

1 EINLEITUNG **3**

2 LITERATURÜBERSICHT **5**

2.1 KOHLENWASSERSTOFFREAKTIONEN **5**

2.2 ZEOLITHE **8**

STRUKTURELLER AUFBAU 8

SYNTHESE 12

VERWENDUNG 13

SÄUREZENTREN 16

2.3 MODIFIZIERUNGEN VON ZEOLITHEN **18**

2.4 BIFUNKTIONELLE KATALYSE **22**

3 EXPERIMENTELLER TEIL **25**

3.1 ÜBERBLICK ÜBER DIE UNTERSUCHTEN SYSTEME **25**

3.2 KATALYSATOREN **26**

KALZINIERUNG 28

MECHANISCHE MISCHUNG 29

3.3 TEMPERATUR-PROGRAMMIERTE WASSRSTOFFENTWICKLUNG **30**

AUSWERTUNG 33

3.4 X-RAY ABSORPTION NEAR-EDGE STRUCTURE **35**

3.5 DIFFUSE REFLECTANCE INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY **36**

3.6 KATALYTISCHE TESTREAKTION **37**

GC-ANALYTIK 41

KORREKTURFAKTOREN DER GC-ANALYTIK 44

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	46
4.1 TPHE	46
ZSM-5-ZEOLITH	46
Y-ZEOLITH	55
KIESELGEL	60
ZSM-5-ZEOLITH MIT GALLIUM, MANGAN UND ZINN	64
4.2 X-RAY ABSORPTION NEAR-EDGE STRUCTURE	67
4.3 DIFFUSE REFLECTANCE INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY	70
4.4 KATALYTISCHE TESTREAKTION	74
ZSM-5-ZEOLITH	74
Y-ZEOLITH	85
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
6 LITERATUR	92

1 Einleitung

Es wird viel Zeit und Geld für die Forschung und Entwicklung von Katalysatoren aufgewandt, weil manche Prozesse ohne diese entweder gar nicht ablaufen, nur unter extremen Bedingungen oder aber unter Verbrauch größerer Mengen an Rohstoffen. Jedem bekannt ist der positive Effekt des Autokatalysators, der Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide zu Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff abbaut.

Die klassische Definition eines Katalysators besagt, dass ein Katalysator eine Substanz ist, die die Kinetik einer chemischen Reaktion beeinflusst. Ihre Thermodynamik hingegen wird von dieser nicht verändert [1]. Eine anschaulichere Definition bezeichnet einen Katalysator als eine Substanz, die die Edukte einer Reaktion mit Hilfe mehrerer kleiner Elementarreaktionen, an denen dieser selbst teilnimmt, in Produkte umwandelt und dabei wieder in seine Ausgangsform überführt wird [1]. Die Reaktion wird durch einen Katalysator beschleunigt, weil die Reaktion mit Katalysator über einen anderen Weg führt, bei dem die Aktivierungsenergie geringer als bei dem ursprünglichen Prozess ist [2].

Allgemein wird zwischen homogen und heterogen katalysierten Reaktionen unterschieden. Bei homogen katalysierten Reaktionen liegt der Katalysator in der gleichen Phase vor wie das Reaktionsgemisch, wie z. B. im Fall der Übergangsmetallverbindungen oder Mineralsäuren. Sie nehmen einen geschätzten Marktanteil von 10 - 15 % ein [3].

Die große Mehrheit der in der Industrie durchgeführten katalysierten Prozesse sind heterogen katalysierte Reaktionen. Hier liegt der Katalysator in einer anderen Phase vor als das Reaktionsgemisch, in den meisten Fällen als Feststoff. Einige Beispiele hierfür sind die Haber-Bosch-Ammoniaksynthese, die Methanolsynthese und die Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Auch an der Erdölverarbeitung sind Katalysatoren beteiligt, z. B. beim katalytischen Cracken und beim Reforming-Prozeß. Das katalytische Cracken wird vorgenommen, um schweres Heizöl in

Kraftstoffe und leichtes Heizöl zu überführen und damit die Nachfrage zu decken. Beim Reforming-Verfahren werden durch Katalysatoren Paraffine zu Aromaten und Alkylcyclopentane über Cyclohexane ebenfalls zu Aromaten umgewandelt. Der Gehalt an Aromaten ist wichtig, um Klopfestigkeit von Kraftstoffen zu erzielen, die einen treibstoffärmeren Ablauf bei höherer Leistung gewährleisten [4].

Neuerdings werden Zeolithe, poröse Alumosilikate, in einer modifizierten Form als Katalysator für die Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen verwendet. Diese Modifizierung geschieht durch das Einbringen von Metallionen in den Zeolithen, welches durch unterschiedliche Methoden möglich ist. Dadurch erhält man einen bifunktionellen Katalysator, der auf der einen Seite Dehydrierungsreaktionen an den Metallionen und auf der anderen Seite Isomerisierungsreaktionen an den sauren Zentren des Zeolithen begünstigt. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit soll die Modifizierung von ZSM-5- und Y-Zeolithen mit unterschiedlichen Metallen mittels des Festkörperredoxaustausches untersucht werden. Ziel dabei ist es zu klären, ob es sich um eine quantitative Reaktion handelt, und bei welchen Temperaturen diese abläuft. Ferner soll die katalytische Aktivität der modifizierten Zeolithe mittels einer katalytischen Testreaktion an Cyclohexan bestimmt werden.

2 Literaturübersicht

2.1 Kohlenwasserstoffreaktionen

Aufgrund der Inaktivität von Paraffinen finden Reaktionen nur mit sehr reaktiven Reagenzien statt. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion eines Paraffins mit einem stark sauren Katalysator, die grundsätzlich nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann:

- 1) über Carbeniumionen
- 2) über Carboniumionen.

Bei dem zuerst Genannten wird durch die sauren Zentren ein Carbeniumion gebildet, das in einer bimolekularen Reaktion unter Hydridtransfer zu Spaltprodukten reagiert [5]. Der klassisch-bifunktionelle Mechanismus für die Ringöffnung von Cycloalkanen nach Raichle et al. [5] läuft über Carbeniumionen (siehe Abbildung 2.1) und gibt eine Erklärung für das Entstehen von Alkanen und Isoalkanen aus Cycloalkanen. Hierbei findet eine Abfolge von Dehydrierungs-, Isomerisierungs- und Spaltreaktionen statt. Durch den ersten Schritt, der Isomerisierung, entstehen letztendlich vor allem Isoalkane und weniger n-Alkane. Für die einzelnen Reaktionen sind entweder die metallischen oder die sauren Zentren nötig, so dass man an rein sauren Katalysatoren nur zu den Spaltprodukten gelangt, wenn die bereits erwähnte bimolekulare Hydridübertragung (siehe Abbildung 2.2) stattfindet.

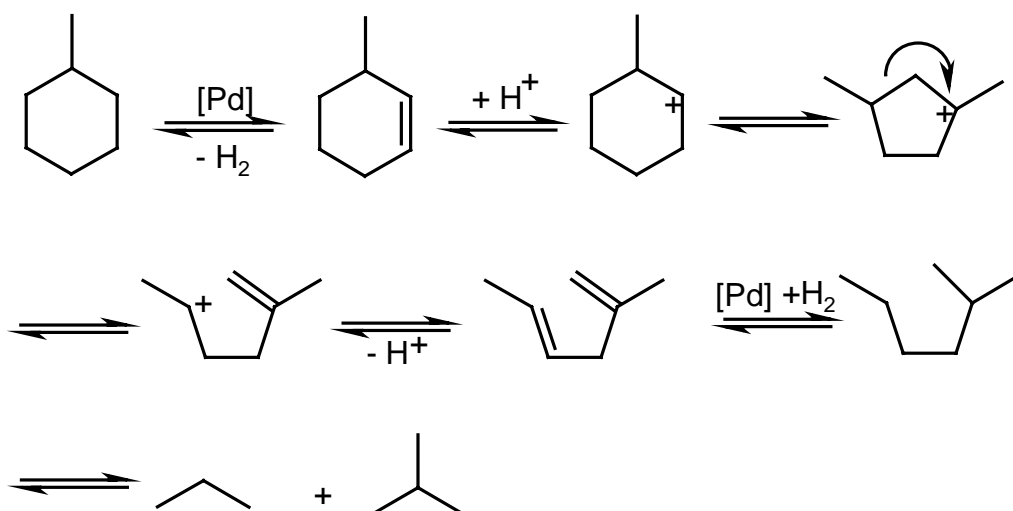


Abbildung 2.1: Klassisch bifunktionaler Mechanismus der Ringöffnung bei Cycloalkanen [5].

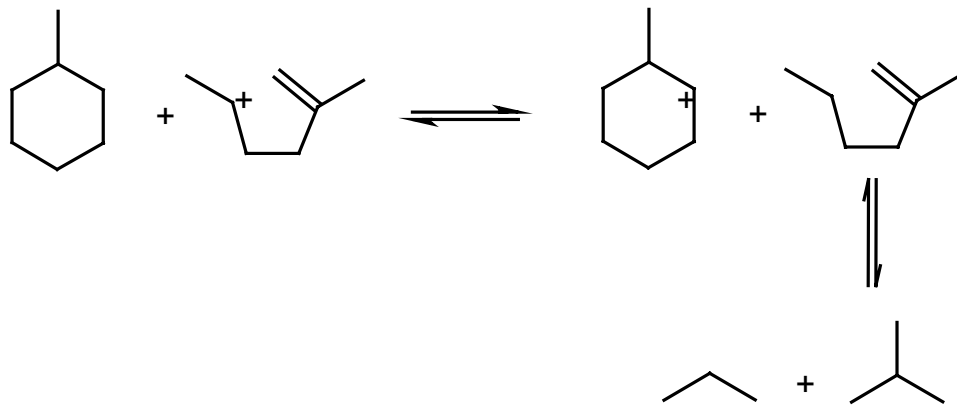


Abbildung 2.2: Klassisch bimolekularer Mechanismus mittels Hydridtransfer bei der Ringöffnung von Cycloalkanen [5].

Bei dem zweiten Mechanismus wird durch Protonierung der C-H- oder der C-C-Bindung ein Carboniumion gebildet, das entweder bei der C-H-Bindungsspaltung (siehe Abbildung 2.3) zu einem Carbeniumion und elementarem Wasserstoff oder bei der C-C-Bindungsspaltung (siehe Abbildung 2.4) zu einem Carbeniumion und einem Alkan weiterreagiert. Das gebildete Carbeniumion kann unter Protonabspaltung zu einem Alken weiterreagieren [6].

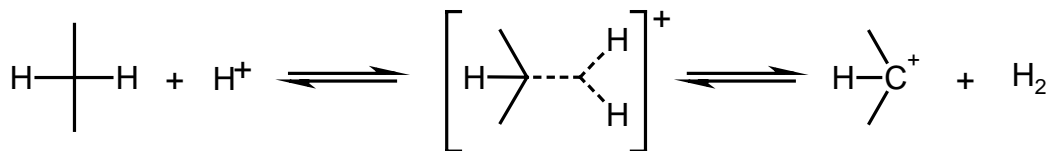


Abbildung 2.3: Protonierung der C-H-Bindung [6].

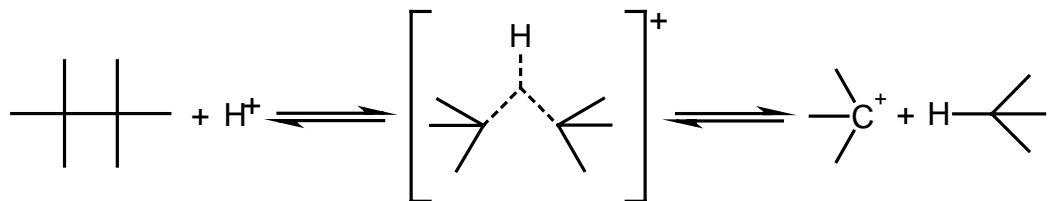


Abbildung 2.4: Protonierung der C-C-Bindung [6].

Ein Crackmechanismus, der über Carboniumionen verläuft, ist das nicht-klassische Cracken nach Haag-Dessau [7]. Dieser Mechanismus ist sterisch weniger anspruchsvoll, und findet deshalb in mittelporigen Zeolithen und bei höheren Temperaturen statt. Durch die in Abbildung 2.5 aufgezeigten Reaktionen entstehen im Gegensatz zum klassischen Cracken hauptsächlich n-Alkane.

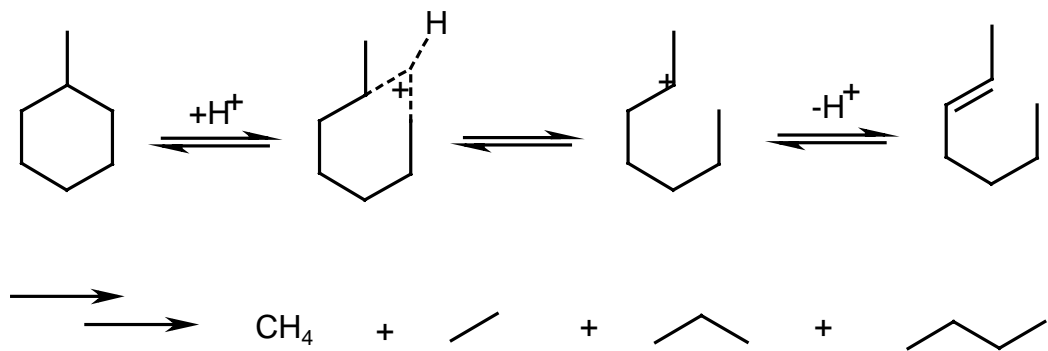


Abbildung 2.5: Haag-Dessau Cracken, nicht klassischer Mechanismus [7].

Die beiden klassischen Crackmechanismen laufen vor allem an rein sauren und an bifunktionellen Katalysatoren ab, wohingegen der Haag-Dessau-Mechanismus an sauren Katalysatoren abläuft, zu denen geringe Mengen an Edelmetall, wie z. B. Platin, hinzugesetzt wurden.

2.2 Zeolithe

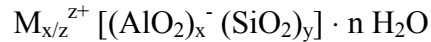
Zeolithe werden sowohl als Trägermaterialien als auch als Vollkatalysatoren eingesetzt. Unter Zeolithen versteht man kristalline, mikroporöse Aluminosilikate, deren Gitter regelmäßig geformte Kanäle (0,1 - 1 nm) bildet, wodurch ein dreidimensionales Gerüst mit regelmäßigem Poren- bzw. Hohlraumssystem entsteht [8]. Zeolithe können sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sein.

Struktureller Aufbau

Formal bestehen Zeolithe aus einem SiO_2 -Gitter, in welches durch isomorphe Substitution Al^{3+} -Ionen eingeführt wurden. Dieses führt zu der Erzeugung negativer Ladungen, die durch Extragitter-Kationen kompensiert werden. Diese Kationen sind ionisch an den Gittersauerstoff, der dem Aluminium benachbart ist, gebunden. Es gibt eine Vielzahl von Kationen, die in den Zeolithen eingebracht werden können, während der Synthese sind dies häufig Natriumionen. Das vorliegende Kation wird der Typenbezeichnung des Zeolithen vorangestellt, z. B. Na-Y.

Die primären Struktureinheiten der Zeolithe sind AlO_4 - bzw. SiO_4 -Tetraeder, die über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind, wodurch die sekundäre Baueinheit (SBU - *secondary building unit*) entsteht. Es handelt sich hierbei häufig um Fünf- oder Sechsringe. Unter der tertiären Baueinheit (TBU - *tertiary building unit*) werden Polyeder verstanden, die bei der Verknüpfung verschiedener sekundärer Baueinheiten entstehen. Durch unterschiedliche räumliche Anordnungen der tertiären Baueinheiten erhält man eine Vielzahl verschiedener Zeolithtypen, die eine definierte Hohlraumgeometrie besitzen. Man unterscheidet zwischen eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen bzw. 8-, 10- und 12-Ringporen.

Die allgemeine Summenformel der Zeolith-Elementarzelle ist in Gleichung 2.1 dargestellt.



Gleichung 2.1

mit x, y = Zahl der AlO_4 - bzw. SiO_4 -Tetraeder

M^{z+} = Extragitter - Kation

Der Wassergehalt ist abhängig von der Art und Menge der Extragitter-Kationen und des Mikroporenvolumens des Zeolithen. Das Si/Al-Verhältnis ist spezifisch für jeden Zeolithen. Allerdings kann es nie kleiner als eins werden, da nach der Löwenstein-Regel keine zwei AlO_4 -Tetraeder direkt benachbart sein können, da die räumliche Nähe zweier negativer Ladungen zu einem energetisch instabilen Zustand führen würde [9]. An den Aluminiumgehalt gekoppelt ist die Anzahl austauschbarer Extragitter-Kationen pro Elementarzelle; je höher der Aluminiumgehalt umso größer ist die Zahl der zu kompensierenden negativen Ladungen und somit die Anzahl der Extragitter-Kationen.

Nach dem Si/Al-Verhältnis werden die Zeolithe in die Gruppen der siliziumreichen ($Si/Al = 20 - \infty$) und der aluminiumreichen ($Si/Al = 1-5$) Zeolithe unterteilt [10]. Der ZSM-5 besitzt als TBU Fünfring-Polyeder (siehe Abbildung 2.1-3). Diese werden zu einer Kette zusammengesetzt (siehe Abbildung 2.1-4), die wiederum durch Spiegelung Schichten ausbildet (siehe Abbildung 2.1-5). Werden diese Schichten verdreht gegeneinander gestapelt, so wird die Struktur des ZSM-5 erhalten.

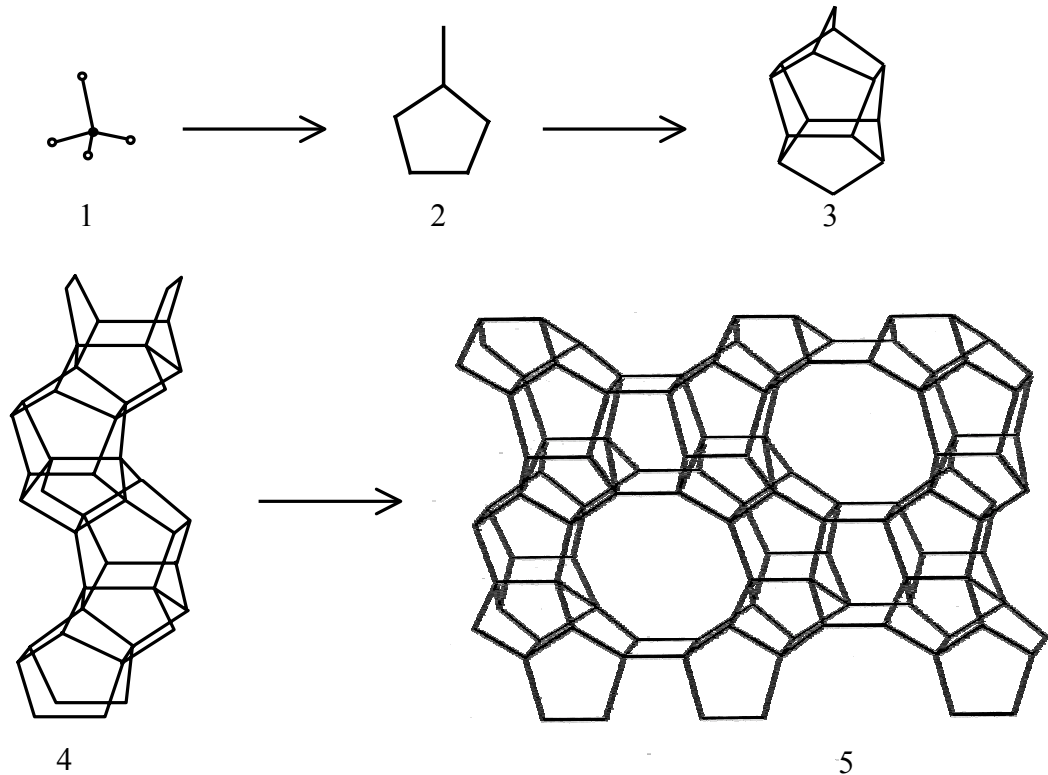


Abbildung 2.6: ZSM-5-Strukturen : 1 = Primäre Baueinheit; 2 = Sekundäre Baueinheit; 3 = Tertiäre Baueinheit; 4 = Kette aus Polyedern; 5 = Schichtstruktur.

Wie in der Abbildung 2.6 zu erkennen ist, wird der Kanal von 10 Tetraedern gebildet, weshalb auch von einer 10-Ring-Pore gesprochen wird. Damit gehört der ZSM-5 zu den mittelporigen Zeolithen. Durch die bereits erwähnten Symmetrieoperationen entstehen zwei Arten von Poren (siehe Abbildung 2.7), zum Einen eine annähernd runde mit den Abmessungen $0,54 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$, die einen zickzackförmigen Verlauf nimmt und zum Anderen eine Pore mit einer elliptischen Form der Größe $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$, die linear verläuft. Der ZSM-5 wird zu den siliziumreichen Zeolithen gezählt.

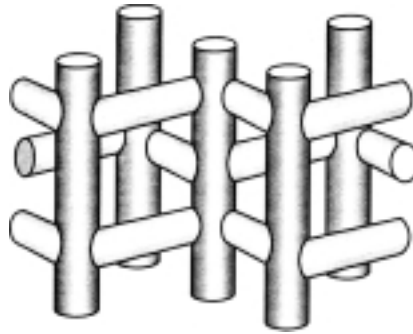


Abbildung 2.7: ZSM-5; dreidimensionale Kanalstruktur.

Als ein weiteres Beispiel für eine tertiäre Baueinheit in Zeolithen sei die Sodalitheinheit (β -Käfig) genannt. Es handelt sich dabei um ein abgestumpftes Kubooktaeder, welches sechs quadratische und acht hexagonale Flächen besitzt (siehe Abbildung 2.8-1). Durch unterschiedliche Verknüpfung dieser Flächen gelangt man zu unterschiedlichen Zeolithstrukturen. Durch Verknüpfung über die Vierringe der Sodalitheinheit entsteht der Zeolith A (siehe Abbildung 2.8-2). Dieser Zeolith besitzt 8-Ringporen, die einen Durchmesser von 0,41 nm besitzen, womit er zu den kleinporigen Zeolithen gezählt wird.

Durch Verknüpfung des β -Käfigs über die hexagonalen Flächen gelangt man zu den Zeolithen X und Y (siehe Abbildung 2.8-3). Die Strukturen dieser synthetischen Zeolithe, entsprechen der Struktur des natürlichen Faujasit. Der formale Unterschied zwischen Zeolithen X und Y liegt in dem Si/Al-Verhältnis. Während der Zeolith X ein Si/Al-Verhältnis von etwa 1 bis 1,5 aufweist, besitzt der Zeolith Y ein Si/Al-Verhältnis von etwa 1,5 bis 3. Ferner gibt es noch den LSX (*low silica X*) Zeolithen, der ein Si/Al-Verhältnis von 1 aufweist. Mit diesen Aluminiumgehalten zählen die Faujasite zu den aluminiumreichen Zeolithen. In den Zeolithen X und Y bildet eine Zwölfringpore den Zugang zu einem Hohlraum weshalb sie zu den großporigen Zeolithen gezählt werden. Der Durchmesser liegt bei ca. 0,74 nm [8].

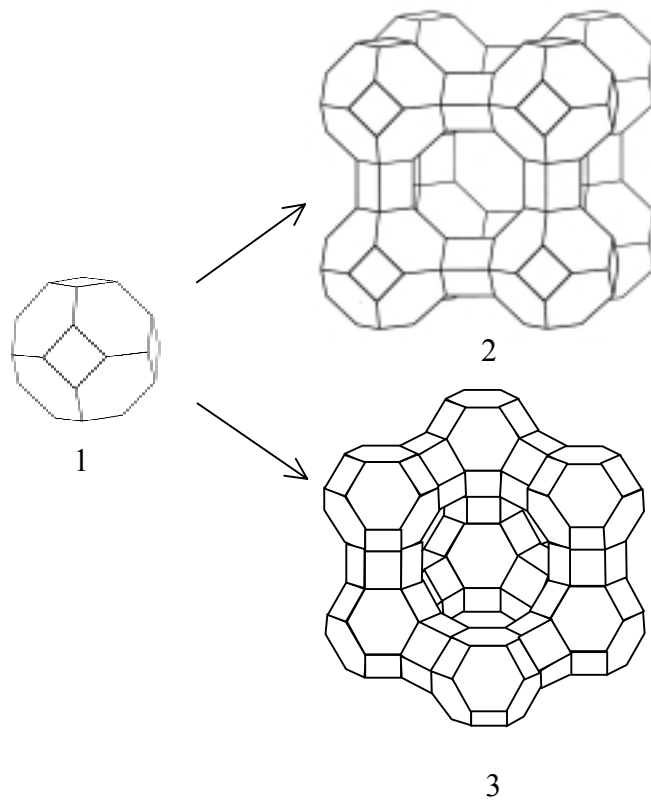


Abbildung 2.8: 1 = Sodalitheinheit; 2 = Zeolith A; 3 = Zeolith X bzw. Y.

Synthese

Es gibt unterschiedliche Wege zur Synthese von Zeolithen. Der wichtigste Weg besteht in der Hydrothermalsynthese, die im alkalischen Milieu stattfindet. Die Reaktionslösung beinhaltet eine Aluminiumquelle (Aluminiumsulfat, Natriumaluminat), eine Siliziumquelle (z. B. Natriumwasserglas, Kieselgel), eine Kationenquelle (z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, organische Kationen wie quaternäre Ammoniumverbindungen) und gegebenenfalls eine strukturdirigierende Templatverbindung (z. B. Amine, Alkohole). Die Templatverbindung kann entweder die Produktzusammensetzung unter Erhaltung der Struktur verändern, ein Produkt mit anderer Struktur bilden oder auf die Kristallisationsgeschwindigkeit Einfluß nehmen [8].

Verwendung

Verwendung finden Zeolithe vor allem in der Adsorption, dem Ionenaustausch in Waschmitteln und der Katalyse. In der Adsorption werden sie eingesetzt, da das in den Hohlräumen der Zeolithe enthaltene Wasser abgegeben werden kann ohne dass das Kristallgitter zerstört wird. Durch diese Dehydratisierung sind die Hohlräume frei für nicht zu große organische Moleküle, die ungehindert zu den Adsorptionsplätzen vordringen können [11]. In der Praxis wird diese Eigenschaft beim Parex-Verfahren der Firma UOP ausgenutzt, bei dem die verschieden starke Adsorption an Zeolithen zur Trennung eines Isomergemisches der Xylene führt [12]. Ferner werden Zeolithe als Ionenaustauscher in Waschmitteln eingesetzt (Zeolith A). Dabei werden die Natriumionen des Zeolithen gegen die für die Wasserhärte verantwortlichen Calciumionen ausgetauscht. Sie sind damit die umweltverträgliche Alternative zu Phosphaten [11].

Zeolithe werden vielfach in der Katalyse eingesetzt. Die größte Anwendung finden sie beim katalytische Cracken im Fließbett (FCC - *fluid catalytic cracking*), bei dem es wichtig ist, dass der eingesetzte Katalysator (Y-Zeolith) Crack-, Isomerisierungs-, Dehydrierungs- und Aromatisierungsreaktionen begünstigt und auch bei Temperaturen von ungefähr 550 °C stabil ist [13].

Zeolithe katalysieren diese Reaktionen aufgrund ihrer sauren Zentren. Aufgrund einer weiteren wichtigen Eigenschaft, der Formselektivität werden die gewünschten Produktverteilungen erhalten. Diese bedingt, dass nur bestimmte Spezies einer Stoffgruppe aufgrund ihrer sterischen Beanspruchung in das Gitter des Zeolithen gelangen. Die Formselektivität kommt durch die spezifische Porengröße, die im Bereich von Moleküldurchmessern liegt, zustande. Durch die Kombination dieser beiden Eigenschaften werden beim katalytischen Cracken verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe aus unverzweigten und monomethylverzweigten durch die ablaufenden Isomerisierungs- und Aromatisierungsreaktionen gewonnen und damit die Oktanzahl erhöht [14]. Die hohe katalytische Aktivität der sauren Zentren des Zeolithen gewährleistet zudem einen hohen Umsatz [15]. Die räumliche

Begrenzung durch die Poren verhindert Desaktivierung durch Verkokung, da nicht genug Raum zum Start der Polymerisation vorhanden ist [14].

Es wird zwischen Reaktand-, Übergangsform- und Produktformselektivität unterschieden [14]. Unter Reaktandformselektivität versteht man, dass nur diejenigen Edukte umgesetzt werden, die in die Hohlräume der Zeolithe hineindiffundieren können, wo sie an den aktiven Zentren reagieren (siehe Abbildung 2.9). Der kinetische Moleküldurchmesser muss folglich kleiner oder gleich dem Porendurchmesser sein. Es darf bei dieser Betrachtung nicht vergessen werden, dass Moleküle schwingen, was zur Folge hat, dass Moleküle, deren kinetischer Durchmesser etwas größer ist als der der Pore, ebenfalls noch in diese hineindiffundieren können. Ein Beispiel für diese Beobachtung ist das mögliche Eindringen von p-Xylol mit einem kinetischen Durchmesser von 0,57 nm in die Poren des ZSM-5 mit Durchmessern von $0,54 \times 0,56$ nm und $0,51 \times 0,55$ nm bei der Trennung von den drei Xylolisomeren [3].

