

Dealuminierung von Zeolith ZSM-20 in der Flüssigphase

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

genehmigte



Dissertation

(D386)

Dipl.-Chem. Christian Roth

geboren in Dahn

Technische Universität Kaiserslautern

Fachbereich Chemie - Technische Chemie

Tag der wissenschaftlichen Aussprache : 28. Mai 2020

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst († 28.01.2019)

Übernahme durch: Prof. Dr. rer. nat. W.R. Thiel

Promotionsverfahren eröffnet am 25.04.2018

Für
Anna Maria,
Aliena Marie
&
Leonard Elijah

“Es ist nicht deine Schuld, dass die Welt ist wie sie ist.
Es wär’ nur deine Schuld, wenn sie so bleibt.”

Die Ärzte - "Deine Schuld"(Geräusch, 2003)

Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst †

Dekan:

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Promotionskommission:

Vorsitzender:

Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Werner R. Thiel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Martin Hartmann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2014 bis Februar 2018 in der Fachrichtung Technische Chemie am Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern.

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Stefan Ernst † für die Bereitstellung des interessanten Themas und die freundliche Zusammenarbeit danken, für die Aufnahme in den Arbeitskreis und für die Gewissheit, immer auf ein offenes Ohr zu stoßen.

In besonderem Maße danke ich Herrn Prof. Dr. Werner Thiel für die Übernahme von mehreren Promotionsverfahren aus unserer Arbeitsgruppe, darunter auch das meinige. Für Ihre fortwährende Unterstützung unseres Arbeitskreises, auch in den schwierigsten Zeiten, können wir Ihnen nicht genug danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Martin Hartmann bedanke ich mich vielmals für die Übernahme des Koreferats und bei Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg bedanke ich mich für die Übernahme des Vorsitzes meines Promotionsverfahrens.

Herzlichen Dank an Ina, dem schlagenden Herzen und der guten Seele unserer Arbeitsgruppe. Du hast immer Zeit für uns gefunden und standest uns mit Rat und Tat zur Seite.

Mein Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die unzähligen Diskussionen, die zahlreichen Impulse und die freundschaftliche Atmosphäre (besonders beim 9:00 Uhr Kaffee). Im Speziellen: Axel, Daniel und Oli.

Dank sagen möchte ich ebenfalls meiner Familie und besonders meiner Mutter, die mir während meines gesamten Studiums und meiner Promotion beigestanden haben. Ohne eure Unterstützung wäre es nicht möglich gewesen.

Und natürlich danke ich Anna, dem Fels in meiner Brandung. Deine andauernde Unterstützung und dein Verständnis haben mich stets beflügelt und gestärkt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat und ich, außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben habe oder zu erwerben versucht habe.

Christian Roth, Maßweiler, den 15. Februar 2020

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen	3
2.2 Zeolithe mit Faujasitstruktur	4
2.3 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen	9
2.4 Die Herkunft saurer Zentren bei Zeolithen – Azidität und relative Säurestärke- verteilung	11
2.5 Zeolith ZSM-20	13
2.6 Eine historische Übersicht der Disproportionierung von Ethylbenzol als kataly- tische Testreaktion	17
2.7 Disproportionierung von Ethylbenzol	21
2.7.1 Intra- und intermolekulare Isomerisierung	24
2.8 Postsynthetische Modifikation zur Dealuminierung	26
2.8.1 Dealuminierung durch Mineralsäuren und Wasserdampf	27
2.8.2 Dealuminierung mittels saurer Komplexierungsreagenzien	29
2.8.3 Dealuminierung mittels isomorpher Substitution	30
3 Experimentelle Methoden	33
3.1 Synthesevorschriften	33
3.1.1 Synthese von Zeolith Y	33
3.1.2 Synthese von Zeolith EMC-1	34
3.1.3 Synthese von Zeolith EMC-2	34
3.1.4 Synthese von Zeolith ZSM-20	34
3.1.5 Synthese von Core-Shell-Zeolith FAU-on-EMT	35
3.2 Aufarbeitung des kristallinen Produktes	35
3.3 Postsynthetische Modifikation	37
3.3.1 Dealuminierung durch Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung	37
3.3.2 Dealuminierung durch Oxalsäure	38

3.4	Charakterisierungsmethoden	40
3.4.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie	40
3.4.2	Stickstoffphysisorption	40
3.4.3	Atomabsorptionsspektroskopie	40
3.4.4	Rasterelektronenmikroskopie	40
3.4.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	41
3.4.6	Thermogravimetrische Analyse	41
3.5	Aufbau der Versuchsanordnung	42
3.6	Durchführung der katalytischen Experimente	45
3.7	Experimentelle Analytik	45
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Charakterisierung der Zeolithe mit Faujasit-Topologie	50
4.2	Einflussfaktoren bei der Synthese von Zeolith ZSM-20	55
4.3	Dealuminierung der Zeolithe mit Faujasitstruktur mittels Ammoniumhexafluorosilikat- und Oxalsäure-Lösung	61
4.4	Epitaxiale Intergrowths der FAU- und EMT-Topologie	79
4.5	Katalytische Untersuchung von sauren Zeolithen in der Disproportionierung von Ethylbenzol	90
4.5.1	Katalytische Untersuchung von Zeolith ZSM-20 und anderer Zeolithe mit Faujasitstruktur in der Ethylbenzoldisproportionierung	90
4.5.2	Katalytische Untersuchung des dealuminierten Zeolith ZSM-20 in der Ethylbenzoldisproportionierung	104
5	Zusammenfassung	112
	Literaturverzeichnis	117
	Anhang	126

1. Einleitung und Problemstellung

Zeolithe sind spätestens seit den 1960er Jahren wichtige Katalysatoren in der chemischen Industrie, nachdem diese 1954 von Union Carbide, synthetisch im industriellen Maßstab hergestellt, in den Markt eingeführt wurden [1, 2]. Ab diesem Zeitpunkt fanden Zeolithe industrielle Anwendung als Crack- und Isomerisierungs-Katalysatoren für Kohlenwasserstoffe. Des Weiteren wurden Zeolithe für die Aufreinigung von Kohlenwasserstoffen im industriellen Maßstab entdeckt [1, 2, 3, 4, 5]. Bis zum Jahre 2008 [5] wuchs der weltweite Bedarf an synthetischen Zeolithen und Molekularsieben auf 1,8 Mio. t an.

