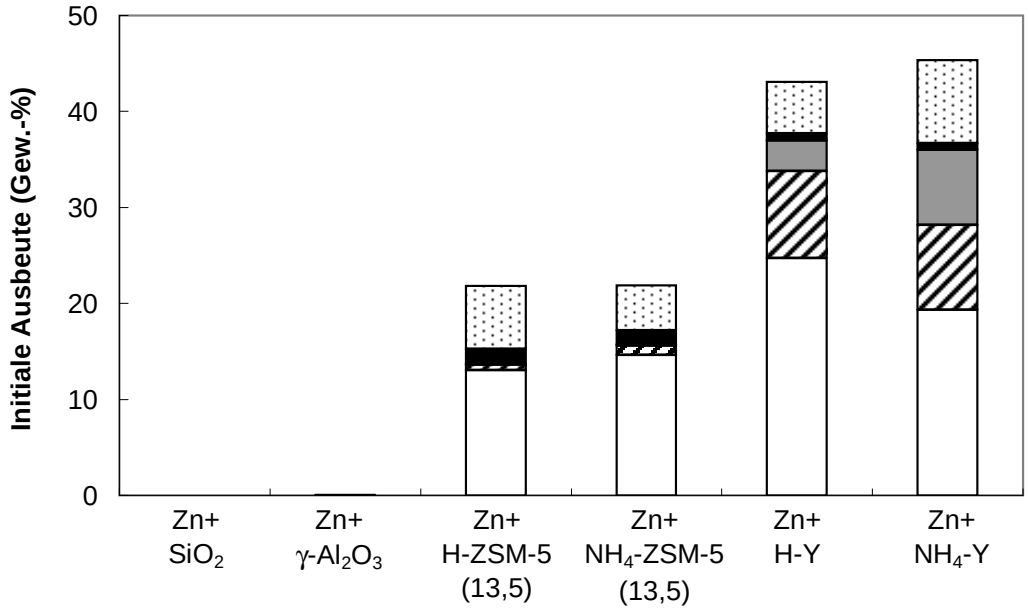


Abbildung 4.43. Initiale Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an $Zn+SiO_2$, $Zn+\gamma\text{-}Al_2O_3$, Zn+H-ZSM-5(13,5), $Zn+NH_4$-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und $Zn+NH_4$-Y bei 673 K; C_1-C_3-Kohlenwasserstoffe (□), C_4-C_5-Kohlenwasserstoffe (▨), MCP und C_6-Kohlenwasserstoffe (▩), Benzen (■), C_{7+}-Aromaten und C_7-Kohlenwasserstoffe (⊡).

unterschieden werden könnte. Eine solche Differenzierung ist aber auf Grundlage der durchgeführten TPAD-Experimente zur Bestimmung der sauren Eigenschaften des Katalysators nicht möglich. Infrarotspektroskopische Untersuchungen mit geeigneten Sondenmolekülen (z. B. Pyridin) könnten hier hilfreiche Aussagen liefern.

Trotzdem können aussagekräftige Annahmen über die Existenz der unterschiedlichen Säurezentren aufgrund der vorangegangenen Befunde getroffen werden. Wenn 2 Gew.-% Zink mit dem ZSM-5 bzw. dem Y Zeolith reagieren werden 328 bzw. 241 µmol/g Wasserstoff gebildet. Demnach ist der Zn-Austauschgrad am ZSM-5 größer als am Y Zeolith. Dies wiederum korrespondiert mit einem größeren Verbrauch an Brønstedsäurezentren im ZSM-5 Zeolith. Da der Y Zeolith bereits vor der Festkörperredoxreaktion eine größere Menge an Brønstedsäurezentren besitzt und nun mit einer geringeren Menge an Zink reagiert, sollte nach der Redoxreaktion die verbleibende Anzahl an Brønstedsäurezentren größer sein als am ZSM-5. Tatsächlich entspricht die detektierte Wasserstoffmenge am ZSM-5 einer

Reaktion von 61 % und die am Y Zeolith von 16 % aller Brønstedsäurezentren (basierend auf dem Si/Al-Verhältnis). Demnach scheint es folgerichtig die Akitvitätsreihenfolge in der Umsetzung von Cyclohexan bei der Reaktionstemperatur von 673 K mit der Menge an verbleibenden Brønstedsäurezentren des Katalysators zu korrelieren.

Neben der Aktivität ändert sich auch die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Träger. Während am Zn+SiO_2 keine Produkte gebildet werden, können am Zn+γ-Al_2O_3 Spuren von Benzen, C_6-Kohlenwasserstoffe und MCP detektiert werden. Dies weist darauf hin, dass Zink die Dehydrierfunktion besitzt und die Säurezentren für die Isomerisierung verantwortlich sind. Ferner werden bei diesem System keine Spaltprodukte detektiert. Eine Erklärung hierfür liefert die Abwesenheit der starken Brønstedsäurezentren, wie sie in den Zeolithen vorhanden sind.

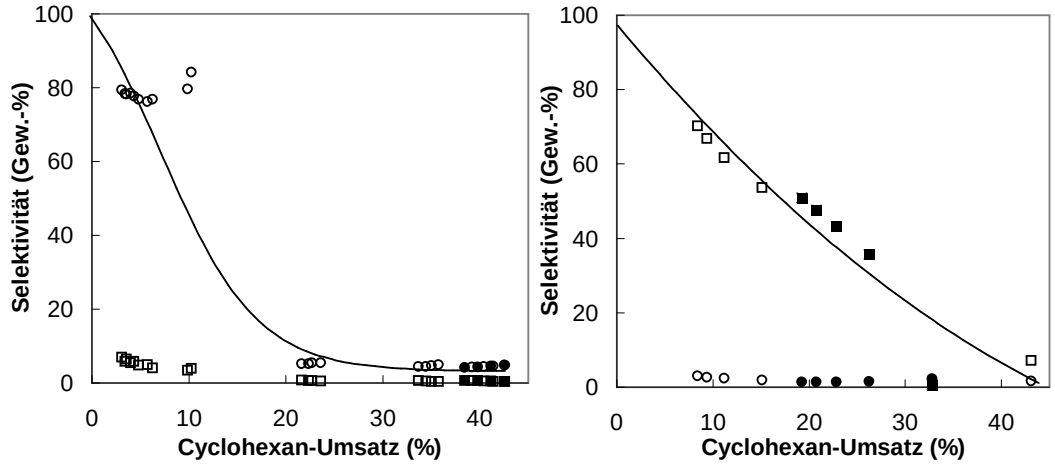
Tabelle 4.9. Produktselektivitäten bei 673 K an zinkfreien und zinkhaltigen NH_4-ZSM-5(13,5) und NH_4-Y bei einem Cyclohexan-Umsatz von ca. 23 %

	NH_4-ZSM-5 (13,5)	**Zn+NH_4-ZSM-5 (13,5)**	**NH_4-Y**	**Zn+NH_4-Y**
X_{CH} (%)	22,2	25,7	23,3	23,0[a]
$S_{P,CH}$ (Gew.-%)				
C_1-C_3	58,5	53,5	23,9	22,3
C_4	2,4	2,6	6,8	6,3
C_5	0,4	0,8	8,3	6,5
C_6	0,0	0,0	1,2	1,3
MCP	0,3	0,6	37,5	43,6
Benzen	4,1	4,2	1,9	1,6
C_7	0,0	0,0	1,1	1,0
Toluen	15,9	16,4	8,1	6,6
C_8-Aromaten	15,8	16,5	8,5	7,8
C_9-Aromaten	2,5	3,6	2,7	2,9
C_{10+}-Aromaten	0,0	1,8	0,2	0,1

[a] Werte bestimmt durch Extrapolation

Des Weiteren unterscheidet sich das Produktspektrum der beiden Zeolithtypen, wobei die Produktverteilungen am Zn+H-Zeolith und am Zn+NH_4-Zeolith annähernd gleich sind. Um

die unterschiedlichen Produktverteilungen der beiden Zeolithtypen zu vergleichen, sind in Tabelle 4.9 die Selektivitäten der gebildeten Produkte bei gleichem Umsatz aufgelistet. C_1-C_3-Aliphaten und Aromaten werden bevorzugt am ZSM-5 Zeolithen gebildet, wohingegen am Faujasit vermehrt C_1-C_3-Aliphaten und MCP als Produkte auftreten. Überdies wird an den Y-Zeolithen die Bildung von C_6- und C_7-Kohlenwasserstoffen beobachtet. Diese Produkte können nicht am MFI-Typ identifiziert werden. Weiterhin werden am ZSM-5 nur Spuren von MCP gebildet. Diese Tendenzen werden sowohl an den zinkfreien als auch an den zinkhaltigen Proben beobachtet. Folglich deuten die Befunde auf zwei unterschiedliche Mechanismen hin, die aufgrund der unterschiedlichen Porengeometrie der Zeolithe erfolgen.

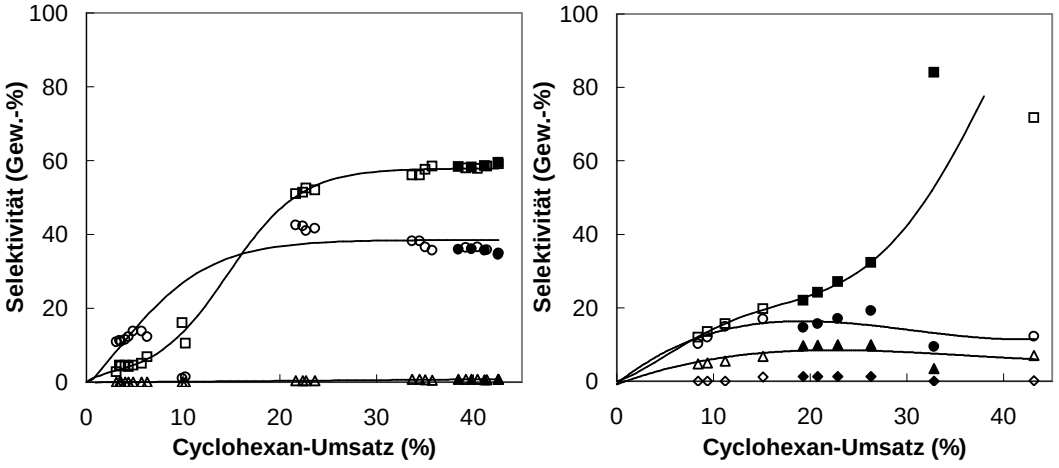


(a) (b)

Abbildung 4.44. Selektivitäten für die Bildung von MCP (□ ■) und Benzen (○ ●) am System H-ZSM-5(13,5) (a) und H-Y (b) vs. Cyclohexan-Umsatz bei 673 K; Zn+Träger (offene Symbole) und Träger (geschlossene Symbole).

Werden weiterhin die Produktselektivitäten in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz aufgetragen ergibt sich für die Reaktion am MFI- und am FAU-Typ das in Abbildung 4.44 und 4.45 dargestellte Bild. Bei der Annäherung des Cyclohexan-Umsatzes gegen null % strebt auf der einen Seite die Benzen-Selektivität am ZSM-5 (Abbildung 4.44(a)) und auf der anderen Seite die MCP-Selektivität am Y Zeolith (Abbildung 4.44(b)) gegen 100 Gew.-%. Benzen ist demnach am ZSM-5 Zeolith ein primäres Produkt, wohingegen am Y Zeolith MCP als primäres Produkt gebildet wird. Weiterhin nimmt an beiden Zeolithtypen die Se-

lektivität der Spaltprodukte und der Alkylaromaten mit zunehmendem Cyclohexan-Umsatz zu (vgl. Abbildung 4.45). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich an beiden Katalysatoren um sekundäre Produkte handelt. Überdies werden am Y Zeolith mehr C_5-Kohlenwasserstoffe gebildet als am ZSM-5.



(a) (b)

Abbildung 4.45. Selektivitäten für die Bildung von C_{7+}-Aromaten (○ ●), C_1-C_4-Kohlenwasserstoffe (□ ■), C_5+C_7-Kohlenwasserstoffe (△ ▲) und C_6-Kohlenwasserstoffe (◊ ♦) am System H-ZSM-5(13,5) (a) und H-Y (b) vs. Cyclohexan-Umsatz bei 673 K; Zn+Träger (offene Symbole) und Träger (geschlossene Symbole).

Da MCP sowohl am zinkhaltigen Katalysator als auch am reinen Zeolith gebildet wird, kann die in Abschnitt 2.2.3 gemachte Aussage, dass MCP ein rein bifunktionelles Produkt ist (vgl. Abbildung 2.12), nicht mehr aufrecht erhalten werden. Diese Befunde können aber unter Einbeziehung des weitporigen Systems im Y Zeolith (0,74 nm) im Unterschied zu den engeren Kanälen im ZSM-5 Zeolith (0,56 nm) interpretiert werden. An beiden Zeolithen wird MCP gebildet. Allerdings ist es im engeren Kanalsystem des MFI-Typs schwieriger für das Molekül ohne weitere Reaktion aus dem Porensystem zu diffundieren und von der Oberfläche zu desorbieren. Während der Porendiffusion zur äußeren Oberfläche nähert sich das MCP einem weiteren sauren Zentrum an und wird dort vermutlich über den nichtklassischen Haag-Dessau-Mechanismus gespalten (vgl. Abbildung 2.2). Die Konsequenz ist ein niedriger Gehalt an MCP sowie die fehlende Ausbildung von C_6-Kohlenwasserstof-

fen im Produktstrom (vgl. Tabelle 4.9). Am Y Zeolith ist es für das MCP aufgrund der weiteren Poren einfacher an die äußere Oberfläche zu diffundieren. Dennoch kann auch hier eine Ringöffnung einerseits über den monomolekularen Haag-Dessau-Mechanismus und andererseits auch durch den klassischen bimolekularen Mechanismus erfolgen (vgl. Abbildung 2.3). Weiterhin ist es anzunehmen, dass die gebildeten Hexyl-Intermediate in den weiten Poren, wie von Onyestyàk *et al.* [54] beschrieben (vgl. Abschnitt 2.2.3), zu C_{12}-Carbeniumionen dimerisieren und eine anschließende Spaltung unter Ausbildung neuer kürzerer Carbeniumionen erfolgt. Dies würde die Bildung von C_5- und C_7-Kohlenwasserstoffen am Y Zeolith erklären (vgl. Tabelle 4.9).

4.3.3 Einfluss des Zinkgehaltes

In Abbildung 4.46 sind die Produktverteilungen bei der Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit variierendem Zinkgehalt bei einer Reaktionstemperatur von 673 K dargestellt. In Abschnitt 4.3.1 wurde gezeigt, dass bei dieser Reaktionstemperatur Spaltprozesse bevorzugt erfolgen. Es ist auffällig, dass der Cyclohexan-Umsatz am reinen NH_4-ZSM-5(13,5) geringer ist als am H-ZSM-5(13,5) (vgl. Abbildung 4.46(a) und 4.46(b)). Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist in der Aktivierungsphase zu suchen, die der Reaktion vorangegangen ist. Scheinbar ist die Dauer der Aktivierung (zwei Stunden bei 823 K) nicht ausreichend, um bei der NH_4-Form alle Brønstedsäurezentren freizusetzen. Sind noch einige Zentren mit Ammonium belegt, so können sie sich nicht an der Reaktion beteiligen und der Umsatz muss folglich geringer sein als am H-ZSM-5(13,5). Jedoch sind die Aktivitäten und Produktverteilungen für die übrigen Mischungen der H-Form mit denen der NH_4-Form vergleichbar.

Der Cyclohexan-Umsatz nimmt bei 673 K mit zunehmendem Zinkgehalt ab (Abbildung 4.46). Mit der Aktivitätsabnahme erfolgt zudem ein Wechsel im Produktspektrum. Während am reinen Träger und an den Mischungen aus Zn+ZSM-5 mit niedrigem Zinkgehalt die Bildung von Spaltprodukten und Alkylaromaten vorherrschend ist, wird bei hohen Zinkgehalten die Bildung von Benzen bevorzugt. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Urdă *et al.* [58], die für imprägnierte zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe mit niedrigem Zinkgehalt als ersten Schritt die Spaltung von Cyclohexan postulieren und erst mit zunehmenden Zinkgehalten die Dehydrierung in den Vordergrund rückt. Es ist vorstellbar, dass die Bildung von Benzen und Ringöffnungsprodukten über gleiche Intermediate abläuft

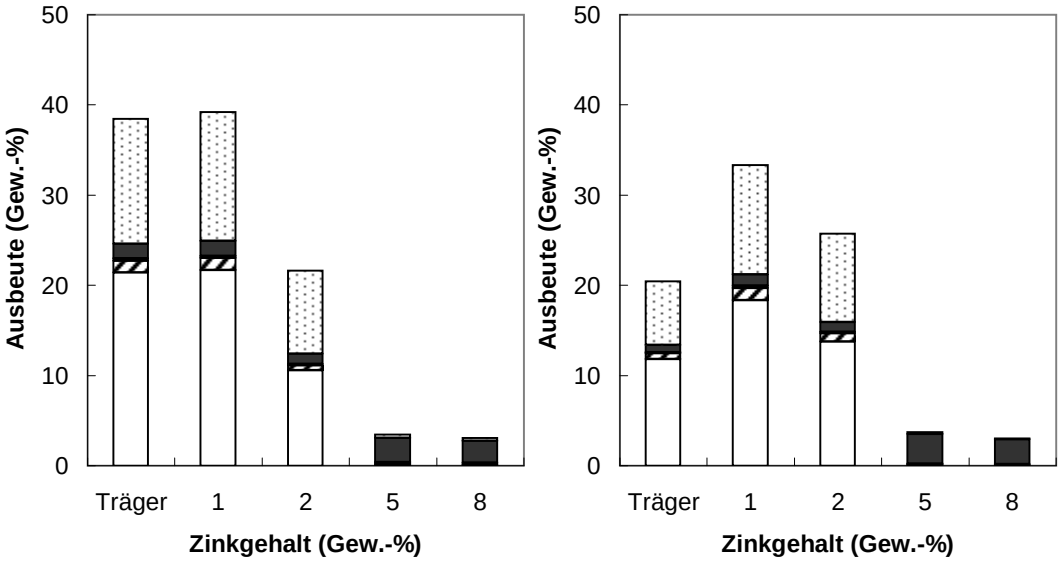


Abbildung 4.46. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) (a) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) (b) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 673 K und einer Reaktionszeit von 115 min; C_1-C_3-Kohlenwasserstoffe (□), C_4-C_5-Kohlenwasserstoffe (◪), MCP (▩), Benzen (■), C_{7+}-Aromaten (⊡).

und der weitere Reaktionsweg vom Verhältnis Brønstedsäurezentren zu Lewissäurezentren (Zn^{2+}) bestimmt wird.