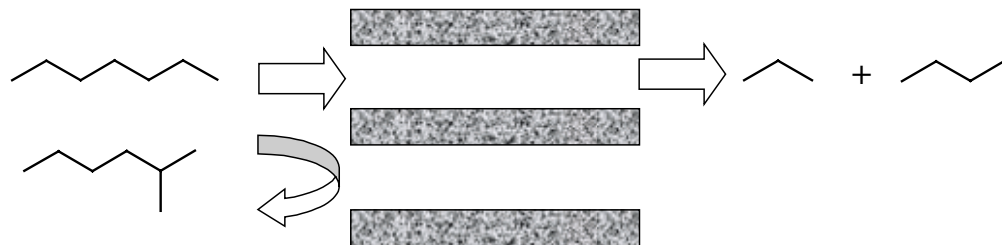


Abbildung 2.9: Reaktandformselektivität [14].

Übergangsformselektivität liegt vor, wenn eine Reaktion, die über einen Übergangszustand verläuft, nicht ablaufen kann, weil der Übergangszustand einen für die Poren des Zeolithen zu großen Raumbedarf aufweist. Sowohl die Reaktanden als auch die Produkte könnten in den Zeolithen hinein oder aus dem Zeolithen hinaus diffundieren, der hemmende Faktor ist der Übergangszustand. Ein Beispiel für diese Art der Formselektivität ist die sauer katalysierte Transalkylierung von Dialkylbenzolen, bei der in einer bimolekularen Reaktion ein Molekül dem anderen eine Alkylgruppe überträgt (siehe Abbildung 2.10). Die möglichen Übergangszustände sind sterisch

unterschiedlich anspruchsvoll, so dass nicht alle denkbaren Produkte die Pore verlassen können [14].

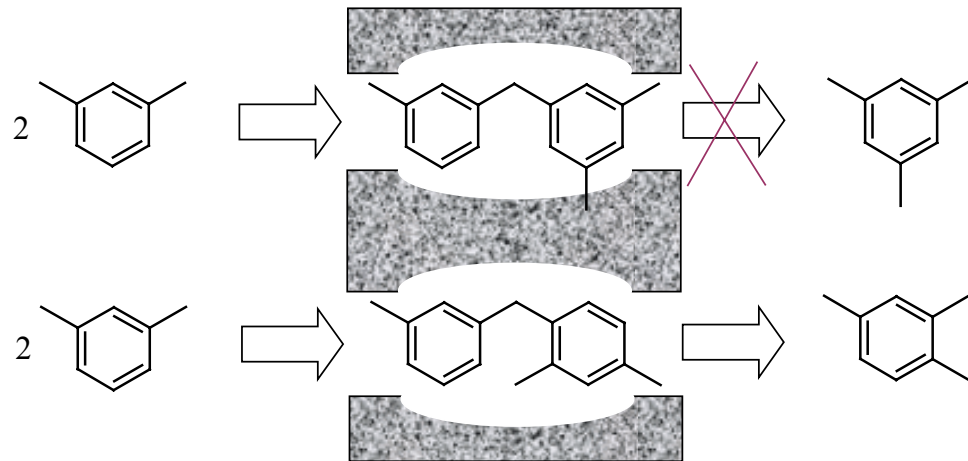


Abbildung: 2.10 Übergangsformselektivität [14].

In den Poren des Zeolithen reagieren die Edukte zu - in Größe und Form unterschiedlichen - Produkten. Wenn nicht alle Produkte aufgrund ihrer Größe diese wieder verlassen können, handelt es sich um Produktselektivität. Anwendung findet die Produktselektivität bei der Methylierung von Toluol mittels Methanol (siehe Abbildung 2.11). Über die Gleichgewichtseinstellung wird das Produkt nachgebildet, das den Zeolithen ungehindert verlassen kann.

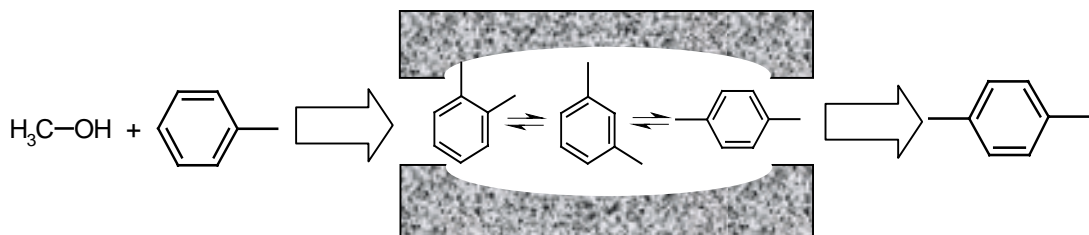


Abbildung: 2.11 Produktselektivität [14].

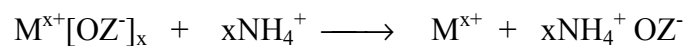
Ein großer Vorteil der Zeolithe ist ihre Modifizierbarkeit. Es ist sowohl möglich die Zahl der Säurezentren zu verändern als auch eine Modifizierung mit Metallionen als katalytisch wirksame Zentren vorzunehmen. Die Modifizierung mit Metallionen führt zu dem Gebiet der bifunktionellen Katalyse, bei dem sowohl die aciden als auch die metallischen Zentren wirken

können. Die bifunktionelle Katalyse findet z. B. Anwendung beim Cracken und anschließender Isomerisierung von n-Alkanen zu Benzin, Diesel und Kerosin [16].

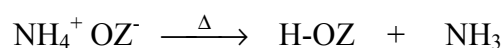
Säurezentren

Zeolithe besitzen sowohl Brönsted-Säurezentren als auch Lewis-Säurezentren. Unter Brönsted-Säurezentren versteht man Protonen, die sich im Fall der Wasserstoffform der Zeolithe an den zwischen Silizium und Aluminium verbrückten Sauerstoffatomen des Gitters befinden. Die Protonen besitzen, obwohl sie über die Sauerstoffatome als Silanolgruppen gebunden sind, stark aciden Charakter. Dies liegt daran, dass das Aluminiumatom, das koordinativ ungesättigt ist, polarisierend auf die Silanolgruppe wirkt [3].

Brönsted-Säurezentren können z.B. durch Ammoniumionenaustausch der Natriumform (siehe Gleichung 2.2a) und anschließender Kalzinierung der erhaltenen Ammoniumform synthetisiert werden (siehe Gleichung 2.2b). Ein direkter Austausch von Natriumionen gegen Protonen ist nur in Ausnahmefällen möglich [3].



Gleichung 2.2a



Gleichung 2.2b

Unter Lewis-Säurezentren versteht man allgemein Zentren, die ein Elektronenpaar aufnehmen können. Es gibt unterschiedliche Meinungen über die Art der Bildung der Lewis-Säurezentren. Allen gemein ist die Entstehung durch Dehydroxylierung, die mit thermischer Behandlung (Kalzinierung) erzielt wird.

Uytterhoeven, Christner und Hall [17] untersuchten X- und Y-Zeolithe mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Sie gelangten zu der Ansicht, dass es sich bei den Lewissäurezentren um ein nur dreifach koordiniertes Aluminiumatom im Zeolithgitter handelt (siehe Abbildung 2.12).

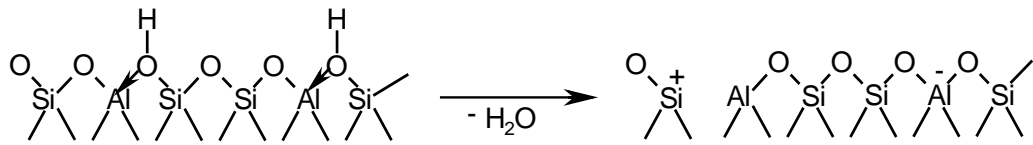


Abbildung 2.12: Lewis-Säurezentren nach Uytterhoeven, Christner und Hall (1965) [17].

Kühl [18] kam durch Röntgenmessungen am Y-Zeolithen zu dem Ergebnis, dass nach Dehydroxylierung von Zeolithen keine dreifach koordinierte sondern eine sechsfach koordinierte Aluminium-Spezies zusätzlich zu dem vierfach koordinierten Gitteraluminium vorliegt. Seiner Auffassung nach ist das Lewis-Säurezentrum die Spezies $[AlO]^+$, die aus dem Zeolithgitter abgespalten wird (siehe Abbildung 2.13). Diese Ionen sind oktaedrisch von anderen $[AlO]^+$ -Ionen und dem Gittersauerstoff umgeben.

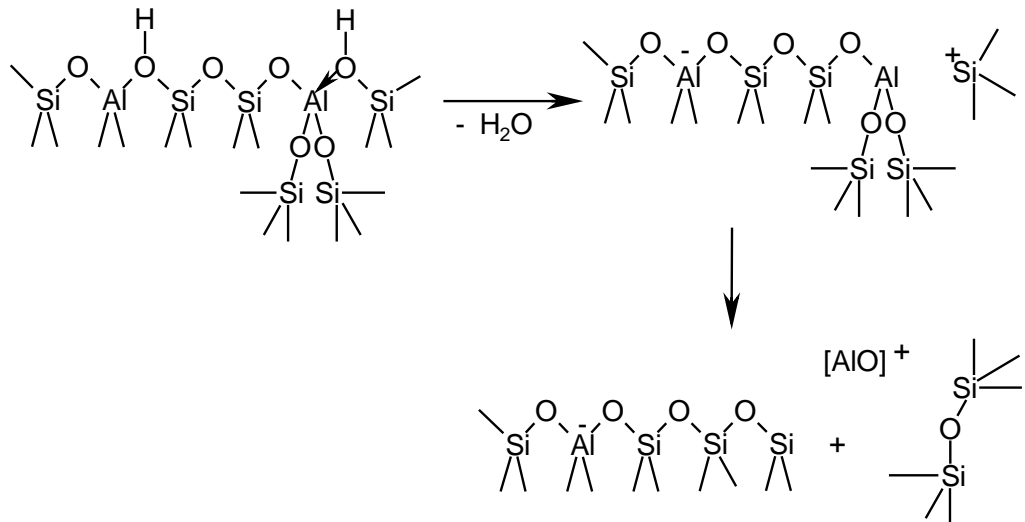


Abbildung 2.13: Lewis-Säurezentren nach Kühl (1973) [18].

Um die Acidität eines Zeolithen zu beurteilen, sind noch weitere Eigenschaften außer der Art der Säurezentren von Interesse. Wichtig sind ferner die Anzahl, die Stärke und die räumliche Verteilung der sauren Zentren.

Das Si/Al-Verhältnis hat folglich einen direkten Einfluß auf die Acidität eines Zeolithen, denn je größer dieses Verhältnis ist, umso kleiner ist die Anzahl an

Al^{3+} -Ionen im Gitter. Dies hat zur Folge, dass die Zahl an Brönsted-Säurezentren sinkt, deren Stärke hingegen zunimmt [19]. Ein weiterer Aspekt der Säurestärke ist die Art der Kationen.

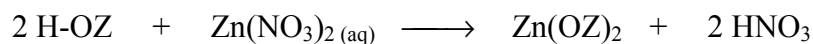
2.3 Modifizierungen von Zeolithen

Durch das Einbringen von Metallionen in einen Zeolithen können neue katalytisch aktive Zentren entstehen, welche Hydrier- und Dehydrierreaktionen begünstigen. Die Formselektivität des Zeolithen bleibt bei dieser Art der Modifizierung erhalten. Als Beispiel für katalytische aktive Metallionen seien Zink und Gallium genannt, welche die erwähnten Hydrier- und Dehydrierreaktionen katalysieren [20, 21].

Eine Möglichkeit des Einbringens von Metallionen ist der Ionenaustausch. Unter einem Ionenaustausch versteht man das Eintauschen von den in dem jeweiligen Zeolithen enthaltenden Kationen gegen andere Kationen. Dabei kann zwischen folgenden Präparationsmethoden unterschieden werden:

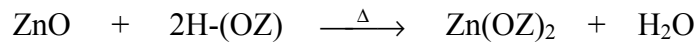
- 1) Flüssigphasenionenaustausch
- 2) Festkörperionenaustausch mittels einer mechanischen Mischung
- 3) Imprägnierung

Beim Austausch des Kations des Zeolithen gegen ein Metallion in flüssiger Phase spricht man von einem Flüssigphasenionenaustausch. Ein Beispiel ist der Austausch von Zinkionen gegen die Protonen des Zeolithen (siehe Gleichung 2.3):



Gleichung 2.3

Werden hingegen Festkörper wie Metalloxide oder auch Metallsalze zum Ionenaustausch eingesetzt, so handelt es sich um einen Festkörperionenaustausch. Bei der mechanischen Mischung werden die Komponenten Zeolith und Metalloxid zuerst gründlich durchmischt und anschließend thermisch behandelt (Aktivierung). Während dieser Aktivierung tauschen die Kationen des Oxids die Protonen des jeweiligen Zeolithen unter Bildung von Wasser aus [22].

*Gleichung 2.4*

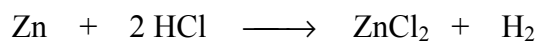
Bei der Imprägnierung wird der Zeolith mit der entsprechenden Metallsalzlösung getränkt und anschließend getrocknet, so dass sich Metallspezies fein auf der Oberfläche verteilen. Es liegen verschiedene Kationenspezies vor, die durch thermische Behandlung analog dem Austausch in der mechanischen Mischung (siehe Gleichung 2.4) reagieren [23]. Der Austausch durch Imprägnierung wird daher dem Festkörperionenaustausch zugeordnet.

In den vergangenen Jahren wurden außer Zink noch weitere Metalle auf die Fähigkeit des Ionenaustausches untersucht. Mit die ersten Arbeiten hierzu veröffentlichten Beyer et al. [24]. Sie unterwarfen einer mechanischen Mischung aus Alkalichloriden und der Ammonium- oder Protonenform des ZSM-5 einer thermischen Behandlung. Der Ionenaustausch wird durch die Entwicklung von Chlorwasserstoff belegt. Mittels IR-Spektroskopie konnten sie außerdem nachweisen, dass die sauren Hydroxylgruppen komplett reagieren, die nicht sauren nur partiell. Durch thermogravimetrische Analyse, Titration des entstehenden Gases und Temperatur-Programmierte Gasentwicklung konnten sie ferner belegen, dass sowohl ein Niedrigtemperatur- als auch ein Hochtemperaturaustausch stattfinden.

Fu et al. [22] wiesen nach, dass auch CrO_3 und MoCl_5 in einem Festkörperionenaustausch mit dem H-ZSM-5 reagieren. Allerdings sind nicht Cr(V)- und Mo(V)-Ionen an die sauren Zentren gebunden, sondern es liegen CrO_2^+ - und MoCl_4^+ -Spezies vor. Kwak et al. [20] untersuchten ZSM-5 Zeolithe, die durch Ionenaustausch in flüssiger Phase mit Platin oder durch Dampfablagerung von GaCl_3 mit Gallium modifiziert wurden, auf ihre Fähigkeit zur Aromatisierung von Propan. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass mit Gallium modifizierte H-ZSM-5 Zeolithe die Aromatisierung besser unterstützen als mit Platin modifizierte. Der Grund dafür ist, dass platinmodifizierte Zeolithe zwar einen hohen Propanumsatz begünstigen, diese aber keinen Einfluss auf den Aromatisierungsgrad und die Selektivitäten haben. In dem mit Platin modifizierten H-ZSM-5 kommt es zu einer starken

Desaktivierung aufgrund von Verkokung, die beim galliummodifizierten H-ZSM-5 nicht auftritt.

Eine andere Möglichkeit der Modifizierung ist der Redoxaustausch. Bei diesem liegt das einzutauschende Metall nicht als Ion, sondern elementar vor. Es wird im Laufe des Austausches zum Ion oxidiert, während das Proton der Wasserstoffform des Zeolithen zu Wasserstoff reduziert wird. Beim Festkörperredoxaustausch zwischen einem Zeolithen und einem Metall findet die Reaktion zwischen den Protonen von sauren Zentren und dem elementarem Metall statt. Diese Reaktion ist analog zur Reaktion eines Metalls mit einer Säure.



Gleichung 2.6a



Gleichung 2.6b

Beyer et al. [25] untersuchten den Festkörperredoxaustausch in mechanischen Mischungen aus metallischem, pulverförmigen Zink und verschiedenen Zeolithen (Na-Y, NH₄Na-Y, NH₄-USY (ultrastabilisierter, d. h. partiell dealuminierter Y-Zeolith)) mittels Temperatur-Programmierter Wasserstoffentwicklung. Bei der Temperatur-Programmierten Wasserstoffentwicklung, im weiteren als TPHE (*temperature programmed hydrogen evolution*) abgekürzt, handelt es sich um eine Technik, bei der die Wasserstoffentwicklung einer Probe bei definiert steigender Temperatur gemessen und als entsprechende Funktion aufgezeichnet wird. Sie kann folglich zur Untersuchung von Reaktionen, bei denen Wasserstoff entsteht, genutzt werden. Ein typisches TPHE-Spektrum besitzt ein oder mehrere Maxima. Anhand der Wasserstoffentwicklung mit steigender Temperatur konnten Beyer et al. die Redoxreaktion (siehe Gleichung 2.6b) nachweisen und belegen, dass sie bei ca. 400 °C startet. Für die Mischung aus Zink und NH₄-USY liegt das Maximum der Wasserstoffentwicklung, somit die Temperatur bei der der Höhepunkt der Redoxreaktion erreicht ist, bei 427 °C. Für die Mischung aus Zink und

$\text{NH}_4\text{,Na-Y}$ liegt das Maximum bei 416 °C und für Zink und Na-Y ist nur ein kleiner, breiter Peak im Bereich zwischen 410 °C und 440 C zu sehen. Beyer et al. erklären den Temperaturunterschied des Maximums der Wasserstoffentwicklung von Zink mit $\text{NH}_4\text{,Na-Y}$ und mit $\text{NH}_4\text{-USY}$ mit einer geringeren Acidität der Brönsted-Säurezentren und damit einer geringeren Reaktivität im ultrastabilisierten Zeolith. Ein weiterer Erklärungsversuch ist die Möglichkeit der Anwesenheit von Extragitter-Aluminium in den Poren, woraus folgt, dass das Metall in der Bewegung eingeschränkt ist. Ferner erklären sie das Signal der Mischung von Zink mit Na-Y damit, dass die Protonen ausgetauscht werden, die die Defizitstellen, also die Stellen im Gitter mit einer negativen Überschussladung an denen kein Natriumkation sitzt, besetzen. Da es sich nur um eine geringe Anzahl handelt, ist das Maximum im Spektrum und damit die Wasserstoffentwicklung nicht ausgeprägt.

Heemsoth et al. [26] untersuchten die katalytische Aktivität von einer mechanischen Mischung aus Zink und H-ZSM-5 (Zn+H-ZSM-5) in bezug auf die Aromatisierung von Ethan und verglichen diese mit der Aktivität des mit Zinkoxid imprägnierten H-ZSM-5 (ZnO/H-ZSM-5). Beide Katalysatoren erzielen unter den gleichen Bedingungen ungefähr gleiche Umsätze und Selektivitäten. Dies lässt den Schluss zu, dass nach beiden Präparationsmethoden die gleichen aktiven Spezies vorliegen. Ferner wiesen sie mittels XANES nach, dass in der mechanischen Mischung nach einer thermischen Behandlung (Aktivierung) sowohl Zn^{2+} -Ionen und elementares Zink vorliegen. Im TPHE-Spektrum der mechanischen Mischung Zn+H-ZSM-5 ist eine Wasserstoffentwicklung mit einem Maximum bei ca. 425 °C zu sehen. Diese ist sehr nahe an dem Schmelzpunkt des Zinks ($T = 419,5$ °C). Hieraus wurde von den Autoren gefolgert, dass das geschmolzene Zink in die Poren des Zeolithen eindringt, um dort mit den Protonen des Zeolithen zu reagieren. Ausgeschlossen wurde die Wanderung der Protonen auf der Zeolithoberfläche.

2.4 Bifunktionelle Katalyse

Katalysatoren, die zwei unterschiedlich katalytisch aktive Zentren besitzen und zusammen Produkte synthetisieren, die sie alleine nicht herstellen könnten, bezeichnet man als bifunktionelle Katalysatoren [27]. Metallionen auf einem sauren Träger, z. B. Zeolithe, katalysieren zum Einen durch das Metallion Hydrierungs- und Dehydrierungsschritte und zum Anderen durch die sauren Zentren Isomerisierungsreaktionen [3]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden katalytische Testreaktionen an Cyclohexan durchgeführt, mit dem Ziel, aus der Produktverteilung Rückschlüsse auf die katalytisch aktiven Zentren in einem mit Zinkionen modifizierten Zeolithen zu ziehen. Mit Hilfe von Reaktionsmechanismen, die sowohl die sauren als auch die metallischen Zentren berücksichtigen, ist diese Art der Charakterisierung möglich.

Es wurde die Umsetzung von Cyclohexan an zinkmodifizierten Zeolithen gewählt, da zuvor im Rahmen einer Spillover-Untersuchung [28] die möglichen Produkte an sauren, metallischen und bifunktionellen Katalysatoren getestet wurden. Dabei wurden die Reaktionswege gefunden, die in Abbildung 2.14 dargestellt sind. Außerdem wurden zinkmodifizierte Zeolithe zuvor auf ihre Aktivität in Bezug auf Ethanaromatisierung untersucht [21].

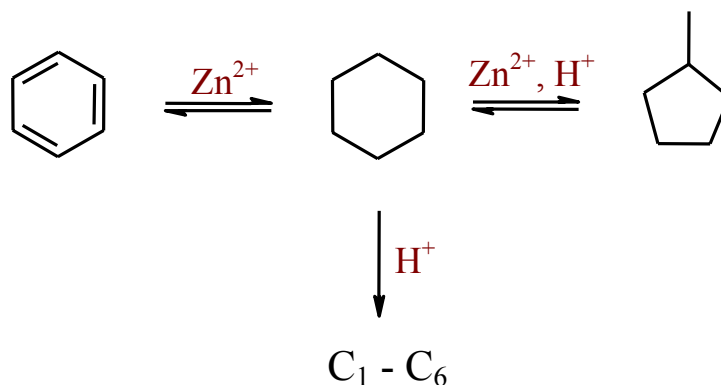


Abbildung 2.14 Reaktionswege ausgehend von Cyclohexan an unterschiedlichen Katalysatoren.

Die genauen Reaktionsschritte sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Die Bifunktionalität eines solchen Katalysatorsystems erlaubt Reaktionsabläufe, bei denen aus Cyclohexan durch metallkatalysierte Dehydrierung ungesättigte Kohlenstoffsechsringe bis hin zum Benzol entstehen und aus

Methylcyclopentan, Methylcyclopenten und Methylcyclopentadien umgekehrt aber auch aus Methylcyclopenten Methylcyclopentan. Durch metallkatalysierte Hydrierung werden aus Olefinen schließlich Paraffine [15]. Durch die aciden Zentren des Zeolithen werden Isomerisierungsreaktionen wie die Reaktion von Cyclohexen zu Methylcyclopenten oder die Reaktion von Methylcyclopentan über 1-Hexan zum 2-Methyl-1-penten katalysiert. Ferner können die Spaltprodukte, durch die aciden Zentren katalysiert, zum Methylcyclohexan reagieren, welches durch die Zinkzentren zum Toluol dehydriert wird.

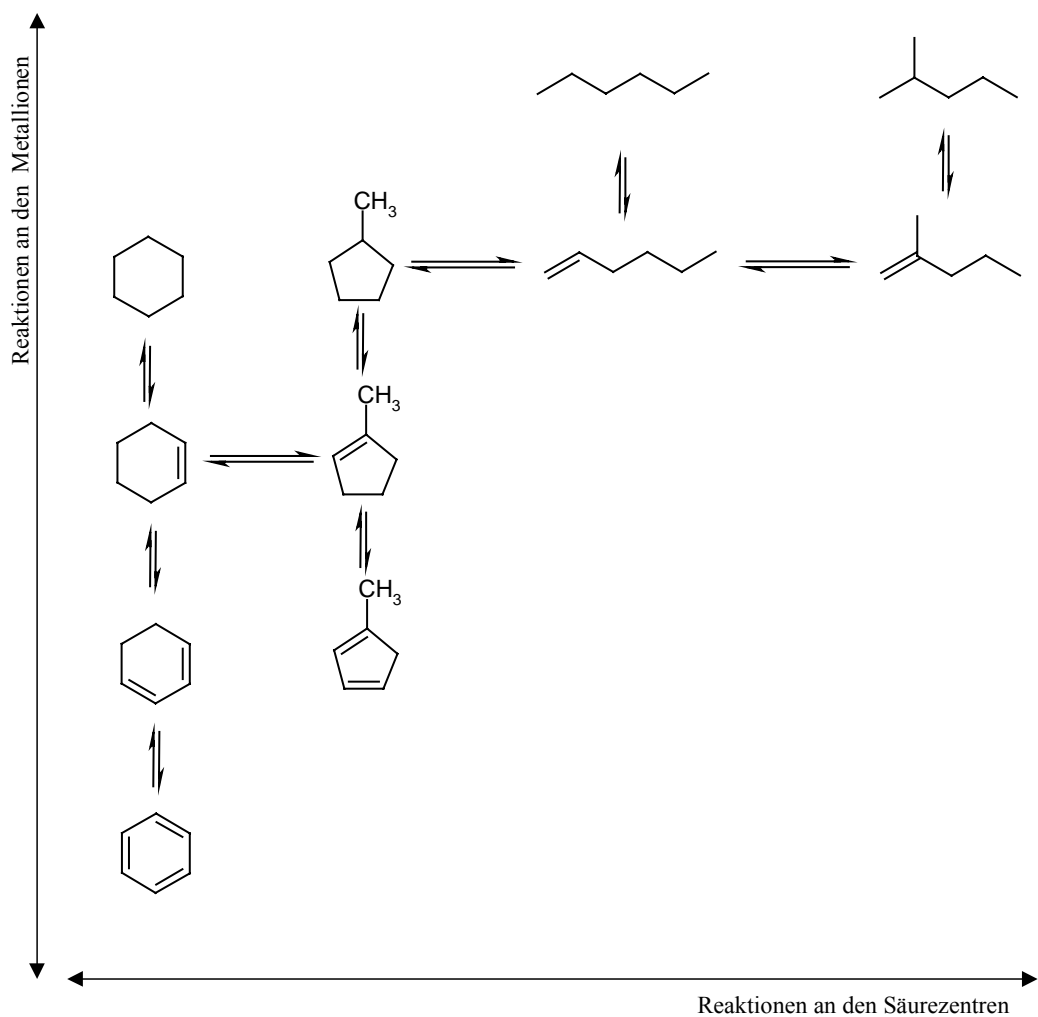


Abbildung 2.15: Bifunktionelle Katalyse für Cyclohexan [15].

Sandulescu et al. [29] untersuchten die Umwandlung von Cyclohexan an einem mit Zink imprägnierten H-ZSM-5. Dabei wählten sie Systeme mit unterschiedlichen Zinkgehalten (0,7% und 2,3%). Der Umsatz von Cyclohexan

fällt mit steigendem Zinkgehalt, während die Selektivität hingegen annähernd unbeeinflusst bleibt. Die Produkte setzen sich zusammen aus 30,8% Aromaten (davon 4,4% Benzol und 14,5% Toluol), 41,1% C₂ - C₄ - Alkanen und 8,2% C₂ - C₄ - Alkenen zusammen. Bei den C₂ - C₄ - Alkanen ist das Hauptprodukt Propan. Bei den C₂ - C₄ - Alkenen ist es Propen, was damit erklärt wird, dass beim Cracken von Cyclohexan zwei Propenmoleküle entstehen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Überblick über die untersuchten Systeme

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden der ZSM-5-, der Y-Zeolith und Kieselgel eingesetzt und untersucht, inwieweit Zink, Gallium, Mangan und Zinn mit diesen in einem Festkörperredoxaustausch reagieren. Die Modifizierung mit Zink bildete dabei den Schwerpunkt.

Von beiden Zeolithen wurde sowohl die Ammonium- als auch die Protonenform auf ihre Fähigkeit zum Redoxaustausch mit Hilfe der TPHE (Temperatur-Programmierte Wasserstoffentwicklung) untersucht. Dazu wurden Mischungen mit unterschiedlichen Zinkgehalten, Gallium, Mangan und Zinn hergestellt und gemessen. Desweiteren wurde Kieselgel mit unterschiedlichen Zinkgehalten untersucht. Einen Überblick gibt Tabelle 3.2 in Kapitel 3.2.

Die Ammonium- und Protonenform des ZSM-5- und Y-Zeolithen sowie die entsprechenden mit 2 Gew.-% Zink modifizierten Mischungen wurden einem katalytischen Test (Umsetzung von Cyclohexan, siehe Abbildungen 2.14 und 2.15) unterzogen. Ferner wurden auf unterschiedliche Weise (siehe Kapitel 2.3) mit Zink modifizierte ZSM-5 Zeolithe eingesetzt. In der Tabelle 3.3 in Kapitel 3.2 ist eine Übersicht über die in dieser Reaktion eingesetzten Katalysatoren gegeben.