Anwendung finden diese, wie in Abbildung 1.1 illustriert, als Detergenzien (in Form von Ionenaustauscher), Katalysatoren und Adsorbentien. Dabei ist die Verwendung als Detergenzien mit 72 % (etwa 1,27 Mio. t) der größte Einzelmarkt für synthetische Zeolithe, bei dem Zeolith A als Ionenaustauscher wohl eine der wichtigsten Rollen spielt. Im zweitgrößten Einzelmarkt mit 17 % finden Zeolithe Anwendung als Katalysatoren. Mit mehr als 95 % ist das FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) der größte Verbraucher an Zeolith-Katalysatoren. In diesem werden vor allem Zeolith Y bzw. dessen hydrothermal stabilisierte Modifikation verwendet. Als Adsorbentien werden synthetische Zeolithe beispielsweise bei der Trocknung und Aufreinigung von Erdgas, bei petrochemischen Stoff-Strömen und bei der Luftzerlegung genutzt [5]. Dies machte 2008 11 % des Marktes für synthetisch hergestellte Zeolithe aus. Typische Preise für Zeolithe in den USA lagen 2008 für FCC-Katalysatoren zwischen 3 und 4 \$/kg, wobei spezielle Zeolith-Katalysatoren bis zu 20 \$/kg kosteten. Bei Adsorbentien betrug der Preis zwischen 5 und 9 \$/kg, bis zu 10 \$/kg bei speziellen Adsorbentien. Als Detergenzien wurden Zeolithe im Jahr 2008 für etwa 2 \$/kg verkauft [5].

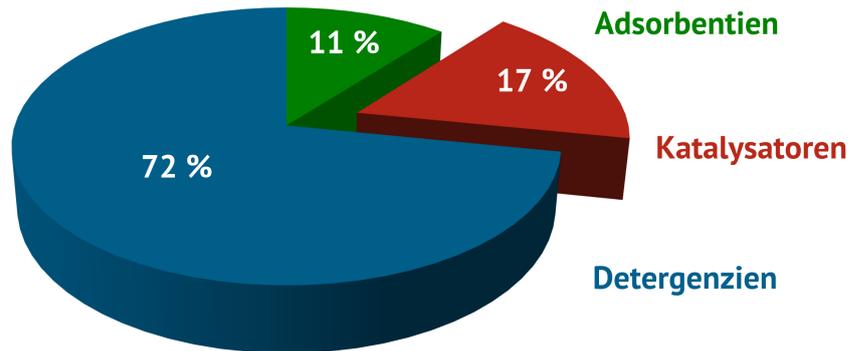


Abbildung 1.1: Übersicht des Marktes für synthetische Zeolithe im Jahr 2008 [5].

Im Fokus der vorliegenden Dissertation stehen die Synthese und die Dealuminierung in Flüssigphase von Zeolithen mit Faujasit-Topologie. Die Dealuminierung ist eine der wichtigsten post-synthetischen Modifikationsmethoden für Zeolithe, da dadurch beispielsweise die hydrothermale Stabilität sowie die sauren Eigenschaften [6] von Zeolithen verändert werden können. Ebenso wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Normaldruck-Strömungsapparatur konzipiert und aufgebaut sowie die damit verbundenen katalytischen Untersuchungen durchgeführt. Als Testreaktion wurde die Disproportionierung von Ethylbenzol ausgewählt, welche für die sauer katalysierte Umsetzung an Zeolith-Katalysatoren geeignet ist und seit 2002 von der IZA (International Zeolite Association) zur Charakterisierung von sauren Zeolithen empfohlen wird. Dabei steht nicht die reine kubische und hexagonale Faujasit-Struktur im Mittelpunkt dieser Arbeit, sondern eine Mischtopologie beider Kristallgitter, der Zeolith ZSM-20. Mischtopologien bei Zeolithen sog. Intergrowths besitzen die Besonderheit, dass sie veränderte Eigenschaften in Bezug auf die reinphasigen Kristallgitter, aus denen sie bestehen, aufweisen können [7, 8, 9, 10, 11]. Dadurch werden Intergrowths zu besonders interessanten Katalysatoren, da sie eine Erweiterung zu reinphasigen Zeolith-Katalysatoren darstellen.

2. Stand der Technik

2.1 Aufbau und Struktur von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit einem dreidimensionalen Kristallgitter, welches aus $TO_{4/2}$ -Tetraedern ($T = \text{Si}, \text{Al}$) aufgebaut und über Sauerstoffatome miteinander verbrückt ist. Das regelmäßige, mehrdimensionale Kristallgitter ist von Poren durchzogen [5, 12], welche aufgrund ihrer Ringöffnung in eng- (8-Ring), mittel- (10-Ring) und weitporig (12-Ring) unterteilt werden können. Aufgrund des genau definierten Porensystems erhalten Zeolithe formselektive Eigenschaften. Durch den Einbau von trivalenten Metallen in den Kristall, wie z. B. Aluminium, resultiert ein anionisches Gitter, dessen negative Ladungen in der Regel durch Kationen der Alkali- und Erdalkalimetalle ausgeglichen werden. Das Stoffmengenverhältnis von Silizium und Aluminium, Modul N genannt, ist ein wichtiges Charakteristikum von Zeolithen und wird nach Gleichung 2.1 berechnet.

$$N = \frac{n(\text{Si})}{n(\text{Al})} \quad (2.1)$$

Nach der Löwensteinregel [13] dürfen AlO_4 -Tetraeder aufgrund der geringen Stabilität der Al-O-Al-Bindung nicht direkt benachbart sein. Daher können ausschließlich Zeolithe mit einem Modul $N \geq 1$ verwirklicht werden. Im Jahre 1979 wurde von der IUPAC [14] (International Union of Pure and Applied Chemistry) ein Dreibuchstabencode zur eindeutigen Identifikation der Kristallgitter beschlossen, welcher in der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

Zeolithe können nicht nur in einem einzelnen Gittertyp kristallisieren. Es gibt mehrere Gittertypen, die sich lediglich durch ein oder wenige Symmetrieelemente unterscheiden. Stapelfehler im Zeolith-Kristall können zu Mischtopologien, den sogenannten Intergrowths, führen. Trotz der Stapelfehler werden bei Intergrowths die Poren in der Regel nicht blockiert. Als bekannteste Vertreter sind MFI/MEL [15, 16], FAU/EMT [17, 18] und ERI/OFF [19, 20] zu nennen.