Die Brønstedsäurezentren dominieren demnach bei 673 K das Reaktionsnetzwerk. Dies gilt auch für das System 2%Zn+ZSM-5(13,5), bei dem zwei unterschiedliche Zentren (Lewissäure- und Brønstedsäurezentren) nebeneinander vorliegen. Eine vollständige Festkörperredoxreaktion aller Brønstedsäurezentren würde einem Wert von 3,6 Gew.-% Zink entsprechen. Demnach kann die Aktivitätsabnahme durch die Abnahme der Anzahl an Brønstedsäurezentren begründet werden, da diese mit zunehmendem Zinkanteil im Festkörperredoxaustausch zu Zinkionen und Wasserstoff reagieren.

In Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass bei den Proben mit Zink-Überschuss (5 und 8 Gew.-%) eine vollständige Redoxreaktion der Brønstedsäurezentren mit Zink erfolgt. Diese Proben zeigen einen drastischen Wechsel im katalytischen Verhalten:

1. starker Abfall des Cyclohexan-Umsatzes
2. Bildung von Benzen als Hauptprodukt auf Kosten der Spaltprodukte

Die starke Bevorzugung der Bildung von Benzen wurde bereits in der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe beobachtet [62]. Bei Abwesenheit von Brønstedsäurezentren wird das Alkan nur zu Benzen umgesetzt, wobei keine Spaltprodukte und höhere Aromaten gebildet werden. Analog hierzu erfolgt bei der Umsetzung von Cyclohexan an den Brønstedsäurezentrenfreien Systemen (5 und 8 Gew.-%) kaum Spaltung. Sobald die Menge des angebotenen Zinks die Austauschkapazität des Zeoliths überschreitet, dominiert die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen. Die Bildung von Spuren an Spaltprodukten kann auf eine geringe Menge von verbleibenden, für das Zink nicht erreichbaren Brønstedsäurezentren zurückgeführt werden. Folglich ist diese Reaktion empfindlich gegenüber dem Verhältnis der Brønsted-Protonen zu Zink-Kationen bzw. gegenüber den geringen Mengen von verbleibenden Brønstedsäurezentren.

Wird die Umsetzung von Cyclohexan bei höherer Temperatur durchgeführt (773 K), so verändert sich das Produktspektrum und das Aktivitätsverhalten der Katalysatoren (siehe Abbildung 4.47). Am reinen Träger ist weiterhin die Bildung von C_1-C_3-Kohlenwasserstoffen und C_{7+}-Aromaten vorherrschend, wobei Benzen ebenfalls in größerem Ausmaß gebildet wird, als im Vergleich zur Reaktion bei 673 K. Dagegen werden an allen zinkhaltigen Proben die Spaltprodukte und Alkylaromaten zurückgedrängt und als Hauptprodukt wird Benzen detektiert. Zudem kann an den Proben mit hohem Zinkgehalt eine starke Aktivitätszunahme bei 773 K im Vergleich zur Reaktion bei 673 K beobachtet werden.

Die erhöhte Bildung von Benzen am reinen Träger weist auf einen schnelleren Hydridtransfer bei höherer Temperatur hin. Dies ist ein direkter Beweis für die Tatsache, dass die Dehydrierung eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zur Ringöffnung und zur Isomerisierung besitzt. Zu analogen Schlussfolgerungen kommen Wojciechowski *et al.* [133] bei der Untersuchung der Reaktionswege von Hexylionen am USHY Zeolith. Der Hydridtransfer ist bei 673 K wesentlich schneller als die Abgabe eines Protons vom gebildeten Carbeniumion, so dass mehr Isomerisierungs- als Dehydrierungsprodukte entstehen. Des Weiteren ist die Aktivierungsenergie für die Abgabe eines Protons vom Carbeniumion (Dehydrierung, 138 – 170 kJ/mol) im Vergleich zum Hydridtransfer zur Bildung eines Carbeniumions (Isomerisierung, 109 – 146 kJ/mol) höher [133]. Folglich ist bei höherer Temperatur die Dehydrierung auf Kosten der Isomerisierung begünstigt. Überdies ist in Abbildung 4.47

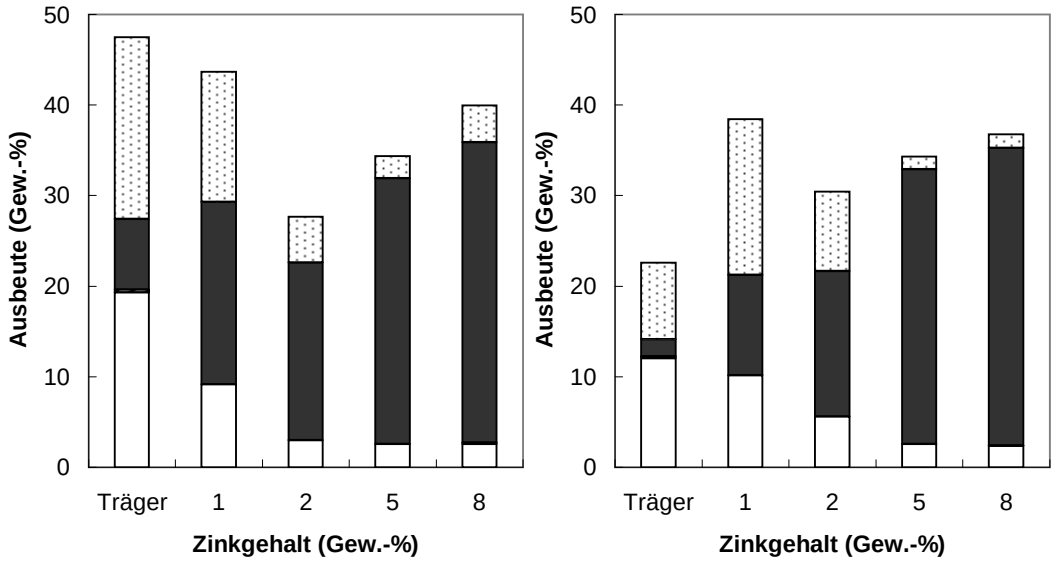


Abbildung 4.47. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) (a) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) (b) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 773 K und einer Reaktionszeit von 115 min; C_1-C_3-Kohlenwasserstoffe (□), Benzen (■), C_{7+}-Aromaten (⊡).

deutlich der fördernde Effekt der Zink-Kationen für die Dehydrierung zu erkennen. Die Gegenwart von einer bereits geringen Menge an Zink erhöht drastisch die direkte Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen an den Zinkspezies.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass T_{max} für die Mischungen aus 1 und 2 Gew.-% Zn und H-ZSM-5(13,5) oberhalb von 900 K (vgl. Abbildung 4.28, Abschnitt 4.2.2) und damit unterhalb der Aktivierungstemperatur (823 K) liegt. Trotzdem zeigen die Katalysatoren vergleichbare Produktverteilungen derselben Mischungen aus Zink und der Ammoniumform des Zeolithen (vgl. Abbildung 4.46 und 4.47), deren T_{max} unterhalb von 823 K detektiert wurden (vgl. Abbildung 4.30, Abschnitt 4.2.2). Aus dem TPHE-Spektrum des Zn+H-ZSM-5(13,5) (vgl. Abbildung 4.2 in Abschnitt 4.1.2) ist ersichtlich, dass die Bildung von Wasserstoff bereits bei tieferen Temperaturen einsetzt (ab 600 K). Demnach weisen die katalytischen Befunde darauf hin, dass durch das Halten der Aktivierungstemperatur für zwei Stunden eine vollständige Reaktion des Zinks erfolgt sein muss.

4.3.4 Einfluss der verwendeten Herstellungsmethoden

In den vorangegangen Abschnitten wurde gezeigt, dass über den Festkörperredoxaustausch eine dehydrieraktive Zinkspezies in den Zeolithen eingebracht werden kann. Nun sollen in diesem Abschnitt die über unterschiedliche Methoden mit Zink modifizierten ZSM-5 Zeolithe und deren Aktivitäten in der Umsetzung von Cyclohexan verglichen werden. In Abbildung 4.48 sind die Ergebnisse der zinkhaltigen Katalysatoren dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 673 K dominiert auch hier an allen Systemen die Spaltreaktion (Abbildung 4.48(a)). Allerdings ist der Umsatz an den Katalysatoren, die über traditionelle Methoden hergestellt wurden (Zn-ZSM-5, ZnO/H-ZSM-5(13,5)) geringer als an denen, die über Festkörpermethoden (ZnO+H-ZSM-5(13,5), Zn+H-ZSM-5(13,5)) hergestellt wurden. Weiterhin fällt auf, dass am Zn-ZSM-5 keine C_4-C_5-Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wohingegen Benzen in größerem Ausmaß detektiert wird. Im Unterschied zu den anderen Systemen liegt bei diesem Katalysator, der über den Ionenaustausch in der flüssigen Phase hergestellt wurde, ein höherer Zinkgehalt vor (2,4 anstatt 2 Gew.-%). In Abschnitt 4.3.3 wurde bereits gezeigt, dass mit zunehmendem Zinkgehalt der Umsatz bei dieser Reaktionstemperatur abnimmt und sich die Produktverteilung ändert. Unter Einbeziehung dieser Resultate gliedert sich der beobachtete Umsatz und die Produktverteilung am Zn-ZSM-5 sehr gut in die Reihe der Proben mit zunehmendem Zinkgehalt ein (vgl. Abbildung 4.46(a)). Da am Zn-ZSM-5 neben den Lewissäurezentren ebenfalls Brønstedsäurezentren vorhanden sind, wird im Produktspektrum erwartungsgemäß neben der Bildung von Spaltprodukten auch die vermehrte Bildung von Benzen beobachtet. Dies bestätigt die bisherigen Aussagen, dass in der Gegenwart einer ausreichenden Menge an Zinkionen der Reaktionsweg am ZSM-5 bei 673 K von Spaltung zu Dehydrierung wechselt.

Am ZnO/H-ZSM-5(13,5) wird trotz des vergleichbaren Metallgehaltes ein verringerter Umsatz (9,0 gegenüber $\sim$23,5 %) und die Bildung einer weitaus geringeren Menge an C_4-C_5-Kohlenwasserstoffen beobachtet als an den Systemen, die über Festkörperionenaustausch bzw. -redoxreaktion hergestellt wurden. Im Unterschied zu den letztgenannten Katalysatoren wird Zink als ionische Form mittels einer wässrigen Zinknitratlösung auf den Träger aufgebracht. Hierbei kann bereits ein Ionenaustausch analog dem Ionenaustausch in der flüssigen Phase erfolgen. Nach einer Trocknungsphase sollten neben den bereits ausgetauschten Ionen auch oxidische Zinkspezies auf der Oberfläche vorhanden sein, die in der Aktivierung ähnlich wie beim Festkörperionenaustausch reagieren (vgl. Abschnitt 2.3

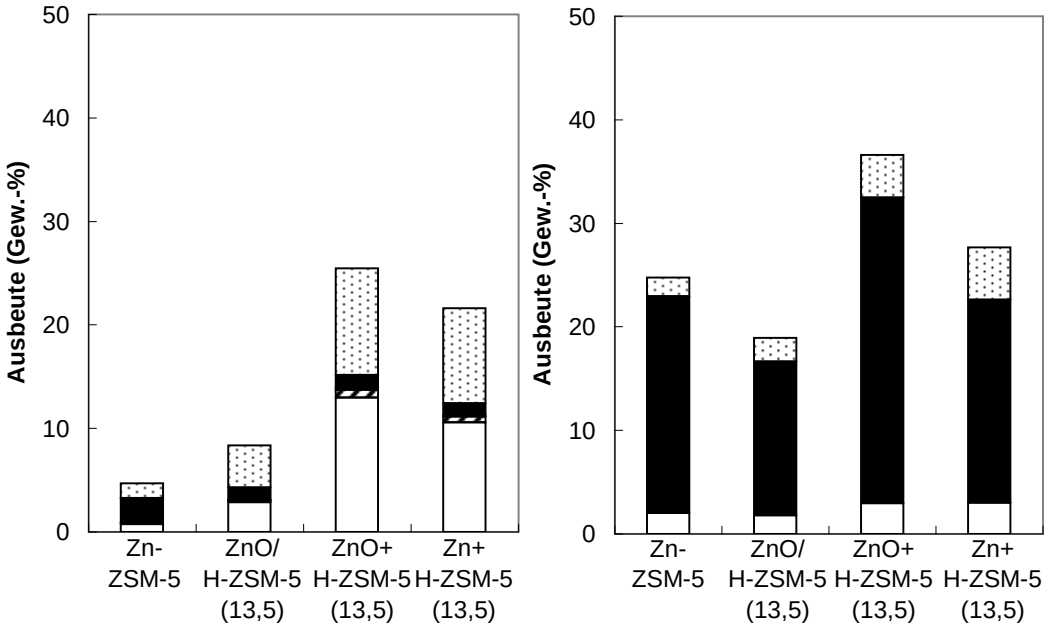


Abbildung 4.48. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn-ZSM-5, ZnO/H-ZSM-5(13,5), ZnO+H-ZSM-5(13,5) und Zn+H-ZSM-5(13,5) bei 673 K (a) und 773 K (b); C_1-C_3-Kohlenwasserstoffe (□), C_4-C_5-Kohlenwasserstoffe (▨), MCP (▩), Benzen (■), C_{7+}-Aromaten (⊡).

und 2.4). Demnach wäre eigentlich ein vergleichbarer Umsatz und eine vergleichbare Produktverteilung wie am ZnO+H-ZSM-5(13,5) zu erwarten. Da dieses nicht beobachtet wird, ist als mögliche Ursache die Beeinflussung der Brønstedsäurezentren-Population durch die Herstellungsmethode denkbar. Im Unterschied zu den Festkörpermethoden ist bei der Herstellung mittels der Imprägnierung Wasser zugegen. Beim Lösen von Zinknitrat in Wasser werden neben den hydratisierten Zinkionen ebenfalls die hydratisierten Gegenionen ($NO_3{}^{2-}$) und aufgrund der Autoprotolyse des Wassers weiterhin Hydroniumionen vorliegen. Es ist möglich, dass die Gegenwart von H_3O^+ die Migration des hydratisierten Übergangsmetalls in die Poren erschwert. Dadurch kann es zu einem Siebeffekt des Zeolithen kommen, bei dem die Hydroniumionen vorzugsweise in die Kanäle des Zeoliths gelangen und infolgedessen eine Hydrolyse des Zeolithgerüstes möglich ist [79]. Damit wäre die Anzahl der Brønstedsäurezentren beeinflusst und würde das katalytische Verhalten erklären.

Ein anderes Bild für die Umsetzung von Cyclohexan ergibt sich bei der Reaktionstempera-

tur von 773 K. Die eingebauten Zinkzentren sind alle dehydrieraktiv und die Umsätze liegen oberhalb von 20 % an allen Katalysatoren. Hierbei nimmt die Aktivität der Katalysatoren in folgender Reihe ab:

$$\text{ZnO+H-ZSM-5(13,5)} > \text{Zn+H-ZSM-5(13,5)} > \text{Zn-ZSM-5} > \text{ZnO/H-ZSM-5(13,5)}$$

Als Hauptprodukt wird Benzen detektiert und die Spaltung ist erwartungsgemäß unterdrückt.

In der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan wurde bereits gezeigt, dass die Katalysatoren, die über unterschiedliche Methoden hergestellt wurden, gleiche Umsätze und Produktverteilungen liefern [70, 72, 73]. Im Gegensatz dazu scheint die Umsetzung von Cyclohexan empfindlicher gegenüber den verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten zu sein. Insbesondere bei der geringeren Reaktionstemperatur werden die Unterschiede sichtbar. Die Befunde bestätigen den Einfluss des Verhältnisses von Brønsted- zu Lewissäurezentren auf die Reaktion (besonders im Fall des Zn-ZSM-5). Bei 773 K werden die Unterschiede in den Hintergrund gedrängt. Die Produktverteilungen sind an allen Katalysatoren identisch wobei sich die Aktivitäten weitestgehend annähern.

4.3.5 Erweiterung des bisherigen Reaktionsschemas

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse an zinkhaltigen und zinkfreien Systemen in der Umsetzung von Cyclohexan präsentiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen und in Zusammenhang mit den in Abschnitt 2.2 gemachten Aussagen, wird deutlich, dass ein erweitertes Reaktionsschema gegenüber dem in Abbildung 2.12 dargestellten notwendig ist. Die Ergebnisse sind in dem in Abbildung 4.49 dargestellten Schema zusammengefasst.