3.2 Katalysatoren

In den Tabellen 3.1 bis 3.3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren, Chemikalien, deren Herkunft und ihr Einsatz in der TPHE-Messung und in der katalytischen Testreaktion mit Cyclohexan angegeben.

Tabelle 3.1: Herkunft der verwendeten Katalysatoren und Chemikalien.

Verwendete Katalysatoren	Herkunft
NH ₄ -ZSM-5	AlSiPenta, M = 27
NH ₄ -Y	Südchemie, M = 5,5
SiO ₂	Aldrich, Davisil grade 99+
Zn-ZSM-5 (Ionen austausch in flüssiger Phase)	NH ₄ -ZSM, AlSiPenta, M = 27 ¹
ZnO/H-ZSM-5 (imprägniert)	NH ₄ -ZSM, AlSiPenta, M = 27 ¹
ZnO+H-ZSM-5 (mechanische Mischung)	NH ₄ -ZSM, AlSiPenta, M = 27 ¹
Verwendete Chemikalien	Herkunft
Gallium	Carl Roth, Karlsruhe
Mangan	Chemikalienlager Universität Oldenburg
Zinn	Chemikalienlager Universität Oldenburg
Zink	Riedel-de-Haën, Seelze

¹ Dieser Katalysator wurde dankenswerter Weise von Frau E. Tegeler an der Universität Oldenburg, Technische Chemie 2 hergestellt.

Tabelle 3.2: Überblick über die mittels TPHE untersuchten Katalysatorsysteme.

Katalysator	TPHE-Messung
H-ZSM-5	H-ZSM-5 1, 2, 3, 5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 2 Gew.-% Ga+H-ZSM-5 2 Gew.-% Mn+H-ZSM-5 2 Gew.-% Sn+H-ZSM-5
NH ₄ -ZSM-5	NH ₄ -ZSM-5 2, 5 Gew.-% Zn+NH ₄ -ZSM-5 2 Gew.-% Ga+NH ₄ -ZSM-5 2 Gew.-% Mn+NH ₄ -ZSM-5 2 Gew.-% Sn+NH ₄ -ZSM-5
H-Y	H-Y 2 Gew.-% Zn+H-Y
NH ₄ -Y	NH ₄ -Y 2 Gew.-% Zn+NH ₄ -Y
SiO ₂	1 - 10 Gew.-% Zn+SiO ₂

Im folgenden sind die in der katalytischen Testreaktion mit Cyclohexan eingesetzten Katalysatorsysteme wiedergegeben.

H-ZSM-5

- ◆ H-ZSM-5
- ◆ 2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5

NH₄-ZSM-5

- ◆ NH₄-ZSM-5
- ◆ 2 Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5

Zn-ZSM-5

- ◆ Zinkgehalt: 2,4 Gew.-%

ZnO/H-ZSM-5

- ◆ Zinkgehalt: 2 Gew.-%

ZnO+H-ZSM-5

- ◆ Zinkgehalt: 2 Gew.-%

Kalzinierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Kalzinierungsmethoden angewendet. Bei beiden Methoden wurde die Protonenform aus der Ammoniumform durch Erhitzen gewonnen. Bei der ersten Methode wurde die Ammoniumform in einen Muffelofen bei einer Temperatur von 500°C vier Stunden kalziniert. Auf diese Weise erhielt man den H-Y, den H-ZSM5 (Ia)^{1,2} und den HZSM-5 (Ib).

Die zweite Methode wurde angewendet um zu untersuchen, ob bei der Kalzinierung im Muffelofen möglicherweise nicht alle Ammoniumgruppen ausgetauscht wurden und um zu verhindern, dass Dehydroxylierung zu Extragitteraluminiumspezies führt. Dazu wurden kleine Mengen der Ammoniumform des ZSM-5 in die Kalzinierungsapparatur (siehe Abbildung 3.1) eingebracht. Diese besteht aus einem Ofen, in dem sich der Reaktor befindet. Der Reaktor wird von oben mit synthetischer Luft durchströmt, deren Durchfluß über einen Massenflussregler eingestellt wird. Die Aufheizrate und die Endtemperatur wird über einen Sollwertregler vorgegeben. Bei diesem Verfahren betrug die Aufheizrate 5 °C/min, der Durchfluss 50 mL/min und die Endtemperatur 550 °C, die über drei Stunden gehalten wurde. Auf diese Weise wurde der H-ZSM-5 (II) hergestellt.

¹ Die Bezeichnungen (a) und (b) dienen der Unterscheidung zwischen zwei Chargen.

² Die Bezeichnungen (I) und (II) dienen der Unterscheidung der beiden Kalzinierungsmethoden.

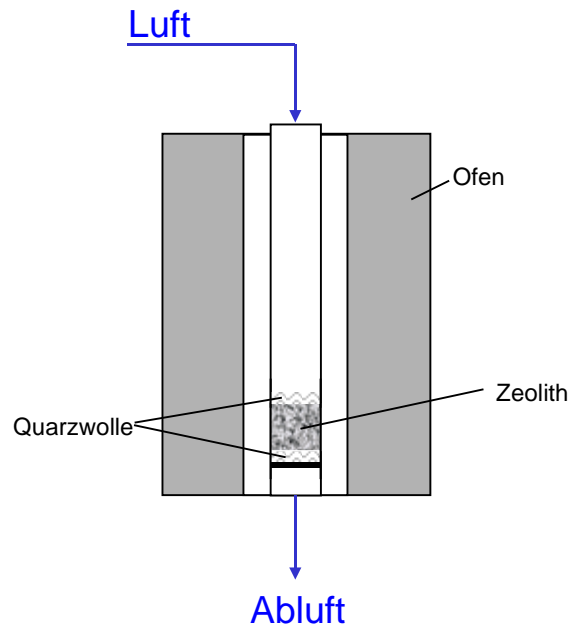


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Kalzinierungsapparatur.

Mechanische Mischung

Zur Herstellung der mechanischen Mischung eines Metalls mit dem jeweiligen Zeolithen oder mit Kieselgel wurden die beiden Komponenten im gewünschten Verhältnis für vier Stunden in eine kleine Kugelmühle der Firma Narva Brand Erbisdorf gegeben. Anschließend wurde diese Mischung mit einem Druck von ca. 50 bar gepreßt, in einem Mörser zerkleinert und abschließend gesiebt, wobei die Fraktion zwischen 200 μm und 315 μm für die Messungen eingesetzt wurde.

3.3 Temperatur-Programmierte Wasserstoffentwicklung

Die Untersuchung des in den Katalysatorsystemen ablaufenden Festkörperredoxaustausches wurden über die Wasserstoffentwicklung während dieser Reaktion mittels der in Abbildung 3.2 schematisch dargestellten TPHE-Anlage (Firma Raczek Analystechnik GmbH) vorgenommen.

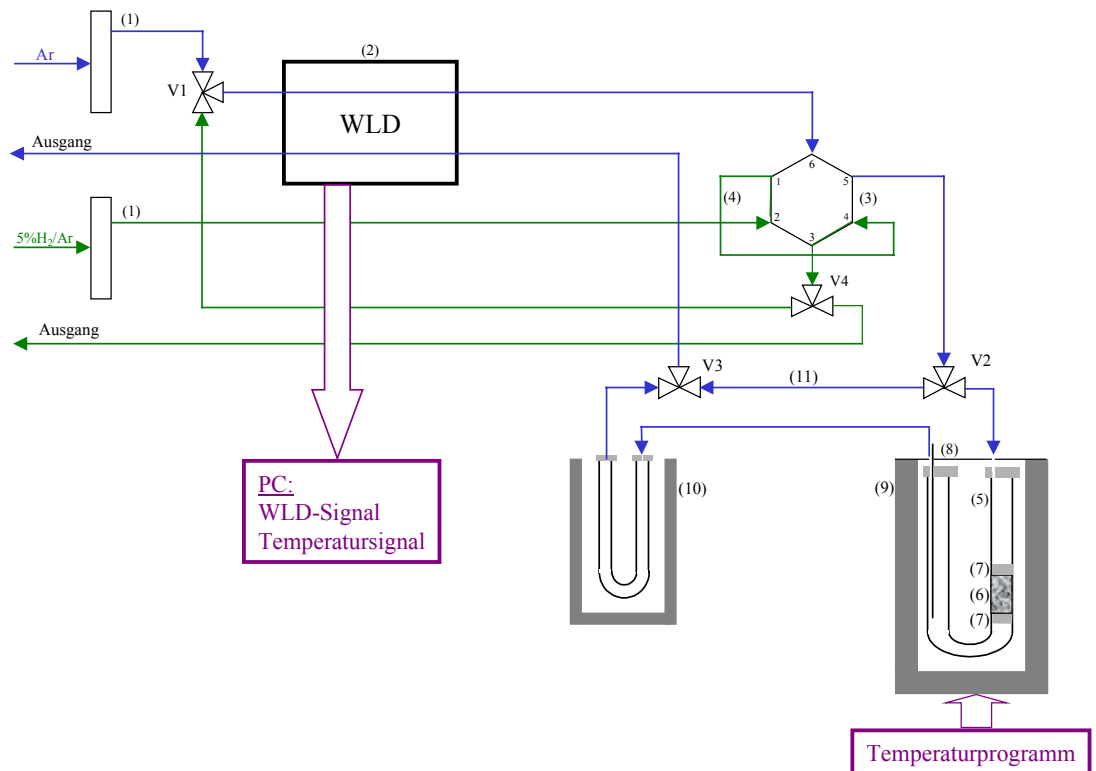


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der TPHE-Anlage

- | | | |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------|
| (1) Rotameter | (2) Wärmeleitfähigkeitsdetektor | (3) 6-Wege-Ventil |
| (4) Kalibrationsschleife | (5) Quarzrohrreaktor | (6) Probe |
| (7) Quarzwolle | (8) Thermoelement | (9) Ofen |
| (10) Kühlfalle | (11) Nullstation | V1-V4 Magnetventile. |

Die Apparatur besteht aus einem temperaturprogrammierbaren Ofen, in dem sich der U-förmige Quarzrohrreaktor befindet, einer Kühlfalle und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (W-Au-Filament). Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) dient der Ermittlung der Gaszusammensetzung und damit der Beobachtung der Wasserstoffentwicklung während der Redoxreaktion. Die Kühlfalle, die sich zwischen dem Reaktor und dem WLD befindet, bietet die Möglichkeit, das beim Erhitzen des Zeolithen freiwerdende Wasser auszufrieren und somit aus dem Gasstrom zu entfernen. Dazu wird die Kühlfalle mit einer Kochsalz-Eis-Mischung ($T = -5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) gekühlt. Zum Ausfrieren des Ammoniaks wurde diese mit einer Kältemischung aus Aceton und Trockeneis ($T = -82 \text{ }^{\circ}\text{C}$) gekühlt. Zusätzlich wurden zum Entfernen des freiwerdenden Wassers und Ammoniaks Messungen mit Sicapent (Firma Merck) durchgeführt, welches als Adsorptionsmittel in der Kühlfalle vorgelegt wurde.

Als Trägergas wurde Argon 4.6 (Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerke). Zur Kalibrierung wurde eine Wasserstoff-Argonmischung (Messer Griesheim GmbH, Sondergaswerke) eingesetzt. Die Zusammensetzung entsprach laut Herstellerangaben Wasserstoff 5,15% und Argon 94,85%. Die Reinheit entsprach Wasserstoff 5.0 und Argon 3.0. Reguliert werden die Gasströme durch einen Massenflussregler. Die Durchflussgeschwindigkeit des Argons beträgt 60 mL/min. Die Wege der Gase durch die Anlage können der schematischen Darstellung entnommen werden. Argon strömt zunächst durch die Referenzzelle des WLD, dann durch ein Sechswegenventil, von wo es direkt in den Reaktor gelangt. Wenn es den Reaktor passiert hat, durchströmt es die Kühlfalle und schließlich die Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors.

Zur Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitssignals wurde nach jeder Messung die Kalibrierschleife mit dem Wasserstoff-Argon-Gemisch einige Zeit gespült. Durch Pulsen, d. h. Drehen des Sechswegenventils von Stellung 6 auf Stellung 1 wird der Inhalt dieser Probeschleife mit einem Volumen von 100 μL in den Trägergasstrom gespült. In der Messzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wird die Änderung der Gaszusammensetzung detektiert. Das erhaltene Signal, das integriert wird, entspricht einer Wasserstoffmenge von 5,15 μL . Um einen

möglichst genauen Wert zu erhalten wird dieser Vorgang 5 bis 6 mal mit kleinen Pausen zwischen den Pulsen wiederholt und die Kalibrationsfläche gemittelt.

Zur Messung wird das zu untersuchende Katalysatorsystem als Probe auf einen Quarzwollepfropfen in einen Schenkel des Reaktors eingebracht. Die eingesetzten Probenmengen lagen zwischen 300 mg und 500 mg, die exakten Mengen sind in Anhang C aufgeführt. Der zweite Schenkel des Reaktors beinhaltet das Thermoelement zur Bestimmung der Proben temperatur.

Nach Einschalten des WLD wurde ein konstantes Signal abgewartet, welches dann auf null normiert wurde. Die Wartezeit lag bei ca. drei Stunden. Um vorhandenes Wasser vollständig aus dem Zeolithen zu entfernen wurde mit 10 °C/min auf 200 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 60 Minuten konstant gehalten. Anschließend erfolgte eine Aufheizung mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min auf 850 °C.

Wie bereits erwähnt, strömt das Trägergas zuerst durch die Referenzzelle des WLD, anschließend durch den befüllten Reaktor und danach durch die Kühlfalle. Die Kühlfalle wurde bei einem Großteil der Messungen nicht gekühlt, um die Wasserdesorption zu verfolgen. Nachdem der Gasstrom die Kühlfalle passiert hat, strömt dieser durch die Meßzelle des WLD. Durch einen Vergleich der Wärmeleitfähigkeit dieses Gasstromes mit der des Referenzstromes, kann die Wasserstoffentwicklung bestimmt werden. Diese wird in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Da der Wärmeleitfähigkeitsdetektor nicht nur Wasserstoff sondern auch freiwerdendes Wasser oder freiwerdender Ammoniak detektiert, wurden bei einigen Messungen diese in der Kühlfalle ausgefroren. Bei den Messungen, die ohne Kühlfalle vorgenommen wurden, wurde in der Auswertung berücksichtigt, dass Ammoniak und Wasser das Signal beeinflussen können.

Zur massenspektrometrischen Analyse des Abgasstromes ausgewählter Proben ein Gasanalysator Omnistar der Firma Pfeiffer/Balzer Modell QMS 200 verwendet. Dieser erlaubte es, die Gaszusammensetzung mit der Zeit

verfolgen, um so genaue Aussagen darüber zu machen, wann eine Ammoniak- und wann eine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Ein Überblick über die durchgeführten TPHE-Experimente mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Auswertung

Die aufgenommenen Datenreihen (ASCI-Format) wurden in Microsoft Excel 97 importiert. Aus der grafischen Darstellung wurden die Integrationsgrenzen manuell festgelegt. Aus der integrierten Fläche wurde unter Berücksichtigung der Kalibrierung die freigesetzte Wasserstoffmenge berechnet. Zur Bestimmung der Wasserstoffentwicklung in einem bestimmten Temperaturintervall wurde zwischen den gewählten Temperaturen, für einen einzelnen Peak im Spektrum von Minimum zu Minimum integriert.

Damit Messungen mit unterschiedlich eingesetzten Mengen verglichen werden können, wurde die ermittelte Wasserstoffentwicklung auf 1 g Katalysator bezogen. Eine Beispielrechnung befindet sich im Anhang A.

Tabelle 3.2: Überblick über die mittels der TPHE untersuchten Katalysatorsysteme.

	TPHE ohne Kühlfalle	TPHE mit Kühlfalle	TPHE mit Gas- analysator
H-ZSM-5 (I) und (II)	x		
NH ₄ -ZSM-5	x	x ¹	
NaAc + H-ZSM-5 (I)	x		
2 Gew.-% Zn + H-ZSM-5 (I) und (II)	x		
5 Gew.-% Zn + H-ZSM-5 (I)	x		x
2 Gew.-% Zn + NH ₄ -ZSM-5	x	x ¹	x
5 Gew.-% Zn + NH ₄ -ZSM-5	x		x
1 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)		x ²	
2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)		x ²	
3 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)		x ²	
5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)		x ²	
H-Y	x		
NH ₄ -Y	x	x ¹	
2 Gew.-% Zn + H-Y	x		x
2 Gew.-% Zn + NH ₄ -Y	x	x ^{1, 2, 3}	x
1 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		
2 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		
3 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		x
4 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		
5 Gew.-% Zn + SiO ₂	x	x ²	
6 Gew.-% Zn + SiO ₂	x	x ²	
7 Gew.-% Zn + SiO ₂	x	x ²	
8 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		x
9 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		
10 Gew.-% Zn + SiO ₂	x		

¹ Mit Sicapent als Adsorptionsmittel in der Kühlfalle.² Mit einer Kochsalz-Eis-Kältemischung gekühlt.³ Mit einer Trockeneis-Aceton-Kältemischung gekühlt.

3.4 X-ray absorption near-edge structure

Von ausgewählten Katalysatoren wurden im HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) XANES-Spektren (*X-ray absorption near-edge structure*) erstellt.

Ca. 60 mg des zu untersuchenden Katalysators wurde zu einer Tablette mit einem Durchmesser von ca. 12 mm gepresst und an dem Probenhalter mit Polyimidfilm befestigt. Gemessen wurde an der Station E4 im HASYLAB, welche mit einem Si[111] Monochromator und einem Au-Au-Spiegel ausgestattet ist. Als Referenz wurde Zinkfolie verwendet. Das Messprogramm ist in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3 Parameter der XANES-Messung, Abtastrate Δ , Haltezeit t .

Bereich (eV)	Δ (eV)	t (s)
9615	0,5	2
9645	0,2	2
9695	0,5	2
9755	5	2
9795	10	2

Die Auswertung der Daten erfolgte durch das Programm WinXas 2.0. Dazu wurde eine Energiekorrektur auf dem Kantensprung des Zinkmetalls der Referenzfolie auf 9659 eV durchgeführt. Die Hintergrundkorrektur und die Normierung der Daten erfolgte mit dem *Two-Polynomial-Fit*.

3.5 Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy

Die DRIFTS (*diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) ist besonders zur Analyse von Pulvern geeignet. Die Spektren wurden mit einem Nicolet-Spektrometer ausgestattet mit der diffusen Reflexionseinheit *Praying Mantis* und einer heizbaren Vakuumreaktionszelle (HVC) mit Dom (*Low Pressure*) der Firma Harrick an der Ruhr-Universität Bochum im Arbeitskreis von Dr. Löffler aufgenommen.

Es wurden Spektren von den Systemen H-ZSM-5, 2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5, NH₄-ZSM-5 und 2 Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5 aufgenommen. Die Proben wurden mit Diamantpulver (Firma E. Winter, Idar-Oberstein) im Verhältnis Probe:Diamant = 1:2 gemischt, im Argon-Strom aufgeheizt (5 °C/min auf 600 °C, bei dieser Temperatur für 1 Stunde gehalten) und anschließend bei 500 °C mit 1000 scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ im Wellenzahlenbereich von 7000 cm⁻¹ - 750 cm⁻¹ gemessen. Zur Auswertung der Daten wurde die Reflexion nach Gleichung 3.1 in die scheinbare Absorption umgerechnet.

$$A = -\log\left(\frac{R}{R_0}\right) = -\log R_{\infty} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

mit R = diffuse Reflexion der Probe

R_0 = diffuse Reflexion der Referenz

3.6 Katalytische Testreaktion

Als Testreaktion der Katalysatorsysteme diene die Umsetzung von Cyclohexan.

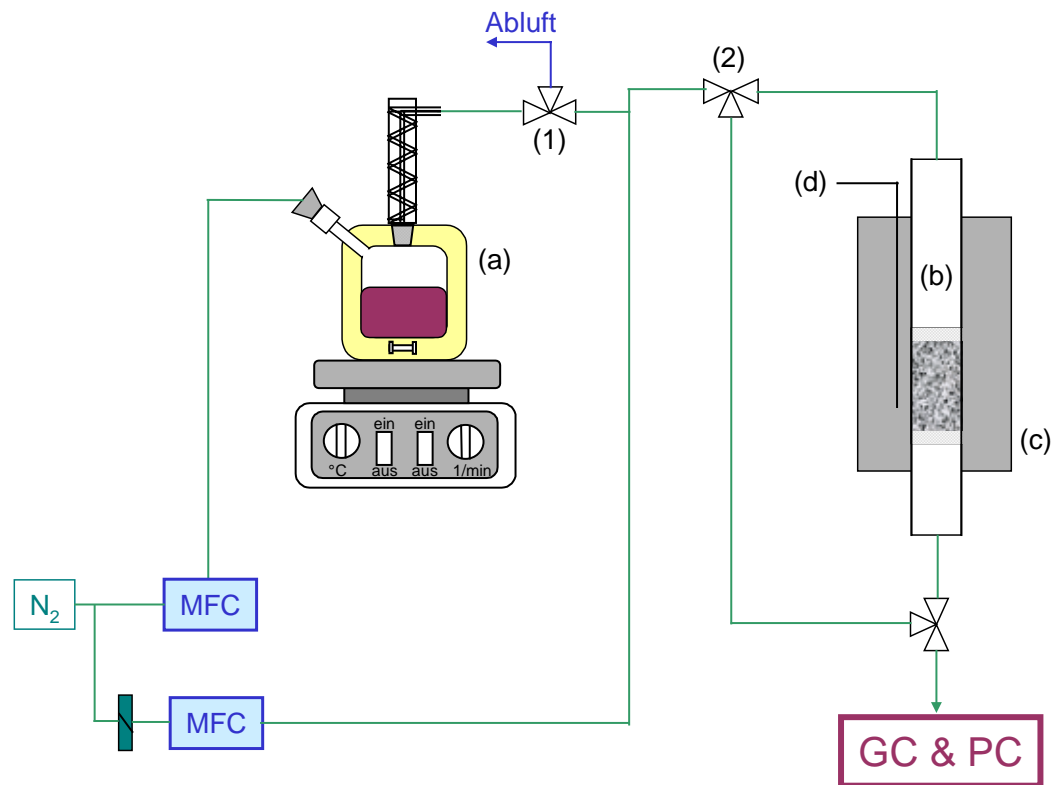


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Apparatur zum katalytischen Test.

- (a) Doppelwandiger Sättiger mit Cyclohexan
- (b) Rohrreaktor mit Katalysatorfüllung
- (c) Ofen
- (d) Thermoelement
- (1), (2) Dreiwegehähne

Die kontinuierliche Apparatur für die katalytische Testreaktion besteht aus einem doppelwandigen Sättiger mit Kühler und Gaseinlass (siehe Abbildung 3.3). Das Edukt verlässt den Sättiger über einen Kühler. Über Gasleitungen gelangt dieses bei der Reaktion in den Stahlrohrreaktor mit Katalysatorpatrone (siehe Abbildung 3.4), der sich in einem Ofen befindetet. Zwischen dem Sättiger und dem Reaktor befindet sich ein Bypass. Der Bypass kann über ein Dreiwegeventil geschaltet werden. Der Gasstrom wird über diesen geleitet, bis

sich eine konstante Konzentration an Cyclohexan in der Apparatur eingestellt hat. Dadurch wird verhindert, dass vor Beginn der Messung schon eine Umsetzung stattfindet.

Als Heizmedium für den Sättiger wurde ein Gemisch aus 1-Propanol (88 Gew.-%) und Wasser (12 Gew.-%) eingesetzt, welches bei 80°C unter Rückfluß siedet. Dies hat den Vorteil, dass die Temperatur des Sättigers konstant bei 80°C gehalten werden kann. Die Temperatur des Kühlers wurde über einen Thermostaten bei 45°C gehalten, was den Vorteil hat, dass nur definierte Mengen (0,76 mmol/min; Berechnung siehe Anhang E) an siedendem Cyclohexan den Sättiger verlassen.

Der Katalysator wird in einen Rohrreaktor zwischen zwei 1 cm dicke Quarzwollepfropfen gegeben (siehe Abbildung 3.4), wovon sich der untere auf einem Stahlnetz befindet. Die Probenhöhe wurde bei jeder Messung auf 1,3 cm mit Seesand als Inertmaterial aufgefüllt, um gleiche hydrodynamische Verhältnisse zu gewährleisten.

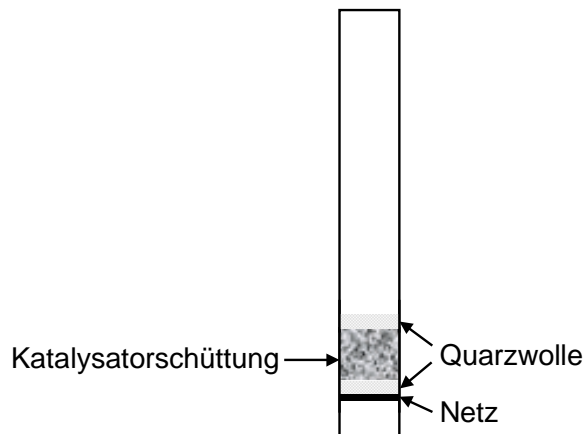


Abbildung 3.4: Schema der Katalysatorpatrone mit Katalysatorfüllung.

Die in Tabelle 3.4 angegebenen Gasströme wurden über eine Systemsteuerung geregelt. Zum Start der Aktivierung wurden die angegebenen Bedingungen (siehe Tabelle 3.4 und 3.5) eingestellt. Nach Erreichen der gewünschten Aktivierungstemperatur wurde diese über zwei Stunden gehalten. Ungefähr nach eineinhalb Stunden wurde das Heizmedium des Sättigers erhitzt, die Durchströmgeschwindigkeit des Stickstoffs erhöht und die Kühlung angestellt. Bis zur Einstellung des stationären Zustandes wurde der Gasstrom über das

Dreiwegeventil (siehe (1), Abbildung 3.3) in den Abzug geleitet. Nach Beendigung der Aktivierung wurde der Dreiwegehahn (siehe (2), Abbildung 3.3) geschaltet, damit das Trägergas über den Bypass strömt. Daraufhin wurde der Hahn (siehe Abbildung 3.3 (1)) gedreht, dass das Cyclohexan durch die Anlage aber nicht durch den Reaktor strömen kann. Nach ungefähr 20 Minuten wurden *online* Proben entnommen und mittels des Gaschromatographen analysiert. Hiermit wurde durch Peakflächenvergleich ermittelt, ob in der Anlage eine konstante Cyclohexankonzentration herrscht.

Tabelle 3.4: Parameter für die Messungen des katalytischen Tests.

Probenmenge	250 mg
Aktivierung	
N ₂ -Gasstrom durch den Sättiger	1 mL/min
N ₂ -Gasstrom durch den Reaktor	5 mL/min
Reaktion	
N ₂ -Gasstrom durch den Sättiger	20 mL/min
Gesamter N ₂ -Gasstrom durch den Reaktor	70 mL/min
Aufheizrate	10 °C/min

Nachdem sich die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt hat, wird zum Start der Reaktion der Gasstrom durch den Reaktor erhöht, und der Dreiwegehahn (siehe (2), Abbildung 3.3) gedreht, um das Cyclohexan durch den Reaktor zu leiten. Mit einem Multipositionsventil mit 8 Probeschleifen wurden am Anfang automatisch alle 6 Sekunden eine Probe genommen und diese am Ende der Messung nacheinander analysiert. Es wurden folglich sieben der acht Probeschleifen in diesen kurzen Abständen befüllt. Über die achte wurden anschließend Proben zur direkten Analyse genommen. Nach ungefähr fünf Stunden Reaktionszeit wurden die zuerst entnommenen Proben aus dem Multipositionsventil analysiert.

Wie sich herausstellte lagen diese Proben unterhalb der Totzeit, die bei ca. 90 s liegt, und konnten daher in der Diskussion nicht berücksichtigt werden. Die Totzeit wurde bestimmt, indem die Zeit gemessen wurde, die das siedende

Cyclohexan benötigt, um durch einen leeren Reaktor zu gelangen. Dazu wurden über ein Ventil in Abständen von 0,18 Minuten Proben entnommen und analysiert. Die Totzeit ist die Zeit, ab der die Peakflächen konstant sind.

In der nachstehenden Tabelle 3.5 ist ein Überblick über die der katalytischen Testreaktion unterzogenen Systeme gegeben.

Tabelle 3.5: Überblick über die in der Cyclohexanumsetzung untersuchten Katalysatoren

Probe	Temperatur während der Aktivierung	Temperatur während der Reaktion
H-ZSM-5 (I)	$T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$
2 Gew.-% Zn + H-ZSM-5 (Ia)	$T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$
2 Gew.-% Zn + NH ₄ -ZSM-5	$T = 500\text{ °C}$ $T = 350\text{ °C}$ $T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$ $T = 350\text{ °C} - 550\text{ °C}$ $T = 350\text{ °C} - 550\text{ °C}$
NH ₄ -Y	$T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$
2 Gew.-% Zn + NH ₄ -Y	$T = 350\text{ °C}$ $T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C} - 550\text{ °C}$ $T = 350\text{ °C} - 550\text{ °C}$
ZnO/H-ZSM-5	$T = 500\text{ °C}$ $T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$ $T = 500\text{ °C}$
ZnO + H-ZSM-5 (Ia)	$T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$
Zn-ZSM-5 Unterschiedlichen Mengen zur Ermittlung der idealen Menge (100 – 500 mg)	$T = 500\text{ °C}$	$T = 350\text{ °C}$

Ferner wurden die Produkte am Ausgang mit einer Gasmaus aufgefangen und ausgefroren. Dieses Gemisch wurde zur weiteren Probenanalyse in einen mit einem Massenspektrometer gekoppelten Gaschromatographen manuell eingespritzt.