Im Allgemeinen gibt es zwei Unterteilungen bei Intergrowths [21]: den Polytypismus und den epitaxialen Typ. Polytypismus liegt vor, wenn die individuellen Schichten, beispielsweise FAU- und EMT-Strukturen, in einem Material in unterschiedlicher Reihenfolge verwirklicht werden. Der epitaxiale Typ liegt vor, wenn ein fester Kristall von einem anderen überwachsen wird [21]. Ein epitaxialer Zeolith unterscheidet sich von einem Zeolith des Polytypismus dadurch, dass die unterschiedlichen Kristallgitter klar räumlich getrennt sind. Während der eine Gittertyp den Kern (Core) des Kristalls bildet, befindet sich der andere Gittertyp in der Hülle (Shell). Bei Zeolith ZSM-20 kristallisieren die unterschiedlichen Kristallgitter blockweise aus [18, 22, 23]. Demzufolge kann ZSM-20 dem Polytypismus zugeordnet werden.

2.2 Zeolithe mit Faujasitstruktur

Zeolithe mit Faujasit-Struktur besitzen 12-Ring-Porenöffnungen und lassen sich in ein kubisches (FAU) und ein hexagonales (EMT) Kristallgitter unterteilen. Die Gittertypen des kubischen und des hexagonalen Faujasits sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Beide Strukturen werden aus Schichten von Sodalith- bzw. β -Käfigen aufgebaut, welche über hexagonale Prismen verbunden sind. Das kubische Kristallgitter (FAU) besitzt die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ und die periodische Schichtenfolge ABCABC. Daraus resultiert der sog. Superkäfig (siehe Abbildung 2.3) mit vier 12-Ring-Eingängen mit einer Porenöffnung von $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ [24, 25]. Das hexagonale Kristallgitter (EMT) besitzt dagegen die Raumgruppe $P63/mmc$ und die

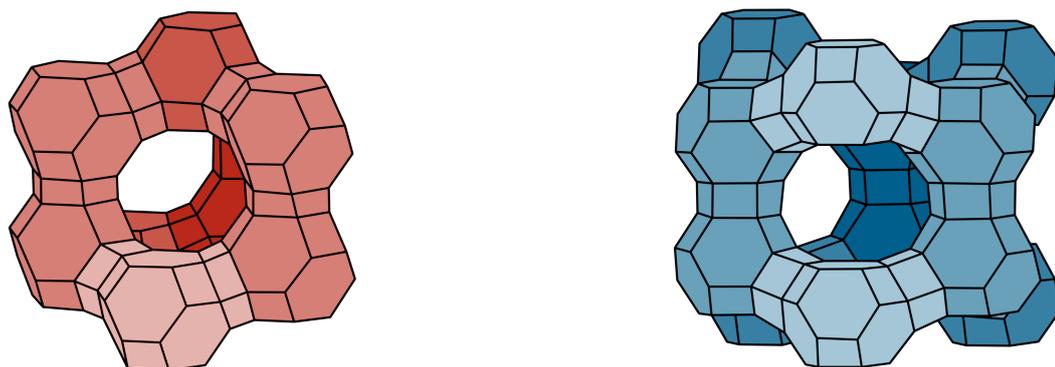


Abbildung 2.1: Klassische Darstellung des kubischen (FAU, *links*) und des hexagonalen (EMT, *rechts*) Faujasitgitters [17].

periodische Schichtenfolge ABAB. Daraus entsteht der sog. Hyperkäfig mit fünf 12-Ring-Eingängen mit drei Porenöffnungen von $6,5 \times 7,5 \text{ \AA}$ und zwei Porenöffnungen mit $7,3 \times 7,3 \text{ \AA}$.

Zusätzlich bildet sich beim hexagonalen Faujasit der sog. Hypokäfig (siehe Abbildung 2.3) mit drei 12-Ring-Eingängen aus. Beide Kristallgitter bilden ein dreidimensionales Porensystem [7, 24, 25]. Die unterschiedliche Schichtenabfolge entsteht durch Stapelfehler bei der Kristallisation. Die einzelnen Schichten sind dabei identisch aufgebaut und lediglich über eine Rotation um 70° oder durch eine Spiegelung entlang der Schichtebene ineinander überführbar [22, 23]. Durch die ABAB-Schichtenfolge bilden sich lineare Poren aus. Um dies zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 2.2 die Gittertypen mit direktem Blick in die Pore dargestellt. Bei der FAU-Struktur wird die Pore von einer Sodalith-Einheit der B-Schicht blockiert, wohingegen die Pore im hexagonalen EMT-Kristall linear verläuft [26].

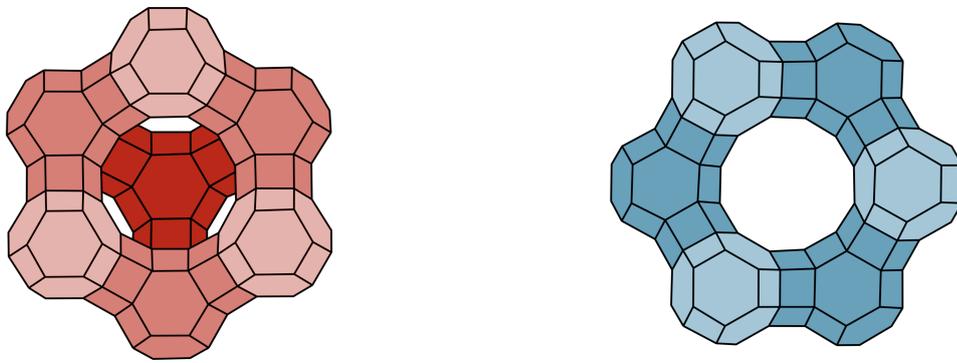


Abbildung 2.2: Gittertyp des kubischen (FAU, *links*) und des hexagonalen (EMT, *rechts*) Faujasits mit Blick in die Porenöffnung [27].

Zur Verdeutlichung der jeweiligen Kristallgitter des Faujasits ist in Abbildung 2.3 ein größerer Ausschnitt der Kristallgitter zu sehen. In dieser Darstellung können die charakteristischen Kavitäten der beiden Kristallgitter gut erkannt werden. Der bereits beschriebene Superkäfig (grün) der FAU-Struktur sowie der Hypo- (grau) und der Hyperkäfig (grün) der EMT-Struktur wurden dabei farblich hervorgehoben. Die Schichtenfolge für das kubische Kristallgitter entspricht in Abbildung 2.3 ABCA, während bei dem hexagonalen Kristallgitter eine ABA-Schichtenfolge illustriert ist. Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen dem kubischen und dem hexagonalen Faujasit sind die verschiedenen Morphologien der Kristallite. Während die kubische FAU-Gitterstruktur typischerweise als Oktaeder kristallisiert, wird beim hexagonalen EMT-Gitter eine hexagonale Morphologie beobachtet [17, 28].