Ausgehend vom Cyclohexan wird das Molekül an den Zinkionen auf Kationenpositionen im Zeolith direkt zu Benzen dehydriert. Allerdings wird Benzen ebenfalls in geringerem Ausmaß an den H-Zeolithen über Wasserstoff-Transfer-Prozesse gebildet. Daher ist das Proton als Repräsentant der Brønstedsäurezentren in Abbildung 4.49 für die Bildung von Benzen in Klammern aufgeführt. Am weitporigen H-Y Zeolith wird MCP gebildet, welches unter Ringöffnung, Dimerisierung und erneuten Spaltreaktionen umgewandelt werden kann (Bildung der C_1-C_5- und C_6+C_7-Kohlenwasserstoffe). Am mittelporigen H-ZSM-5 Zeolith

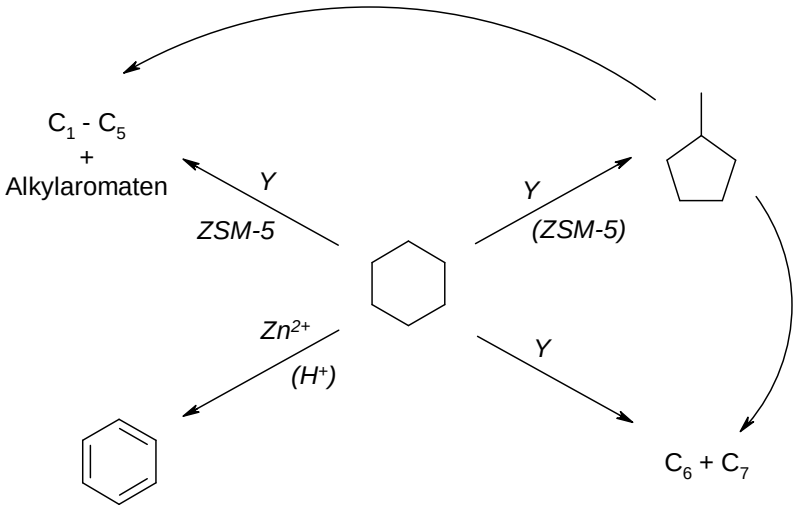


Abbildung 4.49. Schematische Darstellung der Reaktionswege bei der Umsetzung von Cyclohexan.

erfolgt die Ringöffnung des Cyclohexanmoleküls gefolgt von Spaltprozessen an den starken Brønstedsäurezentren (Bildung der C_1-C_5-Kohlenwasserstoffe). Die Frage, ob die Ringöffnung über die Bildung von MCP erfolgt oder nicht, kann auf Grundlage der Ergebnisse nicht beantwortet werden. Jedoch wird am H-ZSM-5 Zeolith in geringen Mengen MCP detektiert. Dies ist in Abbildung 4.49 ebenfalls durch eine Klammer angedeutet. Schließlich kann aus den C_1-C_7-Intermediate die Bildung der C_{7+}-Aromaten über Cyclisierungs- und Wasserstoff-Transfer-Prozesse erfolgen.

4.4 Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan an über Festkörperredoxaustausch erhaltenen Katalysatoren

4.4.1 Einfluss des Metalls

In Tabelle 4.10 sind die initialen Ethan-Umsätze der ZSM-5 Zeolith-Proben aufgelistet. Die Ethan-Umsätze an H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE sind sehr niedrig und liegen unterhalb von einem Prozent. Der höchste initiale Ethan-Umsatz wird an Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE gefolgt von Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE beobachtet.

Tabelle 4.10. Initiale Ethan-Umsätze an H-ZSM-5(13,5) TPHE und Me+H-ZSM-5(13,5) TPHE mit Me = Fe, Mn, Ga und Zn

Me+H-ZSM-5(13,5) TPHE	**Träger**	**Fe**	**Mn**	**Ga**	**Zn**
X_{Ethan} (%)	0,5	0,3	0,3	2,3	13,6

Sollen die verschiedenen Metallionen im ZSM-5 Zeolith in der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan verglichen werden, so ist es sinnvoll einen Blick auf die Produktverteilung zu werfen. Während am H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE Ethen und Methan detektiert werden, kann zusätzlich zu diesen Produkten am zink- und galliumhaltigen ZSM-5 Zeolith die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet werden. Werden außerdem die Produktselektivitäten in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz aufgetragen, so weisen die gallium- und zinkhaltigen Proben im Vergleich mit den übrigen Proben ein unterschiedliches Verhalten auf (siehe Abbildung 4.50 und 4.52).

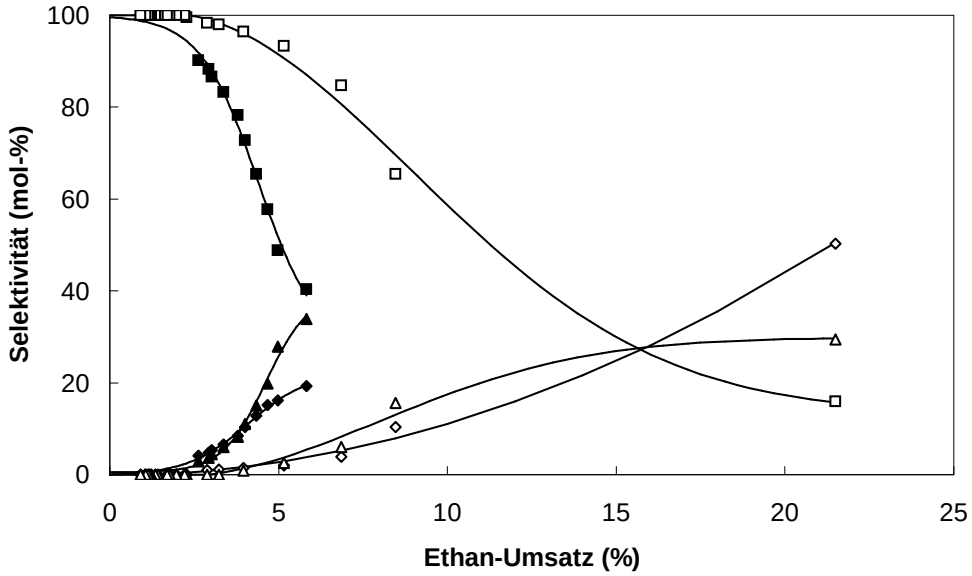


Abbildung 4.50. Selektivitäten für die Bildung von Ethen (□ ■), aromatische Kohlenwasserstoffe (△ ▲) und Methan (◇ ◆) am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (offene Symbole) und Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE (geschlossene Symbole) vs. Ethan-Umsatz.

Es ist trotz der unterschiedlichen Steigungen an Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE und an Zn+H-

ZSM-5(13,5) TPHE ein deutlicher Trend erkennbar: während die Selektivitäten für die Bildung von Methan und aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Annäherung des Ethan-Umsatzes gegen null % ebenfalls null mol-% erreichen, strebt die Selektivität für die Bildung von Ethen gegen 100 mol-% (Abbildung 4.50). Demnach wird Ethen an diesen Systemen als primäres Produkt gebildet. Unter der Annahme, dass die bei den Systemen Zn+ZSM-5 durch den Festkörperredoxaustausch erzeugten Lewissäurezentren die aktivierenden (elektronenziehenden) Spezies sind, kann ein einfacher Aktivierungsschritt formuliert werden. Er ist in Abbildung 4.51 für die Aktivierung des Ethanmoleküls schematisch dargestellt. Die Aktivierung erfolgt über die Spaltung der C-H-Bindung im Molekül unter Hydridabstraktion (vgl. Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.2.1; vgl. Abschnitt 2.2.4).

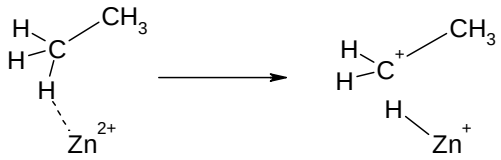


Abbildung 4.51. Aktivierung von Ethan über C-H-Spaltung.

In Abbildung 4.52 sind die Selektivitäten für die Bildung von Ethen und Methan am eisen- und manganhaltigen sowie am metallfreien H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz aufgetragen. Ob bei einem Ethan-Umsatz von null % eher die Selektivität bezüglich Methan oder Ethen 100 mol-% erreichen wird, ist schwierig zu beurteilen. Dennoch ist bei dem geringsten gemessenen Ethan-Umsatz eine leichte Erhöhung der Methan-Selektivität zu beobachten. Zum Vergleich sind in diesem Diagramm die Selektivitäten bezüglich Methan und Ethen am Zn+γ-Al_2O_3 TPHE dargestellt. Diese Probe verhält sich in Bezug auf die Selektivitäten der Produkte analog zu den Zn+ZSM-5 Systemen, nur dass die Ethan-Umsätze geringer sind. Folglich erreicht an diesem System die Selektivität bezüglich Ethen 100 und bezüglich Methan null mol-% bei einem Ethan-Umsatz gegen null %.

Außerdem ist am eisen- und manganhaltigen, sowie am reinen ZSM-5 das Verhältnis von Methan zu Ethen größer als im Vergleich zu den zink- und galliumhaltigen Systemen und nimmt mit Erreichen des Ethan-Umsatzes von null % zu. Hier erfolgt die Aktivierung von Ethan über einen anderen bzw. für die zink- und galliumhaltigen Systeme über einen zusätzlichen Reaktionspfad. In Abbildung 4.53 ist die Bildung von Methan schematisch dargestellt. Sie erfolgt über die Spaltung der C-C-Bindung an den Brønstedsäurezentren (vgl. Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.2.1). Dieser Reaktionsweg produziert allerdings sehr instabile

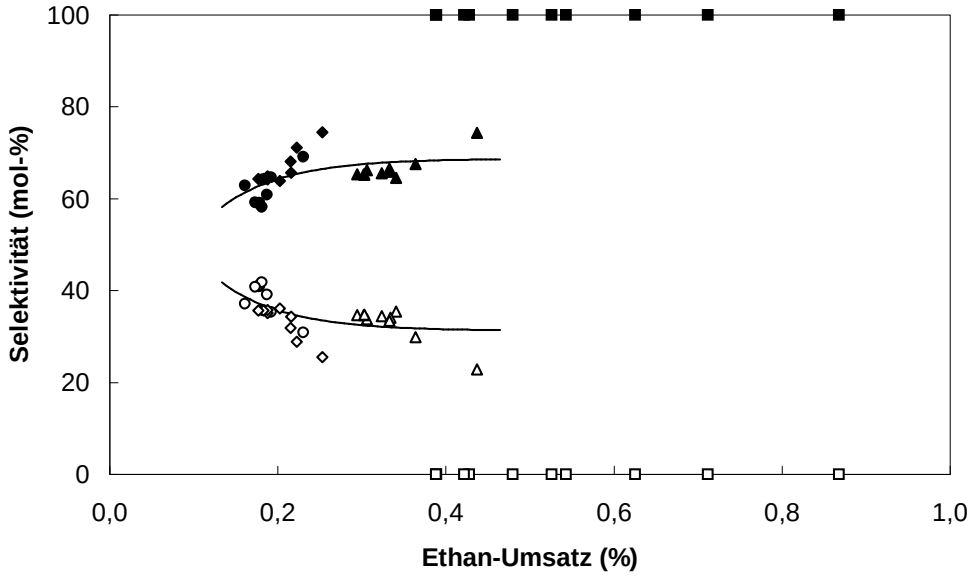


Abbildung 4.52. Selektivitäten für die Bildung von Ethen (geschlossene Symbole) und Methan (offene Symbole) am H-ZSM-5(13,5) TPHE (△ ▲), Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE (◇ ◆), Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE (○ ●) und Zn+γ-Al_2O_3 TPHE (□ ■) vs. Ethan-Umsatz.

Übergangszustände und ist nur gültig für die Reaktion am ZSM-5 Zeolith. Hier sei bereits vorweggenommen, dass Methan sowohl an den Y Zeolithen als auch an γ-Al_2O_3 und SiO_2 nicht detektiert wird (sieht Abschnitt 4.4.2).

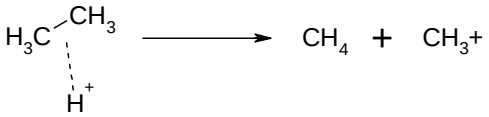


Abbildung 4.53. Aktivierung von Ethan über C-C-Spaltung.

4.4.2 Einfluss des Trägers

Da an den eisen- und manganhaltigen Systemen kaum Aktivität bei der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan zu beobachten war (vgl. Abschnitt 4.4.1), wurde der Fokus auf die gallium- und zinkhaltigen Proben gesetzt. In Abbildung 4.54 ist das katalytische Verhalten

der entsprechenden Proben dargestellt. Der initiale Ethan-Umsatz ist an den zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen am höchsten, während die galliumhaltigen Gegenstücke geringere Aktivität aufweisen. Werden jedoch die anderen Träger betrachtet, so sind die Ethan-Umsätze an den Systemen aus Zink und Träger immer niedriger als an denen aus Gallium und Träger. Weiterhin wird Ethen sowohl am galliumhaltigen als auch am zinkhaltigen Y Zeolith, γ-Aluminiumoxid und Siliziumdioxid als einziges Produkt detektiert. Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Methan wird nur an den Systemen mit ZSM-5 Zeolith beobachtet.

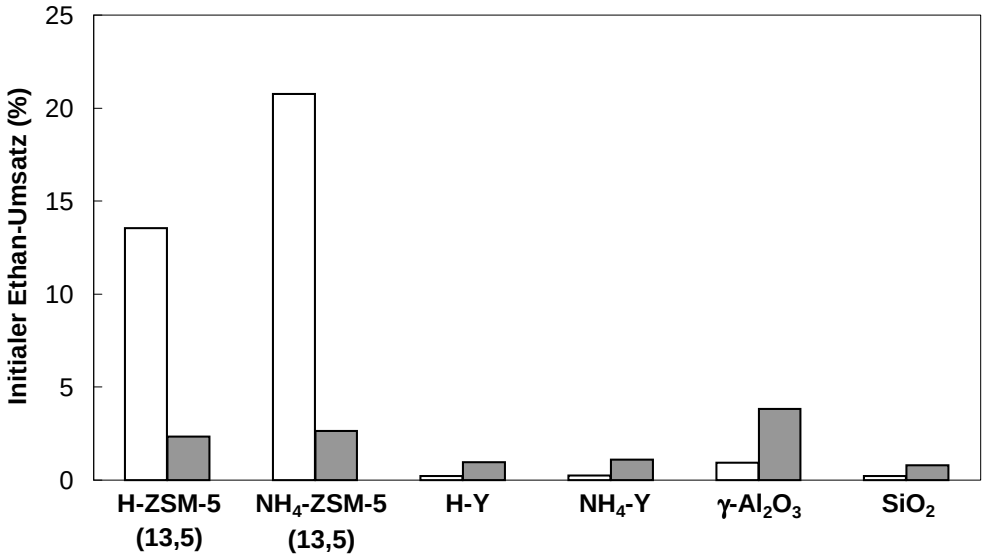


Abbildung 4.54. Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltigen (weiße Säulen) und galliumhaltigen (graue Säulen) Trägern nach der TPHE.

Sollen die sauren Eigenschaften der Katalysatoren der katalytischen Aktivität zugeordnet werden, so ist zu erwähnen, dass auch die Umsetzung von Ethan in genau dem Temperaturbereich (823 K) erfolgt, in dem am zinkhaltigen ZSM-5 Zeolith während des TPAD-Experiments noch immer Ammoniak adsorbiert ist (vgl. Abbildung 4.24). Weiterhin wird am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE im Hochtemperaturbereich (> 773 K) die größte Menge an desorbiertem Ammoniak detektiert (vgl. Tabelle 4.6). Da in der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan nur der mit Zink modifizierte ZSM-5 eine bemerkenswerte Aktivität zeigt, scheint es offensichtlich dass analog zur Umsetzung von Cyclohexan auch hier die Aktivität zu den besonders starken Säurezentren zugeordnet werden kann, die in den TPAD-

Untersuchungen das Ammoniak erst oberhalb von ∼800 K desorbieren.

Bei den galliumhaltigen Systemen scheinen weder die sauren Eigenschaften, noch die Gesamtanzahl oder die Anzahl der starken Säurezentren einen entscheidenden Effekt in der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan zu haben. An den Mischungen aus Ga und ZSM-5 Zeolith werden ähnliche initiale Umsätze beobachtet wie an Ga+γ-Al_2O_3 TPHE (2,4 bzw. 3,9 %). Diese Umsatz-Werte sind höher als die für die galliumhaltigen Y Zeolithe und für Ga+SiO_2 TPHE (1 bzw. 0,8 %; vgl. Abbildung 4.54). Die Tatsache, dass mit Ausnahme der ZSM-5 Zeolithe die Aktivität für die galliumhaltigen Systeme immer größer ist als die der zinkhaltigen, ist ein Hinweis auf eine höhere intrinsische Aktivität des Galliums für diese Reaktion. Dagegen muss das Zink in einem passenden Zeolithgerüst (in diesem Fall ZSM-5) vorhanden sein, um aktiv sein zu können.

4.4.3 Einfluss der Behandlung durch das TPHE-Experiment

Wird das katalytische Verhalten der zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithe vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment mit dem katalytischen Verhalten des Zn-ZSM-5 verglichen, so ist kein signifikanter Unterschied feststellbar (siehe Abbildung 4.55). Die initialen Ethan-Umsätze sind annähernd gleich, wobei lediglich am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE eine etwas geringere Aktivität beobachtet werden kann. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass durch die *in situ* Aktivierung bei dieser Testreaktion (823 K) analog zur *in situ* Aktivierung bei der Umsetzung von Cyclohexan (823 K) ein vollständiger Festkörperredoxaustausch zwischen Zink und sowohl der H- als auch der NH_4-Form der ZSM-5 Zeolithe erfolgt ist. Die verringerte Aktivität am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE deutet an, dass durch die höhere Endtemperatur im TPHE-Experiment (1123 K) ein Zinkaustrag und/oder eine partielle Amorphisierung bzw. Dehydroxylierung erfolgt ist.

Des Weiteren sind die Produktverteilungen bei einem Ethan-Umsatz von 12 % in Tabelle 4.11 aufgelistet. Die Produktselektivitäten sind für alle zinkhaltigen ZSM-5 Systeme gleich. Als Hauptprodukt wird Ethen gebildet. Ferner können Aromaten und Methan sowie in geringerem Ausmaß C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffe detektiert werden. Die Befunde deuten auf die gleichen aktiven Zinkspezies im Zeolith des MFI-Typs hin und unterstützen die Theorie, dass es für das Verhalten zinkhaltiger ZSM-5 Zeolithe in der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan unabhängig ist, über welche Herstellungsmethoden der Zeolith modifiziert wurde [70, 72].