GC-Analytik

Die Analyse der von einem Hewlett Packard HP 6890 GC automatisch entnommenen Proben wurde unter den in Tabelle 3.6 dargestellten Trennbedingungen durchgeführt.

Tabelle 3.6: Trennbedingungen und Gerätespezifikationen.

	HP 6890
Trägergas	N ₂
Durchfluß	0,8 ml/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	285 °C
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	250 °C
Split	240:1
Säule	HP-1
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	0,32 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm
Säulenvordruck	27,3 kPa
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	45 °C
Haltezeit der Starttemperatur	6 min
Aufheizrate	3°C/min
Endtemperatur	85 °C
Haltezeit der Endtemperatur	0 min

Die Trennbedingungen für das außerdem verwendete GC-MS von Hewlett Packard der Serie HP 6890 GC sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7: Trennbedingungen und Gerätespezifikationen für das GC/MS.

	HP 6890
Trägergas	He
Durchfluß	0,7 mL/min
Detektor	Quadrupol Massenspektrometer
Transferleitung zum MSD	150 °C
Injektor	Split/Splitless
Injektortemperatur	250 °C
Split	240:1
Säule	HP-Pona
Säulenlänge	50 m
Säulendurchmesser	0,2 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Säulenvordruck	150 kPa
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	45 °C
Haltezeit der Starttemperatur	6 min
Aufheizrate	3 °C/min
Endtemperatur	85 °C
Haltezeit der Endtemperatur	15 min

Die Retentionszeiten der möglichen Produkte wurden durch das Einspritzen von Referenzsubstanzen bestimmt. Die Ergebnisse sowie die Herkunft der Referenzsubstanzen sind in Tabelle 3.8 und 3.9 aufgeführt. Für das GC-MS wurden die Retentionszeiten außerdem durch den Vergleich des Produktspektrums (nach Injektion der aufgefangenen Produkte) mit der Datenbank bestimmt.

Tabelle 3.8: Retentionszeiten von Edukt und Produkten beim angegebenen Temperaturprogramm für HP6890GC.

Substanz	Retentionszeit (min)	Herkunft
C1 - C3	3,62 - 3,70	Erdgas (2. Nov. 2001)
C4	3,76	Feuerzeuggas
n-Pentan	4,08	LAB Scan Ltd.
n-Hexan	4,91	Chemikalienlager Universität Oldenburg
Methylcyclopentan	5,23	Aldrich
Benzol	5,62	Chemikalienlager Universität Oldenburg
Cyclohexan	5,80	Chemikalienlager Universität Oldenburg
Toluol	8,45	Scharlau

Tabelle 3.9: Retentionszeiten von Edukt und Produkten beim angegebenen Temperaturprogramm für das GC-MS.

Substanz	Retentionszeit (min)
C1-C3	3,8 – 4,1
C4	4,4 – 4,6
n-Hexan	8,3
Benzol	10,5
Cyclohexan	11,0
Toluol	16,5
Xylol ¹	23,9 – 25,9

¹ Vergleich der Chromatogramme mit der Datenbank

Korrekturfaktoren der GC-Analytik

Bei einem Flammenionisationsdetektor sind die ermittelten Signale aufgrund der unterschiedlichen Ionisierbarkeit der Substanzen abhängig von der Art und der Masse des jeweiligen eluierten Substrats. Dies hat zur Folge, dass die integrierten Peakflächen dieser Signale vor der Auswertung korrigiert werden müssen, was mit Hilfe von Korrekturfaktoren geschieht. Zur Ermittlung dieser Korrekturfaktoren, die auch als Responsefaktoren bezeichnet werden, wurden drei Lösungen mit unterschiedlichen aber genau bestimmten Massen der Referenzsubstanzen hergestellt. Von jeder Lösung wurden drei Proben á 1 μL , 2 μL und 3 μL mit einem Luftpolster von 0,5 μL vor und nach der Probe in den Gaschromatographen injiziert und die erhaltenen Peakflächen gemittelt. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren wurden die Massen und die Peakflächen der jeweiligen Referenzsubstanz zu der des Cyclohexans ins Verhältnis gesetzt (siehe Anhang D). Der Responsefaktor ist der Quotient aus dem Flächenverhältnis zu dem Massenverhältnis. Die auf diese Weise ermittelten Responsefaktoren (R_f) und deren Standardabweichungen (σ) sind in Tabelle 3.10 wiedergegeben.

Tabelle 3.10: Responsefaktoren und deren Standardabweichungen von Edukt und Produkten

Substanz	R_f (Mittelwert)	Standardabweichung σ
n-Pentan	1,11	0,02
n-Hexan	1,03	0,01
Methylcyclopentan	1,01	0,01
Benzol	1,10	0,01
Cyclohexan	1,00	0,00
Toluol	1,10	0,01

Für alle Produkte, deren Responsefaktoren auf diese Weise nicht ermittelt wurden, wurde ein Faktor von 1 gewählt. Diese Vorgehensweise ist möglich, da bei einem Flammenionisationsdetektor Kohlenwasserstoffe ungefähr gleiche Responsefaktoren haben(Vergleich Tabelle 3.10).

Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurden die integrierten und korrigierten Peakflächen summiert und daraus nach den Gleichungen 3.2 bis 3.4 die Selektivität (S), die Ausbeute (Y) und der Umsatz (X) bestimmt.

$$Y_p = \frac{A_p \cdot Rf_p}{A_K \cdot Rf_K} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3.2}$$

mit Y_p = Ausbeute an Produkt P

A_p = Integrierte Peakfläche des Produktes P

Rf_p = Responsefaktor des Produktes P

A_K = Integrierte Peakfläche der Komponente K

Rf_K = Responsefaktor der Komponente K

$$X_{Cyclohexan} = \left(1 - \frac{A_{Cyclohexan} \cdot Rf_{Cyclohexan}}{A_K \cdot Rf_K} \right) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3.3}$$

mit $X_{Cyclohexan}$ = Cyclohexanumsatz

$$S_p = \frac{Y_p}{X_{Cyclohexan}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3.4}$$

mit S_p = Selektivität des Produktes P

Alle errechneten Werte sind Gewichtsprozentangaben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 TPHE

Die vorgestellten Katalysatoren wurden, wie in Kapitel 3.2 und 3.3 erläutert, mittels der TPHE charakterisiert. Sowohl für den ZSM-5 als auch für den Y-Zeolithen wurde die Ammonium- und die Wasserstoffform und in einer mechanischen Mischung mit 2 Gew.-% Zink, und im Falle des ZSM-5 mit 2 Gew.-% Gallium, Mangan und Zinn eingesetzt. Ferner wurden Mischungen aus Zink und Kieselgel mit unterschiedlichen Zinkgehalten untersucht. Dieses Vorgehen hatte zum Ziel die Temperaturen zu ermitteln, bei denen der Festkörperredoxaustausch stattfindet. Durch den Vergleich der TPHE-Spektren der Protonen- bzw. der Ammoniumform der Zeolithe mit denen der mechanischen Mischung kann belegt werden, welche Wärmeleitfähigkeits-signale der Mischungen auf eine durch den Austausch verursachte Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sind.

ZSM-5-Zeolith

In Abbildung 4.1 sind die aufgenommenen TPHE-Spektren des ZSM-5 dargestellt.

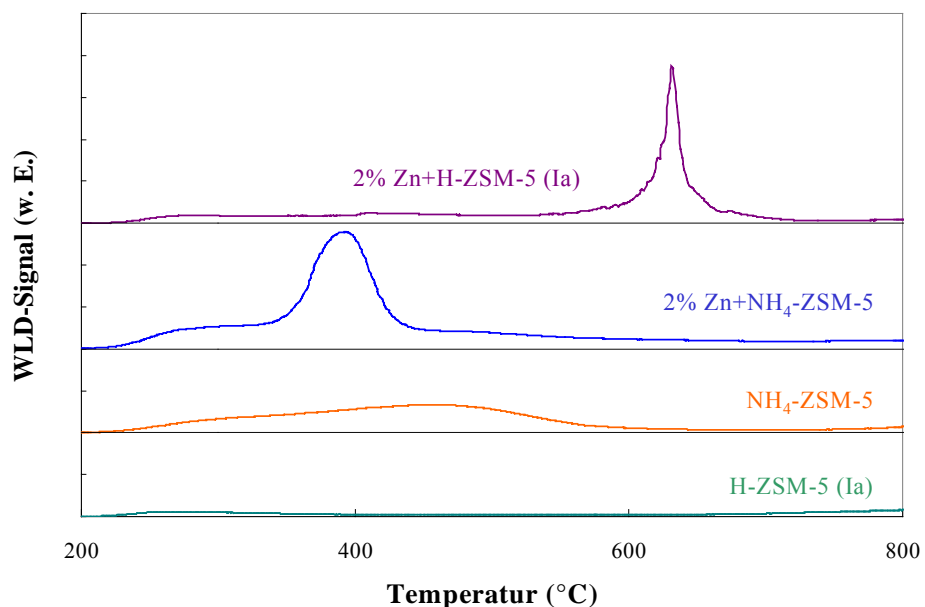


Abbildung 4.1: TPHE-Spektrum des ZSM-5.

Daraus ist anhand des Wärmeleitfähigkeitssignals zu entnehmen, dass die maximale Wasserstoffentwicklung und damit der Redoxaustausch für die Mischung aus Zn+H-ZSM-5 (Ia) bei einer Temperatur von 620 °C (Hochtemperaturpeak) stattfindet. Für die Mischung aus Zn+NH₄-ZSM-5 können wir in dem Spektrum einen Peak bei 400 °C (Tieftemperaturpeak) beobachten. Das bei dieser Messung detektierte breite Wärmeleitfähigkeitssignal zeigt jedoch nicht nur den freiwerdenden Wasserstoff an, sondern außerdem noch den aus der Ammoniumform des ZSM-5 beim Erhitzen freiwerdenden Ammoniaks. Es kann also nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, wann die Wasserstoffentwicklung einsetzt.

Im Spektrums des reinen NH₄-ZSM-5 ist deutlich zu erkennen, dass das erhaltene Signal sehr breit und wenig intensiv ist. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem Spektren der Mischung aus Zn+NH₄-ZSM-5 lässt die Vermutung zu, dass der breite Peak der Desorption des Ammoniaks zugeordnet werden könnte. Der reine H-ZSM-5 (Ia) liefert ein Signal von sehr geringer Intensität bei ca. 300 °C. Dies ist wahrscheinlich auf eine Ammoniakentwicklung zurückzuführen, da bei der Kalzinierung im Muffelofen einige Ammoniumgruppen im Zeolithen verblieben sein könnten.

Eine mögliche Erklärung für den Tieftemperaturpeak bei der Ammoniumform und den Hochtemperaturpeak bei der Wasserstoffform ist der Unterschied in den Bindungsstärken zwischen dem Brückensauerstoff und dem Ammoniumion oder dem Proton. Bei der Wasserstoffform handelt es sich um eine Bindung mit einem hohen kovalenten Anteil, wohingegen die Bindung in der Ammoniumform einen hohen ionischen Anteil besitzt. Der Austausch gegen Zink kann folglich über eine eher ionische Bindung leichter realisiert werden.

Aus diesem Grund wurde der H-ZSM-5 (II), der im Durchfluss kalziniert wurde, ebenfalls mittels der TPHE untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben.

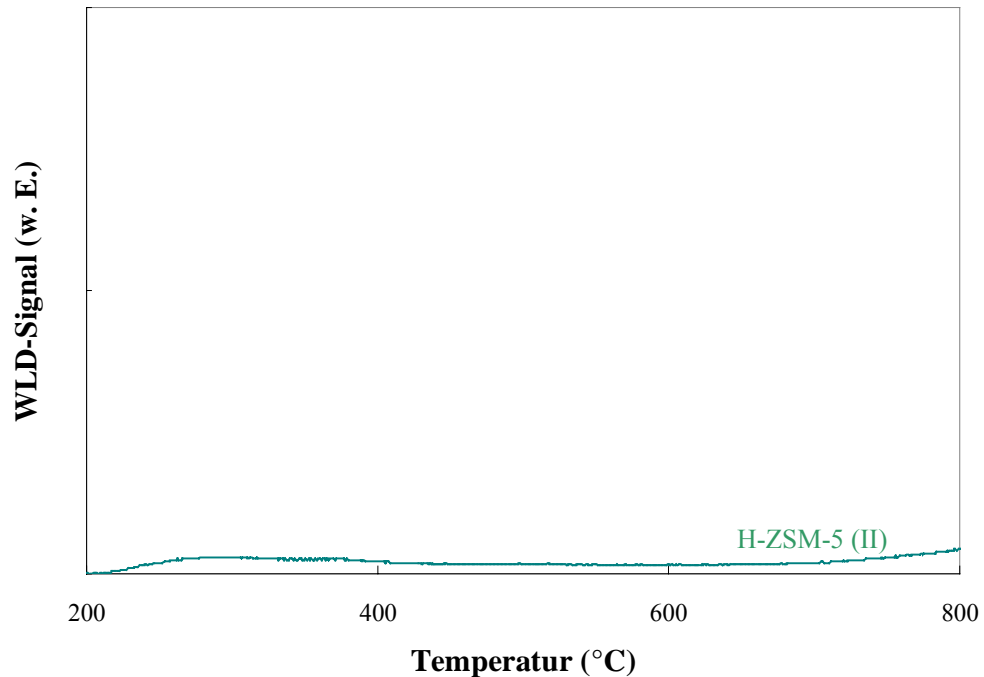


Abbildung 4.2: TPHE-Spektrum des H-ZSM-5 (II).

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass es erneut zu einem Tieftemperaturpeak von sehr geringer Intensität kommt. Daraus ist zu schließen, dass auch diese Methode nicht zum Abbau aller Ammoniumgruppen gegen Protonen geführt haben kann und deshalb eine geringe Ammoniakentwicklung zu verfolgen ist.

Berechnung der Wasserstoffentwicklung

Berücksichtigt man, dass ein Zn^{2+} -Ion zwei Protonen der Brönstedzentren ersetzt, dann müsste beim Austausch aller Brönstedprotonen gegen Zinkionen eine Wasserstoffentwicklung von $567 \mu\text{mol/g}$ Katalysator detektiert werden (Berechnung siehe Anhang B). Für die Messungen wurden hauptsächlich Mischungen mit 2 Gew.-% Zink eingesetzt, was $306 \mu\text{mol/g}$ Katalysator entspricht, so dass bei Reaktion aller vorhandenen Zinkatome $306 \mu\text{mol/g}$ Katalysator Wasserstoff entstehen können, was einem Austauschgrad der Protonen von ungefähr 54 % entspricht.

Durch Integration der Peakflächen wurde für die Probe 2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 eine Wasserstoffentwicklung von 223 $\mu\text{mol/g Kat}$ berechnet. Zur Berechnung wurde nur das Signal zwischen 580 °C und 710 °C integriert. Wenn davon ausgegangen wird, dass alles enthaltene Zink reagiert, kann geschlossen werden, dass schon vor dem Hochtemperaturpeak eine allerdings sehr viel geringere Wasserstoffentwicklung eingesetzt haben muss.

Die quantitative Auswertung der Systeme mit der Ammoniumformen der Zeolithe ist nicht möglich. Zum Einen gestaltet sich die Separierung der einzelnen Signale im Spektrum schwierig, zum Anderen stand nur Wasserstoff als Kalibriergas zur Verfügung.

Weiterhin sind in Abbildung 4.3 TPHE-Spektren der mechanischen Mischungen mit verschiedenen Zinkgehalten (1 - 3, 5 Gew.-%) und des H-ZSM-5 (Ib) dargestellt.

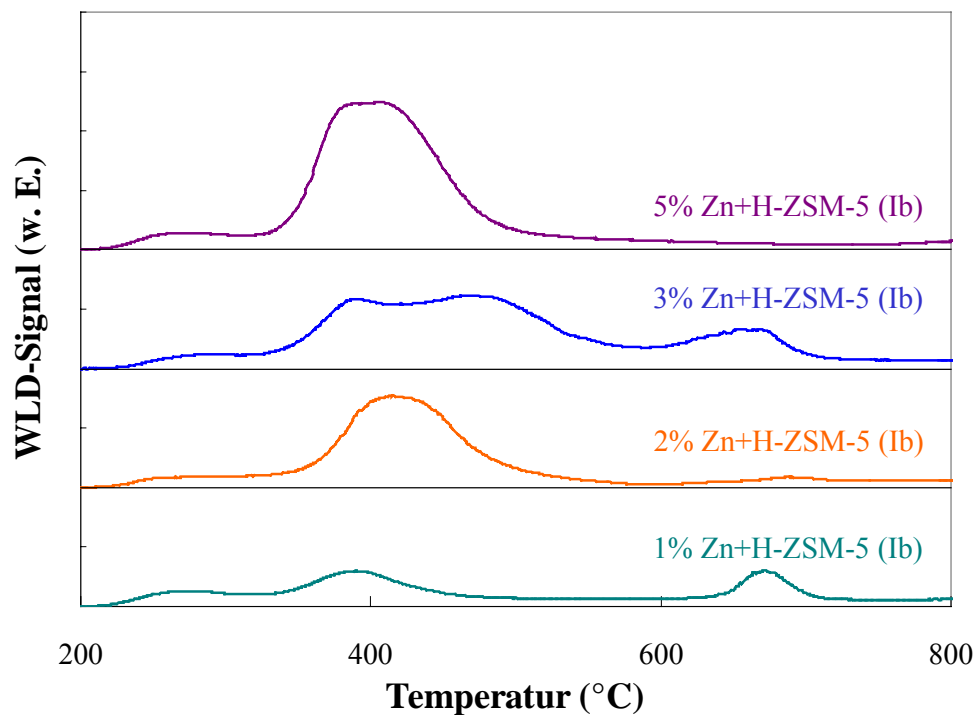


Abbildung 4.3: TPHE-Spektren des H-ZSM-5 (Ib) mit unterschiedlichen Zinkgehalten.

Allen Spektren ist ein Peak bei 390 °C gemein, dessen Intensität jedoch mit steigendem Zinkgehalt ansteigt. Ein weiterer Peak bei 670 °C tritt bei den

Mischungen mit 1 und 3 Gew.-% auf. Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass der Zinkgehalt möglicherweise einen direkten Einfluss auf die Temperatur des Redoxaustausches hat: denn je höher der Zinkgehalt, umso größer ist die Wasserstoffentwicklung beim Tieftemperaturpeak. Dies bedeutet, dass bei niedrigeren Temperaturen für eine Mischung mit einem hohen Zinkgehalt mehr Protonen ausgetauscht werden als für eine Mischung mit einem geringen Zinkgehalt. Bei einer Mischung mit einem geringeren Zinkgehalt kommt es dafür jedoch zu einer hohen Wasserstoffentwicklung beim Hochtemperaturpeak. Eine quantitative Aussage über die gemessene Wasserstoffmenge lässt sich jedoch nicht machen, da außer Wasserstoffentwicklung auch noch eine Ammoniakentwicklung stattfindet. Dies lässt sich anhand der berechneten Wasserstoffentwicklung (siehe Anhang B) beim Austausch aller verfügbaren Zinkatome für die Mischung 1 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ib) ($153 \mu\text{mol/g Kat}$) gegen Protonen belegen. $153 \mu\text{mol/g Kat}$ Zinkatome können mittels Festkörperredoxaustausch $77 \mu\text{mol/g Kat}$ Wasserstoff erzeugen. Das erhaltene Signal liefert jedoch durch Integration eine Wasserstoffmenge von $218 \mu\text{mol/g Katalysator}$, wovon der erste Peak $33 \mu\text{mol/g Katalysator}$, der zweite $108 \mu\text{mol/g Katalysator}$ und der dritte $58 \mu\text{mol/g Katalysator}$ ausmacht.

In Abbildung 4.4 sind die Spektren der Mischungen aus 5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia) und 5 Gew.-% NH₄-ZSM-5 abgebildet.

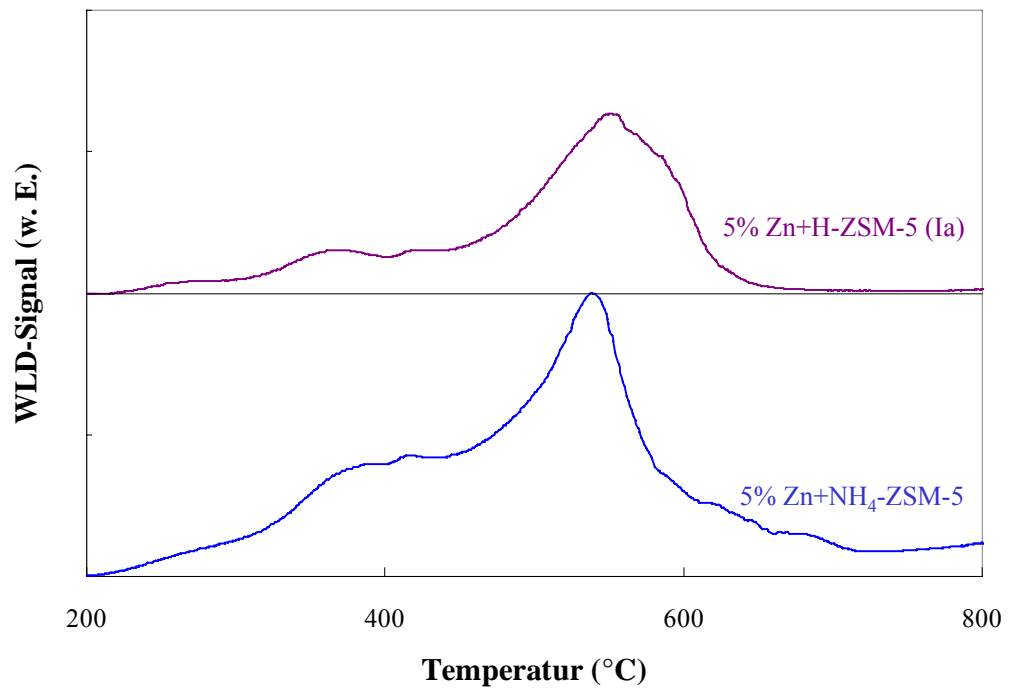


Abbildung 4.4. TPHE-Spektren der Mischungen aus 5 Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5 und 5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5.

Die Mischung der Wasserstoffform (Ia) hat im Gegensatz zur Mischung aus 5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ib) (siehe Abbildung 4.3) bei 555 °C eine maximale Wasserstoffentwicklung. Es kommt zu einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 165$ °C zwischen den Maxima in der Wasserstoffentwicklung der beiden Chargen. Das Signal entspricht einer Wasserstoffentwicklung von 396 $\mu\text{mol/g}$ Katalysator. Beim Austausch aller Protonen der Brönstedgruppen würde es zu einer Entwicklung von 567 $\mu\text{mol/g}$ Katalysator kommen. Daraus kann geschlossen werden, dass beim ZSM-5 Zeolithen nicht alle Protonen der Brönstedgruppen in einem Festkörperredoxaustausch mit Zink reagieren. Die Ammoniumform hat die maximale Wasserstoffentwicklung bei 540 °C, so dass es nur zu einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 15$ °C zwischen der Ammoniumform und der Protonenform kommt. Wie bereits erwogen sind bei der Charge (Ib) des H-ZSM-5 Zeolithen möglicherweise noch restliche Ammoniumionen vorhanden.

Genauere Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 4.5, konnten mittels eines Gasanalysators mit Massenspektrometer gewonnen werden.

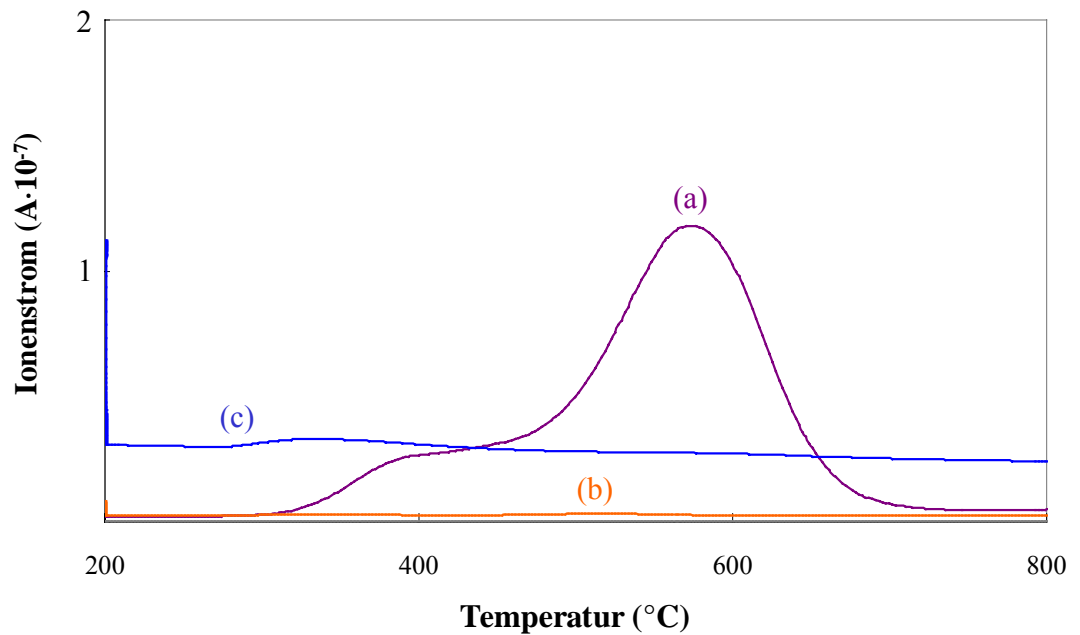


Abbildung 4.5: TPHE-Abgasanalyse von 5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5(Ia); m/z : (a) = 2, (b) = 16, (c) = 17.

Die erhaltenen Diagramme sind in einem Temperaturintervall von 200 °C bis 800 °C dargestellt. Es findet bei einer Temperatur von 400 °C bereits eine Wasserstoffentwicklung ($m/z = 2$) für die Probe Zn+H-ZSM-5 (Ia) mit 5 Gew.-% Zink statt. Das WLD-Signal bei 300 °C (siehe Abbildung 4.4) wird wahrscheinlich von Ammoniak verursacht, da die Massenzahlen von $m/z = 16$ dem NH_2^+ -Ionen und von $m/z = 17$ dem NH_3^+ -Ion entsprechen. Andererseits ist eine Wasserentwicklung nicht auszuschließen, da $m/z = 16$ dem O^+ -Ionen und $m/z = 17$ dem OH^+ -Ion zugeordnet werden können [30]. Aufschluss darüber kann die Verfolgung der Intensität der Massenzahl 14 für N^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Zeit geben. Diese Kurve wurde grafisch nicht erfasst, da sie geringe Intensität zeigt. Allerdings sind bei Temperaturen von 300 °C keine dafür bei 520 °C leichte Intensitätsänderungen beobachtbar. Die Kurve für die Massenzahl $m/z = 18$ für H_2O oder NH_4^+ wurde ebenfalls nicht grafisch erfasst, da die Intensitäten im Vergleich zu anderen Kurven sehr hoch waren. Diese Kurve zeigt bei 300 °C auch geringe Intensitätsänderungen. Es ist also davon

auszugehen, dass sowohl geringe Mengen Wasser ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 4.4) als auch geringe Mengen Ammoniak ($T = 520 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 4.4) entweichen.

In der Abbildung 4.6 ist die Entwicklung der Gase mit den Massenzahlen $m/z = 2$, 16 und 17 für die Mischung aus 5 Gew.-% Zink und der Ammoniumform des ZSM-5 Zeolithen dargestellt.