Zeolithe mit Faujasit-Struktur unterscheiden sich weiterhin durch das Modul N oder das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis. Ein FAU-Kristallgitter wurde 1976 nach H. Pfeiffer [29] mit unterschied-

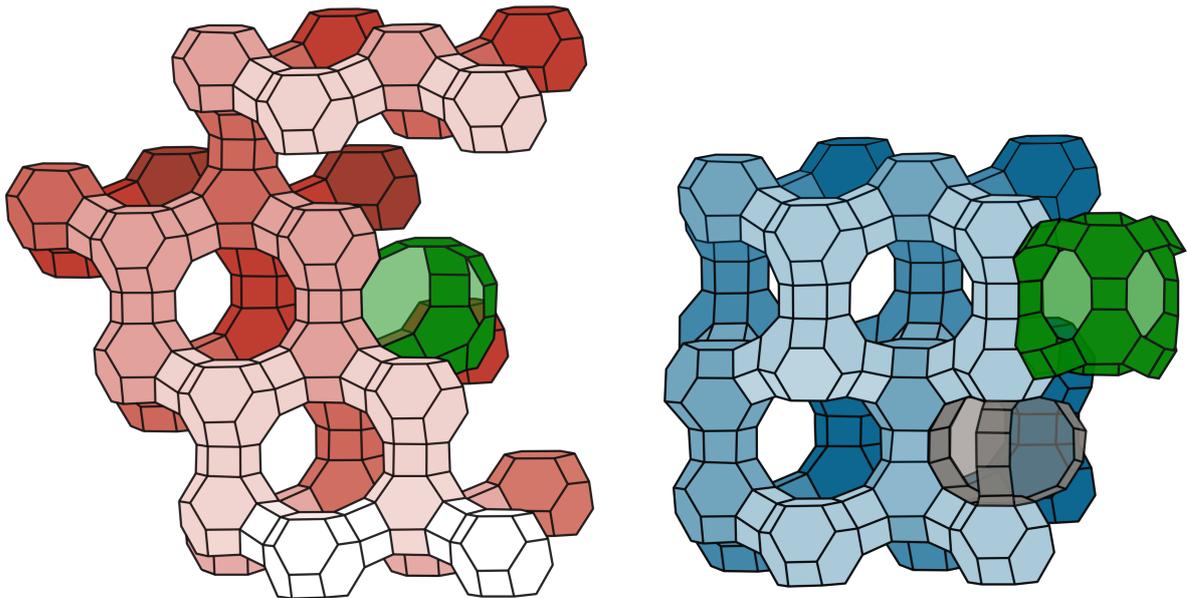


Abbildung 2.3: Kristallgitter des FAU (*links*) inklusive des Superkäfigs (grün) und von EMT (*rechts*) inklusive des Hypo- (grau) und Hyperkäfigs (grün) [25, 26].

lichen $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnissen wie folgt eingeteilt: Bei einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zwischen 1,0 - 1,4 liegt Zeolith X und zwischen 2,0 - 3,0 Zeolith Y vor. D.E.W. Vaughan et al. [30] fassten im Jahr 1992 die Zuordnung der $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse der Faujasite wie folgt zusammen: Bei einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zwischen 1,0 - 1,5 liegt Zeolith X vor, bei einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zwischen 1,5 - 3,0 Zeolith Y. Eine Besonderheit stellt Zeolith EMC-1 dar, welcher die kubische Faujasitstruktur besitzt und auch als high-silica-Faujasit bezeichnet wird. Dieser kann durch Verwendung des Templats 15-Krone-5 in einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von etwa 3,8 kristallisiert werden [31].

Darüber hinaus gibt es bei Faujasit-Zeolithen die Möglichkeit einer Mischtopologie der einzelnen Gittertypen. Ein Zeolith mit einer solchen Mischtopologie wird als Intergrowth bezeichnet. Intergrowths unterscheiden sich durch unterschiedliche Anteile und Abfolgen der jeweiligen Gittertypen. In Abbildung 2.4 ist eine Auswahl an FAU-EMT-Intergrowths mit deren Zusammensetzungen illustriert. Die kubischen Schichten wurden dabei in rot, die hexagonalen Schichten in blau hervorgehoben. Vertreter der jeweiligen reinen Faujasit-Phase sind Zeolith Y und EMC-2. Zeolith ZSM-20 hat typischerweise einen EMT-Anteil zwischen 50 - 70 % [18, 22]. Die Schichten des kubischen und des hexagonalen Faujasit-Gitters sind im Kristall blockweise verwirklicht [18, 22, 23]. Als weitere Intergrowths der FAU/EMT-Topologie sind beispielsweise

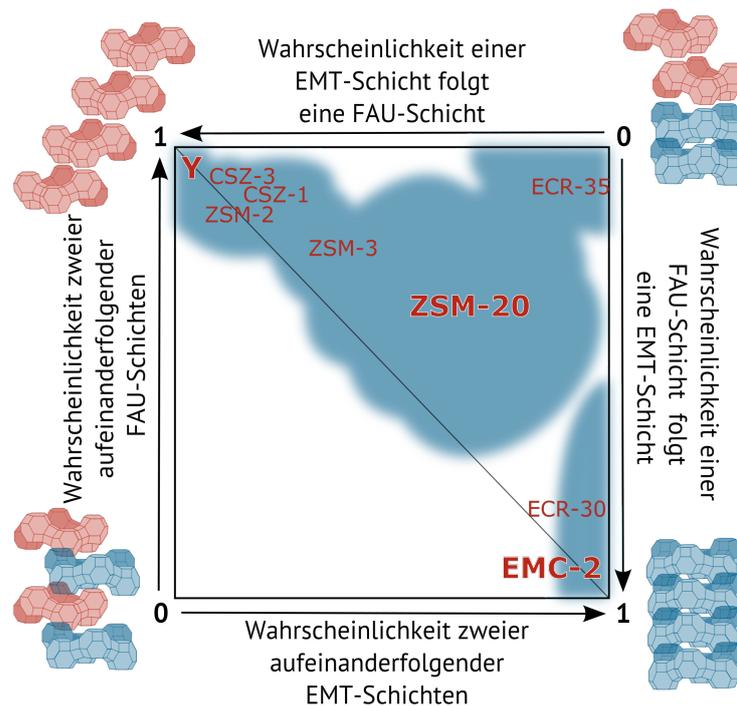


Abbildung 2.4: Zusammensetzungen von FAU-EMT-Intergrowths nach M.M.J. Treacy [18].

se Zeolith ZSM-2 [32], ZSM-3 [33, 34], CSZ-1 [35], CSZ-3 [36] sowie ECR-30 [37, 38, 39] und ECR-35 [30] zu nennen. Die Anteile der jeweiligen Gittertypen der genannten Intergrowths nach M.M.J. Treacy et al. [22] sind Abbildung 2.4 zu entnehmen.