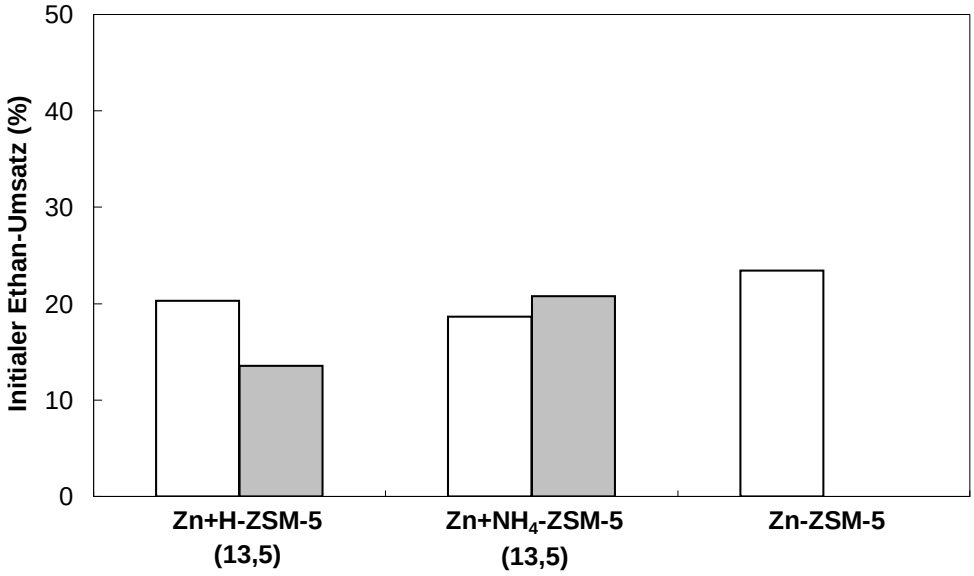


Abbildung 4.55. Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe vor (weiße Säulen) und nach (graue Säulen) der Behandlung durch das TPHE-Experiment.

Tabelle 4.11. Vergleich der molaren Produktselektivitäten an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe bei 12 % Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)			
Probe	**Methan**	**Ethen**	**C_3/C_4**	**Aromaten**
Zn-ZSM-5 vor TPHE	22,7	43,8	7,9	25,6
Zn+H-ZSM-5(13,5)	18,2	53,2	8,3	20,3
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)	22,2	42,3	8,2	27,3
nach TPHE				
Zn+H-ZSM-5(13,5)	17,0	45,1	8,5	29,4
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)	16,5	53,1	8,7	21,7

4.4.4 Einfluss des Si/Al-Verhältnisses

Die Ergebnisse der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan sind in Abhängigkeit von dem Si/Al-Verhältnis des ZSM-5 Zeoliths in Abbildung 4.56 dargestellt. Hier sind einerseits die Ergebnisse vor und andererseits nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment abgebildet. An den Systemen, die vor dem katalytischen Experiment nicht TPHE-behandelt worden sind, nimmt der initiale Ethan-Umsatz mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ab. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die an mittels Festkörperionenaustausch modifizierten zinkhaltigen ZSM-5 Zeolithen beobachtet wurden [69]. Mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis wird die Anzahl der Brønstedsäurezentren begrenzt und damit einhergehend ist auch die Begrenzung der aus der Festkörperredoxreaktion gebildeten Zinkionen. Als Konsequenz muss der Ethan-Umsatz abnehmen.

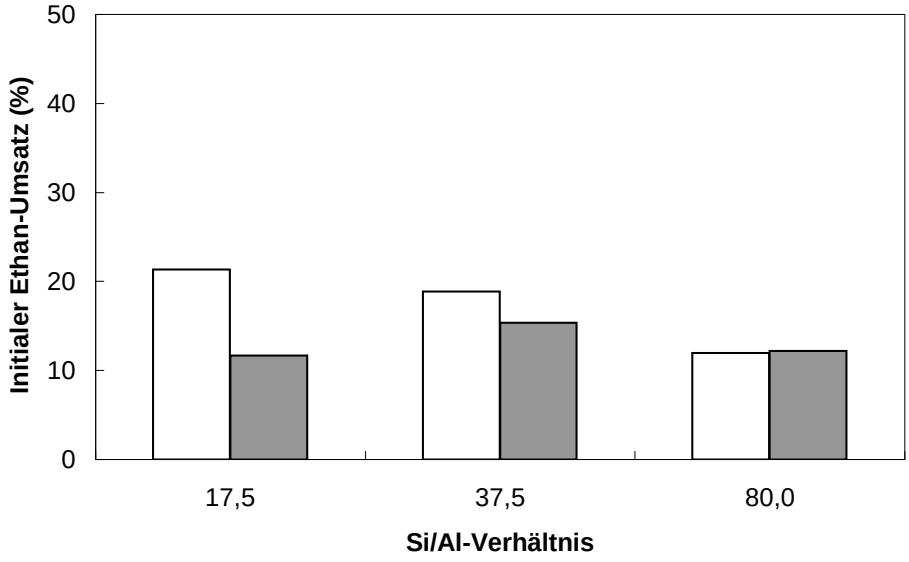


Abbildung 4.56. Initialer Ethan-Umsatz an Zn+H-ZSM-5(17,5), Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80) vor (weiße Säulen) und nach (graue Säulen) der Behandlung durch das TPHE-Experiment.

Während am ZSM-5(13,5) (vgl. Abbildung 4.55) der Firma ALSIPENTA (mit Ausnahme der H-Form) keine signifikanten Unterschiede in der Aktivität der Proben vor und nach der Behandlung mittels des TPHE-Experiments zu beobachten sind, tritt an den Proben der Firma VALFOR ein verstärkter Aktivitätsverlust mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis an den TPHE-behandelten Proben auf. Dies kann ebenfalls eine Folge des Herauslösens ak-

tiver Zinkspezies und/oder partieller Amorphisierung durch die Bedingungen im TPHE-Experiment sein. Infolgedessen nimmt die Anzahl an aktiven Zentren für die nicht-oxidative Aktivierung und damit der Umsatz von Ethan ab. Demnach ist der Effekt des Zinkaustrags und/oder der partiellen Amorphisierung an siliziumarmen Proben stärker ausgeprägt als an siliziumreichen und gibt einen Hinweis auf die thermische Stabilität der vorhandenen Zinkspezies. Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Kazansky [128], der in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses die Gegenwart von Zinkzentren mit unterschiedlichen Eigenschaften postuliert, würde dieses Ergebnis darauf hindeuten, dass die in den siliziumreichen Zeolithen gebildeten Säure-Base-Paare ($[Zn^{2+}OZ^{-}] \cdots [OZ^{-}]$) eine höhere thermische Stabilität besitzen als solche Zn^{2+}-Ionen, die an zwei benachbarten Brønstedsäurezentren lokalisiert sind (vgl. Abschnitt 4.1.7).

5 Zusammenfassung

Der Festkörperredoxaustausch wurde für Gallium, Zinn, Zink, Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel und Eisen in Kontakt mit ZSM-5 und Y Zeolith, γ-Aluminiumoxid und Siliziumdioxid untersucht. Auf diese Weise wurde ein breites Spektrum von Eigenschaften abgedeckt, wie z. B. der Schmelzpunkt und das elektrochemische Potential der Metalle und die strukturellen und sauren Eigenschaften der Träger. Durch die umfassende Charakterisierung (TPHE, DRIFT, XAFS, XRD, TPAD) und den katalytischen Tests (Umsetzung von Cyclohexan, nicht-oxidative Aktivierung von Ethan) wurde bewiesen, dass der Festkörperredoxaustausch an Mischungen aus Gallium, Zink, Mangan sowie Eisen und Trägern verläuft und demnach eine erfolgreiche Methode ist, um entsprechend modifizierte Träger-Katalysatoren herzustellen.

Der Beweis für den Festkörperredoxaustausch zwischen den Trägern und den entsprechenden Metallen erfolgte durch die geschickte Kombination der einzelnen Charakterisierungsmethoden. So wurde der Nachweis für die Bildung von Wasserstoff aus einer Redoxreaktion durch die TPHE-Experimente geführt. Weiterhin wurde mit der *in situ* DRIFT-Spektroskopie die Abnahme der den Hydroxylgruppen des Trägers zugehörigen Banden beobachtet. Die Umsetzung der metallischen zur oxidierten Spezies konnte durch XAFS-Experimente nachgewiesen werden. Hierbei hat insbesondere das *in situ* XAFS-Experiment zur Aufklärung beigetragen, da mit Abnahme der metallischen Spezies die Zunahme der oxidierten Spezies bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung nachgewiesen wurde. Werden alle Resultate aus der Charakterisierung zusammengefasst, so können die grundsätzlichen Fragen zum Festkörperredoxaustausch wie folgt beantwortet werden:

Je nach verwendetem Trägertyp können neben Brønstedsäurezentren sowohl Extragitter-Spezies als auch Silanolgruppen im Festkörperredoxaustausch reagieren. Außerdem nehmen die Hydroxylgruppen des γ-Aluminiumoxids an der Festkörperredoxreaktion teil. Für einzelne Träger gibt es jedoch kleine Unterschiede. So reagieren die Silanolgruppen

der über templatfreie Synthese gewonnenen ZSM-5 Zeolithe im Festkörperredoxaustausch selbst dann nicht, wenn alle Brønstedsäurezentren verbraucht sind und ein Zink-Überschuss angeboten wird. Bei diesen Zeolithen kann aber die Reaktion der Hydroxylgruppen der Extragitter-Aluminium-Spezies nachgewiesen werden. Dagegen kann für ZSM-5 Zeolithe, die über eine Templat-Synthese hergestellt wurden, nach der Abreaktion der Brønstedsäurezentren eine Reaktion der zeolithischen Silanolgruppen beobachtet werden.

In Hinblick auf das Metall ist ein niedriger Schmelzpunkt in Kombination mit einem sehr niedrigen elektrochemischen Potential ein notwendiges Kriterium, damit die Festkörperredoxreaktion ablaufen kann. Hierbei bestimmt zum Einen das elektrochemische Potential die Redoxreaktion. Zum Anderen sorgt der niedrige Schmelzpunkt für eine ausreichende Mobilität der Metallspezies, um die Säurezentren zu erreichen und bestimmt folglich die Temperatur, bei der der Festkörperredoxaustausch erfolgt.

Bei den Systemen aus Zink und der Ammoniumform der Zeolithe wurde beobachtet, dass offensichtlich der hohe Ammoniumgehalt des Trägers die Festkörperredoxreaktion fördert. Hierbei stellt scheinbar die Komplexbildung von Zink mit Ammoniak die treibende Kraft dar. Darüber hinaus erfolgte bei hohen Zinkgehalten eine Zersetzung des Komplexes zu Wasserstoff und Stickstoff. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit die Natur der Zinkspezies, die für diese Zersetzung verantwortlich ist, nicht geklärt werden.

Des Weiteren kann die Wasserstoffentwicklung, die an den magnesiumhaltigen Proben beobachtet wurde, leicht als ein Festkörperredoxaustausch fehlinterpretiert werden. In diesem Fall entsteht der Wasserstoff aus einer Reaktion von Metall und dem auf dem Träger adsorbierten Wasser. Aus den genannten Aspekten wird deutlich, dass die Menge des entwickelten Wasserstoffs nicht wie zuvor in der Literatur postuliert als eine quantitative Messung für die Anzahl der Brønstedsäurezentren verwendet werden kann.

Durch das Untersuchen von ausgewählten Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität in der Umsetzung von Cyclohexan und in der nicht-oxidativen Aktivierung von Ethan können folgende Aussagen zusammengefasst werden:

Bei der Umsetzung von Cyclohexan bei 673 K ist der Umsatzgrad eher eine Funktion der Menge an Brønstedsäurezentren als der Gesamtmenge an sauren Zentren der Katalysatoren. Weiterhin erfolgt die Bildung von MCP nicht wie angenommen über einen bifunktionellen Mechanismus. Hierbei bestimmt die Porenstruktur der Zeolithe, ob MCP als Primärprodukt entsteht und ob es für das Molekül möglich ist, aus dem Inneren des Zeoliths ohne

weitere Reaktion nach außen zu diffundieren. Außerdem dirigieren die Zinkspezies den Reaktionsweg zur Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen, wobei die ansonsten bevorzugte Spaltreaktion an den Brønstedsäurezentren vermieden wird. Aus den genannten Gründen ist die Umsetzung von Cyclohexan empfindlich gegenüber dem Verhältnis von Brønsted- zu Lewissäurezentren (Zn^{2+}).

Bei höherer Reaktionstemperatur (773 K) ist die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzen bevorzugt. Hier erzeugt die Festkörperredoxreaktion zwischen Zink und ZSM-5 Zeolith die gleichen katalytischen Zentren wie zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe, die über andere Herstellungsmethoden (Ionenaustausch in der flüssigen Phase, Imprägnierung und Festkörperionenaustausch) hergestellt wurden.

In der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan konnte gezeigt werden, dass durch die Festkörperredoxreaktion bei der Mischung aus Zink und ZSM-5 Zeolith starke Lewissäurezentren erzeugt wurden. Diese Zentren sind verantwortlich für die Aktivierung von Ethan und die primäre Bildung von Ethen, welches dann über oligomere Spezies in aromatische Kohlenwasserstoffe umgesetzt wird. Weiterhin ist Gallium zwar im ZSM-5 Zeolith weniger effizient als Zink, dafür ist es aber aktiver in Kombination mit den anderen Trägern.

Außerdem werden aromatische Kohlenwasserstoffe nur an den zink- und galliumhaltigen ZSM-5 Systemen, nicht aber an den anderen Trägern bzw. an den mangan- und eisenhaltigen Systemen detektiert. Die Reaktion wird an Zink und Gallium durch die Bildung von Ethen eingeleitet. Die anderen Systeme begünstigen die Spaltung der C-C-Bindung im Ethanmolekül, wodurch Methan gebildet wird. Hier spielt die Porenstruktur des Zeoliths eine wichtige Rolle, da Methan an den anderen Trägertypen nicht entsteht.

Des Weiteren wurde ebenfalls in der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan bewiesen, dass der über die Festkörperredoxreaktion von Zink und ZSM-5 Zeolith hergestellte Katalysator die gleichen katalytischen Zentren besitzt, wie ein mittels konventioneller Methoden ausgetauschter Zeolith.

Insgesamt wurde gezeigt, dass der Festkörperredoxaustausch sehr nützlich ist, um saure Träger-Katalysatoren mit hohem Austauschgrad zu erhalten. Hierbei erlaubt die Methode den kontrollierten Einbau von Metallionen auf Kationenpositionen im Zeolith, deren Menge einfach über die Menge an zugemischtem Metall bestimmt werden kann. Gegenüber den konventionellen Methoden werden neben der benötigten Zeit auch Chemikalien eingespart. Auf diese Weise entsteht weniger des zu beseitigenden, oftmals problematischen Abfalls.

6 Conclusion

The solid-state redox reaction was studied for gallium, tin, zinc, magnesium, manganese, nickel, iron, aluminum in contact with ZSM-5 and Y-zeolites, γ-alumina, and silica. Thus a wide range of properties like melting point and electrochemical potential for the metals and structural and acidic properties for the supports were covered. It was proven by comprehensive characterization (TPHE, DRIFT, XAFS, XRD, TPAD) and catalytic testing (conversion of cyclohexane, non-oxidative activation of ethane) that the solid-state redox exchange proceeded on mixtures of gallium, zinc, manganese, and iron with the supports. Therefore it is a successful method to provide modified supported catalysts.

The evidence of the solid-state redox exchange between support and corresponding metals was found in the combination of separate characterization methods. Thus, the detection of hydrogen evolution by a solid-state redox reaction was offered by TPHE experiments. Furthermore, the decrease of bands related to surface hydroxyl groups of supports was observed by *in situ* DRIFT spectroscopy. The conversion of metallic to ionic species was shown by XAFS experiments. Particulary, the *in situ* XAFS experiment has contribute to the explanation of the solid-state redox exchange process, because a decrease in metallic species and an increase in oxidized species within simultaneous hydrogen evolution was detected. Summarizing all results of the characterization the fundamental questions for the solid-state redox exchange can be answered as follows:

The requirements with respect to the acid properties of the support are rather poor in a way that Brønsted acid sites, extra framework species of the zeolites and even silanol groups of silica can undergo the solid-state redox reaction. It is thus also not surprising that also hydroxyl groups in γ-alumina take part in the solid-state redox reaction. However for a specific support, there are distinctions. While silanol groups are not involved in the solid-state redox reaction of ZSM-5 zeolites (template free synthesis), even if all Brønsted acid sites have completely reacted and a surplus of zinc metal is provided do hydroxyl groups

associated with extra-framework aluminum species react. Against that, a reaction of silanol groups of ZSM-5 zeolites (template synthesis) can be detected after consumption of all Brønsted acid sites.

Considering the metal, a low melting point combined with a very negative electrochemical potential are necessary requirements to allow the reaction to proceed. The low electrochemical potential governs the reaction itself. The low melting point on the other hand provides sufficiently mobile metal species to reach the acid sites and thus determines the temperature at which the solid-state redox reaction proceeds.

An interesting result for zinc in combination with ammonia forms of zeolites was that there is obviously a complex formation with ammonia facilitating the solid-state redox reaction. Further, a decomposition of ammonia took place giving additional hydrogen (and nitrogen). The nature of zinc species responsible for this decomposition is not yet known.

The hydrogen evolution observed on samples containing magnesium can easily be misinterpreted as solid-state redox reaction. It originated, however, from the reaction of the metal with water adsorbed on the supports. Hereby, it is obvious that the amount of evolved hydrogen is not useful to quantify the number of Brønsted acid sites as it was mentioned in literature, before.

By investigation of selected catalysts with regard to their activity in conversion of cyclohexane on the one hand and in non-oxidative activation of ethane on the other hand, the following statements can be summarized:

The conversion of cyclohexane at 673 K was found to be a function of the amount of Brønsted acid sites in the samples, rather than the total amount of ammonia as measured by TPD, and the pore structure of the zeolite. Furthermore, MCP is not produced by the bifunctional mechanism. It is the pore size of the zeolite which determines whether MCP is an initial product and able to leave the zeolite. The zinc sites direct the path towards direct dehydrogenation of cyclohexane avoiding the otherwise prevailing cracking path on the Brønsted acid sites. Thus, the conversion of cyclohexane is sensitive to the ratio of Brønsted acid to zinc sites in the zeolite.