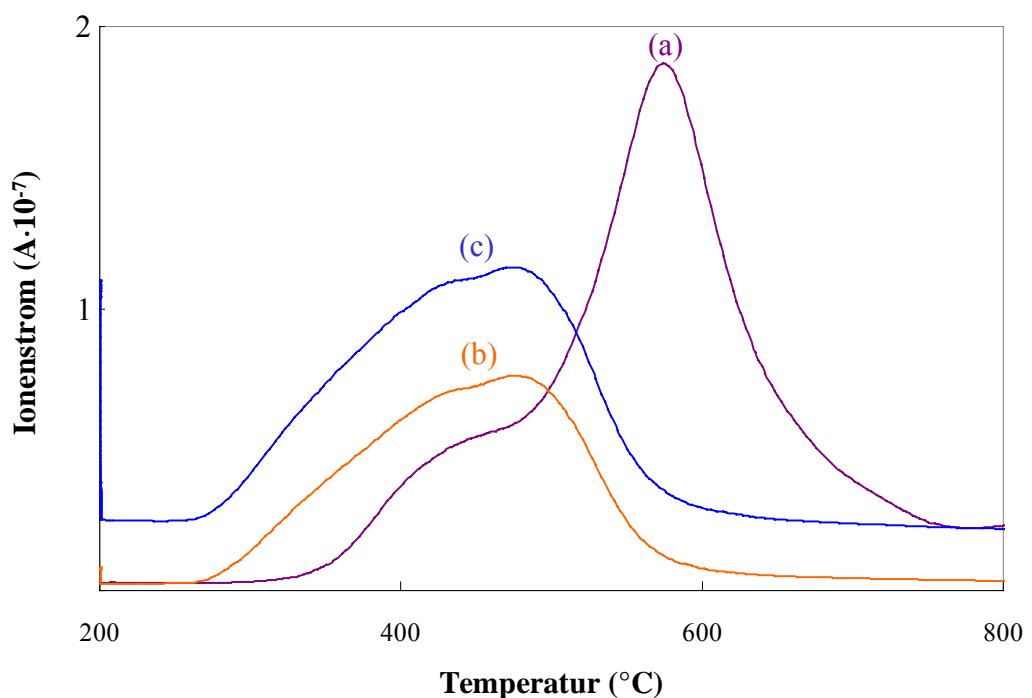


Abbildung 4.6: TPHE-Abgasanalyse von 5 Gew.-% $\text{Zn} + \text{NH}_4\text{-ZSM-5}$; m/z : (a) = 2, (b) = 16, (c) = 17.

Die intensive Ammoniakentwicklung setzt vor der Wasserstoffentwicklung ein, was dazu führt, dass sich beide Gasentwicklungen überlagern, und im TPHE-Spektrum (siehe Abbildung 4.4) ein kombiniertes Wärmeleitfähigkeitssignal mit einer Schulter bei $440 \text{ }^\circ\text{C}$ erscheint. Weiterhin wird die Wasserstoffentwicklung für dieses System im gleichen Temperaturintervall (von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$) wie bei der mechanischen Mischung mit der Wasserstoffform beobachtet. Das es zu keinem Temperaturunterschied

zwischen der maximalen Wasserstoffentwicklung bei der Mischung der Wasserstoff- und der Ammoniumform kommt ist scheinbar auf den hohen Zinkgehalt zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten wird bei hohen Zinkgehalten in den mechanischen Mischungen mit Kieselgel beobachtet und wird als dritter Punkt diskutiert.

Y-Zeolith

Im Falle des Y-Zeolithen wurden die Wasserstoff- und Ammoniumform und deren mechanische Mischungen mit Zink mit Hilfe der TPHE untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

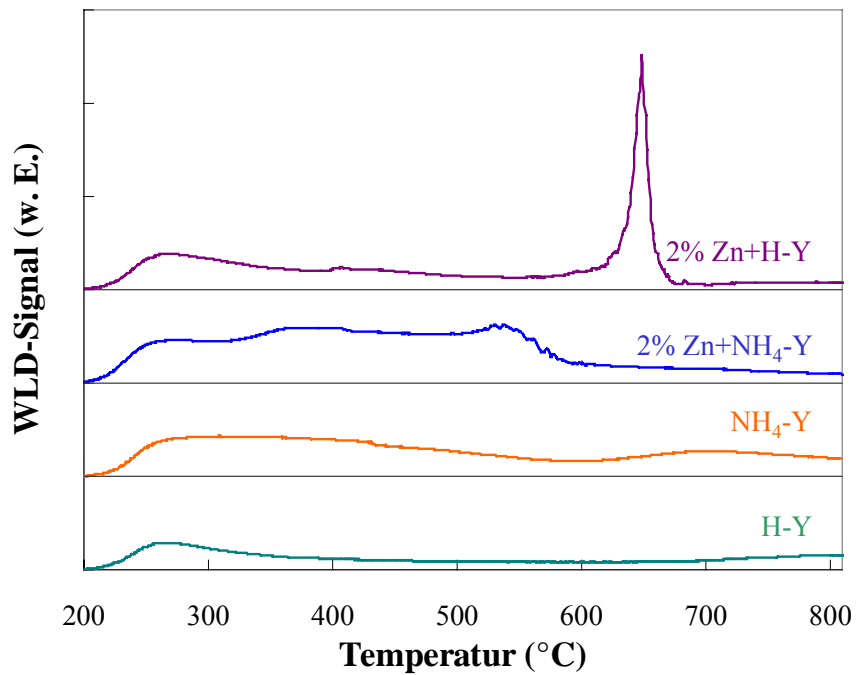


Abbildung 4.7: TPHE-Spektren des Y-Zeolithen.

Bei der reinen Ammoniumform des Y-Zeolithen lässt sich eine Ammoniakentwicklung im Temperaturintervall von etwa 240 °C bis 500 °C detektieren. Der zuvor kalzinierte H-Y zeigt zwischen 250 °C und 320 °C ein Wärmeleitfähigkeitssignal von geringer Intensität, das analog zum H-ZSM-5 von verbliebenen Ammoniumgruppen verursacht werden könnte. Beim H-Y ist dieses Signal etwas ausgeprägter als beim H-ZSM-5. Die maximale Wasserstoffentwicklung für die mechanische Mischung Zn+H-Y findet bei Temperaturen um 650 °C statt.

Berechnung der Wasserstoffentwicklung

Die maximale Wasserstoffentwicklung beim Austausch aller Brönstedprotonen beträgt beim Y-Zeolithen 217 $\mu\text{mol/g Kat.}$ Der Gewichtsanteil von 2 Gew.-% Zink entspricht 306 $\mu\text{mol/g Kat.}$, so dass es in diesem Fall zu einem vollständigen Austausch kommen könnte. Wenn nur das Signal im Temperaturintervall von 578 °C bis 688 °C integriert wird, entspricht dieses einer Wasserstoffentwicklung von 205 $\mu\text{mol/g Kat.}$ Daraus kann geschlossen werden, dass es zu einem annähernd vollständigen Austausch kommt.

Für $\text{Zn}+\text{NH}_4\text{-Y}$ findet die Gasentwicklung in einem großen Bereich von 212 °C bis 600 °C statt. Dieser Peak ist etwas breiter und bei 550 °C intensiver als der des reinen $\text{NH}_4\text{-Y}$ -Zeolithen. Es ist davon auszugehen, dass neben der Ammoniakentwicklung ebenfalls eine Wasserstoffentwicklung stattgefunden hat. Es kann folglich auch hier von einem Hochtemperaturpeak für die Mischung mit der Wasserstoffform und einem Tieftemperaturpeak für die Mischung mit der Ammoniumform gesprochen werden, der die Theorie von den Einflüssen der unterschiedlichen Bindungen auf den Redoxaustausch stützt.

Die Mischung $\text{Zn}+\text{NH}_4\text{-Y}$ wurde einer TPHE-Messung unterzogen, in deren Verlauf die Kühlfalle mit einer Kältemischung aus Aceton und Trockeneis (-82 °C) zum Ausfrieren des Ammoniaks gekühlt wurde. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

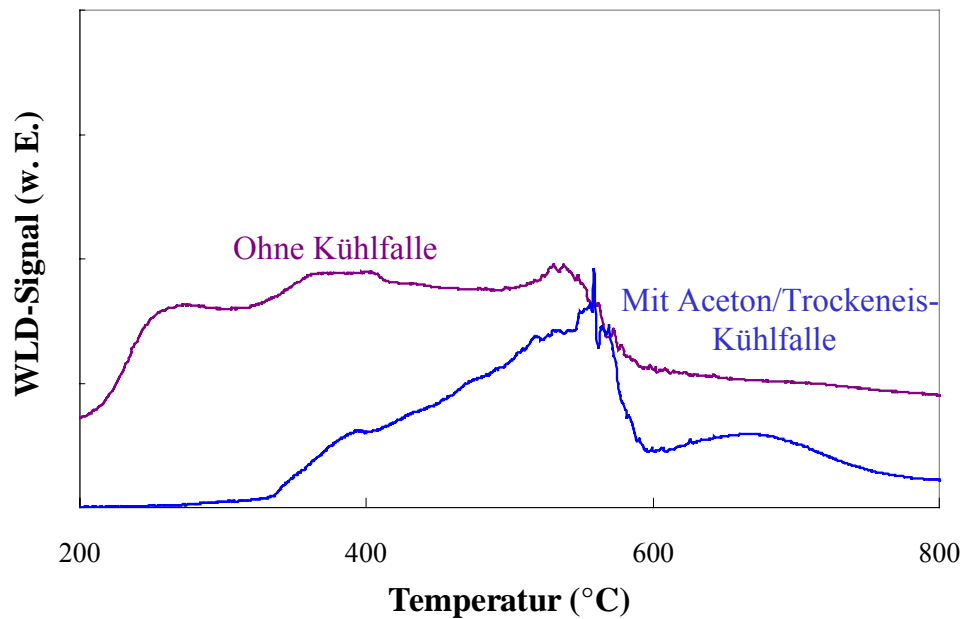


Abbildung 4.8: Vergleich der TPHE-Spektren von Zn+NH₄-Y ohne Kältemischung und mit einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung.

Es ist klar zu erkennen, dass es mittels dieser Kältemischung gelungen ist Ammoniak auszufrieren. Das erhaltene Signal erstreckt sich in einem Temperaturintervall von 340 °C bis 600 °C.

Ferner wurde diese Mischung auch einer Messung unterzogen, in deren Verlauf Sicapent als Adsorptionsmittel in der Kühlfalle vorgelegt wurde. Die erhaltenen Spektren konnten nicht ausgewertet werden, da zuerst adsorbierte Substanzen (Wasser und Ammoniak) nach einer bestimmten Zeit wieder abgegeben wurden und ein Wärmeleitfähigkeitssignal erzeugen, welches bis zum Ende der Messung nicht auf null abfällt.

Weiterhin wurde eine Gasanalyse für Zn+H-Y (siehe Abbildung 4.9) und Zn+NH₄-Y (siehe Abbildung 4.10) durchgeführt.

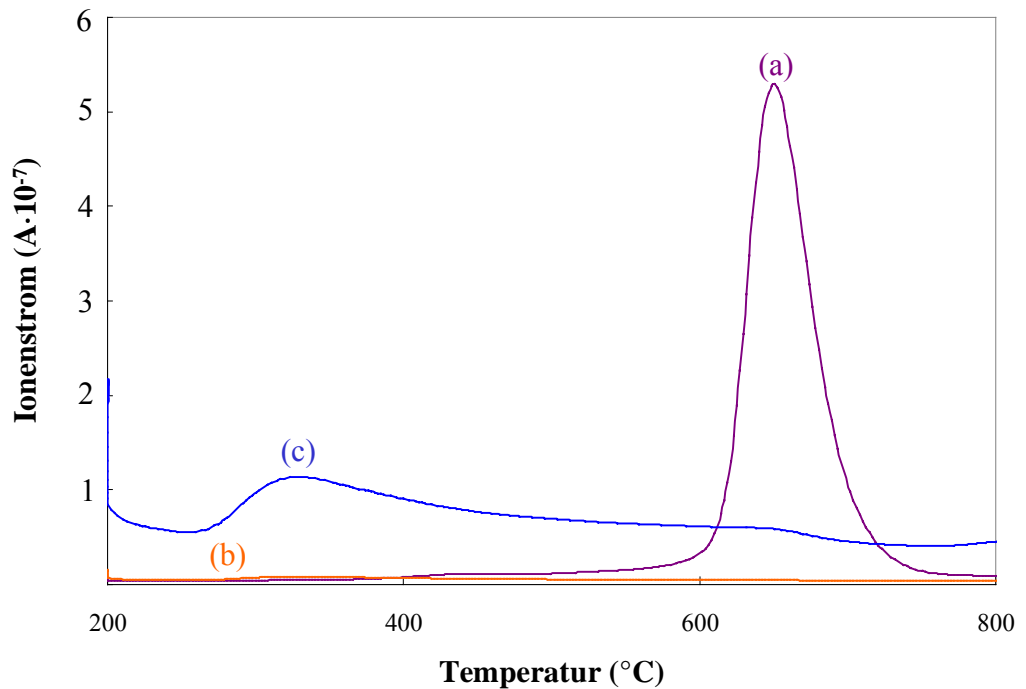


Abbildung 4.9: TPHE-Abgasanalyse von 2 Gew.-% Zn+H-Y; m/z : (a) = 2, (b) = 16, (c) = 17.

Aus dem Spektrum für Zn+H-Y ist zu entnehmen, dass der Hochtemperaturpeak durch eine Wasserstoffentwicklung verursacht wird. Außerdem ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 340 °C eine Gasentwicklung von Ammoniak oder Wasser zu sehen ist. Auch hier gibt die Massenzahl $m/z = 14$ für N⁺-Ionen Aufschluss darüber, ob es sich bei der Gasentwicklung um Ammoniak handelt. Die Kurve ist jedoch aufgrund der geringen Intensität nicht dargestellt. Die Intensität steigt bei den Temperaturen von 226 °C, 560 °C und 647 °C an, was auf eine Ammoniakentwicklung zurückzuführen ist.

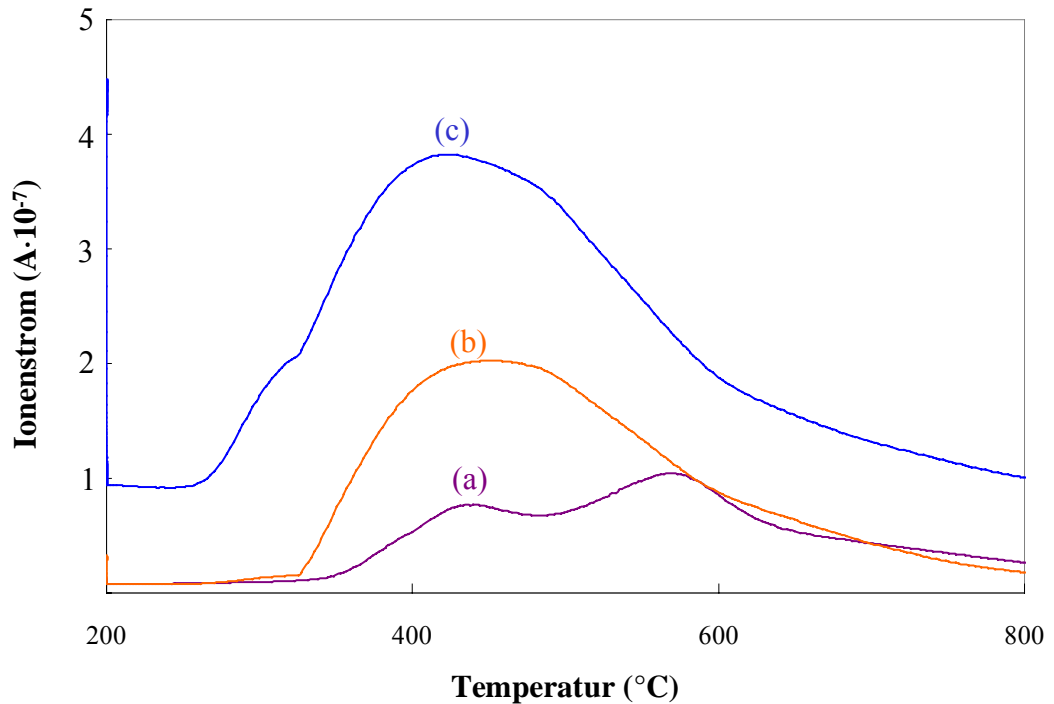


Abbildung 4.10: TPHE-Abgasanalyse von 2 Gew.-% Zn+NH₄-Y; m/z: (a) = 2, (b) = 14, (c) = 16.

Die Wasserstoffentwicklung für die mechanische Mischung mit der Ammoniumform des Y-Zeolithen findet im Temperaturbereich von 360 °C bis 750 °C statt. Die Wasserstoffentwicklung wird von der Ammoniakentwicklung (siehe Abbildung 4.10 (b) und (c)), die bei Temperaturen von 260 °C bis 620 °C stattfindet, überlagert. Dies erzeugt das breite Signal im TPHE-Spektrum (siehe Abbildung 4.7).

Daraus kann gefolgert werden, dass das Signal, das beim Einsatz der Kühlfalle mit Aceton und Trockeneis erhalten wurde kein reines Wasserstoffsignal ist, da es bereits bei Temperaturen um 350 °C erscheint. Dieses Signal wird folglich von Ammoniak verursacht, der nicht ausgefroren werden konnte.

Kieselgel

Wie eingangs erwähnt, wurden mechanische Mischungen aus Zink und Kieselgel mit 1 bis 10 Gew.-% Zink hergestellt und wie beschrieben mit der TPHE gemessen. Auf diese Weise sollte geklärt werden, bei welchen Temperaturen und in welchem Maße eine Reaktion zwischen den Protonen der Silanolgruppen und Zink zustande kommt. Diese Ergebnisse lassen sich auf die Ergebnisse für die Zeolithe insofern übertragen, dass abgeschätzt werden kann, wann eine Reaktion zwischen Zink und den Silanolgruppen zustandekommt.

Wie aus den Spektren in Abbildung 4.12 zu ersehen ist, tritt auch bei diesen Messungen ein Tief- (440 °C - 450 °C) und ein Hochtemperaturpeak (620 °C - 660 °C) auf, die nicht auf unterschiedliche Bindungen und restliche Ammoniumgruppen zurückzuführen sind. Die Temperaturbereiche der Signale stimmen mit den Bereichen der Zeolithe überein.

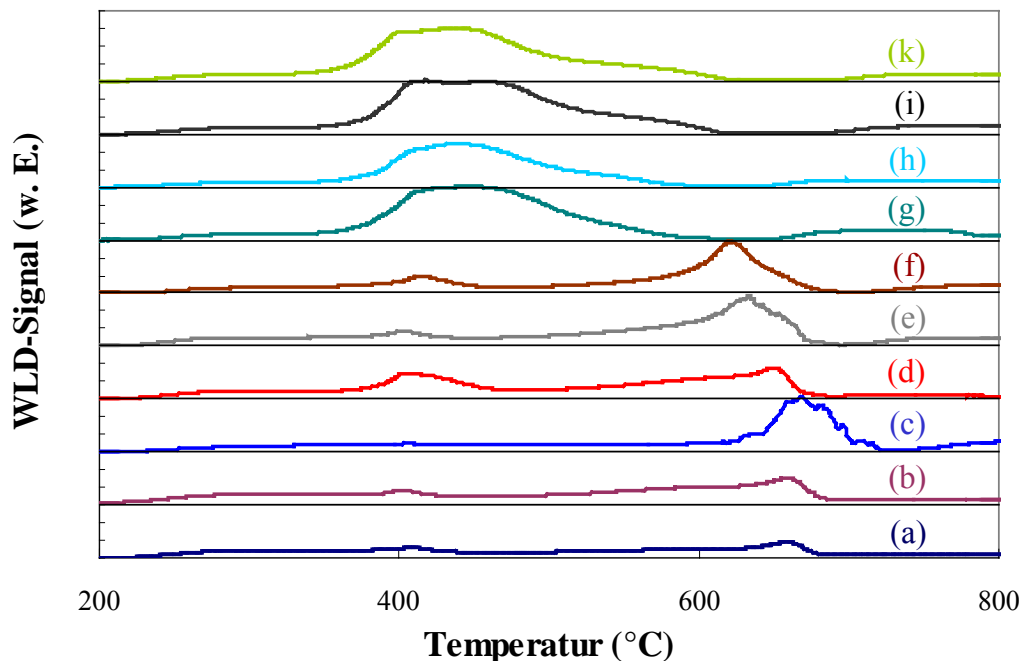


Abbildung 4.11: TPHE-Spektren von Kieselgel mit unterschiedlichen Zinkgehalten;
 (a) 1 Gew.-% Zn+SiO₂, (b) 2 Gew.-% Zn+SiO₂, (c) 3 Gew.-% Zn+SiO₂,
 (d) 4 Gew.-% Zn+SiO₂, (e) 5 Gew.-% Zn+SiO₂, (f) 6 Gew.-% Zn+SiO₂,
 (g) 7 Gew.-% Zn+SiO₂, (h) 8 Gew.-% Zn+SiO₂, (i) 9 Gew.-% Zn+SiO₂,
 (k) 10 Gew.-% Zn+SiO₂.

Es ist außerdem dem Spektrum (siehe Abbildung 4.11) zu entnehmen, dass sich der Hochtemperaturpeak bei steigenden Zinkgehalten zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Zur genaueren Untersuchung dieses Aspekts wurde eine Mischung mit 3 Gew.-% Zink (siehe Abbildung 4.12) und eine Mischung mit 8 Gew.-% Zink (siehe Abbildung 4.13) einer Abgasanalyse unterzogen. Es wurden diese Proben gewählt, da im Spektrum der Mischung mit 3 Gew.-% Zink ein Hochtemperaturpeak und bei der Mischung mit 8 Gew.-% Zink ein Tieftemperaturpeak zu verzeichnen ist. Für die 3%ige Mischung zeigt das Spektrum des Gasanalysators bei 700 °C maximale Wasserstoffentwicklung. Allerdings ist auch eine Wasserentwicklung ($m/z = 18$ entspricht H_2O^+ [30]) im Bereich von 270 °C bis 730 °C zu verzeichnen, die durch Reaktion der Silanolgruppen zustandekommt. Im TPHE-Spektrum liefert die Überlappung der beiden Gasentwicklungen ein breites, wenig intensives, kombiniertes Signal. Durch Es kann durch Vergleich der beiden Spektren geschlossen werden, dass zuerst die Wasser- und dann die Wasserstoffentwicklung einsetzt, was zu einer Schulter beim Hochtemperatursignal führt.

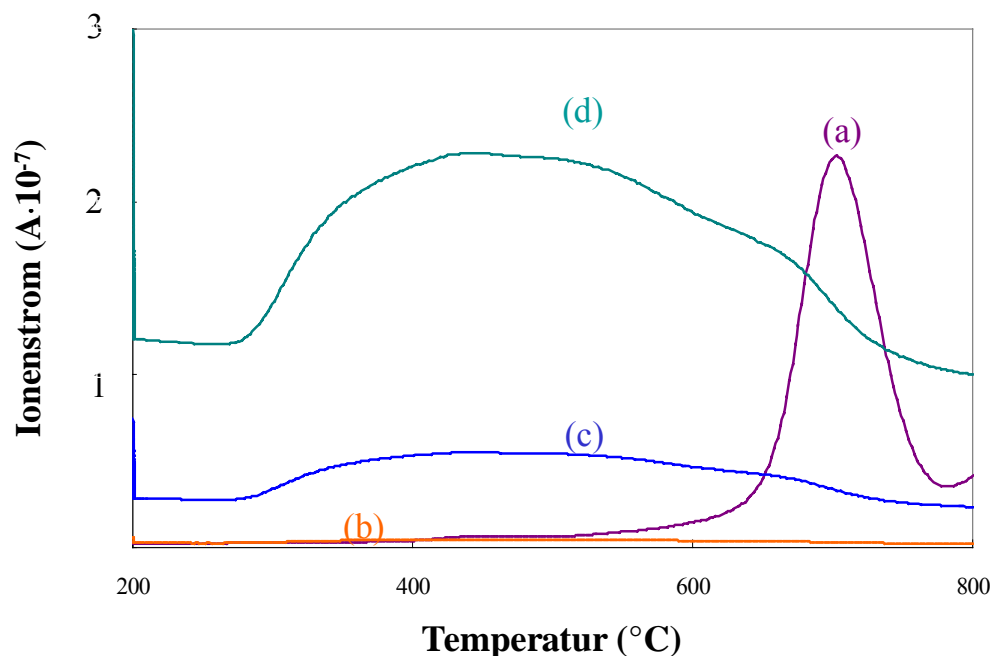


Abbildung 4.12: TPHE-Abgasanalyse von 3 Gew.-% $\text{Zn}+\text{SiO}_2$; m/z : (a) = 2, (b) = 16, (c) = 17, (d) = 18.

Aus dem Spektrum, das für die 8%ige Mischung erhalten wird (siehe Abbildung 4.13), ist zu entnehmen, dass bei 440 °C die stärkste Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Wasserentwicklung läuft bei Temperaturen von $T = 230$ °C bis $T = 430$ °C ab. Das daraus resultierende TPHE-Spektrum zeigt für den Beginn der Wasserentwicklung ein breites wenig ausgeprägtes WLD-Signal, das zum Ende der Wasserentwicklung und damit Beginn der Wasserstoffentwicklung ein Maximum mit kleiner Schulter aufweist.

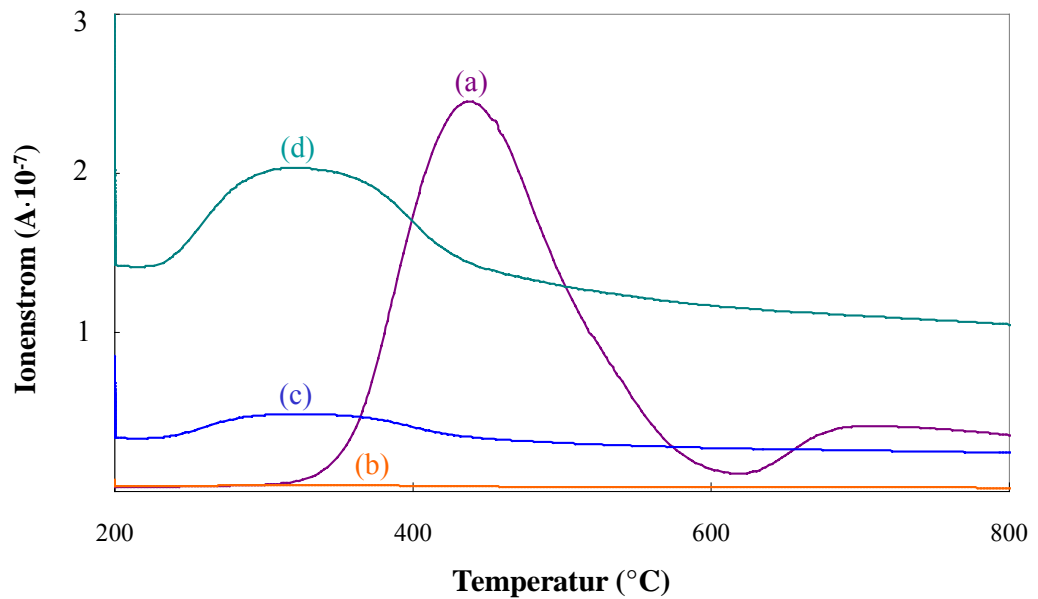


Abbildung 4.13: TPHE-Abgasanalyse von 8 Gew.-% Zn+SiO₂; m/z : (a) = 2, (b) = 16, (c) = 17, (d) = 18.

Es ergibt sich für die mechanischen Mischungen aus unterschiedlichen Gehalten an Zink und Kieselgel, dass das TPHE-Spektrum sowohl eine Wasser- als auch eine Wasserstoffentwicklung anzeigt. Die Wasserstoffentwicklung ist analog zu den Zeolithen ein Anzeichen für einen Festkörperredoxaustausch zwischen Zink und in diesem Fall Protonen der Silanolgruppen. Es konnte gezeigt werden, dass der Zinkgehalt einen direkten Einfluss auf die Temperatur, bei der der Austausch stattfindet, hat: Je höher der Zinkgehalt, umso niedriger ist diese Temperatur. Die Wasserentwicklung, also die Reaktion der Silanolgruppen, findet auch mit unterschiedlichen Zinkgehalten bei unterschiedlichen Temperaturen statt.

Das Überlappen der Signale der Gasentwicklungen in den TPHE-Spektren macht eine quantitative Auswertung schwierig und führt zu fehlerhaften Werten, daher wurde an dieser Stelle darauf verzichtet.

ZSM-5-Zeolith mit Gallium, Mangan und Zinn

Gallium, Mangan und Zinn wurden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Fähigkeit zum Redoxaustausch untersucht. Es wurden Metalle ausgewählt, deren chemisches Potenzial negativer ist als das des Wasserstoffs, damit vom elektrochemischen Standpunkt aus betrachtet, die Redoxreaktion stattfinden kann. Wenn der Schmelzpunkt relevant für die Reaktion ist, sollte für Gallium (Schmelzpunkt bei 30 °C [12]) und Zinn (Schmelzpunkt bei 232 °C [12]) der Austausch stattfinden, für Mangan (Schmelzpunkt bei 1246 °C) [12] hingegen nicht. Mangan ($E^0 = -1,19 \text{ V}$) [31] wurde folglich nur eingesetzt, weil der Schmelzpunkt außerhalb des Temperaturbereichs der Messung liegt. Gallium ($E^0 = -0,53 \text{ V}$) [32] und Zinn ($E^0 = -0,14 \text{ V}$) [31] wurden gewählt, da die Schmelzpunkte in Bereichen liegen, die bei der Messung erreicht werden.

Die Ergebnisse der TPHE-Messungen der Mischungen aus den unterschiedlichen Metallen mit der Wasserstoff- und der Ammoniumform sind in Abbildung 4.14 und 4.15 aufgeführt.