Die Besonderheit bei der Synthese von Zeolith ZSM-2 und ZSM-3 ist die Verwendung von Lithium-Salzen [32, 33], während bei der Synthese von Zeolith CSZ-1 und CSZ-3 Caesium-Salze zur Anwendung kommen [35, 36]. Zur Synthese von Zeolith ECR-30 werden Triethylmethylammoniumionen als strukturdirigierendes Reagenz benötigt [37, 38, 39]. Zeolith ECR-35 kann sowohl mit Triethylmethylammonium- als auch mit Tetraethylammonium-Ionen als Templat hergestellt werden [30].

Der Übergang vom kubischen in das hexagonale Kristallgitter, wie er bei den FAU/EMT-Intergrowths vorkommt, ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Dabei wurde das kubische Kristallgitter rot und das hexagonale Kristallgitter blau hervorgehoben. Die grün gekennzeichnete Schicht kann beiden Gittertopologien zugeordnet werden und stellt somit den Übergangspunkt dar. Es wird dabei deutlich, dass beim Übergang vom Superkäfig des FAU- in den Hyperkäfig des EMT-Gitters die Pore in keiner Form blockiert wird. Grund dafür sind die verwandten Topologien und die sehr ähnlichen Porendurchmesser. Es sind in der Literatur noch

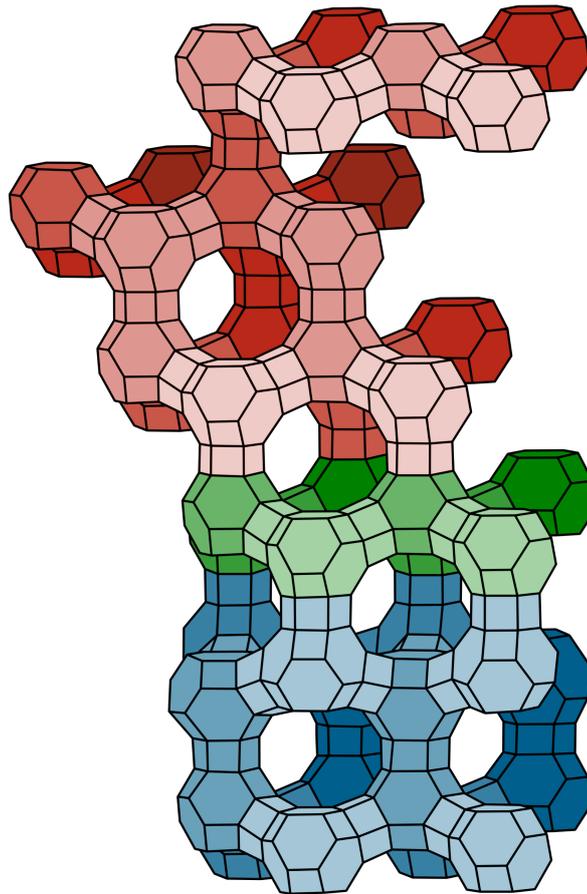


Abbildung 2.5: Übergang der FAU- in die EMT-Topologie, wie er bei Zeolith ZSM-20 vorkommt (in Anlehnung an [26]).

weitere Methoden bekannt, mit Hilfe derer man FAU/EMT-Intergrowths synthetisieren kann. Die meistverbreitete Methode ist die gleichzeitige Verwendung mehrerer Template. Im Falle von FAU/EMT-Intergrowths wäre dies 15-Krone-5 für das FAU- und 18-Krone-6 für das EMT-Gitter [7, 10]. Durch Variation der Templatanteile in der Synthese können unterschiedliche Zusammensetzungen der FAU/EMT-Intergrowths dargestellt werden [10].

H.-X. Li et al. [40] berichteten 1997 über eine weitere Technik, die zum Erhalt von FAU/EMT-Intergrowths führt. Dabei wird eine sog. Na-K-Al-Lösung (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Aluminiumhydroxid) verwendet. Die Kristallisation von Zeolith EMC-2 wird dazu unterbrochen und ein Teil der Mutterlauge durch die Na-K-Al-Lösung ersetzt. Anschließend wird die Kristallisation bei einer geringeren Temperatur fortgeführt. Diese Modifikation hat zur Folge, dass sich zum einen eine FAU-Phase ausbildet und zusätzlich der Aluminium-Gehalt des Zeolithen erhöht wird, wodurch ein low-silica-Intergrowth synthetisiert werden kann [40].

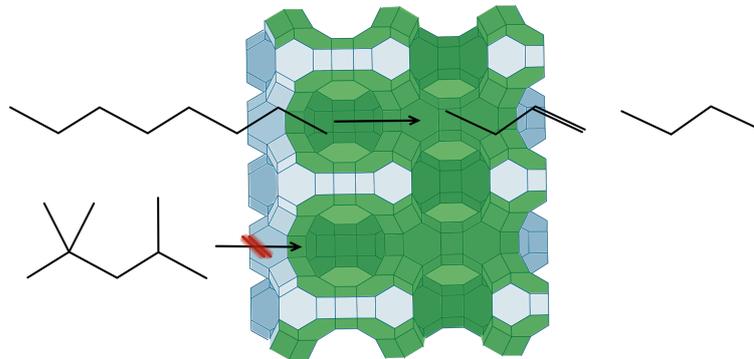
2.3 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen

Insgesamt sind weit mehr Gittertypen als FAU und EMT bekannt. Laut der IZA-SC (Structure Commission of the International Zeolite Association) sind 235 unterschiedliche Gittertypen bekannt (Stand August 2017) und es werden weiterhin neue Gittertypen entdeckt und ergänzt [41]. Zeolithe sind einzigartige Katalysatoren, deren gleichmäßige und einheitliche Poren in der Größenordnung der Reaktandmoleküle liegen, daher auch der Beiname Molekularsiebe. Die unterschiedlichsten Porengeometrien und Hohlräume, welche je nach Problemstellung spezifisch ausgewählt werden können, begründen deren formselektive Eigenschaften. Es werden grundsätzlich drei Arten von Formselektivität unterschieden, welche unter anderem auf P.B. Weisz et al. [42, 43] zurückzuführen sind und von S.M. Csicsery [44] in einem Reviewartikel zusammengefasst wurden:

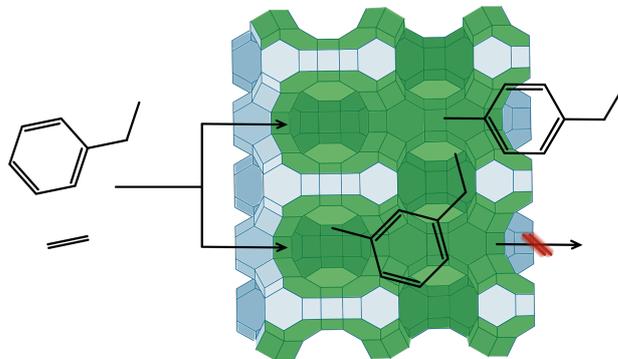
1. Reaktand- oder Eduktselektivität („reactant shape selectivity“)
2. Produktselektivität („product shape selectivity“)
3. Übergangszustands-Formselektivität („restricted transition state shape selectivity“)

Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Arten der Formselektivität ist in Abbildung 2.6 illustriert. Sowohl die Reaktand- als auch die Produktselektivität haben ihren Ursprung in einer Massentransportlimitierung. Die Reaktandselektivität ist vor allem bei der Spaltung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu finden, welche in Abbildung 2.6 (a), am Beispiel von n-Oktan, dargestellt wurde. Ein weiteres Beispiel ist die Hydrierung von Propen, 1-Buten und Isobuten über einem calciumionenausgetauschten, platinhaltigen Zeolith A [42, 45]. Dabei wird die Größe der Porenöffnung so gewählt, dass nur das gewünschte Edukt in die Pore eindringen und somit an die katalytisch aktiven Zentren im Inneren der Pore gelangen kann. Bei der Produktselektivität können alle Edukte in die Pore eindringen und reagieren, aber es kann nur ein bestimmtes Produkt mit entsprechender Geometrie die Pore im Anschluss wieder verlassen. Die Alkylierung von Toluol zur Darstellung von p-Ethyltoluol an Zeolith ZSM-5 ist ein Beispiel für eine produktselektive Reaktion (Abbildung 2.6 (b)) [46]. Die Übergangszustand-Formselektivität macht sich die Geometrie der Hohlräume zunutze. Diese wird so gewählt, dass sich aufgrund der sterischen Restriktion

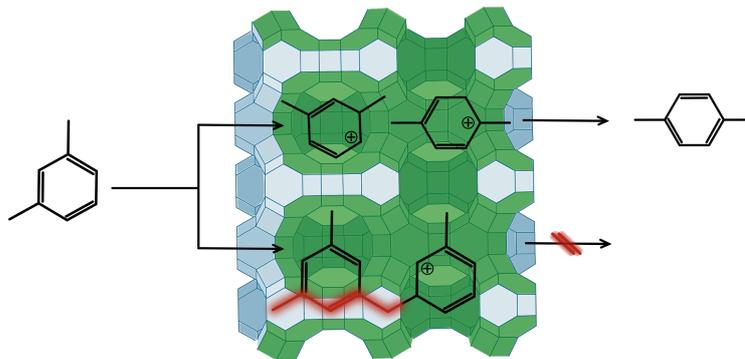
nur bestimmte Übergangszustände verwirklichen lassen. Als Beispiel ist die Isomerisierung von m-Xylol zu p-Xylol zu nennen (Abbildung 2.6 (c)) [47].



(a) Reaktandselektivität am Beispiel des Crackens von n-Oktan und 2,2,4-Trimethylpentan.



(b) Produktselektivität am Beispiel der p-Ethyltoluol Herstellung.



(c) Übergangszustand-Formselektivität am Beispiel der Isomerisierung von m-Xylol zu p-Xylol.

Abbildung 2.6: Drei Arten der Formselektivität in einem Zeolithgitter. Das Innere der Pore ist in der Abbildung grün hervorgehoben [47].

2.4 Die Herkunft saurer Zentren bei Zeolithen – Azidität und relative Säurestärkeverteilung

Die Möglichkeit der sauren Katalyse an Brønsted-sauren Zentren macht Zeolithe zu bemerkenswerten Materialien. Im Kristallgitter des Zeoliths wird ein tetraedrisch koordiniertes Siliziumatom durch ein trivalentes Element T , bspw. Aluminium, ersetzt. Das resultierende anionische Kristallgitter kann in eine Brønsted-saure Form überführt werden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben.

Der Aufbau von Brønsted-sauren Zentren ist in Abbildung 2.7 (A) dargestellt. Ein Brønsted-

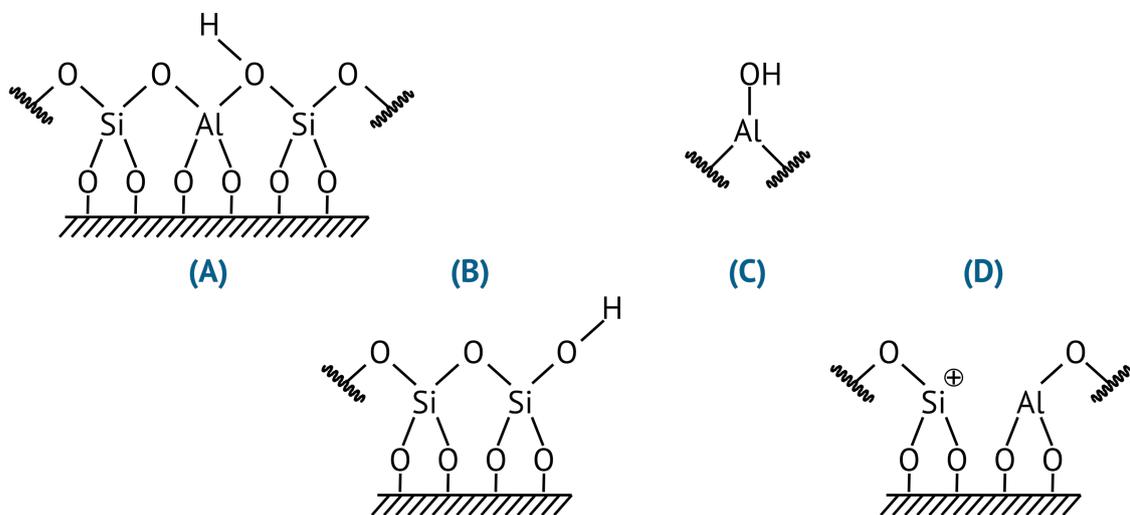


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Typen an Hydroxylgruppen und sauren Zentren in Zeolithen nach J. Weitkamp et al. [48].

saures Zentrum im Zeolith ist ein schwach gebundenes Proton an einer verbrückenden Sauerstoffbindung zwischen zwei tetraedrisch koordinierten Atomen, typischerweise Silizium und Aluminium [48]. Die Säurestärke eines Brønsted-sauren Zentrums hängt zum einen vom Winkel der Si-O-T-Bindung ab, welcher bei Zeolith Y zwischen 138° und 147° liegt [49]. Ebenso spielen die Bindungslänge der T-O-Bindung und die im Vergleich zu Silizium geringere Elektronegativität von Aluminium eine Rolle.