At higher reaction temperature (773 K) the dehydrogenation of cyclohexane to benzene is favored. Here the solid-state redox exchange of zinc with ZSM-5 zeolites generates the same

catalytic centers as zinc containing ZSM-5 zeolites which are prepared by other means (ion exchange in aqueous solution, impregnation and solid-state ion exchange).

In the non-oxidative conversion of ethane it could be shown that on mixtures of zinc and ZSM-5 zeolites strong Lewis acid sites are generated by solid-state redox reaction. These sites are responsible for the activation of ethane and the formation of the initial product ethene, which in turn is further converted to oligomeric and, finally, aromatic hydrocarbons on the Brønsted acid sites of the zeolite. Gallium is less efficient on H-ZSM-5 zeolite than zinc but more active on the other supports.

Moreover, aromatic hydrocarbons were only found on the zinc and gallium containing ZSM-5 zeolites, not on the other supports or other promoters. Zinc and gallium gave rise to a mechanism starting with the formation of ethene, probably via C-H bond scission of ethane. H-ZSM-5 and manganese and iron modified H-ZSM-5 zeolites act probably as catalysts for the C-C bond scission in ethane to yield methane.

In the non-oxidative conversion of ethane it was also proven that the catalyst prepared by solid-state exchange of zinc with ZSM-5 zeolite possesses the same catalytic centers as one exchanged by conventional methods.

Generally, the solid-state redox reaction was shown to be very useful to obtain supported acid catalysts giving high exchange degrees. This method allows controlled incorporation of metal ions on cationic positions into the zeolite, which amount can be defined by the amount of admixed metal. In contrast to conventional methods the solid-state redox exchange saves time, chemicals, and waste to be disposed.

Literaturverzeichnis

[1] Xu, Y.; Lin, L. *Appl. Catal. A: General* **1999,** *188,* 53.

[2] Hagen, A.; Roessner, F. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2000,** *42,* 403.

[3] Montes, A.; Giannetto, G. *Appl. Catal. A: General* **2000,** *197,* 31.

[4] Dehertog, W. J. H.; Fromen, G. F. *Appl. Catal. A: General* **1999,** *189,* 63.

[5] Komatsu, T.; Mesuda, M.; Yashima, T. *Appl. Catal. A: General* **2000,** *194 – 195,* 333.

[6] Borchert, H.; Dingerdissen, U.; Roesky, R. WO Patent, 1998 WO 9847850A1.

[7] Borchert, H.; Dingerdissen, U. WO Patent, 1998 WO 9805619A1.

[8] Borchert, H.; Weiguny, J. WO Patent, 1997 WO 9744299A1.

[9] Bowker, M.; Kerwin, P.; Eichborn, H.-D. GB Patent, 1997 GB 2302291A1.

[10] Tuck, M. W. M.; Wood, M. A.; Hiles, A. G. WO Patent, 1997 WO 9743234A1.

[11] Cant, N. W.; Liu, I. O. Y. *Catal. Today* **2000,** *63,* 133.

[12] Long, R. Q.; Yang, R. T. *J. Catal.* **2002,** *207,* 274.

[13] Pirutko, L. V.; Chernyavsky, V. S.; Uriarte, A. K.; Panov, G. I. *Appl. Catal. A: General* **2002,** *227,* 143.

[14] Nkosi, B.; Ng, F. T. T.; Rempel, G. L. *Appl. Catal. A: General* **1997,** *161,* 153.

[15] Sotelo, J. L.; Uguina, M. A.; Valverde, J. L.; Serrano, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993,** *32,* 2548.

[16] Pinna, F. *Catal. Today* **1998,** *41,* 129.

[17] Kinger, G.; Lugstein, A.; Swagera, R.; Ebel, M.; Jentys, A.; Vinek, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000,** *39,* 307.

[18] Beyer, K. H.; Karge, H. G.; Borbély, G. *Zeolites* **1988,** *8,* 79.

[19] Karge, H. G.; Beyer, H. K.; Borbély, G. *Catal. Today* **1988,** *3,* 41.

[20] Karge, H. G.; Borbély, G.; Beyer, H. K.; Onyestyák, G. In *Proc. 9th Int. Congress on Catalysis, Calgary, Alberta, Canada*; Philips, M. J.; Ternan, M., Hrsg.; Chemical Institute of Canada: Ottawa, 1988; S. 396.

[21] Borbély, G.; Beyer, H. K.; Radics, L.; Sándor, P.; Karge, H. G. *Zeolites* **1989,** *9,* 428.

[22] Karge, H. G.; Mavrodinova, V.; Zheng, Z.; Beyer, H. K. *NATO ASI Series, Series B: Physics* **1990,** *221,* 157.

[23] Li, Y.-G.; Xie, W.-H.; Yong, S. *Appl. Catal. A: General* **1997,** *150,* 231.

[24] Rauscher, M.; Kesore, K.; Mönnig, R.; Schwieger, W.; Tißler, A.; Turek, T. *Appl. Catal. A: General* **1999,** *184,* 249.

[25] Salzer, R.; Finster, U.; Roessner, F.; Steinberg, K.-H.; Klaeboe, P. *Analyst* **1992,** *117,* 351.

[26] Jun, C.; Liu, C.; Huimin, K.; Fuxin, D. *Chin. J. Catal.* **2001,** *22,* 229.

[27] Peapples-Montgomery, P. B.; Seff, K. *J. Phys. Chem.* **1992,** *96,* 5962.

[28] Seidel, A.; Boddenberg, B. *Chem. Phys. Lett.* **1996,** *249,* 117.

[29] Beyer, H. K.; Pál-Borbély, G.; Keindl, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999,** *31,* 333.

[30] Schwab, G.-M. In *Katalyse - Ausgewählte Kapitel aus der Katalyse einfacher Reaktionen*; Hauffe, K., Hrsg.; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1976; S. 158.

[31] Haensel, V. US Patent, 1949 US 2479109.

[32] Haensel, V. US Patent, 1949 US 2479110.

[33] Ciapetta, F. G. US Patent, 1951 US 2550531.

[34] Field, L. D. In *Selective Hydrocarbon Activation. Principles and Progress*; Davis, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1990; S. 241.

[35] Rothwell, I. P. In *Selective Hydrocarbon Activation. Principles and Progress*; Davis, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1990; S. 43.

[36] Watson, P. L. In *Selective Hydrocarbon Activation. Principles and Progress*; Davis, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1990; S. 79.

[37] Armentrout, P. B. In *Selective Hydrocarbon Activation. Principles and Progress*; Davis, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1990; S. 467.

[38] Haag, W. O.; Dessau, R. M. In *Proceedings 8th Int. Congr. Catal.*, Vol. II; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1984; S. II–305.

[39] Haensel, V.; Donaldson, G. *Ind. Eng. Chem.* **1951,** *43,* 2102.

[40] Ciapetta, F. G.; Hunter, J. B. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 147.

[41] Ciapetta, F. G.; Hunter, J. B. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 155.

[42] Ciapetta, F. G. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 159.

[43] Ciapetta, F. G. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 163.

[44] Heinemann, H.; Mills, G. A.; Hattman, J. B.; Kirsch, F. W. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 130.

[45] Mills, G. A.; Heinemann, H.; Milliken, T. H.; Oblad, A. G. *Ind. Eng. Chem.* **1953,** *45,* 134.

[46] Weisz, P. B.; Swegler, E. W. *Science* **1957,** *126,* 31.

[47] Burch, R.; Garla, L. C. *J. Catal.* **1981,** *71,* 360.

[48] Raichle, A.; Traa, Y.; Fuder, F.; Rupp, M.; Weitkamp, J. *Angew. Chem.* **2001,** *113,* 1268.

[49] Mignard, S.; Cailette, P.; Marchal, N. *Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates, Chem. Ind.* **1994,** *58,* 447.

[50] Roessner, F.; Mroczek, U.; Hagen, A. In *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 77; Inui, T.; Fujimoto, K.; Uchijima, T.; Masai, M., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 1993; S. 151.

[51] Roessner, F.; Roland, U. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996,** *112,* 401.

[52] Roessner, F.; Roland, U.; Braunschweig, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995,** *91,* 1539.

[53] Roessner, F.; Hagen, A.; Dmitriev, R. V. In *Catalysis by Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 94; Beyer, H. K.; Karge, H.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 1995; S. 473.

[54] Onyestyák, G.; Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Appl. Catal. A: General* **2002,** *229,* 65.

[55] Săndulescu, I.; Jirka, I.; Rebrov, E.; Urdă, A. *Revue Roumaine de Chimie* **1999,** *44,* 1107.

[56] Mroczek, U.; Hagen, A.; Roessner, F. Vortrag auf dem XXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Reinhardsbrunn, 1992.

[57] Zeshan, H.; Yonggang, S.; Chuanghui, L.; Songyang, C.; Jingxiu, D.; Xeudong, L.; P., S. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998,** *25,* 201.

[58] Urdă, A.; Tel, G.; Săndulescu, I. In *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 135; Galarueau, A., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 2001; S. 4017.

[59] http://europa.eu.int/abc/doc/off/bull/de/9606/p103140.htm, 2003.

[60] Chen, N. Y.; Haag, W. O.; Huang, T. J. US Patent, 1981 US 4260839.

[61] Chester, A. W.; Chu, Y. F. US Patent, 1982 US 4350835.

[62] Hagen, A.; Roessner, F.; Reschetilowski, W. *Chem. Eng. Technol.* **1995,** *18,* 414.

[63] Keipert, O. P.; Wolf, D.; Schulz, P.; Baerns, M. *Appl. Catal. A: General* **1995,** *131,* 347.

[64] Csicsery, M. S. *Zeolites* **1984,** *4,* 202.

[65] Weitkamp, J.; Ernst, S.; Puppe, L. In *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications*; Weitkamp, J.; Puppe, L., Hrsg.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999; S. 327.

[66] Hagen, A.; Keipert, O. P.; Roessner, F. In *11^{th} International Congress on Catalysis - 40^{th} Anniversary, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 101; Hightower, J. W.; Delgass, W. N.; Iglesia, E.; Bell, A. T., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 1996; S. 781.

[67] Roessner, F.; Klepel, O.; Hagen, A. In *Natural Gas Conversion IV, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 107; de Pontes, M.; Espinoza, R. L.; Nicolaides, C. P.; Scholz, J. H.; Scurell, M. S., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 1997; S. 517.

[68] Roessner, F.; Hagen, A.; Heemsoth, J. In *12^{th} International Congress on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 130; Corma, A.; Melo, F. V.; Mendioroz, S.; Fierro, J. L. G., Hrsg.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 2000; S. 2519.

[69] Hagen, A.; Roessner, F.; Karge, H. G. In *Preprints Int. Conf. on Catalysis and Catalytic Processing*; Cape Town, 1993; S. 235.

[70] Roessner, F.; Hagen, A.; Mroczek, U.; Karge, H. G.; Steinberg, K.-H. In *New Frontiers in Catalysis, Proc. 10^{th} Int. Congress on Catalysis*; Guczi, L.; Solymosi, F.; Tetenyi, P., Hrsg.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1993; S. 1707.

[71] Hagen, A.; Roessner, F. In *Zeolites and Microporous Crystals, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 83; Hattori, T.; Yashima, T., Hrsg.; Elsevier Science, Kodansha: Amsterdam, Tokyo, 1994; S. 313.

[72] Roessner, F.; Hagen, A. In *Natural Gas Conversion II: Proc. 3^{rd} Natural Gas Conversion Symposium, Sydney, 1993, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 81; Curry-Hyde, H. E.; Howe, R. F., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 1994; S. 569.

[73] Heemsoth, J.; Tegeler, E.; Roessner, F.; Hagen, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001,** *46,* 185.

[74] Che, M.; Clause, O.; Marcilly, C. In *Preparation of Solid Catalysts*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Hrsg.; Wiley-VCH, Verlag GmbH: Weinheim, 1999; S. 315.

[75] Mroczek, U.; Reschetilowski, W.; Pietzsch, K.; Steinberg, K.-H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991,** *43,* 539.

[76] Mroczek, U.; Roessner, F.; Steinberg, K.-H. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991,** *43,* 559.

[77] Brabec, L.; Jeschke, M.; Klik, R.; Nováková, J.; Kubelková, L.; Meusinger, J. *Appl. Catal. A: General* **1998,** *170,* 105.

[78] Kazansky, V. B.; Borovkov, V. Y.; Serikh, A.; van Santen, R. A.; Anderson, B. G. *Catal. Lett.* **2000,** *66,* 39.

[79] Kuehl, G. H. In *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications*; Weitkamp, J.; Puppe, L., Hrsg.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999; S. 81.

[80] Hagen, A.; Roessner, F. In *Zeolite Science 1994: Recent Progress and Discussions, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 98; Karge, H. G.; Weitkamp, J., Hrsg.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1995; S. 182.

[81] Seidel, A.; Kampf, G.; Schmidt, A.; Boddenberg, B. *Catal. Lett.* **1998,** *51,* 213.

[82] Brabec, L.; Jeschke, M.; Klik, R.; Nováková, J.; Kubelková, L.; Freude, D.; Bosáček, V.; Meusinger, J. *Appl. Catal. A: General* **1998,** *167,* 309.

[83] Karge, H. G. In *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 105; Chon, H.; Ihm, S.-K.; Uh, Y., Hrsg.; Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 1997; S. 1901.

[84] Mihályi, R. M.; Beyer, H. K.; Keindl, M. In *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 135; Galarueau, A., Hrsg.; Elsevier Science: Amsterdam, 2001; S. 1561.

[85] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie;* Walter de Gruyter: Berlin, New York, 101 Aufl.; 1995.

[86] Seidel, A.; Rittner, F.; Boddenberg, B. *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102,* 7176.

[87] Rittner, F.; Seidel, A.; Boddenberg, B. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998,** *24,* 127.

[88] Ryczkowski, J. *Catal. Today* **2001,** *68,* 263.

[89] Günzler, H.; Gremlich, H.-U. *IR Spectroscopy - An Introduction;* Wiley-VCH, Verlag GmbH: Weinheim, 2002.

[90] Howe, R. F. In *In-Situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*; Haw, J. F., Hrsg.; Wiley-VCH, Verlag GmbH: Weinheim, 2002; S. 139.

[91] Kortüm, G. *Reflexionsspektroskopie - Grundlagen, Methodik, Anwendungen;* Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1969.

[92] Kubelka, M.; Munk, F. *Z. Techn. Phys.* **1931,** *11a,* 593.

[93] Löffler, E. *IR-spektroskopische Untersuchungen der aziden Zentren in ZSM-5-Zeolithen und SAPO-Molekularsieben,* Dissertation, Universität Bremen, 1997.

[94] Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Catal. Today* **1999,** *49,* 441.

[95] Korte, E. H. In *Analytiker Taschenbuch - Band 9*; Günzler, H.; Borsdorf, R.; Fresenius, W.; Huber, W.; Kelker, H.; Luederwald, I.; Toelg, G.; Wisser, H., Hrsg.; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1990; S. 92.

[96] Olinger, J. M.; Griffiths, R. *Anal. Chem.* **1988,** *60,* 2427.

[97] Ackermann, J. *Reaktionstechnische Untersuchungen zur Synthese von Ethylbenzol aus 1,3 Butadien unter Verwendung basischer Feststoffkatalysatoren,* Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.

[98] Bracket, J. M.; Azarraga, L. V.; Castles, M. A.; Rogers, L. B. *Anal. Chem.* **1984,** *56,* 2007.

[99] TeVrucht, M. L. E.; Griffiths, P. R. *Talanta* **1991,** *38,* 839.

[100] Frahm, R. *Rev. Sci. Instr.* **1989,** *60,* 2515.

[101] Grunwaldt, J.-D.; Maciejewski, M.; Baiker, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003,** *5,* 1481.

[102] Ressler, T. *J. Synchr. Rad.* **1998,** *5,* 118.

[103] Eggers-Borkenstein, P. *Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen für Zinkzentren in biologischen Systemen und an der Violetten Phosphatase aus der Kidney-Bohne „phaseolus vulgaris“*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1989.

[104] Topsøe, N.-Y.; Pedersen, K.; Derouane, G. *J. Catal.* **1981,** *70,* 41.

[105] Costa, C.; Lopes, J. M.; Lemos, F.; Ramôa Ribeiro, F. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999,** *144,* 221.

[106] Lide, D. R., Hrsg.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition;* CRC Press: Boca Raton, 1995-1996.

[107] Meitzner, G. D.; Iglesia, E.; Baumgartner, J. E.; Huang, E. S. *J. Catal.* **1993,** *140,* 209.

[108] Fuchsova, J.; Bulanek, R.; Novoveska, K.; Cermak, D.; Locher, V. *Scientific papers of the University of Pardubice: Series A, Faculty of Chemical Technology* **2003,** *8,* 137.

[109] *CD Roempp Chemie Lexikon - Version 1.0;* Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1995.

[110] Karge, H. G.; Hunger, M.; Beyer, H. K. In *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications*; Weitkamp, J.; Puppe, L., Hrsg.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999; S. 198.

[111] Sobalík, Z.; Tvuraùžková, Z.; Wichterlová, B. *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102,* 1077.

[112] Mestl, G.; Knözinger, H. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis- Volume 2*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1997; S. 539.

[113] Zholobenko, V. L.; Kustov, L. M.; Borovkov, V. Y.; Kazansky, V. B. *Zeolites* **1988,** *8,* 175.

[114] Agarwal, B. K.; Verma, L. P. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **1970,** *3,* 535.

[115] Arčon, I.; Rajic, N.; Kodre, A. *J. Sync. Rad.* **1999,** *6,* 460.

[116] Hennig, C.; Hallmeier, K.-H.; Zahn, G.; Tschwatschal, F.; Henning, H. *Inorg. Chem.* **1999,** *38,* 38.