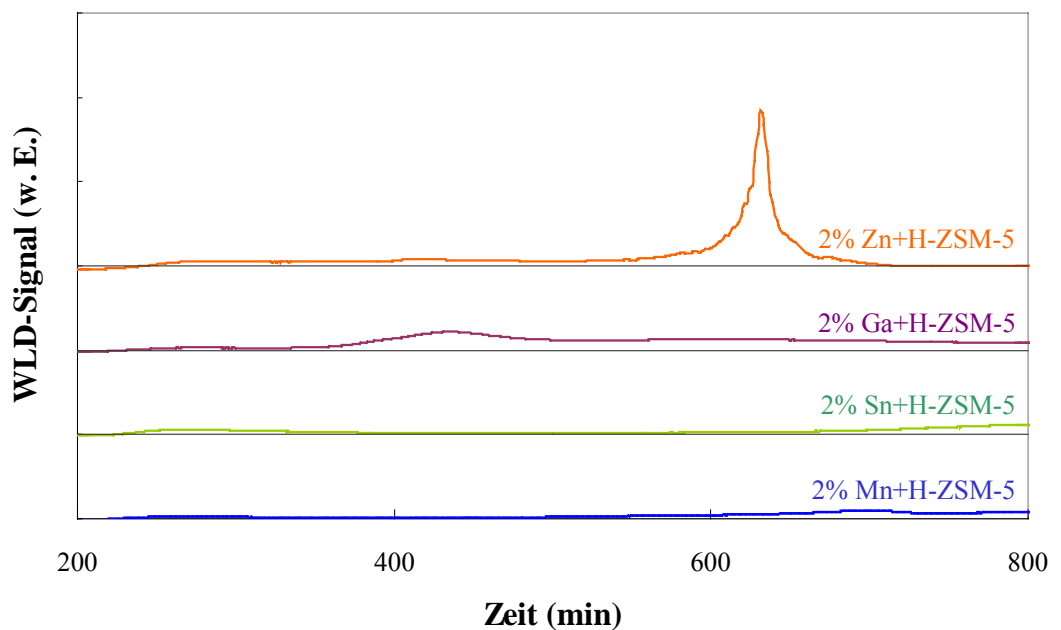


Abbildung 4.14: TPHE-Spektren des H-ZSM-5 in einer Mischung mit Mangan, Zinn, Gallium und Zink.

Aus dem Diagramm des H-ZSM-5 mit den unterschiedlichen Metallen ist zu entnehmen, dass keine Wasserstoffentwicklung für Mangan und Zinn stattfindet und damit auch kein Redoxaustausch zwischen den Protonen und diesen Metallen. Aus der Messung von Mangan lässt sich vermuten, dass der Schmelzpunkt einen Einfluss auf den Austausch hat und es deshalb zu keiner Redoxreaktion gekommen ist. Diese Vermutung lässt sich allerdings durch die Ergebnisse der Zinn-Messung nicht unterstützen, da es trotz niedrigerem Schmelzpunkt auch hier zu keinem Austausch kommt. Es sind scheinbar nicht nur der Schmelzpunkt und das chemische Potenzial ausschlaggebend für die Möglichkeit eines Redoxaustausches.

Für die Mischung aus Gallium und H-ZSM-5 ist eine maximale Wasserstoffentwicklung bei einer Temperatur von 440 °C zu verzeichnen. Das detektierte, flache, breite Wärmeleitfähigkeitssignal entspricht einer Wasserstoffentwicklung von 412 $\mu\text{mol/g Kat.}$ Die Menge des beim H-ZSM-5 maximal freiwerdender Wasserstoff beträgt 567 $\mu\text{mol/g Kat.}$ In einer 2 %igen Mischung sind 286 μmol Gallium enthalten, wobei ein Galliumion drei Brönstedprotonen ersetzen kann, wenn davon ausgegangen wird, dass das Galliumion wie in seinen stabilen Verbindungen dreiwertig ist [32]. Die Galliumionen könnte möglicherweise auch einwertig vorliegen, hier soll aber davon ausgegangen werden, dass sie in ihrer stabilsten Form vorliegen. Die Protonen reagieren paarweise zu Wasserstoff. Die durch diese Menge Gallium bedingte maximale Wasserstoffentwicklung liegt demnach bei 431 $\mu\text{mol/g Kat.}$ Der maximale Austauschgrad beträgt 76 %. Allerdings ist auch hier eine Ammoniakentwicklung nicht auszuschließen, da es sich um die H-ZSM-5 Charge handelt, bei der Ammoniak mittels Gasanalyse nachgewiesen werden konnte. Daher kann hier keine Aussage zur Quantifizierung gemacht werden.

Durch Vergleich der Spektren (siehe Abbildung 4.15) kann gefolgert werden, dass bei den mechanischen Mischungen der Metalle Zinn und Mangan mit dem NH_4 -ZSM-5 nur die Ammoniakentwicklung zu verzeichnen ist, und es somit keinem Redoxaustausch kommt. Für die mechanische Mischung aus Gallium und dem ZSM-5 ist ein breiter Peak mit zwei Maxima bei 410 °C und 440 °C

zu beobachten. Zudem kann kein Unterschied zwischen Tieftemperaturpeak bei der Ammoniumform und Hochtemperaturpeak bei der Wasserstoffform beobachtet werden.

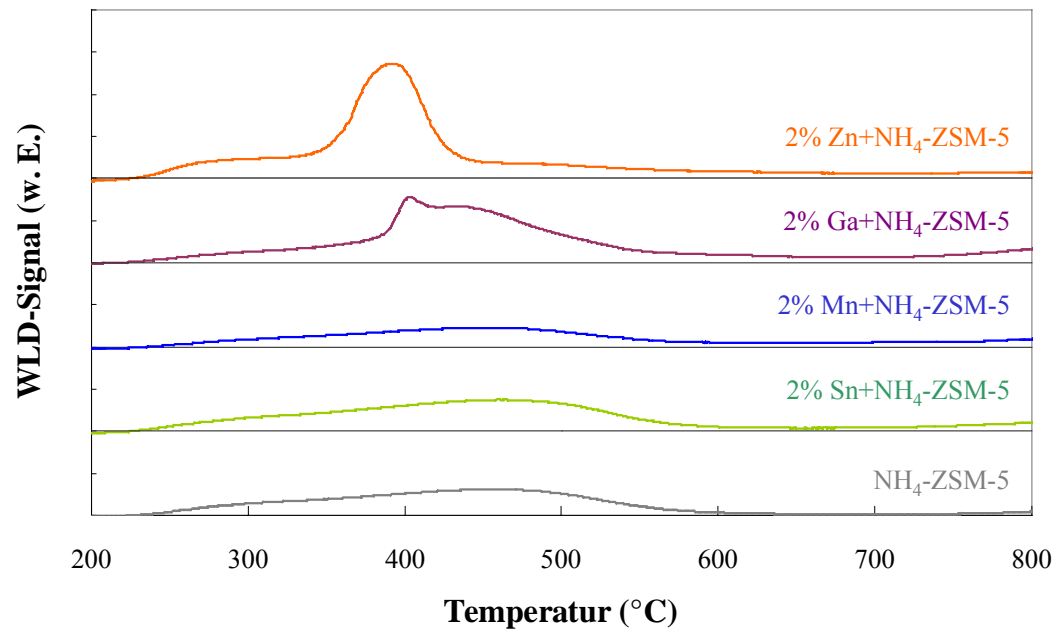


Abbildung 4.15: TPHE-Spektren des NH₄-ZSM-5 mit den Metallen Mangan, Zinn, Gallium und Zink.

4.2 X-ray absorption near-edge structure

Von ausgewählten Proben wurden XANES Spektren angefertigt, die eine Aussage über die Koordination des Zinks in den Katalysatorsystemen zulassen. Die Spektren zeigen als Referenz metallisches Zink, das ein Absorptionsmaximum (*white line*) bei 9676 eV und zwei geringere Absorptionsbanden bei 9696 eV und 9738 eV hat. Zum Vergleich wurde das Spektrum eines in flüssiger Phase ionenausgetauschter Zn-ZSM-5 aufgenommen.

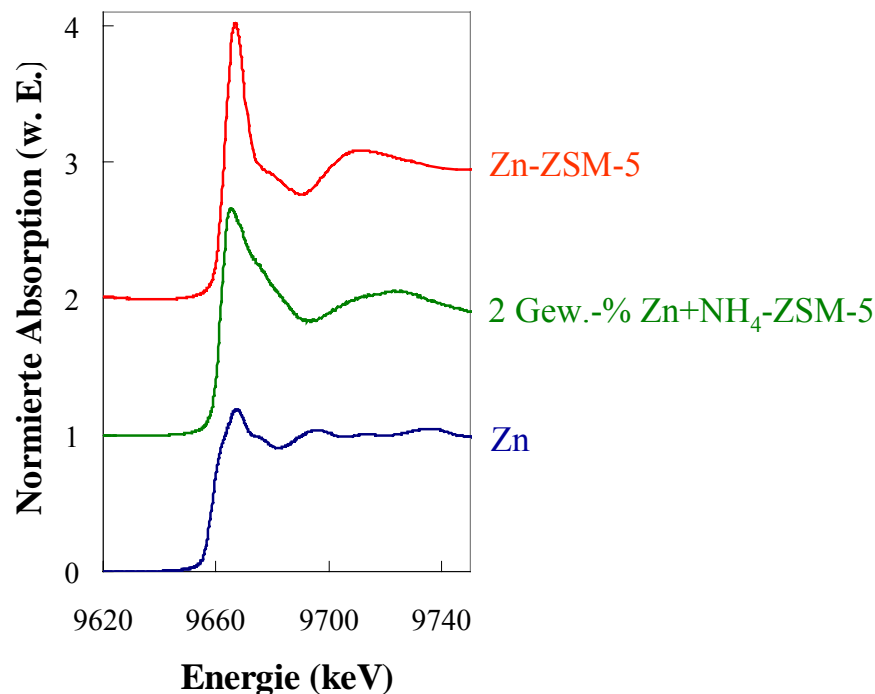


Abbildung 4.16: XANES-Spektrum der Mischung aus 2 Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5.

Die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Proben außer Zink und dem in flüssiger Phase ionengetauschten Zn-ZSM-5 wurden nach vorheriger Aktivierung mittels TPHE-Messung untersucht. Zur besseren Übersicht wurde an dieser Stelle nur das XANES-Spektrum für die Mischung aus 2 Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5 (siehe Abbildung 4.16) dargestellt. Dieses zeigt die gleichen Charakteristika für den Zinkeinbau (Veränderung der Intensität der white line, Änderung der Kantenbreite, siehe weiter unten) wie alle Proben. Aus diesem ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum metallischen Zink durch die thermische

Behandlung die Intensität der *white line* ansteigt und ein breites Tailing zeigt. Außerdem nehmen die Bandenintensitäten bei 9696 eV und 9738 eV ab, wohingegen sich ein weiteres Absorptionsmaximum bei 9725 eV ausbildet. Die *white line* im Spektrum des Zn-ZSM-5 zeigt ebenfalls eine hohe Intensität. Außerdem weist dieses eine Schulter bei 9683 eV und ein weiteres Maximum bei 9710 eV auf. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der jeweiligen Messung angegeben.

Tabelle 4.1: XANES-Ergebnisse, Position der K Kante (1. Wendepunkt, Energiewerte sind auf 9659 eV bezogen), *white line* (Höhe des 1. Absorptionsmaximums), Kantenbreite (Differenz zwischen der Position des 1. Absorptionsmaximums und der Position der Kante).

Probe	K Kante (eV)	<i>white line</i> (w. E.)	Kantenbreite (eV)
Zn	0,0	1,2	8,4
Zn-ZSM-5	4,4	2,0	3,4
5 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)	2,3	1,4	3,5
5 Gew.-% Zn+NH ₄ -ZSM-5	3,9	1,5	3,6
2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5 (Ia)	3,3	1,5	3,9
2 Gew.-% Zn+NH ₄ -ZSM-5	3,3	1,6	4,0
2 Gew.-% Zn+H-Y	2,7	1,4	3,9
2 Gew.-% Zn+NH ₄ -Y	2,3	1,7	4,1
4 Gew.-% Zn+SiO ₂	3,0	1,4	4,9
8 Gew.-% Zn+SiO ₂	2,5	1,4	4,7

Einen Zusammenhang zwischen der Intensität der *white line*, der Kantenverschiebung und der Kantenbreite verschieden koordinierter Zinkspezies konnte Eggers-Borkenstein feststellen [33]. Je größer die Koordinationszahl des Zinks ist, umso größer ist die Intensität der *white line*: bei oktaedrischer Koordination sind dies nach Normierung Werte bei 2, für fünffache Koordination Werte von ca. 1,5 bis 1,8 und bei tetraedrischer Koordination Werte um 1,4 Einheiten. Die K Kante verschiebt sich bei

gleichbleibender Elektronegativität der Liganden und steigender Wertigkeit des Zinks zu höheren Energien. Die Kantenbreite nimmt mit zunehmender Koordinationszahl ab [33].

Aus Abbildung 4.16 ist demnach zu entnehmen, dass das Zink im Zn-ZSM-5 oktaedrisch koordiniert ist und zwar aufgrund der hohen Intensität des 1. Absorptionsmaximums (2,0) und einer Kantenverschiebung von 4,4 eV zu höheren Werten im Vergleich zum metallischen Zink. Die Breite der K Kante (3,4 eV) nimmt im Vergleich zum elementaren Zink ab. Diese Werte stimmen mit denen, die in der Literatur beschrieben wurden überein [34]. Eine Erklärung für die oktaedrische Koordination wird durch die Bildung eines Hexahydratkomplexes des Zinks in flüssiger Phase gegeben.

Für die mechanischen Mischungen wird eine Zunahme der Intensität der *white line* im Vergleich zum metallischen Zink von 1,4 zu 1,7 Einheiten beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um eine vier- bzw. fünffache Koordination des Zinks handelt. Es kann eine Überlagerung der Spektren von metallischem und ionisch vorliegenden Zinks nicht ausgeschlossen werden. Dieses würde bei einem nicht vollständigen Redoxaustausch zum Tragen kommen. Die Energien der K Kante der mechanischen Mischungen sind zu höheren Werten (2,3 eV bis 3,9 eV) verschoben. Die Kantenbreite hat sich ebenfalls verringert.

Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der TPHE-Messungen, dass neben der Reduktion der Protonen auch eine Oxidation des Zinks in den Mischungen stattgefunden haben muss. Die Kantenverschiebung kann mit einer erhöhten Elektronegativität der Liganden erklärt werden. Dieses könnte erneut mit dem ablaufen eines Festkörperredoxaustausches erklärt werden, denn in diesem Fall wären Sauerstoffspezies die Liganden des Zinks. Diese besitzen eine höhere Elektronegativität als Zinkatome im elementaren Zink.

4.3 Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy

Wie bereits in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben, wurden die hier dargestellten Systeme zuvor im Argonstrom ausgeheizt und nach einer Stunde Reaktionszeit bei 500 °C gemessen. In Abbildung 4.17 und 4.18 sind die DRIFT-Spektren des H-ZSM-5 (Ia) und des Zn+H-ZSM-5 (Ia) aufgeführt. Zur detaillierten Betrachtung ist das erhaltene Spektrum aufgeteilt worden: Abbildung 4.17 zeigt den Bereich von 4900 - 2700 cm^{-1} und Abbildung 4.18 den Wellenzahlenbereich von 1500 - 750 cm^{-1} .

Der Bereich von 1500 cm^{-1} und 2700 cm^{-1} ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Aufgrund gleicher Intensitäten der Banden bei 1630 cm^{-1} , 1860 cm^{-1} und 1970 cm^{-1} in diesem Wellenzahlenbereich, die durch Gitterkombinationsschwingungen zustande kommen, wird dieser Teil des Spektrums zum Normieren verwendet.

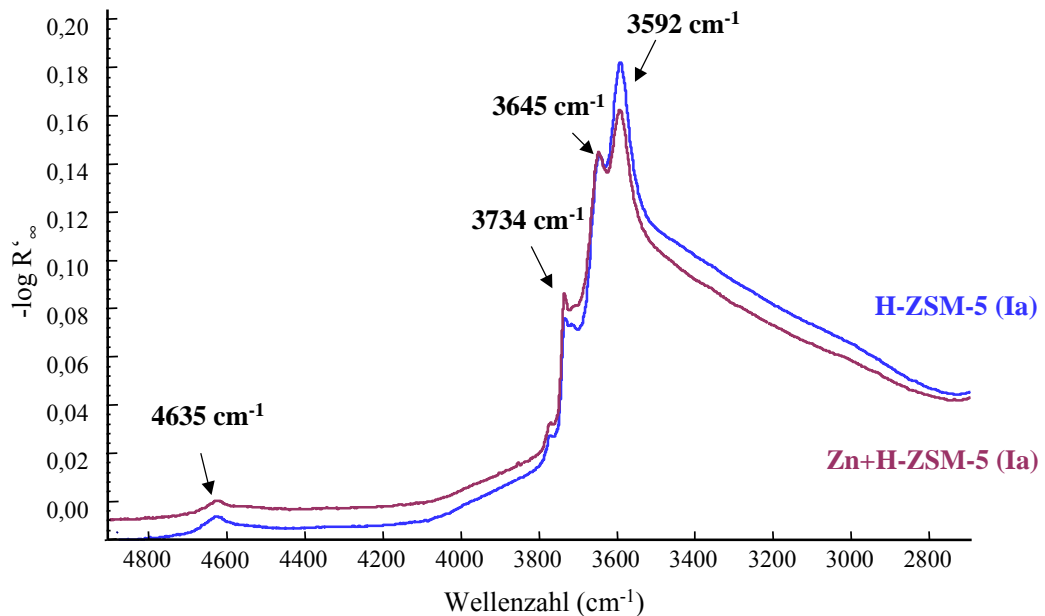


Abbildung 4.17: DRIFT-Spektrum des H-ZSM-5 und des Zn+H-ZSM-5 im Bereich von 2700 - 5000 cm^{-1} .

Abbildung 4.18 zeigt die Absorptionsbanden im OH-Valenzschwingungsbereich. Die Bande bei 3592 cm^{-1} wird den Valenzschwingungen der Brücken-OH-Gruppen zugeordnet und besitzt beim H-ZSM-5 (Ia) eine höhere Intensität

als beim Zn+H-ZSM-5. Die Absorption bei 3645 cm^{-1} wird den Valenzschwingungen der Extragitteraluminiumgruppen (entstanden durch Dehydroxylierung, siehe Kapitel 2.2.4), die bei 3734 cm^{-1} den Valenzschwingungen der Si-OH-Gruppen des Zeolithen zugeordnet [35]. Die Intensitäten der Banden der Si-OH-Gruppen unterscheiden sich in beiden Spektren nur geringfügig, die Bande für die Extragitteraluminiumgruppen unterscheiden sich nicht. Bei 4635 cm^{-1} ist die Absorptionsbande der Kombinationsschwingung der Hydroxylgruppen [35] zu verzeichnen. Diese weist bei der Wasserstoffform des ZSM-5 eine höhere Intensität auf als bei der mechanischen Mischung. Die Intensitätsabnahme der Bande bei 3592 cm^{-1} (Brönsted-OH-Gruppen) und der Kombinationsschwingungsbande bei 4635 cm^{-1} für die mechanische Mischung bestätigt die Redoxreaktion zwischen metallischem Zink und den Brücken-OH-Gruppen des H-ZSM-5.

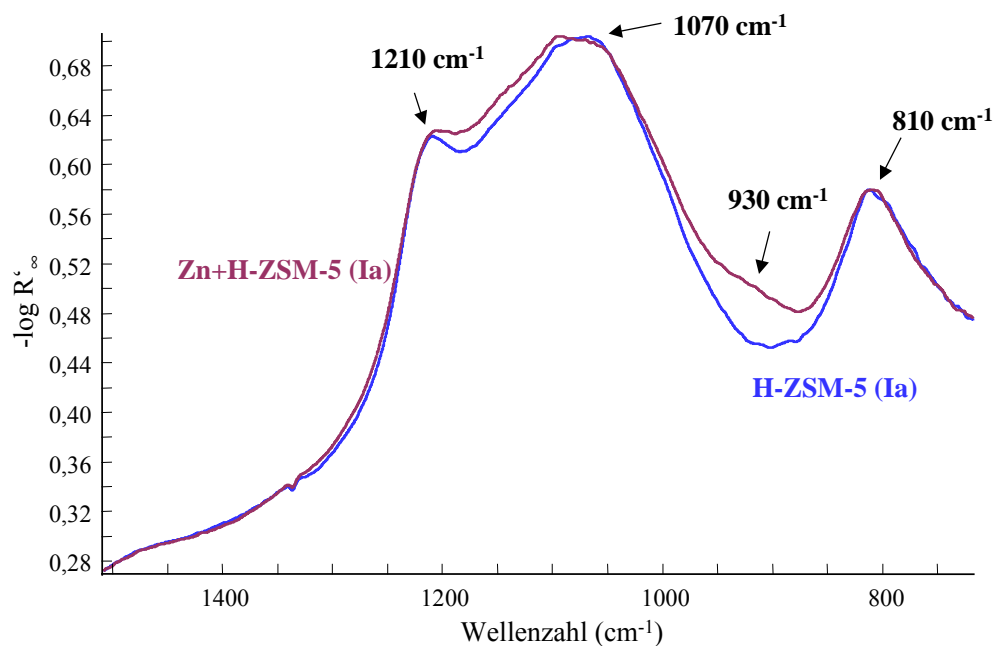


Abbildung 4.18 : DRIFT-Spektrum des H-ZSM-5 und des Zn+H-ZSM-5 im Bereich von $750 - 1500\text{ cm}^{-1}$.

Der Teil des Spektrums bei niedrigeren Wellenzahlen (siehe Abbildung 4.18) zeigt zwischen 810 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} die Gitterschwingung der $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder (T = Si, Al) des Zeolithen [36]. Weiterhin kann ein Herauswachsen der Bande bei 930 cm^{-1} bei der mechanischen Mischung beobachtet werden. Dieses spricht für das Entstehen von Zinkkationen, die die Schwingungen des

Gitters beeinflussen. Dieses Phänomen wurde für Kupferkationen und Eisenkationen bereits beobachtet [37, 38].

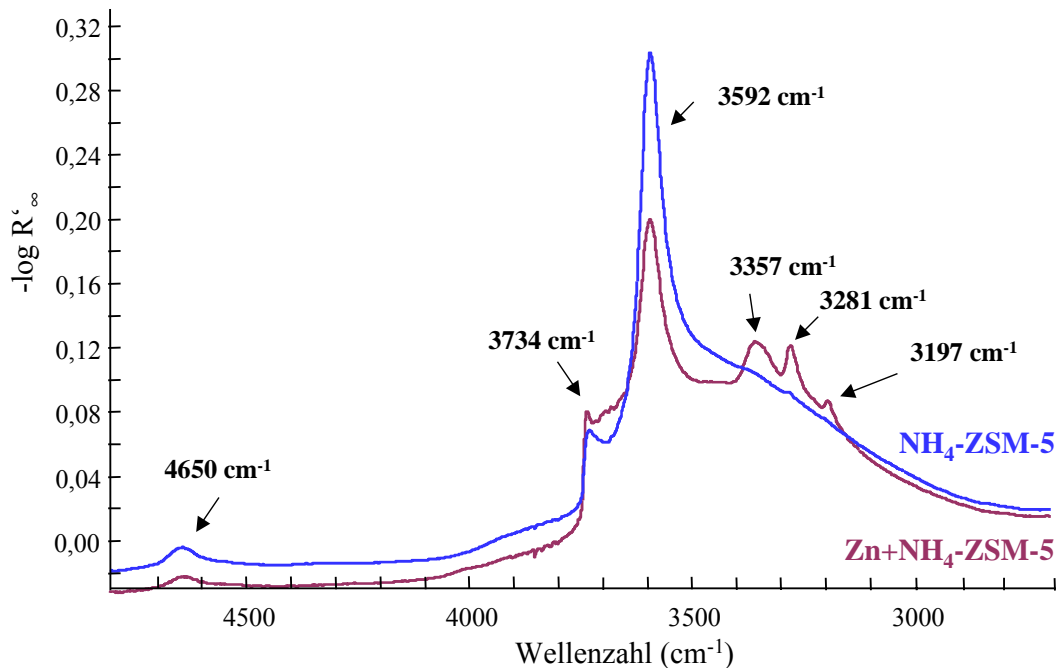


Abbildung 4.19: DRIFT-Spektrum des $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ und des $\text{Zn+NH}_4\text{-ZSM-5}$ im Bereich von $2700 - 5000 \text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 4.19 ist der Wellenzahlenbereich von $2700 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ der DRIFT-Spektren des $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ und der Mischung $\text{Zn+NH}_4\text{-ZSM-5}$ dargestellt. Die Absorptionsbanden bei 3592 cm^{-1} (Brücken-OH-Gruppen) und 4650 cm^{-1} (Kombinationsschwingungen der Brücken-OH-Gruppen) haben bei der mechanischen Mischung geringere Intensitäten als bei der ausgeheizten Ammoniumform. Auch hier kann die Abnahme der Intensität mit einer Reaktion zwischen den Brönstedhydroxylgruppen und dem Zink erklärt werden. Die Absorptionsbande bei 3734 cm^{-1} kann auf die Valenzschwingung der Si-OH-Gruppen zurückgeführt werden [35]. Das Fehlen der Bande bei 3645 cm^{-1} deutet darauf hin, dass es während der thermischen Behandlung nicht zur Bildung von OH-Gruppen an Extragitteraluminium kommt. Die Banden bei 3197 cm^{-1} , 3281 cm^{-1} und 3357 cm^{-1} , werden durch adsorbierten Ammoniak (NH-Valenzschwingung) verursacht.

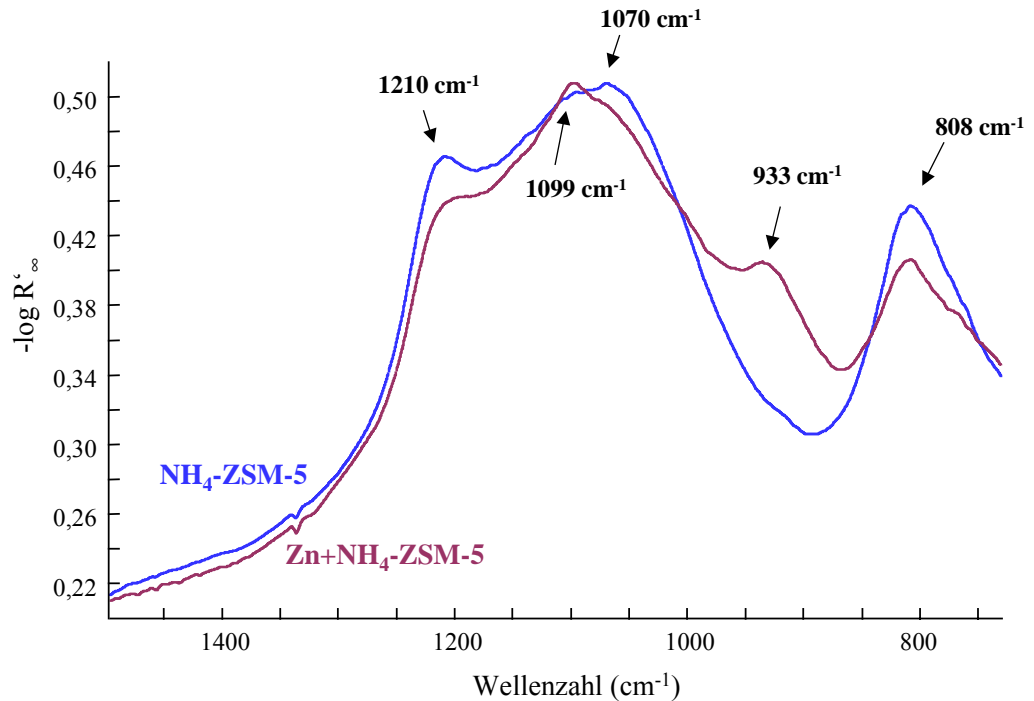


Abbildung 4.20: DRIFT-Spektrum des $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ und des $\text{Zn+NH}_4\text{-ZSM-5}$ im Bereich von 750 - 1500 cm^{-1} .

Im Bereich von 808 cm^{-1} bis 1210 cm^{-1} sind in Abbildung 4.20 die Gitterschwingungen der TO_4 -Tetraeder zu sehen [36]. Die Bandenintensitäten bei 808 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} weisen für die reine Ammoniumform höhere Intensitäten auf. Die Bande bei 933 cm^{-1} ist hingegen für die Mischung mit Zink deutlich intensiver. Dies lässt den Schluss zu, dass das Zink als Ion in dem Zeolithen eingebracht wurde und dort die Gitterschwingungen der $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder stört [38, 38].

4.4 Katalytische Testreaktion

Die in Kapitel 2.1 und 2.5 erläuterten Reaktionsmechanismen an sauren, metallischen und bifunktionellen Katalysatoren führen zu einem breiten Produktspektrum. Rein saure Katalysatoren wandeln Cyclohexan in Spaltprodukte um, die zu Toluol (T) rekombinieren können. Katalysatoren mit Metallionen als aktive Zentren begünstigen Dehydrierungen und Hydrierungen, die für dieses System zu Benzol (B) führen. Bifunktionelle Katalysatoren liefern Methylcyclopentan (MCP) und daraus C₆-Alkane und C₆-Alkene (siehe Abbildung 2.14).

ZSM-5-Zeolith

Die genauen Bedingungen bei den einzelnen Reaktionen sind Kapitel 3.5 zu entnehmen. In Abbildung 4.21 ist die Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am H-ZSM-5 dargestellt.