Nach der Löwensteinregel [13] kann in einem Zeolithgitter ein Aluminiumatom über Sauerstoffbrücken nur mit vier Siliziumatomen verbunden sein. Diese vier Siliziumatome können beim Faujasit ihrerseits mit neun T-Atomen in einer weiteren Koordinationssphäre verbunden sein. Auf dieser Tatsache beruht das next-nearest-neighbors-Konzept (NNN-

Konzept) [48, 50, 51], welches besagt, dass die Säurestärke einer Si-OH-T-Gruppe in einem Zeolith von der Anzahl der trivalenten T-Atome in dieser zweiten Koordinationssphäre, der NNN-Position, abhängt. Je geringer die Zahl der trivalenten T-Atome (bzw. je höher die Anzahl der Silizium-Atome) in NNN-Position, desto höher ist die Säurestärke der Si-OH-T-Gruppe. Somit würde ein isoliertes AlO_4 -Tetraeder (0-NNN) die größte Säurestärke besitzen, während ein AlO_4 -Tetraeder mit neun T-Atomen in NNN-Position (9-NNN) die geringste Säurestärke aufweist. Dieses Konzept ist bei Zeolithen mit einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis $\gg 11$ nur begrenzt anwendbar, da rein statistisch die 0-NNN-Positionen vorherrschend sind. Jedoch folgt bei Zeolithen mit einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zwischen 1 und 11 eine breite Säurestärkeverteilung von Brønsted-sauren Zentren.

Auf der äußeren Oberfläche des Zeolithkristalls oder an Defektstellen im Kristallgitter befinden sich terminale, Lewis-saure Silanolgruppen (Si-OH) (Abbildung 2.7 (B)), welche eine geringe Säurestärke besitzen [48]. Auch bei Al-OH-Gruppen, wie sie bei extraframework Aluminium-Spezies (Abbildung 2.7 (C)) und bei Gitterdefekten (Abbildung 2.7 (D)) vorkommen, liegen Lewis-saure Eigenschaften vor [48].

Eine weitere Möglichkeit, die sauren Eigenschaften von Zeolithen zu verändern, bietet die isomorphe Substitution. Unter isomorpher Substitution bei Zeolithen wird der Austausch von Aluminium durch andere Elemente im Kristallgitter verstanden. Dabei können die verwendeten Elemente unterschiedliche Valenzen aufweisen. Beim Einbau von trivalenten Elementen resultiert ein anionisches Kristallgitter, wie es „klassisch“ bei Aluminium und Gallium der Fall ist. Darüber hinaus können tetravalente Elemente, wie beispielsweise Titan, Germanium oder Zinn, in das Kristallgitter eingebaut werden, ein neutrales Kristallgitter und ein stark hydrophober Zeolith sind die Folge. Bekanntestes Beispiel hierfür ist Zeolith TS-1, von welchem erstmals 1983 von M. Taramasso et al. [52] berichteten und welcher industriell zur Oxidation von Propen zu Propylenoxid verwendet wird [53, 54].

Mittels der isomorphen Substitution können die sauren Eigenschaften der Brønsted-sauren Zentren direkt verändert werden. Aufgrund der charakteristischen T-O-Bindungslänge, der T-O-T-Bindungswinkel und der Elektronegativität bei unterschiedlichen trivalenten Elementen wird die Azidität beeinflusst. Bei der MFI-Topologie wurde beispielsweise eine Abstufung der Säurestärke in der Reihenfolge Bor \ll Eisen $<$ Gallium $<$ Aluminium gefunden [55].

2.5 Zeolith ZSM-20

Zeolith ZSM-20 wurde erstmals 1976 von J. Ciric [56] unter Verwendung von Tetraethylammoniumhydroxid als Templat synthetisiert. Eine optimierte Syntheseroute beschrieb 1980 E.W. Valyocsik [57]. Diese optimierten Syntheseparameter sind zur erfolgreichen und phasenreinen Herstellung von Zeolith ZSM-20 entscheidend, da die Kristallisation nur mit spezifischen Parametern möglich ist [11, 22, 23, 58]. Zu diesen Syntheseparametern gehört das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis, welches im Kristallgitter nur zwischen 4 und 5 verwirklicht werden kann [59, 60]. Typischerweise wird ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 4,2 angegeben [22, 23]. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Kristallisation von ZSM-20 ist der Anteil des Templats Tetraethylammoniumhydroxid. In der Arbeit von E.G. Derouane et al. [61] wurde gezeigt, dass Tetraethylammoniumionen für etwa 40 % des Ladungsausgleichs des Kristallgitters verantwortlich sind, obgleich der Anteil im Synthesegel wesentlich höher liegt als im fertigen Zeolith. Von Z. Gabelica et al. [60] wurde eine Variation der Tetraethylammoniumhydroxid-Konzentration untersucht. Es wurde gezeigt, dass bei einer Erniedrigung der Templatkonzentration, unabhängig von der verwendeten Siliziumquelle, die Kristallisation von Zeolith Beta (BEA) begünstigt wird.

Für die erfolgreiche Darstellung von ZSM-20 werden in der Literatur einige Störparameter beschrieben, die es zu minimieren gilt. Der bei der Hydrolyse der Siliziumquelle (z.B. Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat) entstehende Alkohol hemmt die Kristallisation von Zeolith ZSM-20, weswegen er möglichst komplett aus dem Synthesegel entfernt werden sollte. Bereits geringe Spuren an Alkohol beeinflussen die Kristallinität erheblich [23, 58]. Grund dafür könnte die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante im Synthesegel sein, welche durch Alkohol verursacht wird. Die veränderten physikalisch-chemischen Eigenschaften im Synthesegel erschweren bzw. verhindern die Kristallisation von Zeolith ZSM-20 [58]. Eine destillative, vollständige Entfernung des Alkohols aus dem Synthesegel ist aufgrund der Bildung eines Alkohol-Wasser-Azeotrops nicht möglich [58].