[117] Takahashi, M.; Tanida, H.; Kawauchi, S.; Harada, M.; Watanabe, I. *J. Sync. Rad.*, **1999,** *6,* 278.

[118] Hennig, C.; Thiel, F.; Hallmeier, K.-H.; Szargan, R.; Hagen, A.; Roessner, F. *Spectrochemica Acta* **1993,** *49 A,* 1495.

[119] Hagen, A.; Hallmeier, K.-H.; Hennig, C.; Szargan, R.; Inui, T.; Roessner, F. In *Catalysis by Microporous Materials, Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 94; Beyer, H. K.; Karge, H. G.; Kiri, I.; Nagy, J. B., Hrsg.; Elsevier Science B. V.: , 1995; S. 195.

[120] Choy, J.-H.; Kwon, Y.-M.; Han, K.-S.; Song, S.-W.; Chang, S. H. *Mat. Lett.* **1998,** *34,* 356.

[121] Šipr, O.; Machek, P.; Šimůnek, A.; Vackář, J.; Horák, J. *Phys. Rev. B* **1997,** *56,* 13151.

[122] Chao, K. J.; Wei, A. C.; Wu, H. C.; Lee, J. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000,** *35-36,* 413.

[123] Axon, S. A.; Huddersman, K.; Klinowski, J. *Chem. Phys. Lett.* **1990,** *172,* 398.

[124] Aritani, H.; Nishimura, S.; Tamai, M.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Nakahira, A. *Chem. Mater.* **2002,** *14,* 562.

[125] Bordiga, S.; Buzzoni, R.; Geobaldo, F.; Lamberti, C.; Giamello, E.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G.; G., T.; Vlaic, G. *J. Catal.* **1996,** *158,* 486.

[126] Ristić, A.; Tušar, N. N.; Arčon, I.; Thibault-Starzyk, F.; Hanžel, D.; Czyzniewska, J.; Kaučič, V. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002,** *56,* 303.

[127] IZA Struktur-Kommission, Datenbasis der Zeolithstrukturen: http://www.iza-structure.org/databases/, 2004.

[128] Kazansky, V. B. *J. Catal.* **2003,** *216,* 192.

[129] Lei, G. D.; Adelman, B. J.; Sárkány, J.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal. B: Environmental* **1995,** *5,* 245.

[130] Cheng, H.-Y.; Wang, X.; Sachtler, W. M. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000,** *2,* 3083.

[131] Heck, R. M.; Farrauto, R. J. *Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology;* Wiley Interscience: New York, 2002.

[132] Buonomo, F.; Sanfilippo, D.; Trifirò, F. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis-Volume 5*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1997; S. 2140.

[133] Wojciechowski, B. W.; Zhao, Y.-X. *J. Catal.* **1995,** *153,* 239.

[134] Baerns, M.; Hofman, H.; Renken, A. *Chemische Reaktionstechnik;* Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 2. Aufl.; 1992.

[135] Rossinskii, A. M.; Gairbekov, T. M.; Khadziev, S. N. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1985,** *28,* 347.

[136] Ewing, M. B.; Sanchez, O. J. C. *J. Chem. Thermodyn.* **2000,** *32,* 1157.

[137] Thomas, J. M.; Bell, R. G.; Catlow, C. R. A. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis- Volume 1*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Hrsg.; VCH, Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1997; S. 302.

A Messparameter XAFS

Tabelle A.1. Parameter der XANES Messung – Zink

Zink **K-Kante: 9659 eV**			**Argon-Druck in Ionenkammer (kPa)**		
Energie (eV)	**Schrittweite (eV)**	**Abtastdauer (s)**	**I1**	**I2**	**I3**
9615	0,5	2	7	70	70
9645	0,2	2	7	70	70
9695	0,5	2	7	70	70
9755	5,0	2	7	70	70
9795	10,0	2	7	70	70
9925	0,0	0	7	70	70

Tabelle A.2. Parameter der XANES Messung – Eisen

Eisen **K-Kante: 7112 eV**			**Argon-Druck in Ionenkammer (kPa)**		
Energie (eV)	**Schrittweite (eV)**	**Abtastdauer (s)**	**I1**	**I2**	**I3**
7068	0,5	2	3,5	35	35
7098	0,2	2	3,5	35	35
7148	0,5	2	3,5	35	35
7208	5,0	2	3,5	35	35
7248	10,0	2	3,5	35	35
7378	0,0	0	3,5	35	35

Tabelle A.3. Parameter der XANES Messung – Mangan

Mangan K-Kante: 6539 eV			**Argon-Druck in Ionenkammer (kPa)**		
Energie (eV)	**Schrittweite (eV)**	**Abtastdauer (s)**	**I1**	**I2**	**I3**
6495	0,5	2	3,5	35	35
6525	0,2	2	3,5	35	35
6575	0,5	2	3,5	35	35
6635	5,0	2	3,5	35	35
6675	10,0	2	3,5	35	35
6805	0,0	0	3,5	35	35

B Berechnung des Cyclohexanstroms

Die Berechnung des Cyclohexanstroms erfolgte über die Antoine-Gleichung (siehe Gleichung B.1).

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \tag{B.1}$$

Zur Bestimmung der Parameter A bis C wurde der experimentelle Datensatz von Ewing *et al.* [136] herangezogen und angepasst[1] (Excel-Solve). Daraus ergeben sich für die Antoine-Gleichung folgende Parameter (Anpassung erfolgte auf Datengrundlage mit *P* in bar und *T* in °C):

A = 4,06
B = 1253,11
C = 228,70

Für die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes von Cyclohexan ergibt sich das in Abbildung B.1 dargestellte Bild. Der Partialdruck des Cyclohexans bei 318,15 K beträgt demnach 30,3 kPa.

Der Gesamt-Volumenstrom im Sättiger ($\dot{V}_{Gesamt}$) entspricht annähernd dem Volumenstrom des Trägergases im Sättiger ($\dot{V}_{N2}$). Unter Annahme des idealen Gasgesetzes (Gleichungen B.2 und B.3) erfolgt dann die Berechnung des Stoffmengenstroms $\dot{n}_{CH}$.

$$P_{CH} \cdot \dot{V}_{N2} = \dot{n}_{CH} \cdot R \cdot T \tag{B.2}$$

$$\dot{n}_{CH} = \frac{P_{CH} \cdot \dot{V}_{N2}}{R \cdot T} \tag{B.3}$$

[1] Die Anpassung erfolgte freundlicherweise von Dr. Jens Ahlers, DDBST Oldenburg

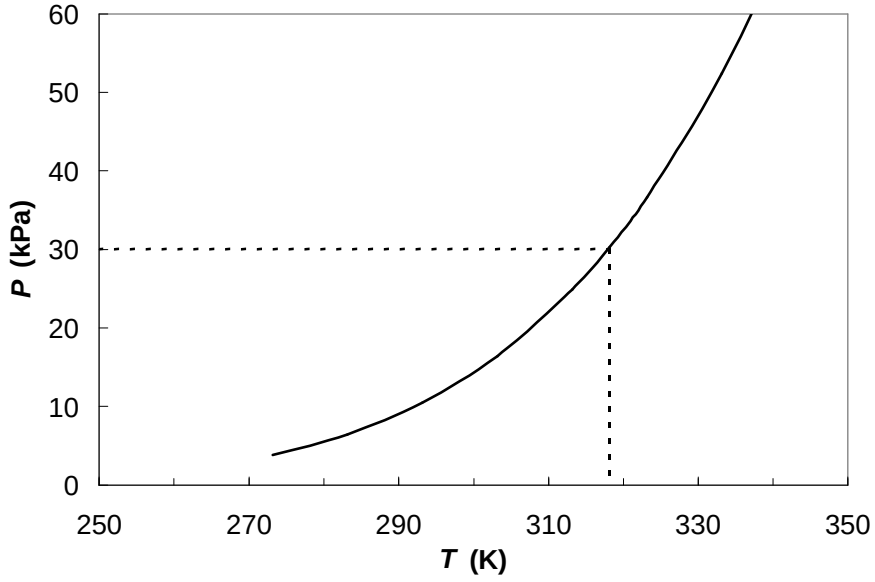


Abbildung B.1. Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes von Cyclohexan.

Mit

$P_{CH} =$ 30,3 kPa = 30300 N/m^2
$R =$ 8,3144 J/(mol K) = 8,3144 Nm/(mol K)
$T =$ 318,15 K
$\dot{V}_{N2} =$ 20 mL/min = 0,00002 m^3/min

ergibt sich für den Stoffmengenstrom von Cyclohexan ein Wert von 0,00023 mol/min = 0,23 mmol/min.

C Trennbedingungen zur Produktanalyse bei der Umsetzung von Cyclohexan

C.1 *on-line* GC-FID

Die GC-Trennbedingungen für die quantitative Produktanalyse bei der Umsetzung von Cyclohexan sind in Tabelle C.1 aufgelistet. Die Retentionszeiten der Referenzsubstanzen sind in Tabelle C.2 angegeben. Durch das Einspritzen der Referenzsubstanzen konnten Methylcyclopentan, Cyclohexan, Benzen und Toluen identifiziert und zugewiesen werden. Alle weiteren Produkte wurden entsprechend ihrer Retentionszeit oder aufgrund von Ergebnissen aus der GC-MS-Analyse den folgenden Kohlenwasserstoff-Teilfraktionen zugeteilt: C_1 – C_3; C_4; C_5; C_6; C_7; C_8-Aromaten; C_9-Aromaten und C_{10+}-Aromaten.

Die Korrekturfaktoren der Produkte, die zur Auswertung der Chromatogramme herangezogen wurden, wurden experimentell bestimmt. Sie sind in Tabelle C.3 aufgelistet. Für Produkte, die nicht eindeutig identifiziert wurden, und für Produkte, deren Korrekturfaktoren nicht experimentell bestimmt werden konnten, wurde ein Faktor von 1,00 gewählt. Diese Vorgehensweise ist möglich, da Korrekturfaktoren für Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome bei einem Flammenionisationsdetektor etwa gleich groß (im Rahmen der hier erreichten Fehlergrenzen; < 1 %) sind (vgl. Tabelle C.3).

Tabelle C.1. Trennbedingungen *on-line* GC-FID

	HP 6890
Trägergas	N_2
Durchfluss	0,8 mL/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	558 K
Brenngase	H_2/Luft
Durchfluss H_2	40 mL/min
Durchfluss Luft	450 mL/min
Durchfluss Make-up Gas (N_2)	45 mL/min
Injektor	Split/Splitless
Injektortemperatur	523 K
Split	240:1
Säule	HP-1
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	320 µm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm
Säulenvordruck	27,3 kPa
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	318 K
Haltezeit bei Starttemperatur	6 min
Aufheizrate	3 K/min
Endtemperatur	378 K
Haltezeit bei Endtemperatur	0 min

Tabelle C.2. Retentionszeiten und Herkunft der Referenzsubstanzen

Substanz	**Retentionszeit (min)**	**Herkunft**
Methan (Erdgas)	3,7	ERDGAS EWE (04.07.2002)
Ethan	3,7	MESSER GRIESSHEIM
Propen	3,8	MESSER GRIESSHEIM
Propan	3,8	Feuerzeuggas (+ GC-MS-Analyse)
i- und *n*-Butan	3,9	Feuerzeuggas (+ GC-MS-Analyse)
n-Pentan	4,2	LAB SCAN LTD.
Cyclopenten	4,6	FLUKA
i-Hexan	4,7	RIEDEL DE HAËN
n-Hexan	5,0	ACROS, ORGANICS
Methylcyclopentan (MCP)	5,3	ALDRICH
Benzen	5,7	GBI
Cyclohexan (CH)	5,9	GBI
Cyclohexen	6,2	J.T. BAKER
n-Heptan	6,8	MERCK SCHUCHARDT
Toluen	8,4	SCHARLAU
n-Oktan	10,2	MERCK SCHUCHARDT
Styren	13,6	ALDRICH
o-Xylen	13,8	ACROS, ORGANICS
n-Nonan	15,0	MERCK SCHUCHARDT
Cumen	15,5	ACROS, ORGANICS
Mesitylen (1,3,5 -Trimethylbenzen)	17,8	RIEDEL DE HAËN
Pseudocumen (1,2,4 -Trimethylbenzen)	19,1	FLUKA
n-Dekan	20,2	MERCK SCHUCHARDT
n-Butylbenzen	22,3	ACROS, ORGANICS

Tabelle C.3. Korrekturfaktoren

Substanz	Korrekturfaktor	Standardabweichung σ
n-Pentan	1,11	0,02
n-Hexan	1,03	0,01
Methylcyclopentan	1,01	0,01
Benzen	1,10	0,01
Cyclohexan	1,00	0,00
Toluen	1,10	0,01

C.2 *off-line* GC-MS

Auskondensierte Produkte wurden mittels *off-line* GC-MS Analyse untersucht. Die Trennbedingungen sind in Tabelle C.4 aufgezeigt.

Tabelle C.4. Trennbedingungen *off-line* GC-MS

	HP 6890
Trägergas	He
Durchfluss	32,3 mL/min
Detektor	Quadrupol Massenspektrometer
Injektor	Split/Splitless
Injektortemperatur	523 K
Split	50:1
Säule	HP-Pona
Säulenlänge	50 m
Säulendurchmesser	0,2 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Säulenvordruck	78,2 kPa
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	228 K
Haltezeit bei Starttemperatur	6 min
Aufheizrate	5 K/min
Zwischentemperatur	333 K
Haltezeit bei Zwischentemperatur	0 min
Aufheizrate	20 K/min
Endtemperatur	473 K
Haltezeit bei Endtemperatur	0 min

D Berechnung der theoretischen Anzahl von strukturellen Hydroxylgruppen am Beispiel von NH_4-ZSM-5(13,5)

Die Bestimmung der Anzahl der theoretischen Menge an Brønstedsäurezentren im ZSM-5 Zeolith erfolgte anhand der Summenformel für diesen Zeolithtyp [137]:

$$(NH_4)_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}]\cdot 16\ H_2O$$

Für ein Si/Al-Verhältnis von 13,5 ergibt sich dann folgende Berechnung:

$$\frac{96-n}{n} = 13,5 \quad \text{(D.1)}$$

$$n = 6,6 \quad \text{(D.2)}$$

Daraus ergibt sich die Summenformel für NH_4-ZSM-5(13,5) mit

$$(NH_4)_{6,6}[Al_{6,6}Si_{89,4}O_{192}]\cdot 16\ H_2O$$

und eine Molmasse von 6169 g/mol. Ein Gramm Zeolith hat demnach eine Stoffmenge von 162 µmol. Nach der Summenformel ist in einem Gramm ZSM-5 Zeolith die 6,6fache Stoffmenge an Brønstedsäurezentren (ausgedrückt durch $(NH_4)_{6,6}$) enthalten. Daraus folgt eine Stoffmenge an Brønstedsäurezentren von 1,07 mmol/g ZSM-5.

Analog erfolgte die Berechnung für die ZSM-5 Zeolithe mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis und für den Y Zeolith. Für den Y Zeolith wurde folgende Summenformel verwendet [137]:

$$(NH_4)_n[Al_nSi_{192-n}O_{348}]\cdot 240\ H_2O$$

E Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan

Für eine heterogen katalysierte Reaktion berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit r_{CH} nach [134]:

$$r_{CH} = -\frac{\dot{n_{CH}} \cdot X_{CH}}{m_{Kat}} \tag{E.1}$$

mit

$\dot{n_{CH}}$: Stoffmengenstrom von Cyclohexan (mol/h)
m_{Kat}: Masse Katalysator (kg)
X_{CH}: Umsatz (%/100)

Ferner gilt für $\dot{n_{CH}}$:

$$\dot{n_{CH}} = c_{CH} \cdot \dot{V_{N2}} \tag{E.2}$$

mit

c_{CH}: Cyclohexan-Konzentration (mol/m^3)
$\dot{V_{N2}}$: Volumenstrom des Trägergases im Sättiger (m^3/s)

Aus Gleichung E.1 und E.2 ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{CH}:

$$r_{CH} = -\frac{c_{CH} \cdot \dot{V}_{N2} \cdot X_{CH}}{m_{Kat}} \tag{E.3}$$

Des Weiteren gilt unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{CH} folgende Gleichung [134]:

$$r_{CH} = -k \cdot c_{CH} \tag{E.4}$$

mit

k: Geschwindigkeitskonstante ($m^3/(s \cdot kg)$)

Aus Gleichung E.3 und E.4 kann die Reaktionsgeschwindigkeitskontante k ermittelt werden:

$$k = \frac{\dot{V}_{N2} \cdot X_{CH}}{m_{Kat}} \tag{E.5}$$

mit

$\dot{V}_{N2}$ = 0,3 $\cdot 10^{-6}$ m^3/s
m_{Kat} = 0,5 $\cdot 10^{-3}$ kg

Die Aktivierungsenergie E_A kann durch Umstellen der Arrhenius-Gleichung (Gleichung E.6 und E.7) und Auftragung von lnk gegen $1/T$ anhand der Steigung ermittelt werden. Die berechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle E.1 und E.2 aufgelistet.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \tag{E.6}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{E.7}$$

mit

R: allgemeine Gaskonstante (J/(mol K))

T: Temperatur (K)

k_0: präexponentieller Faktor (mol/(m^3 s))

Das Arrhenius-Diagramm ist in Abbildung 4.42 (Abschnitt 4.3.1) dargestellt. Die daraus ermittelten Geradengleichungen der beiden Katalysatoren sind ebenfalls in den Tabellen E.1 und E.2 angegeben.

Mit

$$\frac{-E_A}{R} = Steigung \tag{E.8}$$

$$E_A = -Steigung \cdot R \tag{E.9}$$

ergibt sich für die Aktivierungsenergie am NH_4-ZSM-5(13,5) 100 kJ/mol und am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) 98 kJ/mol.