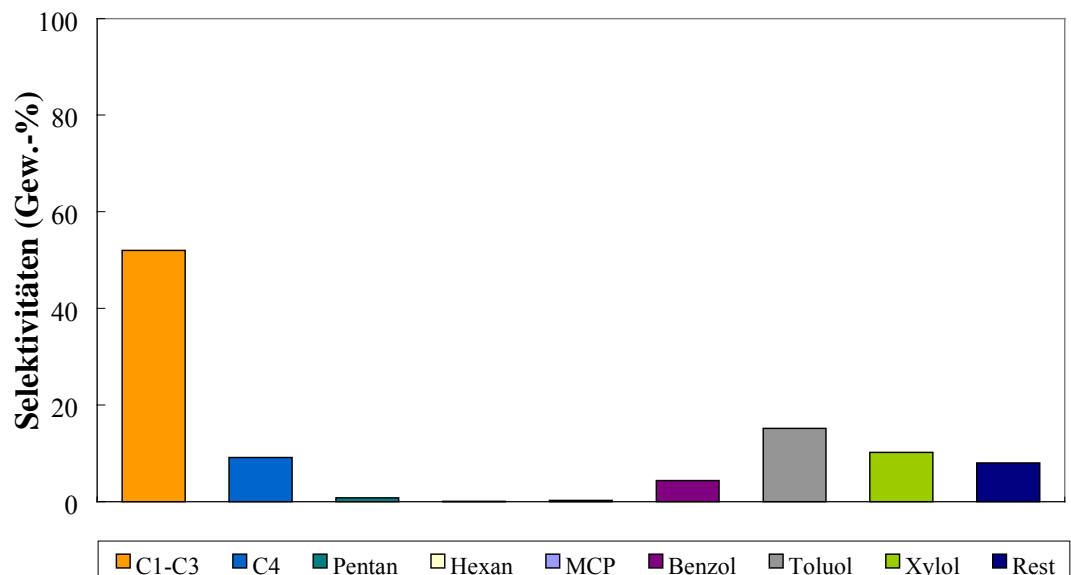
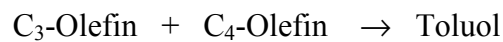


Abbildung 4.21: Produktverteilung der Umsetzung von Cyclohexan am H-ZSM-5, $T_{Akt.} = 500\text{ °C}$, $T_{Rkt.} = 350\text{ °C}$, $X = 17\text{ Gew.-%}$, $t = 298\text{ min}$.

Es entstehen vor allem C₁ - C₄-Paraffine, Toluol, Xylol (X) und ein Rest, der nicht identifiziert werden konnte. Die Umsätze liegen über einen Zeitraum von ca. fünf Stunden bei 17 Gew.-%, was erkennen lässt, dass es zu keiner Katalysatordeaktivierung durch Verkokung kommt. Wie aus den Produktselektivitäten zu erkennen ist, begünstigt dieser Katalysator, wie aufgrund der sauren Zentren erwartet, Spaltreaktionen zu C₁-C₄-Paraffinen, Olefinen und Isomerisierungen. Die Olefine rekombinieren zu Toluol und Xylol (siehe Gleichung 4.1).



Gleichung 7.1

Proben des mit Zinkionen in flüssiger Phase ausgetauschten H-ZSM-5 wurden in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität in einer Testreaktion mit Cyclohexan untersucht. Die Umsätze lagen über einen Zeitraum von fünf Stunden bei ungefähr 1 Gew.-% liegen. Bei so geringen Umsätzen ist es nicht legitim die Selektivitäten zu diskutieren, da der Meßfehler in der gleichen Größenordnung liegt. Trotzdem soll an dieser Stelle daraufhingewiesen werden, dass nicht wie erwartet vor allem Benzol durch die an den Metallionen katalysierte Dehydrierung gebildet wurde, sondern zusätzlich Spaltprodukte wie C₁ - C₄-Paraffine, Toluol und Xylol. Zudem nimmt nach längerer Reaktionszeit die Selektivität an Benzol noch weiter ab.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol eine endotherme Reaktion ($\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$) ist, was bedeutet, dass diese erst bei höheren Temperaturen abläuft [2].

Die mit einem mit Zink imprägnierten H-ZSM-5 (ZnO/H-ZSM-5) erhaltene Produktverteilung bei der Cyclohexanumsetzung ist in Abbildung 4.22 wiedergegeben. Die Umsätze lagen über einen Zeitraum von fünf Stunden bei 5 bis 6 Gew.-%. Auch bei diesem System ist zu erkennen, dass vor allem Spaltprodukte (C_1 - C_4 -Paraffine), Toluol und Xylol gebildet werden. Das bedeutet, dass auch hier die Metallionen nicht so katalytisch aktiv sind, wie die verbliebenen sauren Zentren.

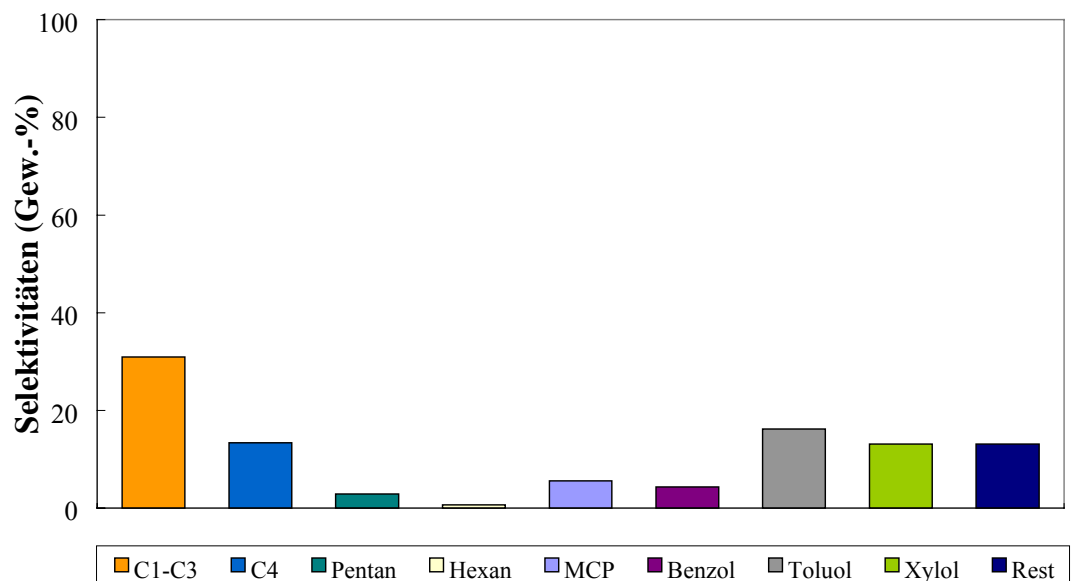


Abbildung 4.22: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am ZnO/H-ZSM-5, $T_{Akt.} = 500$ °C, $T_{Rkt.} = 350$ °C, $X = 5$ Gew.-%, $t = 300$ min.

In Abbildung 4.23 ist die Produktverteilung des gleichen Systems bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C dargestellt. Die Umsätze liegen hier bei 40 Gew.-%, die über eine Reaktionsdauer von fünf Stunden konstant sind. Aus der Abbildung ist klar zu ersehen, dass eine ausgeprägte Bildung von Benzol stattfindet, was bedeutet, dass in diesem Fall Dehydrierung an den Zinkionen stattfindet. Da es sich um den gleichen Katalysator handelt, der bei 350 °C Reaktionstemperatur, die in Abbildung 4.22 dargestellte Produktverteilung liefert, kann diese Beobachtung nur auf den Temperaturunterschied bei der Reaktion zurückzuführen sein. Daraus kann gefolgert werden, dass die Zinkionen erst bei höheren Temperaturen katalytisch aktiv werden, was zusätzlich zu einer Erhöhung des Umsatzes und der Benzolselektivität führt.

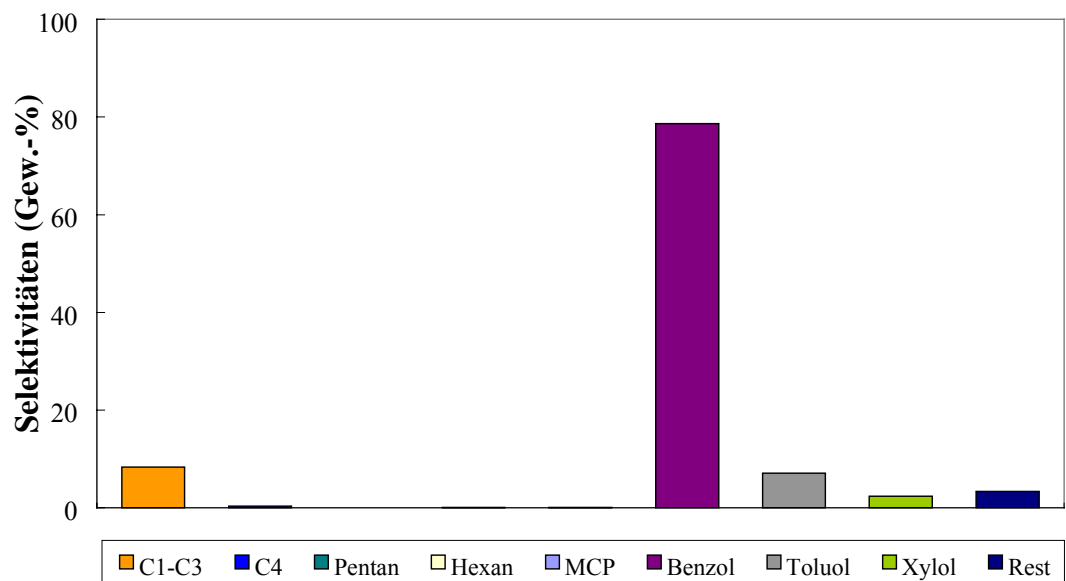


Abbildung 4.23: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am ZnO/H-ZSM-5, $T_{Akt.} = 500$ °C, $T_{Rkt.} = 500$ °C, $X = 40$ Gew.-%, $t = 311$ min.

In der Abbildung 4.24 ist die Produktverteilung der mechanischen Mischung aus Zinkoxid und H-ZSM-5 mit einem Zinkgehalt von 2 Gew.-% nach einer Reaktionszeit von 332 min dargestellt. Der Cyclohexanumsatz beträgt 3 Gew.-%, was überraschend ist, da bei Untersuchungen zur Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen [39] Umsätze zwischen 42 Gew.-% und 52 Gew.-% gefunden wurden. Bei den in Kapitel 3.3 angegebenen Bedingungen weist das Produktspektrum dieser Mischung eine hohe Selektivität an Spaltprodukten wie C₁-C₄-Paraffine und Toluol und Xylol, als Rekombinationsprodukte der entstandenen Olefine, auf. Eine Erläuterung für das Abläufen von Spaltreaktionen ist, dass der Ionenaustausch in der mechanischen Mischung nach einer Aktivierung bei 500 °C noch nicht vollständig stattgefunden hat. DRIFTS-Untersuchungen [40] haben jedoch ergeben, dass bei 550 °C bereits nach 20 min ein großer Teil ausgetauscht wird. Da im Rahmen dieser Arbeit bei einer Temperatur von 500 °C aktiviert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass nach 2 Stunden bereits ein großer Anteil der Zinkionen reagiert haben muss. In Anlehnung an die Ergebnisse, die für den mit Zink imprägnierten H-ZSM-5 bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden, kann vermutet werden, dass die Zinkzentren eine gewisse Reaktionstemperatur benötigen um katalytisch aktiv zu sein.

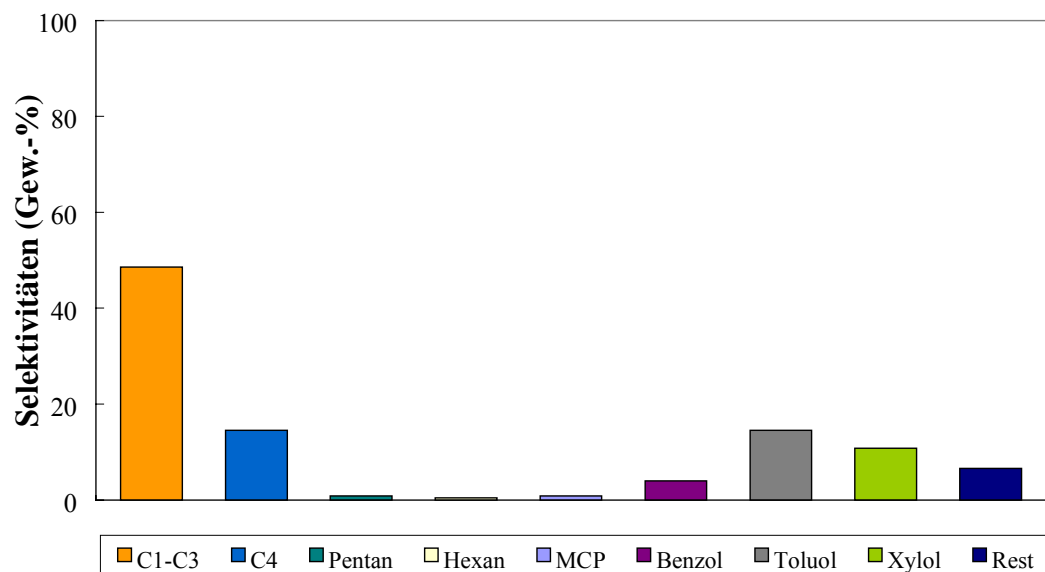


Abbildung 4.24: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am ZnO+H-ZSM-5, $T_{Akt.} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{Rkt.} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $X = 3 \text{ Gew.-%}$, $t = 332 \text{ min}$.

Die Produktverteilung bei der Reaktion von Cyclohexan an der mechanischen Mischung aus Zn+H-ZSM-5 ist in Abbildung 4.25 wiedergegeben. Da eine hohe Selektivität an Spaltprodukten und Toluol sowie Xylol erhalten wird, kann daraus geschlossen werden, dass auch hier nur die sauren Zentren katalytisch aktiv sind. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der TPHE-Messungen, aus denen hervorgeht, dass der Redoxaustausch für diese Mischung erst bei einer Temperaturen von 620 °C stattfindet (siehe Kapitel 4.1). Unter den Bedingungen des katalytischen Tests kann folglich die Reaktion noch gar nicht stattgefunden haben. Die Selektivitäten bei der Umsetzung an dieser Mischung entsprechen den Selektivitäten des reinen H-ZSM-5 (siehe Abbildung 4.22).

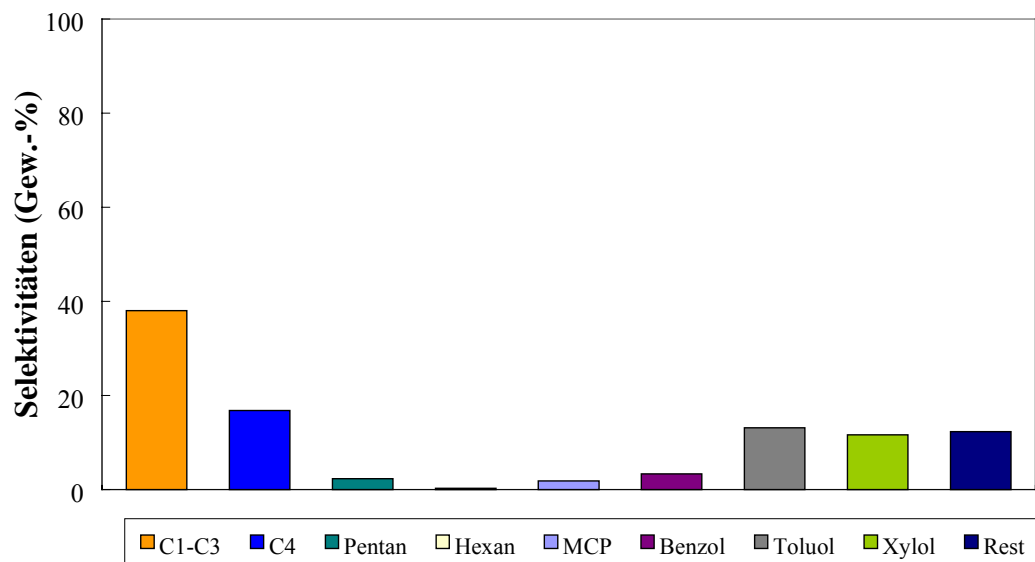


Abbildung 4.25: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am 2 Gew.-% Zn+H-ZSM-5, $T_{Akt.} = 500$ °C, $T_{Rkt.} = 350$ °C, $X = 21$ Gew.-%, nach 337 min.

Die mechanische Mischung Zn+NH₄-ZSM-5 wurde nach Aktivierung bei 500 °C in der Testreaktion bei 350 °C eingesetzt. Die Produktverteilung ist in der Abbildung 4.26 dargestellt, wobei es sich um die Selektivitäten nach ca. fünf Stunden Reaktionszeit handelt. Die Produktverteilung veränderte sich während der gesamten Reaktionsdauer nicht wesentlich und die Umsätze lagen ebenfalls konstant bei 11 Gew.-%. Die Produkte umfassen überwiegend Spaltprodukte wie C₁-C₄-Paraffine, Xylol und Toluol, weniger Methylcyclopentan und so gut wie kein Benzol, Hexan und Pentan. Da nach dem TPHE-Spektrum (siehe Kapitel 4.1) der Redoxaustausch nach zweistündiger Aktivierung bei 500 °C beendet sein sollte, müsste durch Zinkionen katalysierte Dehydrierung stattfinden können. Wiederum könnte die geringe Reaktionstemperatur von nur 350 °C eine mögliche Erklärung sein. Die Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan liegt bei diesem System bei 69 kJ/mol (Berechnung siehe Anhang G).

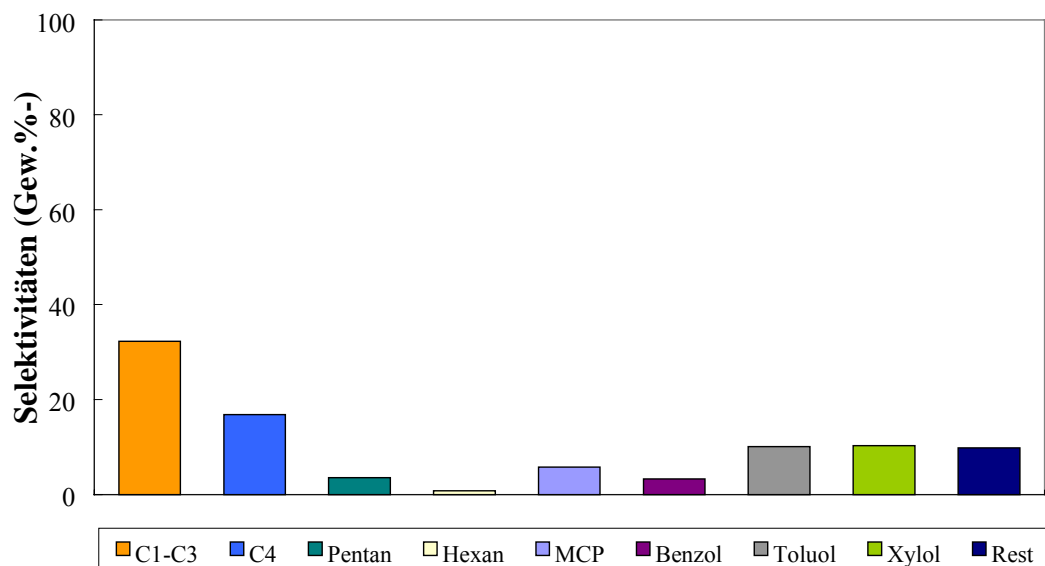


Abbildung 4.26: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH₄-ZSM-5, T_{Akt.} = 500 °C, T_{Rkt.} = 350 °C, X = 11 Gew.-%, nach 303 min.

Zur genaueren Klärung dieser Frage wurde die gleiche Probe einmal bei 350 °C und ein anderes Mal bei 500 °C aktiviert und die Reaktion für eine bestimmte Zeit bei 350 °C, danach bei 400 °C und in 50 °C Schritten bis auf 550°C durchgeführt. Dieses Vorgehen hatte zum Einen zum Ziel zu klären, welchen Einfluss die Aktivierungstemperatur hat und zum Anderen welchen Einfluss die Reaktionstemperatur sowohl auf die Produktverteilung als auch auf die Umsätze haben.

Die Ergebnisse der katalytischen Testreaktion nach der Aktivierung bei 350 °C am Zn+NH₄-ZSM-5 sind in den Abbildungen 4.27 bis 4.30 aufgeführt. In Abbildung 4.28 ist die Abhängigkeit des Cyclohexanumsatzes von der Reaktionszeit dargestellt. Während bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C die Umsätze bei 3 Gew.-% liegen, steigen sie für 400 °C auf 20 Gew.-%, für 450 °C auf 42 Gew.-%, für 500 °C auf 61 Gew.-% und schließlich für eine Reaktionstemperatur von 550 °C auf 68 Gew.-%. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto höher ist auch der Umsatz. Weiterhin kommt es beim ZSM-5 zu keiner Desaktivierung des Katalysators in Folge von Verkokung.

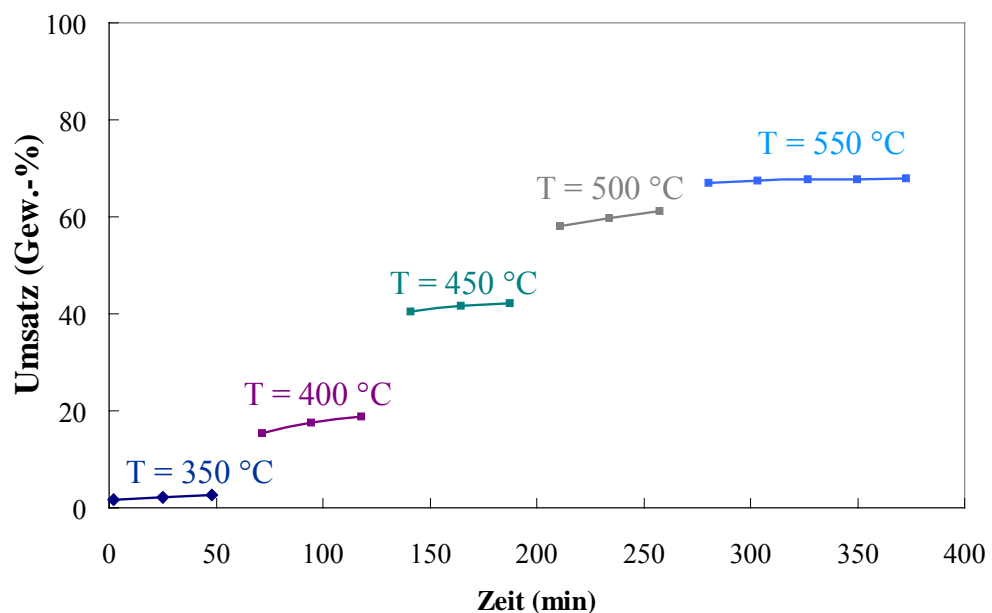


Abbildung 4.27: Umsätze bei der Cyclohexanumwandlung am Zn+NH₄-ZSM-5 in Abhängigkeit von Zeit und Reaktionstemperatur, $T_{Akt} = 350$ °C.

Die Aktivierungsenergie für die Umsetzung von Cyclohexan liegt bei diesem System bei 69 kJ/mol (Berechnung siehe Anhang G).

Die Reaktionstemperatur hat einen direkten Einfluss auf die Produktverteilung. Diese setzt sich für Reaktionstemperaturen von 350 °C bis 450 °C vor allem aus Spaltprodukten, Toluol und Xylol zusammen, nur ein kleiner Anteil ist Benzol und Methylcyclopentan. Bei einer höheren Reaktionstemperatur steigt die Bildung von Benzol stark an: für eine Reaktionstemperatur von 550 °C lässt sich eine Selektivität von über 80 Gew.-% bestimmen.

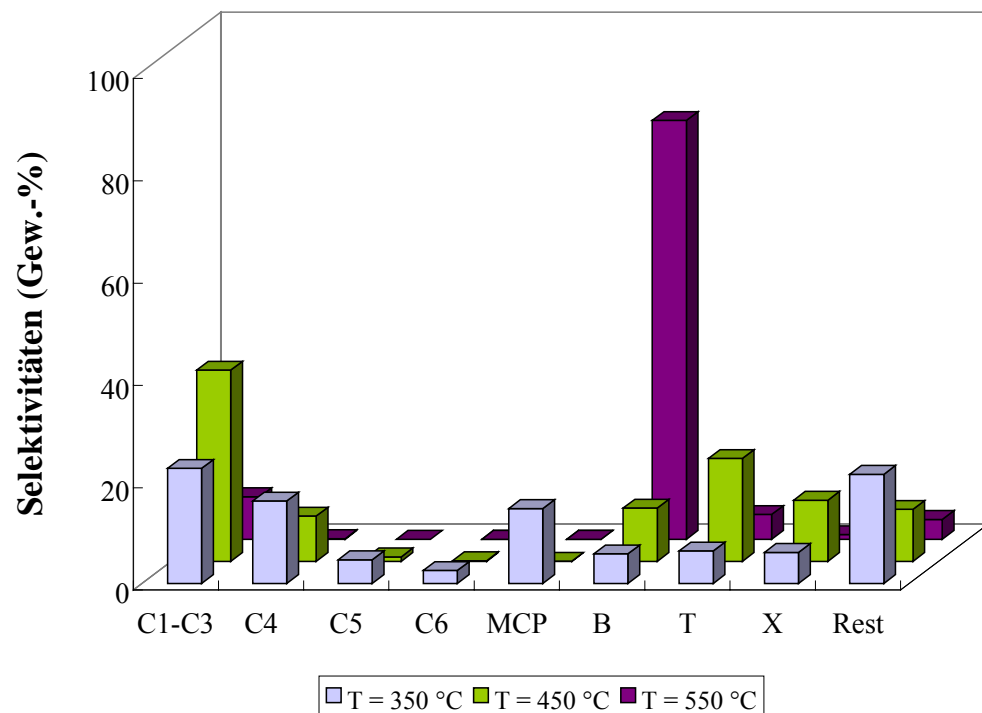


Abbildung 4.28: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am 2Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5, T_{Akt.} = 350 °C, nach 48 min bei T = 350 °C mit X = 3 Gew.-%, nach 187 min bei T = 450 °C mit X = 42 Gew.-%, nach 350 min bei T = 550 °C mit X = 68 Gew.-%.

Daraus kann geschlossen werden, dass bei den niedrigen Temperaturen noch kein vollständiger Redoxaustausch stattgefunden hat, folglich nur ein saurer Katalysator vorliegt, der die Spaltreaktionen zu den angegebenen Produkten katalysiert. Erst bei den höheren Temperaturen von 500 °C und 550 °C findet der Austausch statt, wodurch die eingebrachten Zinkionen die Dehydrierung

zum Benzol katalysieren. Diese Ergebnisse stimmen mit der Schlußfolgerung aus den TPHE-Spektren (siehe Kapitel 4.1) überein, dass der Redoxaustausch bei einer Temperatur von 400 °C stattfindet. Eine weitere Erklärung ist die bereits angesprochene endotherme Dehydrierung zum Benzol, die höhere Reaktionstemperaturen benötigt.

Nach einer Aktivierung bei 500 °C wurde der gleiche Katalysator dem katalytischen Test bei gleichen Reaktionsbedingungen unterzogen. Die Umsätze und die Selektivitäten der einzelnen Produkte sind in Abbildung 4.29 bis Abbildung 4.30 angegeben. Auch in diesem Fall ist eine Steigerung der Umsätze von 11 Gew.% bei 350 °C auf 100 Gew.% bei 550 °C zu verzeichnen, was zusätzlich bedeutet, dass nach einer Reaktionszeit von über fünf Stunden keine Desaktivierung des Katalysators infolge von Koksbildung vorliegt. Durch Vergleich dieser Daten mit den Daten für die Reaktion nach einer Aktivierung bei 350 °C kann des weiteren gefolgert werden, dass eine höhere Aktivierungstemperatur auch höhere Umsätze bedingt. Dieses Verhalten kann möglicherweise auf einen vollständigen Zinkeinbau zurückgeführt werden.

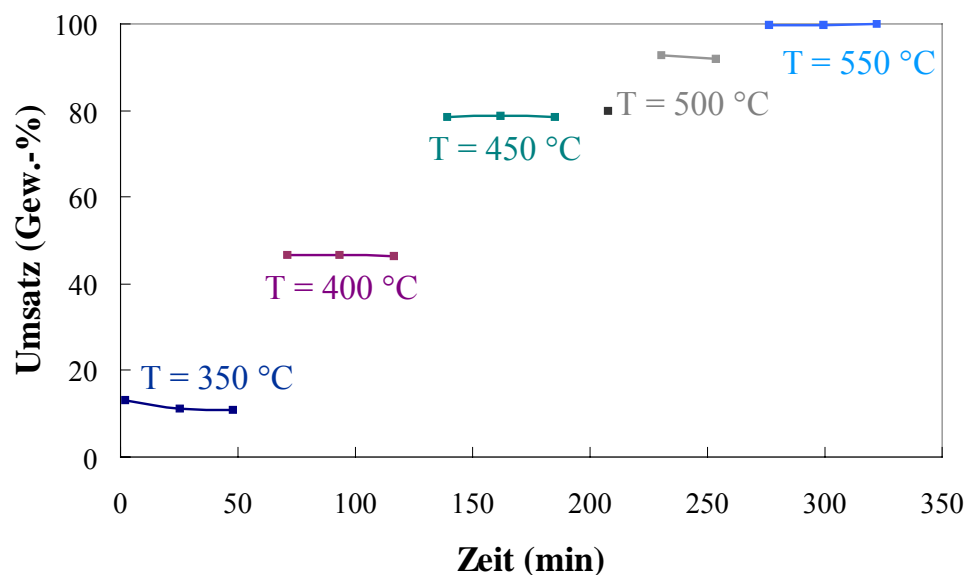


Abbildung 4.29: Umsätze bei der Cyclohexanumwandlung am Zn+NH₄-ZSM-5 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, $T_{Akt} = 500$ °C.

Nach Abbildung 4.30 werden bei den niedrigeren Reaktionstemperaturen vorwiegend C₁-C₄-Paraffine, Toluol und Xylol gebildet, also die klassischen Produkte einer sauer katalysierten Spaltreaktion. Mit Steigerung der Reaktionstemperatur auf 550 °C steigen die Selektivitäten von Benzol auf 89 Gew.-%, es finden hauptsächlich Dehydrierungen an den Zinkionen statt.

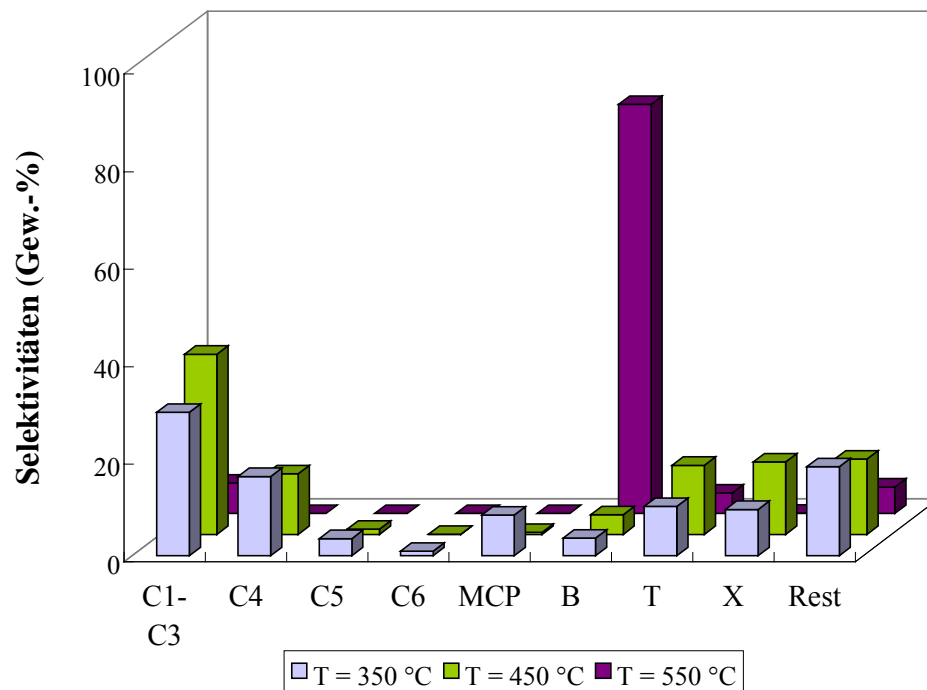


Abbildung 4.30: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am 2Gew.-% Zn+NH₄-ZSM-5 T_{Akt.} = 500 °C, nach 48 min bei T = 350 °C mit X = 11 Gew.-% , nach 185 min bei T = 450 °C mit X = 79 Gew.-%, nach 350 min bei T = 550 °C mit X = 100 Gew.-%.

Da der Redoxaustausch bereits zu Beginn der Reaktion beendet sein sollte und damit die Zn²⁺-Zentren auch schon bei den geringeren Reaktionstemperaturen vorliegen sollten, bestätigen die Ergebnisse die Vermutung, dass die Zinkionen erst bei höheren Reaktionstemperaturen katalytisch aktiv werden. Ferner ist festzustellen, dass die Aktivierungstemperatur scheinbar keinen Einfluss auf die Produktverteilung hat.

Y-Zeolith

In der katalytischen Testreaktion mit der Steigerung der Reaktionstemperatur von 350 °C in 50 °C Schritten auf 550 °C hat der reine $\text{NH}_4\text{-Y}$ die in Abbildung 4.31 aufgeführten Umsätze. Diese liegen bei 350 °C um bei 10 Gew.-%, steigen auf 31 Gew.-% für 400 °C auf 48 Gew.-% bei Temperaturen von 450 °C und weiter auf 53 Gew.-% für 500 °C. Für eine Reaktionstemperatur von 550 °C nehmen die Umsätze von über 50 Gew.-% auf 21 Gew.-% ab. Bei dem Y-Zeolithen kommt es folglich zu einer Desaktivierung bei sehr hohen Reaktionstemperaturen.

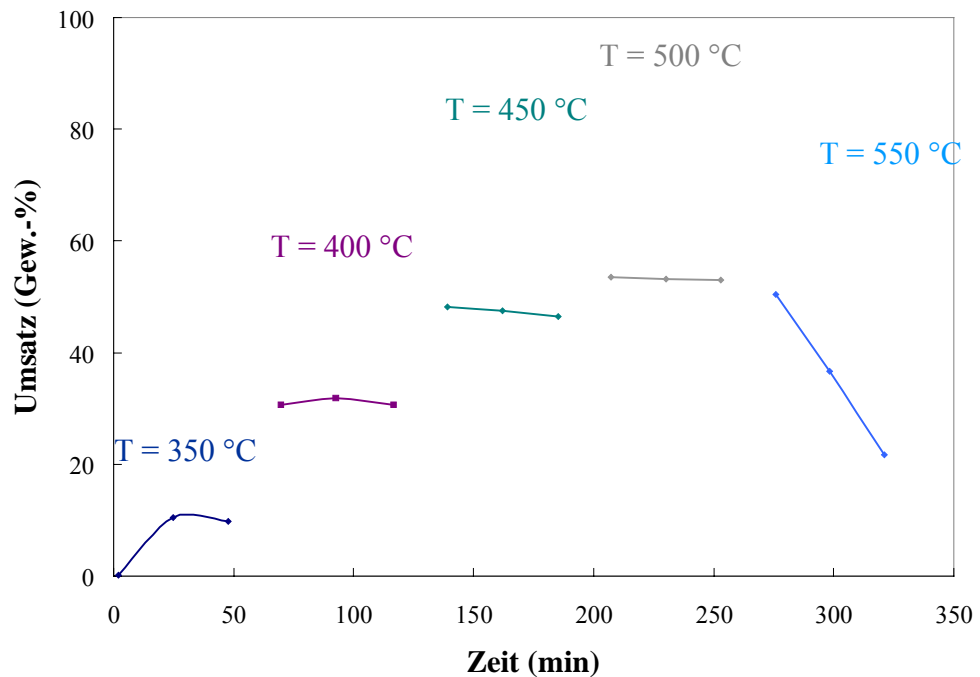


Abbildung 4.31: Umsätze bei der Cyclohexanumwandlung am $\text{NH}_4\text{-Y}$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur, $T_{\text{Akt}} = 500$ °C.

Bei Reaktionstemperaturen von 350 °C entsteht mit einer Selektivität von über 70 Gew.-% Methylcyclopentan (siehe Abbildung 4.32). Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur lässt diese Entwicklung auf Kosten von höheren Selektivitäten an Benzol und C₁-C₃-Paraffinen nach. Weder Methylcyclopentan noch Benzol sind für diesen Katalysator als Produkte zu erwarten gewesen, da es sich weder um einen bifunktionellen Katalysator noch um einen Katalysator, in dem Zinkionen katalytisch aktiv sind, handelt. Nach Raichle et al. [5] läuft am Y-Zeolithen vor allem der klassische Crackmechanismus über Carbeniumionen ab (siehe Abbildung 2.2), da der Y-Zeolith weitporig ist und so genügend Platz für die sterisch anspruchsvollen Carbeniumionen bietet. Dieser Mechanismus liefert als Crackprodukte Isoalkane und Alkane. Mit diesem Mechanismus kann die vermehrte Bildung von MCP nicht erklärt werden.

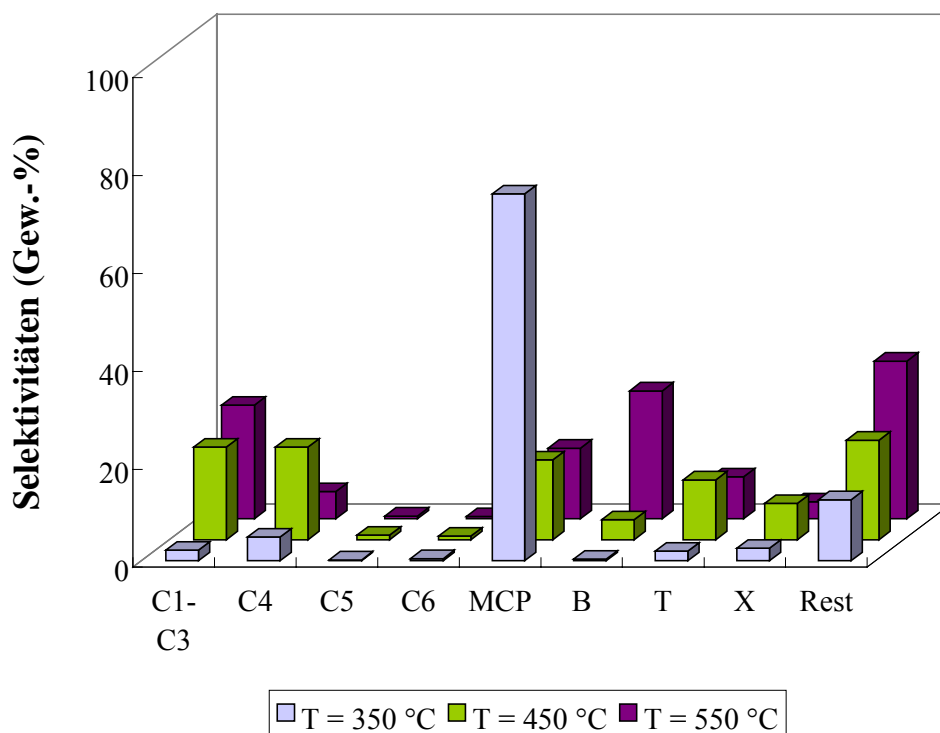


Abbildung 4.32: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am NH₄-Y, T_{Akt.} = 500 °C, nach 48 min bei T = 350 °C mit X = 10 Gew.-%, nach 185 min bei T = 450 °C mit X = 47 Gew.-%, nach 322 min bei T = 550 °C mit X = 22 Gew.-%.

Analog der Experimente mit dem ZSM-5 Zeolithen sind für die mechanische Mischung aus Zink und der Ammoniumform des Y-Zeolithen Reaktionen mit steigender Reaktionstemperatur und vorheriger Aktivierung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargelegt.

Nach Aktivierung bei 350 °C wurde für die mechanische Mischung aus Zink und NH₄-Y für eine Reaktionstemperatur von 350 °C Umsätze unter 1 Gew.-% gefunden (siehe Abbildung 4.33). Mit steigender Temperatur steigen die Umsätze für diesen Katalysator bis hin zu einem Maximum von 66 Gew.-% zu Beginn der Reaktionsphase bei 500 °C. Bei dieser Temperatur fallen die Umsätze allerdings auf 11 Gew.-%, für eine Reaktionstemperatur von 550 °C fallen diese noch weiter auf 4 Gew.-%. Wie bereits erwähnt neigt der Y-Zeolith also zu Desaktivierung infolge von Koksbildung.

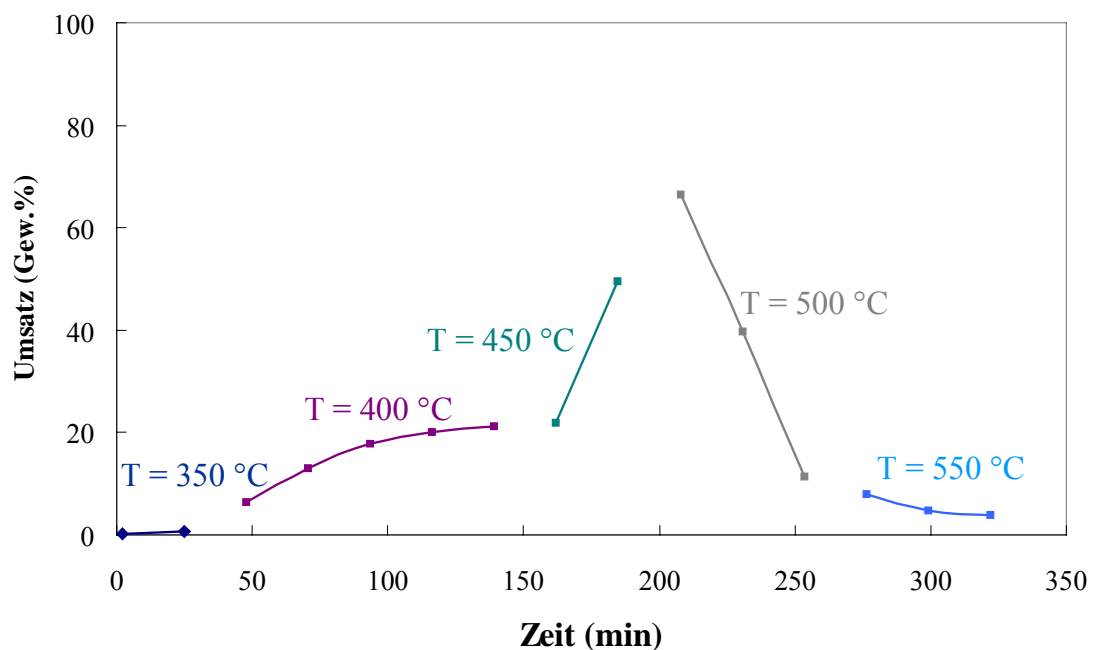


Abbildung 4.33: Umsätze bei der Cyclohexanumwandlung am Zn+NH₄-Y in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur, $T_{Akt.} = 350$ °C.

Bezüglich der Selektivitäten der Produkte lässt sich sagen, dass bei Temperaturen von 400 °C hauptsächlich Methylcyclopentan gebildet wird (siehe Abbildung 4.34), was sich bei einer Temperatur von 450 °C zugunsten von C₁-C₄-Paraffinen und Toluol ändert. Bei Temperaturen von 500 °C bis 550 °C entstehen mit hoher Selektivität Benzol und Methylcyclopentan. Die Selektivitäten für eine Reaktionstemperatur von 350 °C sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden, da es sich um so geringe Umsätze handelt, dass eine Betrachtung aufgrund des Messfehlers nicht legitim erscheint.

Aus den TPHE-Spektren (siehe Kapitel 4.1) ist zu ersehen, dass der Austausch bei ca. 550 °C sein Maximum erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen sollten kaum Zinkionen in dem Zeolithen vorhanden sein. Mit höheren Temperaturen werden immer mehr Protonen gegen Zinkionen ausgetauscht und dadurch entsteht ein bifunktionaler Katalysator. Dieser fördert die Bildung des Methylcyclopentans und des Benzols.

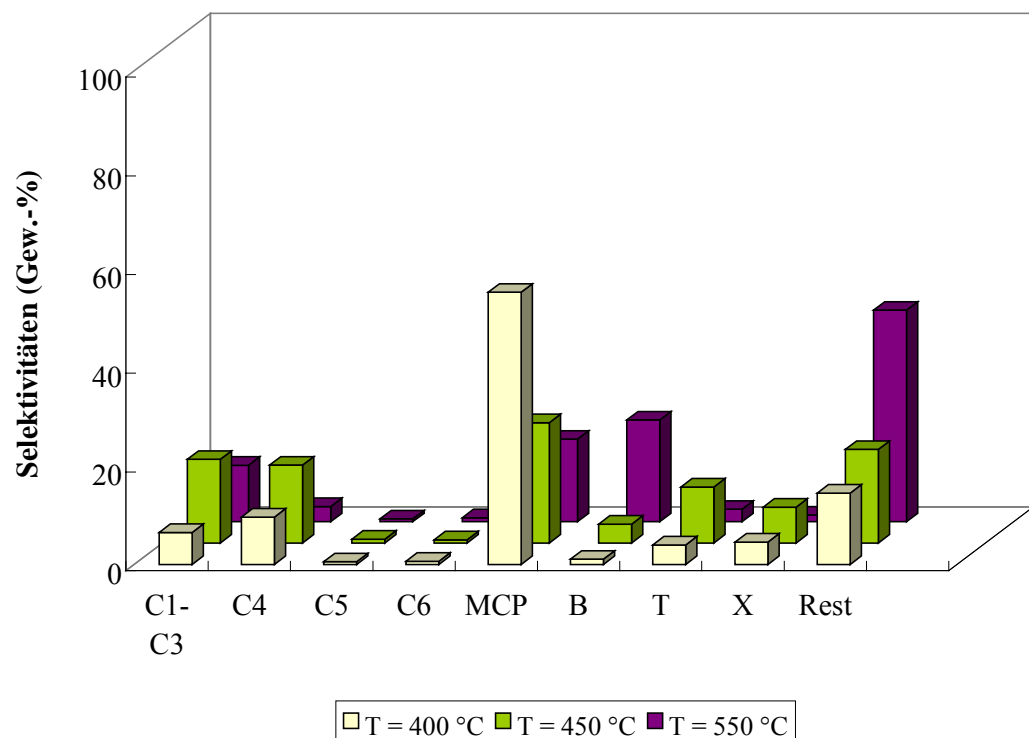


Abbildung 4.34: Produktverteilung bei der Umsetzung von Cyclohexan am Zn+NH₄-Y, T_{Akt.} = 350 °C, nach 139 min bei T = 400 °C mit X = 21 Gew.-%, nach 185 min bei T = 450 °C mit X = 50 Gew.-%, nach 322 min bei T = 550 °C mit X = 4 Gew.-%.

Für eine Aktivierung bei 500 °C werden maximale Umsätze von 25 Gew.-% (siehe Abbildung 4.35) erhalten. Auch hier erfolgt eine Desaktivierung des Katalysators. Für eine Reaktionstemperatur von 550 °C belaufen sich die Umsätze nur noch auf 4 Gew.-%.

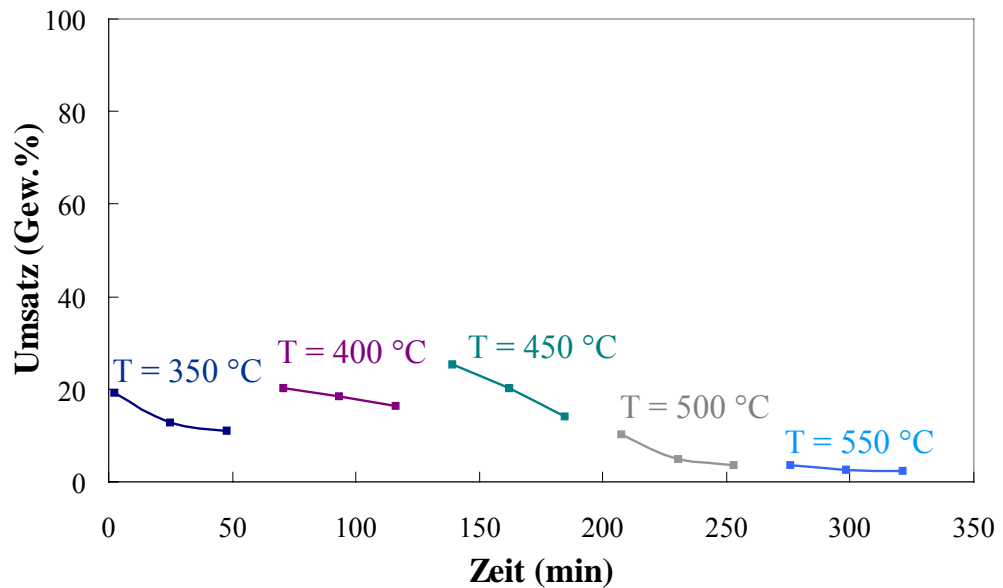


Abbildung 4.35: Umsätze bei der Cyclohexanumwandlung am $Zn+NH_4-Y$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Reaktinstemperatur, $T_{Akt.} = 500$ °C.

Die Produktverteilung, dargestellt in Abbildung 4.37, zeigt große Ähnlichkeit mit der Produktverteilung nach der Aktivierung bei 350 °C. Es entsteht anfänglich hauptsächlich Methylcyclopentan, dass bei höheren Temperaturen aufgrund der Bildung von Benzol geringere Selektivitäten aufweist. Diese Bildung ist mit einem teilweisen Redoxaustausch und damit Bildung eines bifunktionellen Katalysators nach zweistündiger Aktivierung bei 500 °C zu erklären.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sollte geklärt werden ob für Zink ein Festkörperredoxaustausch mit Kieselgel, ZSM-5- und Y-Zeolithen stattfindet, ob andere Metalle über diese Reaktion in den ZSM-5 eingebaut werden können und bei welchen Temperaturen die Redoxreaktion abläuft. Ferner sollte untersucht werden ob es sich hierbei um eine quantitative Umsetzung handelt.

Durch die TPHE-Messungen konnte bestätigt werden, dass Zink in einer Redoxreaktion mit den Zeolithen und Kieselgel reagiert. Gallium reagiert in einer Redoxreaktion mit dem ZSM-5 Zeolithen. Mangan und Zinn reagieren hingegen mit keinem Zeolithen in einem Festkörperredoxaustausch. Sowohl die Ammoniumform als auch die Protonenform reagiert mit dem jeweiligen Metall. Hierbei ist die Umsetzung mit der Ammoniumform begünstigt, da sie bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Einen weiteren Einfluss auf die Temperatur des Austausches hat der Metallgehalt. Je höher dieser in der Mischung mit der Wasserstoffform des Zeolithen ist, umso geringer ist die Temperatur der Redoxreaktion.

Weiterhin konnte geklärt werden, dass beim Einsatz des H-Y-Zeolithen mit stöchiometrisch ausreichenden Mengen Metall der Festkörperredoxaustausch annähernd quantitativ ist, das bedeutet, dass alle Protonen der Brönstedgruppen gegen Metallionen ausgetauscht sind. Beim H-ZSM-5-Zeolithen konnten ca. 40% (73% vom errechneten Wert) eingebaut werden. Die Quantifizierung weiterer untersuchter Systeme gelang aufgrund von Peaküberlappung, verursacht durch Ammoniak- und Wasserentwicklung, nicht.

Anhand von DRIFT-Spektren konnte belegt werden, dass für die Systeme $\text{Zn}+\text{H-ZSM-5}$ und $\text{Zn}+\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ eine Redoxreaktion stattfindet. XANES-Messungen bestätigten eine Redoxreaktion zwischen Zink und ZSM-5-Zeolithen, Y-Zeolithen und Kieselgel.

Mit Hilfe der katalytischen Testreaktion von Cyclohexan an den unterschiedlichen Katalysatorsystemen sollte geklärt werden, ob diese Systeme

katalytisch aktiv sind und welche Art von Reaktionen sie begünstigen. Ziel dabei war es einen Katalysator zu finden, der Aromatisierungen begünstigt. In der Testreaktion konnte gezeigt werden, dass die Zinkionen im Zeolithen die Dehydrierungen erst bei höheren Temperaturen fördern, also katalytisch aktiv werden. Zudem wurden bei höheren Temperaturen höhere Umsätze und Selektivitäten bezüglich Benzol erzielt. Weiterhin konnte belegt werden, dass bei höherer Aktivierungstemperatur eine höhere Umsetzung stattfindet.

Für hohe Umsätze und Benzolselektivitäten ist eine Mischung aus Zink und der Ammoniumform des ZSM-5-Zeolithen nach Aktivierung bei 500 °C und einer Reaktionstemperatur von 500 °C bis 550 °C besonders geeignet. Im Gegensatz zu den Y-Zeolith Systemen neigen die ZSM-5-Zeolith Systeme bei hohen Temperaturen und längerer Reaktionszeit zu keiner Desaktivierung.

Für die Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen ist ein mit Zinkionen modifizierter ZSM-5 Zeolith besonders geeignet. Für die Zukunft wäre es interessant zu untersuchen, ob längere Aktivierung oder höhere Temperaturen zu Beginn der Reaktion einen Einfluss auf den Umsatz an Cyclohexan und die Benzolselektivitäten haben. Ferner dürfte die Untersuchung zu Beginn der Reaktion über das Multipositionsventil noch weitere Ergebnisse über Reaktionsgeschwindigkeit bringen. Sehr interessant wäre noch zu untersuchen, wie sich die Cyclohexanumsätze mit steigendem Zinkgehalt in der katalytischen Testreaktion ändern und ob der Zinkgehalt einen Einfluss auf die Benzolselektivität hat.

6 Literatur

- 1 Boudart M., in: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis, Volume 1*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997)
- 2 Vollhardt K.P.C., Schore N.E., *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995), 77
- 3 Hagen J., *Technische Katalyse - Eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- 4 Beyer H., Walter W., *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart (1991)
- 5 Raichle A., Traa Y., Weitkamp J., *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), 947-956
- 6 Hagen A., Roessner F., *Catalysis Review - Scientific Engineering* 42 (2000), 403-437
- 7 Haag W.O., Dessau R.M., *Proceedings 8th ICC Berlin II*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1984) II-305
- 8 Puppe L., *Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen*, *Chemie in unserer Zeit* 20 (1986), 117-127
- 9 Loewenstein W., *American Mineral* 39 (1954), 92-96
- 10 Weitkamp J., Engelhardt G., Ernst S., *Blick in die Forschung und Technik, DECHEMA-Tagungsbericht* (1992)
- 11 Hauffe K., Morrison S.R., *Adsorption - Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1974)

12 „CD Römpp *Chemie Lexikon - Version 1.0*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1995)

13 Blauwhoff P.M.M., Gosselink J.W., Kieffer E.P., Sie S.T., Stork W.H.J. in Weitkamp J., Puppe L. (Eds.), *Catalysis and zeolites - Fundamentals and Applications*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1999), 444-461

14 Csicsery S.M., *Zeolites* 4 (1984), 202-213

15 Heinemann H., in: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis, Volume 1*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997)

16 Muñoz Arroyo J.A., Martens G.G., Froment G.F., Marin G.B., Jacobs, P.A., Martens J.A., *Applied catalysis A: General* 192 (2000), 9-22

17 Uytterhoeven J.B., Christner L.G., Hall W.K., *Journal of physical chemistry* 69 (1965), 2117

18 Kühl G.H., *Journal of physics and chemics of solids* 38 (1977), 1259-1263

19 Hagen A., Dissertation Universität Leipzig

20 Kwak B.S., Sachtler W.M.H., Haag W.O., *Journal of Catalysis* 149 (1994), 465-473

21 Heemsoth J., Tegeler E., Rößner F., Hagen A., *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (2001), 185-190

22 Fu Z., Yin D., Yang Y., Guo X., *Applied Catalysis A, General* 124 (1995), 59-71

23 Kazansky V.B., Borovkov V.Yu., Serikh A.I., van Santen R.A., Anderson B.G., *Catalysis Letters* 66 (2000), 39-47

- 24 Beyer H.K., Karge H.G., Borbély G., *Zeolites* 8 (1988) 79-82
- 25 Beyer H.K., Pál-Borbély G., Keindl M., *Microporous and Mesoporous Materials* 31 (1999), 333-341
- 26 Heemsoth J., Tegeler E., Roessner F., Hagen A., *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (2001) 185-190
- 27 Schwag G.M. in Hauffe (Ed.), *Katalyse – Ausgewählte Kapitel aus der Katalyse einfacher Reaktionen*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1976), 160
- 28 Roessner F., Roland U., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 112 (1996) 401-412
- 29 Sandulescu I., Jirka I., Rebrov E., Urdă A., *Revue Roumaine de Chimie* 44 11-12 (1999), 1107-1112
- 30 Hesse M., Meier H., Zeeh B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1991
- 31 Riedel E., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1990)
- 32 Hollemann A.F., Wiberg E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin New York (1995)
- 33 Eggers-Borkenstein P., *Doktorarbeit*, Westfälische Universität Münster, (1998)

34 Henning C., Thiel F., Hallmeier K.H., Szargan R., Hagen A., Roessner F., *Spectrochimica Acta*, 49A (1993), 10, 1495-1497

35 Löffler E., *Doktorarbeit*, Universität Bremen (1997)

36 Weitkamp J., Puppe L., *Catalysis and zeolites*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1999)

37 Lei, Adelman, Sárkány, Sachtler, *Applied catalysis B:Environmental* 5 (1995) 245-256

38 Chen, Wang, Sachtler, *Physical chemistry and chemical physics* 2 (2000) 3083-3090

39 Ono Y., Kitagawa H., Sendoda Y., *Journal of the Japan Petroleum Institute* 30 (1987) 77-88

40 Salzer R., Finster U., Roessner F., Steinberg K.-H., Klæboe P., *Analyst* 117 (1992) 351.