Tabelle E.1. Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5)

X_{CH} **(%/100)**	T **(K)**	$1/T$ **(**10^{-3} $1/K$**)**	k **(**10^{-4} **m^3/(s kg))**	lnk
0,00	523	0,19	0,00	-15,4
0,03	573	0,17	0,00	-12,7
0,14	623	0,16	0,02	-10,9
0,22	673	0,15	0,09	-9,3
0,24	723	0,14	0,15	-8,8
0,23	773	0,13	0,15	-8,8
0,23	823	0,12	0,15	-8,8
Geradengleichung (523 – 623 K): $y = -11990 \cdot x + 10,0$				

Tabelle E.2. Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)

X_{CH} **(%/100)**	T **(K)**	$1/T$ **(**10^{-3} $1/K$**)**	k **(**10^{-4} **m**^{3}**/(s kg))**	lnk
0,00	523	0,19	0,00	-12,9
0,02	573	0,17	0,01	-11,1
0,14	623	0,16	0,10	-9,2
0,32	673	0,15	0,21	-8,4
0,37	723	0,14	0,25	-8,3
0,37	773	0,13	0,25	-8,3
0,39	823	0,12	0,26	-8,2
Geradengleichung (523 – 623 K): $y = -11824 \cdot x + 9,7$				

F Datentabellen zu Diagrammen

F.1 Zu Abschnitt 4.1.5 „Spektroskopische Untersuchungen der Metallspezies“

Zu Abbildung 4.14 und 4.15:

Tabelle F.1. Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5); Anteil von Zn^0 und Zn^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse

Temperatur (K)	**Zn-K-Kante (eV)**	**I_{wl} (w. E.)**	**$\alpha(Zn^0)$ (w. E.)**	**$\alpha(Zn^{x+})$ (w. E.)**
293	0,0	1,19		
323	0,1	1,18		
373	0,2	1,16		
423	0,3	1,15		
478	0,5	1,15		
524	0,5	1,15		
619	0,6	1,15	1,00	0,00
641	0,6	1,15	1,00	0,00
679	0,7	1,15	0,99	0,01
702	n. b.	n. b.	0,96	0,04
712	0,9	1,16	0,90	0,10
716	3,4	1,17	0,79	0,21
725	3,6	1,20	0,65	0,35
729	3,7	1,23	0,55	0,45
734	3,8	1,25	0,46	0,54
739	3,8	1,27	0,36	0,64
743	3,8	1,28	0,29	0,71
748	3,8	1,29	0,24	0,76
752	3,8	1,30	0,19	0,81
757	3,8	1,31	0,15	0,85
761	3,9	1,32	0,11	0,89
766	3,9	1,32	0,09	0,91
770	4,0	1,33	0,07	0,93
808	4,0	1,34	0,03	0,97
813	3,9	1,34	0,02	0,98
836	4,0	1,35	0,00	1,00
873	4,0	1,35	0,00	1,00

Zu Abbildung 4.18 und 4.19:

Tabelle F.2. Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5); Anteil von Ga^0 und Ga^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse

Temperatur (K)	**Ga-K-Kante (eV)**	**I_{wl} (w. E.)**	**$\alpha(Ga^0)$ (w. E.)**	**$\alpha(Ga^{x+})$ (w. E.)**
293	2,2	1,50		
446	2,5	1,46		
527	2,7	1,45		
607	2,8	1,44		
623	n. b.	n. b.	1,00	0,00
647	2,8	1,44	0,95	0,05
672	3,1	1,45	0,90	0,10
689	3,5	1,48	0,76	0,24
696	3,7	1,50	0,69	0,31
704	3,9	1,52	0,65	0,35
711	4,2	1,54	0,52	0,48
719	4,6	1,56	0,44	0,56
727	5,0	1,58	0,37	0,63
735	5,1	1,60	0,31	0,69
743	5,5	1,61	0,26	0,74
764	6,2	1,63	0,19	0,81
803	7,0	1,66	0,09	0,91
843	n. b.	n. b.	0,00	1,00
873	7,1	1,69	0,00	1,00

F.2 Zu Abschnitt 4.2.1 „Einfluss des Ammoniumgehaltes von ZSM-5 auf den Festkörperredoxaustausch“

Zu Abbildung 4.27(a)

Tabelle F.3. T_{max} in Abhängigkeit vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Zeoliths

Ammoniumgehalt (%)	$\mathbf{T}_{max}$
0	899
15	914
44	960
44	943
53	857
67	906
95	697
99	697
100	688

F.3 Zu Abschnitt 4.2.2 „Einfluss des Zinkgehaltes auf den Festkörperredoxaustausch“

Zu Abbildung 4.28

Tabelle F.4. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (n_{H_2}(exp)), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (n_{H_2}(B-OH)), theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks ((n_{H_2}(Zn)) und T_{max} des Systems Zn+H-ZSM-5(13,5)

$\mathbf{n}_{H_2}$**(exp) (µmol/g)**	$\mathbf{n}_{H_2}$**(B-OH) (µmol/g)**	**(**$\mathbf{n}_{H_2}$**(Zn) (µmol/g)**	$\mathbf{T}_{max}$ **(K)**
225	153	153	948
328	306	306	912
449	458	458	902
483	555	765	790
507	555	1223	727

Zu Abbildung 4.30

Tabelle F.5. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (n_{H_2}(exp)), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (n_{H_2}(B-OH)), theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks ((n_{H_2}(Zn)) und T_{max} des Systems Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)

n_{H_2}(exp) (µmol/g)	**n_{H_2}(B-OH) (µmol/g)**	**(n_{H_2}(Zn) (µmol/g)**	**T_{max} (K)**
224	153	153	709
298	306	306	714
484	458	458	718
1159	555	765	718
1168	555	1223	692

F.4 Zu Abschnitt 4.2.3 „Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf den Festkörperredoxaustausch“

Zu Abbildung 4.35

Tabelle F.6. T_{max} in Abhängigkeit des Zn/B-OH-Verhältnisses der Systeme mit variierendem Zinkgehalt und Si/Al-Verhältnis

Zn/B-OH-Verhältnis	**T_{max}**
0,3	948
0,6	912
0,7	908
0,9	902
1,5	790
1,5	969
2,3	727
3,2	813

Zu Abbildung 4.36

Tabelle F.7. Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell (n_{H_2}(exp)), theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren (n_{H_2}(B-OH)), theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks ((n_{H_2}(Zn)) für die Systeme Zn+H-ZSM-5 mit variierendem Si/Al-Verhältnis

n_{H_2}(exp) (µmol/g)	**n_{H_2}(B-OH) (µmol/g)**	**(n_{H_2}(Zn) (µmol/g)**
227	414	306
210	200	306
211	96	306

F.5 Zu Abschnitt 4.3.1 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss der Reaktionstemperatur“

Zu Abbildung 4.39

Tabelle F.8. Umsatz von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

	X_{CH} (%)	
Temperatur (K)	**NH_4-ZSM-5(13,5)**	**Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)**
473	0,0	0,0
523	0,5	0,4
573	2,7	2,2
623	14,2	14,9
673	22,1	32,1
723	23,7	37,3
773	23,3	36,9
823	22,9	39,3

Zu Abbildung 4.40

Tabelle F.9. Produktselektivitäten bei der Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

	$S_{P,CH}$ (Gew.-%)					
Temperatur (K)	**C_1-C_3)**	**C_4**	**C_5**	**MCP**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
523	0,0	0,0	8,4	91,6	0,0	0,0
573	33,1	6,3	6,0	37,0	0,0	17,6
623	54,4	4,3	1,0	2,6	2,9	34,8
673	57,7	2,5	0,5	0,3	4,0	35,1
723	56,6	1,3	0,3	0,0	5,9	35,9
773	51,9	0,1	0,0	0,0	10,0	38,0
823	30,5	0,0	0,0	0,6	28,6	40,3

Zu Abbildung 4.41

Tabelle F.10. Produktselektivitäten bei der Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

	$S_{P,CH}$ (Gew.-%)					
Temperatur (K)	**C_1-C_3)**	**C_4**	**C_5**	**MCP**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
523	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
573	32,9	0,0	4,9	54,4	0,0	7,8
623	49,7	4,5	0,8	4,4	3,7	36,9
673	48,8	2,0	0,4	0,4	6,0	42,4
723	39,1	0,6	0,0	0,0	14,7	45,7
773	19,3	0,0	0,0	0,0	48,6	32,1
823	8,8	0,0	0,0	0,0	75,6	15,6

F.6 Zu Abschnitt 4.3.2 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss des verwendeten Trägers“

Zu Abbildung 4.43

Tabelle F.11. Initiale Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+SiO_2, Zn+γ-Al_2O_3, Zn+H-ZSM-5(13,5), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und Zn+NH_4-Y bei 673 K

	Y_P (Gew.-%)				
Probe	**C_1-C_3**	**C_4-C_5**	**MCP+C_6**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
Zn+SiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn+γ-Al_2O_3	0,00	0,01	0,03	0,02	0,01
Zn+H-ZSM-5(13,5)	13,02	0,60	0,08	1,58	6,56
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)	14,65	0,92	0,16	1,42	4,74
Zn+H-Y	24,72	9,08	3,19	0,71	5,40
Zn+NH_4-Y	19,31	8,87	7,81	0,68	8,66

Zu Abbildung 4.44(a) und 4.45(a)

Tabelle F.12. Produktselektivitäten am Zn+H-ZSM-5(13,5) und H-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K

	$S_{P,CH}$ (Gew.-%)				
X_{CH} (%)	C_1-C_4	C_5	C_{7+}-Aromaten	Benzen	MCP
H-ZSM-5(13,5)					
38,4	58,3	0,8	36,0	4,2	0,7
39,8	58,3	0,7	36,1	4,3	0,6
41,1	58,6	0,6	35,7	4,5	0,5
42,5	59,5	0,7	34,5	4,8	0,4
Zn+H-ZSM-5(13,5)					
3,1	2,8	0,0	10,9	79,4	6,9
3,4	4,5	0,0	11,3	78,4	5,8
3,6	4,3	0,0	11,0	78,3	6,4
4,0	4,6	0,0	11,6	78,4	5,4
4,4	4,2	0,0	12,3	77,7	5,8
4,8	4,6	0,0	13,7	76,8	4,8
5,7	5,1	0,0	13,8	76,2	5,0
6,3	6,8	0,0	12,3	76,9	4,1
9,9	16,1	0,0	1,0	79,6	3,4
10,2	10,5	0,0	1,4	84,1	4,0
21,6	51,1	0,4	42,6	5,2	0,7
22,3	51,4	0,4	42,3	5,2	0,7
22,7	52,6	0,4	41,0	5,4	0,6
23,6	52,0	0,4	41,7	5,5	0,5
33,7	56,1	0,8	38,2	4,4	0,6
34,4	56,1	0,7	38,3	4,5	0,5
35,0	57,6	0,7	36,6	4,7	0,4
35,7	58,5	0,5	35,7	5,0	0,3
39,2	58,0	0,8	36,4	4,3	0,6
40,4	57,8	0,7	36,6	4,4	0,5
41,4	58,5	0,7	35,8	4,6	0,4
42,6	59,1	0,7	35,0	4,8	0,3

Zu Abbildung 4.44(b) und 4.45(b)

Tabelle F.13. Produktselektivitäten am Zn+H-Y und H-Y in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K

	$S_{P,CH}$ (Gew.-%)					
X_{CH} (%)	C_1-C_4	C_5+C_7	C_{7+}-Aromaten	Benzen	MCP	C_6
H-Y						
32,8	84,2	3,5	9,4	2,3	0,7	0,0
26,3	32,3	10,0	19,3	1,5	35,6	1,3
22,8	27,0	9,9	17,0	1,4	43,2	1,3
20,8	24,2	9,8	15,6	1,4	47,7	1,3
19,3	22,1	9,6	14,7	1,4	50,9	1,3
Zn+H-Y						
43,1	71,7	7,0	12,2	1,6	7,2	0,2
15,1	19,7	6,7	16,9	1,8	53,7	1,2
11,2	15,7	5,4	14,8	2,3	61,7	0,0
9,4	13,5	4,9	12,0	2,7	66,9	0,0
8,4	12,0	4,7	10,2	3,0	70,2	0,0

F.7 Zu Abschnitt 4.3.3 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss des Zinkgehaltes“

Zu Abbildung 4.46

Tabelle F.14. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 673 K und einer Reaktionszeit von 115 min

	Y_P (Gew.-%)				
Zinkgehalt (Gew.-%)	**C_1-C_3**	**C_4-C_5**	**MCP**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
Zn+H-ZSM-5(13,5)					
Träger	21,4	1,3	0,3	1,6	13,8
1	21,7	1,3	0,2	1,7	14,3
2	10,6	0,6	0,2	1,1	9,2
5	0,2	0,0	0,2	2,7	0,4
8	0,1	0,0	0,2	2,4	0,3
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)					
Träger	11,8	0,7	0,1	0,8	7,0
1	18,3	1,3	0,3	1,3	12,1
2	13,8	0,9	0,2	1,1	9,8
5	0,1	0,0	0,1	3,3	0,2
8	0,1	0,0	0,1	2,8	0,1

Zu Abbildung 4.47

Tabelle F.15. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 773 K und einer Reaktionszeit von 115 min

	Y_P (Gew.-%)				
Zinkgehalt (Gew.-%)	**C_1-C_3**	**C_4-C_5**	**MCP**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
Zn+H-ZSM-5(13,5)					
Träger	19,3	0,3	0,0	7,8	20,1
1	9,1	0,0	0,0	20,2	14,4
2	3,0	0,0	0,0	19,6	5,1
5	2,6	0,0	0,0	29,4	2,5
8	2,6	0,0	0,1	33,2	4,1
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)					
Träger	12,0	0,2	0,0	1,9	8,5
1	10,1	0,0	0,0	11,1	17,2
2	5,6	0,0	0,0	16,1	8,8
5	2,6	0,0	0,0	30,3	1,4
8	2,3	0,0	0,1	32,8	1,5

F.8 Zu Abschnitt 4.3.4 „Umsetzung von Cyclohexan – Einfluss der verwendeten Herstellungsmethoden“

Zu Abbildung 4.48

Tabelle F.16. Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn-ZSM-5, ZnO/H-ZSM-5(13,5), ZnO+H-ZSM-5(13,5) und Zn+H-ZSM-5(13,5) bei 673 K und 773 K

	Y_P (Gew.-%)				
Probe	**C_1-C_3**	**C_4-C_5**	**MCP**	**Benzen**	**C_{7+}-Aromaten**
673 K					
Zn-ZSM-5	0,7	0,0	0,2	2,3	1,5
ZnO/H-ZSM-5(13,5)	2,9	0,1	0,1	1,2	4,1
ZnO+H-ZSM-5(13,5)	13,0	0,8	0,2	1,2	10,4
Zn+H-ZSM-5(13,5)	10,6	0,6	0,2	1,1	9,2
773 K					
Zn-ZSM-5	2,0	0,0	0,0	20,9	1,8
ZnO/H-ZSM-5(13,5)	1,8	0,0	0,0	14,8	2,3
ZnO+H-ZSM-5(13,5)	3,0	0,0	0,0	29,5	4,1
Zn+H-ZSM-5(13,5)	3,0	0,0	0,0	19,6	5,1

F.9 Zu Abschnitt 4.4.1 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Metalls“

Zu Abbildung 4.50

Tabelle F.17. Produktselektivitäten am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
21,5	50,3	15,9	29,5
8,5	10,4	65,5	15,6
6,9	3,9	84,7	6,0
5,2	2,0	93,3	2,5
4,0	1,4	96,4	0,9
3,2	1,1	98,0	0,0
2,9	1,0	98,3	0,0
2,3	0,0	99,5	0,0
2,2	0,0	100,0	0,0
2,0	0,0	100,0	0,0
1,8	0,0	100,0	0,0
1,7	0,0	100,0	0,0
1,4	0,0	100,0	0,0
1,4	0,0	100,0	0,0
1,2	0,0	100,0	0,0
1,2	0,0	100,0	0,0
1,1	0,0	100,0	0,0
1,1	0,0	100,0	0,0
1,1	0,0	100,0	0,0
0,9	0,0	100,0	0,0

Tabelle F.18. Produktselektivitäten am Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
5,8	19,2	40,3	33,9
5,0	16,2	48,8	27,9
4,7	15,2	57,8	19,9
4,3	12,9	65,5	15,0
4,0	10,4	72,8	11,0
3,8	8,5	78,3	8,2
3,4	6,5	83,2	6,0
3,0	5,3	86,6	4,5
2,9	4,8	88,3	3,7
2,6	4,1	90,2	2,9

Zu Abbildung 4.52

Tabelle F.19. Produktselektivitäten am H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
0,4	22,8	74,4	0,0
0,4	29,9	67,6	0,0
0,3	33,8	66,2	0,0
0,3	34,7	65,3	0,0
0,3	34,7	65,3	0,0
0,3	34,8	65,2	0,0
0,3	35,4	64,6	0,0
0,3	34,4	65,6	0,0
0,3	34,1	65,9	0,0
0,3	33,5	66,5	0,0

Tabelle F.20. Produktselektivitäten am Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
0,2	30,9	69,1	0,0
0,2	35,4	64,6	0,0
0,2	37,1	62,9	0,0
0,2	39,1	60,9	0,0
0,2	40,9	59,1	0,0
0,2	40,9	59,1	0,0
0,2	41,3	58,7	0,0
0,2	41,8	58,2	0,0
0,2	40,8	59,2	0,0

Tabelle F.21. Produktselektivitäten am Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
0,3	25,5	74,5	0,0
0,2	28,9	71,1	0,0
0,2	31,9	68,1	0,0
0,2	34,4	65,6	0,0
0,2	35,1	64,9	0,0
0,2	35,8	64,2	0,0
0,2	36,2	63,8	0,0
0,2	35,8	64,2	0,0
0,2	35,7	64,3	0,0
0,2	35,7	64,3	0,0

Tabelle F.22. Produktselektivitäten am Zn+γ-Al_2O_3 TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz

	$S_{P,Ethan}$ (mol-%)		
X_{Ethan} (%)	Methan	Ethen	Aromaten
0,9	0,0	100,0	0,0
0,7	0,0	100,0	0,0
0,6	0,0	100,0	0,0
0,5	0,0	100,0	0,0
0,5	0,0	100,0	0,0
0,5	0,0	100,0	0,0
0,4	0,0	100,0	0,0
0,4	0,0	100,0	0,0
0,4	0,0	100,0	0,0
0,4	0,0	100,0	0,0

F.10 Zu Abschnitt 4.4.2 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Trägers“

Zu Abbildung 4.54

Tabelle F.23. Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltigen und galliumhaltigen Trägern nach der TPHE

	X_{Ethan} (%)	
Träger	Gallium	Zink
H-ZSM-5(13,5)	2,3	13,6
NH_4-ZSM-5(13,5)	2,6	20,8
H-Y	1,0	0,2
NH_4-Y	1,1	0,3
γ-Al_2O_3	3,8	0,9
SiO_2	0,8	0,2

F.11 Zu Abschnitt 4.4.3 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss der Behandlung durch das TPHE-Experiment“

Zu Abbildung 4.55

Tabelle F.24. Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment

	X_{Ethan} (%)	
Probe	**vor TPHE**	**nach TPHE**
Zn+H-ZSM-5(13,5)	20,3	13,6
Zn+NH_4-ZSM-5(13,5)	18,6	20,8
Zn-ZSM-5	23,4	

F.12 Zu Abschnitt 4.4.4 „Nicht-oxidative Aktivierung von Ethan – Einfluss des Si/Al-Verhältnisses“

Zu Abbildung 4.56

Tabelle F.25. Initialer Ethan-Umsatz am Zn+H-ZSM-5(17,5), Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80) vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment

	X_{Ethan} (%)	
Probe	**vor TPHE**	**nach TPHE**
Zn+H-ZSM-5(17,5)	21,4	11,7
Zn+H-ZSM-5(37,5)	18,9	15,4
Zn+H-ZSM-5(80)	11,9	12,2

Abbildungsverzeichnis

2.1 Mischkatalysatoren. 8
2.2 Schematische Darstellung der Aktivierung von Alkanen durch protische Supersäuren: Aktivierung der C-H- und C-C-Bindung. 11
2.3 Schematische Darstellung des klassischen Mechanismus der säure-katalysierten Paraffin-Spaltung mit RH = original Paraffin und $R_1{}^+$ = kleineres Carbeniumion. 11
2.4 Reaktionsnetzwerk für das Reformieren von C_6-Kohlenwasserstoffen. . . . 16
2.5 Reaktionsschema für die Umsetzung von *n*-Hexan, Methylcyclopentan und Cyclohexan an bifunktionellen Systemen. 17
2.6 Schematische Darstellung des klassisch bifunktionellen Mechanismus zur Ringöffnung von Cycloalkanen am Beispiel von Methylcyclopentan. 18
2.7 Schematische Darstellung des bimolekularen Hydridtransfers zur Bildung von Carbeniumionen am Beispiel der Ringöffnung von Methylcyclopentan. 19
2.8 Reaktionswege der Umsetzung von Cyclohexan am Pt/H-ZSM-5. 21
2.9 Molares Verhältnis MCP/B und Umsatz von Cyclohexan an Pt/H-Erionit in einem Durchflussreaktor bei 573 K in H_2 und N_2. 22
2.10 Produktverteilung an unterschiedlich angeordneten H-ZSM-5 und Pt/γ-Al_2O_3 nach 5 h Reaktionszeit im Kreislaufreaktor. 23
2.11 Reaktionsnetzwerk der Dehydrierung von Cyclohexan unter Einbeziehung des Spillover-Konzepts. 24
2.12 Reaktionswege der Umsetzung von Cyclohexan am bifunktionellen Katalysator. 26
2.13 Mechanismus der nicht-oxidativen Umsetzung von Ethan an zinkhaltigen H-ZSM-5 Zeolithen. 29

2.14 Die vier Hauptkategorien der makroskopischen Verteilung von einem Metall auf einem Träger. 33

3.1 Schematische Darstellung der diffuse Reflexionseinheit PRAYING MANTIS. 53
3.2 Schematische Darstellung Reaktionszelle HVC-DRP. 54
3.3 Schematische Darstellung der *in situ* DRIFT-Apparatur. 56
3.4 Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus zur Umsetzung von Cyclohexan. 61

4.1 TPAD-Spektren von H-Y TPHE, H-ZSM-5(13,5) TPHE, γ-Al_2O_3 TPHE und SiO_2 TPHE 67
4.2 TPHE-Spektren: WLD Signal des reinen Trägers und der Systeme Zn+Träger; MS-Signal für H_2 der Systeme Zn+Träger. 70
4.3 MS-Signale für H_2O (m/z = 18) und NH_3 (m/z = 15) des TPHE-Spektrums von NH_4-Y. 71
4.4 Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung im TPHE-Experiment für die Mischungen aus Metall und H-Y, H-ZSM-5, γ-Al_2O_3 und SiO_2 (ohne Fe+γ-Al_2O_3). 76
4.5 TPHE-Spektrum mittels MS detektiert: H_2O-Signal (m/z = 18) von NH_4-ZSM-5(13,5) und Mg+NH_4-ZSM-5(13,5); H_2-Signal (m/z = 2) von Mg+NH_4-ZSM-5(13,5). 78
4.6 XRD von Mg+H-ZSM-5(13,5) und Mg+H-ZSM-5(13,5) TPHE. 79
4.7 XRD von Fe+γ-Al_2O_3 und Fe+γ-Al_2O_3 TPHE. 80
4.8 *In situ* DRIFT-Spektren von H-ZSM-5(13,5). 82
4.9 *In situ* DRIFT-Spektren der Träger, der Systeme Zn+Träger und Ga+Träger. 83
4.10 *In situ* DRIFT-Differenzspektren (Me+Träger minus Träger) der Systeme Zn+Träger und Ga+Träger. 84
4.11 *In situ* DRIFT-Differenzspektren (Me+Träger minus Träger) der Systeme Mn+Träger und Fe+Träger. 88
4.12 XANES-Spektren von Zink-Folie, Zn+NH_4-ZSM-5(13,5), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE und Zn-ZSM-5. 90
4.13 *In situ* XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur und das korrespondierende TPHE-Spektrum. 92

4.14 Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5). 93
4.15 Anteil von Zn^0 und Zn^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse. . 94
4.16 XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5), Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE und Ga+γ-Al_2O_3 TPHE. 95
4.17 *In situ* XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Temperatur und das korrespondierende TPHE-Spektrum. 98
4.18 Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5). 99
4.19 Anteil von Ga^0 und Ga^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse. . 100
4.20 XANES-Spektren an der Fe-K-Kante und Mn-K-Kante; Fe-Folie, Fe+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+γ-Al_2O_3 TPHE, Mn-Folie und Mn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE. 101
4.21 XRD von Zn+H-ZSM-5(13,5), Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE. 103
4.22 XRD von Zn+H-Y, Zn+H-Y TPHE und Zn+NH_4-Y TPHE. 104
4.23 XRD von Zn+SiO_2 TPHE. 105
4.24 TPAD-Spektren von H-ZSM-5(13,5) TPHE, Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE, Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE. 107
4.25 TPAD-Spektren von H-Y TPHE, Zn+NH_4-Y TPHE und Ga+H-Y TPHE. . 109
4.26 TPAD-Spektren von γ-Al_2O_3 TPHE, Zn+γ-Al_2O_3 TPHE, Ga+γ-Al_2O_3 TPHE, SiO_2 TPHE, Zn+SiO_2 TPHE und Ga+SiO_2 TPHE. 110
4.27 T_{max} in Abhängigkeit vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Zeoliths und TPHE-Spektren der Systeme Zn+ZSM-5(13,5) mit einem Ammoniumgehalt von 100, 99, 67, 44 und 15 %. 112
4.28 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren, theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks und T_{max} des Systems Zn+H-ZSM-5(13,5). 114
4.29 Schematische Darstellung der Migrationsweglänge des Zinks in einer Mischung mit niedrigem Zinkgehalt und hohem Zinkgehalt. 115

4.30 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren, theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks und T_{max} des Systems Zn+NH_4-ZSM-5(13,5). 116

4.31 MS-Signale für H_2 (m/z = 2) und N_2 (m/z = 28) des TPHE-Spektrums von 8%Zn+NH_4-ZSM-5(13,5). 117

4.32 *In situ* DRIFT-Spektren der Mischungen aus Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE mit variierendem Zinkgehalt. 118

4.33 *In situ* DRIFT-Spektren der Mischungen aus Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) TPHE mit variierendem Zinkgehalt. 119

4.34 TPHE-Spektren der Systeme Zn+H-ZSM-5(17,5), Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80). 122

4.35 T_{max} in Abhängigkeit des Zn/B-OH-Verhältnisses der Systeme mit variierendem Zinkgehalt und Si/Al-Verhältnis. 123

4.36 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren und theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks für die Systeme Zn+H-ZSM-5 mit variierendem Si/Al-Verhältnis. 124

4.37 *In situ* DRIFT-Spektren der H-ZSM-5 Zeolithe und der Systeme aus Zn+H-ZSM-5 TPHE mit variierendem Si/Al-Verhältnis. 125

4.38 TPHE-Differenzspektren des WLD-Signals (Zink+NH_4-ZSM-5(13,5) minus NH_4-ZSM-5(13,5)) verschiedener Schichtanordnungen. 129

4.39 Umsatz von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. 131

4.40 Selektivitäten für die Bildung von MCP, C_1-C_3-Kohlenwasserstoffen, C_4-Kohlenwasserstoffen, C_5-Kohlenwasserstoffen, C_{7+}-Aromaten und Benzen bei der Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. 132

4.41 Selektivitäten für die Bildung von MCP, C_1-C_3-Kohlenwasserstoffen, C_4-Kohlenwasserstoffen, C_5-Kohlenwasserstoffen, C_{7+}-Aromaten und Benzen bei der Umsetzung von Cyclohexan an Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. 133

4.42 Arrhenius-Diagramm für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5). 134

4.43 Initiale Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+SiO_2, Zn+γ-Al_2O_3, Zn+H-ZSM-5(13,5), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und Zn+NH_4-Y bei 673 K. 136
4.44 Produktselektivitäten für die Isomerisierung und Dehydrierung am Zn+H-ZSM-5(13,5), H-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und H-Y in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K. 138
4.45 Produktselektivitäten für die Spaltung am Zn+H-ZSM-5(13,5), H-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und H-Y in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K. 139
4.46 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten bei 673 K und einer Reaktionszeit von 115 min. 141
4.47 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten bei 773 K und einer Reaktionszeit von 115 min. 143
4.48 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn-ZSM-5, ZnO/H-ZSM-5(13,5), ZnO+H-ZSM-5(13,5) und Zn+H-ZSM-5(13,5) bei 673 K und 773 K. 145
4.49 Schematische Darstellung der Reaktionswege bei der Umsetzung von Cyclohexan. 147
4.50 Produktselektivitäten am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz. 148
4.51 Aktivierung von Ethan über C-H-Spaltung. 149
4.52 Produktselektivitäten am H-ZSM-5(13,5) TPHE, Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE, Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE und Zn+γ-Al_2O_3 TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz. 150
4.53 Aktivierung von Ethan über C-C-Spaltung. 150
4.54 Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltigen und galliumhaltigen Trägern nach der TPHE. 151
4.55 Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment. 153
4.56 Initialer Ethan-Umsatz an Zn+H-ZSM-5(17,5), Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80) vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment. 154

B.1 Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes von Cyclohexan. . . 178

Tabellenverzeichnis

2.1 Effekt des Katalysatortyps und der Kohlenwasserstoffstruktur auf das Produktspektrum 14

2.2 Ionenradien von nicht-hydratisierten und hydratisierten Ionen in Å [79] . . 36

3.1 Ausgangssubstanzen und deren Herkunft 46

4.1 Stoffmengen des desorbierten Ammoniaks im TPAD-Experiment 65

4.2 Schmelzpunkte und elektrochemische Potentiale der verwendeten Metalle sortiert nach Schmelzpunkten 69

4.3 Temperaturen der maximalen Wasserstoffentwicklung und Stoffmengen des entwickelten Wasserstoffs der Systeme Me+Träger analysiert mittels TPHE. Die auf stöchiometrische Umsetzung des Metalls basierenden berechneten Wasserstoff-Stoffmengen sind in Klammern angegeben. 72

4.4 XANES Ergebnisse der Mischungen aus Zink und Träger 91

4.5 XANES Ergebnisse der Mischungen aus Gallium und Träger 96

4.6 Stoffmengen des im TPAD-Experiment desorbierten Ammoniaks der metallhaltigen Träger nach der TPHE (mmol/g) 106

4.7 Berechnete IR-Bandenpositionen der NH-Schwingung für verschiedene Zink-Ammoniak-Komplexe 120

4.8 TPHE-Ergebnisse der Systeme Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Schichtanordnung (2 Gew.-% Zn) 128

4.9 Produktselektivitäten bei 673 K an zinkfreien und zinkhaltigen NH_4-ZSM-5(13,5) und NH_4-Y bei einem Cyclohexan-Umsatz von ca. 23 % 137

4.10 Initiale Ethan-Umsätze an H-ZSM-5(13,5) TPHE und Me+H-ZSM-5(13,5) TPHE mit Me = Fe, Mn, Ga und Zn 148

4.11 Vergleich der molaren Produktselektivitäten an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe bei 12 % Ethan-Umsatz 153

A.1 Parameter der XANES Messung – Zink 175
A.2 Parameter der XANES Messung – Eisen 175
A.3 Parameter der XANES Messung – Mangan 176

C.1 Trennbedingungen *on-line* GC-FID 180
C.2 Retentionszeiten und Herkunft der Referenzsubstanzen 181
C.3 Korrekturfaktoren 181
C.4 Trennbedingungen *off-line* GC-MS 182

E.1 Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) 186
E.2 Werte zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) 187

F.1 Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Zn+NH_4-ZSM-5(13,5); Anteil von Zn^0 und Zn^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse 189
F.2 Veränderung der Kantenposition und der Intensität der *white line* in Abhängigkeit von der Temperatur bei den XANES-Spektren von Ga+NH_4-ZSM-5(13,5); Anteil von Ga^0 und Ga^{x+} bestimmt durch Linear-Kombinations-Analyse 190
F.3 T_{max} in Abhängigkeit vom Ammoniumgehalt des ZSM-5 Zeoliths 191
F.4 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren, theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks und T_{max} des Systems Zn+H-ZSM-5(13,5) 191
F.5 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren, theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks und T_{max} des Systems Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) 192
F.6 T_{max} in Abhängigkeit des Zn/B-OH-Verhältnisses der Systeme mit variierendem Zinkgehalt und Si/Al-Verhältnis 192

F.7 Wasserstoff-Stoffmengen: experimentell, theoretisch auf Basis der Reaktion der Brønstedsäurezentren, theoretisch auf Basis der Reaktion des Zinks für die Systeme Zn+H-ZSM-5 mit variierendem Si/Al-Verhältnis 193
F.8 Umsatz von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 193
F.9 Produktselektivitäten bei der Umsetzung von Cyclohexan am NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 194
F.10 Produktselektivitäten bei der Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur 194
F.11 Initiale Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+SiO_2, Zn+γ-Al_2O_3, Zn+H-ZSM-5(13,5), Zn+NH_4-ZSM-5(13,5), Zn+H-Y und Zn+NH_4-Y bei 673 K 195
F.12 Produktselektivitäten am Zn+H-ZSM-5(13,5) und H-ZSM-5(13,5) in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K 196
F.13 Produktselektivitäten am Zn+H-Y und H-Y in Abhängigkeit vom Cyclohexan-Umsatz bei 673 K 197
F.14 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 673 K und einer Reaktionszeit von 115 min . . . 198
F.15 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn+H-ZSM-5(13,5) und Zn+NH_4-ZSM-5(13,5) mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0, 1, 2, 5 und 8 Gew.-%) bei 773 K und einer Reaktionszeit von 115 min . . . 199
F.16 Produktverteilung für die Umsetzung von Cyclohexan an Zn-ZSM-5, ZnO/H-ZSM-5(13,5), ZnO+H-ZSM-5(13,5) und Zn+H-ZSM-5(13,5) bei 673 K und 773 K 200
F.17 Produktselektivitäten am Zn+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 201
F.18 Produktselektivitäten am Ga+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 202
F.19 Produktselektivitäten am H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 202
F.20 Produktselektivitäten am Mn+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 203

F.21 Produktselektivitäten am Fe+H-ZSM-5(13,5) TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 203
F.22 Produktselektivitäten am Zn+γ-Al_2O_3 TPHE in Abhängigkeit vom Ethan-Umsatz 204
F.23 Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltigen und galliumhaltigen Trägern nach der TPHE 204
F.24 Initialer Ethan-Umsatz an zinkhaltige ZSM-5 Zeolithe vor und nach der Behandlung durch das TPHE-Experiment 205
F.25 Initialer Ethan-Umsatz am Zn+H-ZSM-5(17,5), Zn+H-ZSM-5(37,5) und Zn+H-ZSM-5(80) vor und nach der Behandlung durch das TPHE–Experiment 205

Lebenslauf

Name:	Schneider, geb. Tegeler
Vorname:	Edith
Anschrift:	Rauhehorst 54 A
	26127 Oldenburg
Geburtsdatum:	25.09.1973
Geburtsort:	Friesoythe
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Hochschulausbildung:

seit Juni 2000	Doktorandin an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Technische Chemie 2
Okt. 1993 bis Feb. 2000	Chemie (Diplom) Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Wahlpflichtfach: Technische Chemie Abschluss: Diplom (Abschlussnote: sehr gut)

Tätigkeit nach dem Studium:

Feb. 2000 bis Juni 2000	wiss. Hilfskraft an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Technische Chemie 2 Auftragsforschung

Schulausbildung:

1990 bis 1993	Albertus-Magnus-Gymnasium in Friesoythe Abschluss: Abitur (Notendurchschnitt: 2,9)
1986 bis 1990	Realschule in Friesoythe
1984 bis 1986	Orientierungsstufe in Bösel
1980 bis 1984	Grundschule in Bösel

Oldenburg, September 2004

Erklärung

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

Oldenburg, September 2004

Edith Schneider