Der bei der Hydrolyse der Siliziumquelle freiwerdende Alkohol kann durch die Variation der Siliziumquelle verändert werden. Eine genaue Untersuchung der Alkoholhomologen

wurde 1988 von S. Ernst et al. [62] durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Tetramethylorthosilikat (TMOS), Tetraethylorthosilikat (TEOS), Tetrapropylorthosilikat (TPOS) und Tetrabutylorthosilikat (TBOS) als Siliziumquelle bei der Synthese eingesetzt. Die Kristallisation von ZSM-20 konnte durch die Verwendung von Tetramethylorthosilikat (TMOS) im Vergleich zu Tetraethylorthosilikat (TEOS), der „klassischen“ Siliziumquelle [57], von zwölf auf sechs Tage reduziert werden. Beim Einsatz von Tetrapropylorthosilikat (TPOS) konnte einzig die Bildung von Zeolith Beta nach über 21 Tagen und beim Einsatz von Tetrabutylorthosilikat (TBOS) konnten selbst nach 28 Tagen keine kristalline Phase beobachtet werden. Als Ursache wurde die Bildung eines Azeotrops von Propanol bzw. Butanol mit Wasser angegeben. Aufgrund der vergleichsweise höheren Siedepunkte von Propanol und Butanol wird die Entfernung des jeweiligen Alkohols aus dem Synthesegel erschwert.

Ein weiterer Inhibitor für die ZSM-20 Kristallisation ist Kalium. Der negative Einfluss wurde erstmals 1988 von S. Ernst et al. [62] beschrieben. Dabei wurde unter anderem der Einfluss von Natrium- und Kaliumchlorid auf die ZSM-20 Synthese untersucht. Als Resultat folgte, dass sich bei vermehrter Zugabe von Natriumchlorid die Synthesezeit deutlich verlängert. Bei der Zugabe von Kaliumchlorid wird die Kristallisation von Zeolith ZSM-20 sogar inhibiert und es konnte nur Zeolith Beta als Fremdphase nachgewiesen werden. Zeolith Beta ist aufgrund der Verwendung des selben Templats [63] und einer ähnlichen Gelzusammensetzung eine oft beobachtete Fremdphase bei der Synthese von Zeolith ZSM-20. Ein generell zu beobachtender Trend ist beispielsweise, dass eine Temperaturerhöhung bei der Kristallisation bevorzugt Zeolith Beta entstehen lässt, während Temperaturen um 100 °C die Bildung von Zeolith ZSM-20 begünstigen [58, 60]. Eine Senkung der Templatkonzentration und damit auch des pH-Wertes begünstigt ebenfalls die Bildung von Zeolith Beta, da in diesem Fall die Gelzusammensetzung mehr einer Beta-Synthese angeglichen wird [58].

Weiterhin ist für die Kristallisation von Zeolith ZSM-20 das $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis ein wichtiger Faktor. Das optimale $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis liegt laut E.W. Valyocsik [57] zwischen 8 und 10. Gelzusammensetzungen außerhalb dieses Bereichs führen oft zur Bildung einer Zeolith Beta- oder Y-Fremdphase [60].

Der Einsatz von Seeds in der ZSM-20 Kristallisation wurde von N. Dewaele et al. [58] als ineffizient beschrieben, da diese sich im Synthesegel auflösen bevor die Kristallisation von ZSM-20 beginnt. Dem widersprach die Studie von Z. Gabelica et al. [60], welche durchaus einen Stabilisierung von Zeolith ZSM-20 über 27 Tage ohne das Auftreten einer Zeolith Beta-Fremdphase aufzeigte. In einer Untersuchung von S. Ernst et al. [62] wurde gezeigt, dass durch die Zugabe von Seeds und einer Alterung von einer Stunde bei Raumtemperatur die Kristallisation von Zeolith ZSM-20 nach etwa neun Tagen abgeschlossen war. Einen wesentlich größeren Einfluss als die Zugabe von Seeds hat die alleinige Alterung des Synthesegels bei Raumtemperatur. Es konnte gezeigt werden, dass eine Alterung von einem Tag bei Raumtemperatur die Kristallisation von Zeolith ZSM-20 auf etwa sieben Tage reduziert. Bei einer alleinigen Alterung des Synthesegels um eine Stunde bzw. drei Tage bei Raumtemperatur verlängerte sich die Kristallisation um zehn bzw. dreizehn Tage.

Der genaue Aufbau von Zeolith ZSM-20 wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von J.M. Newsam et al. [22] und D.E.W. Vaughan et al. [23] 1989 aufgeklärt und publiziert. Der Intergrowth ZSM-20 besteht aus Blocks des kubischen und des hexagonalen Faujasits. Dabei wird in der Regel ein EMT-Gitteranteil zwischen 50 - 70 % erreicht [18, 22]. Die Morphologie von Zeolith ZSM-20 wird als „*twinned and intergrown hexagonal plates*“ [23] mit einer Kristallitgröße von 0,5 µm bis 2 µm [8, 59, 61, 64] beschrieben.

Aufgrund der Faujasit-Topologie und deren weiten 12-Ring-Poren ist Zeolith ZSM-20 generell ein interessanter cracking [56] und hydrocracking [65] Katalysator. J. Dwyer et al. [8] untersuchten Zeolith ZSM-20 im Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen, ultrastabilen Zeolith Y (USY) beim cracken von gas oil. Dabei erreichte Zeolith ZSM-20 einen leicht höheren Umsatz als der Industriekatalysator. Vorwiegend in der Dieselfraktion zeigte Zeolith ZSM-20 höhere Umsätze, während die Umsätze an C₁- und C₂-Produkten im Vergleich zu Zeolith USY niedriger waren. H. Kosslick et al. [9] zeigten 1992, dass Zeolith ZSM-20 beim cracking von n-Hexan andere katalytische Eigenschaften im Vergleich zu Zeolith Y besitzt. Zeolith ZSM-20 war dabei nicht nur wesentlich aktiver, sondern lieferte zusätzlich ein anderes Produktspektrum. Der deutlichste Unterschied war der signifikant höhere Anteil von Aromaten im Produktspektrum. L.N. Belandría et al. [7] veröffentlichten 2008 eine Studie über die Herstel-

lung und katalytische Performance von platinhaltigen FAU/EMT-Intergrowths in der n-Pentan Hydroisomerisierung. Die untersuchten FAU/EMT-Intergrowths wurden durch die Verwendung von zwei Templaten in einer Hydrothermalsynthese hergestellt. L.N. Belandria et al. konnten zeigen, dass die Aktivität der Intergrowth-Katalysatoren in der n-Pentan Hydroisomerisierung unter den gleichen Reaktionsbedingungen höher im Vergleich zu den einzelnen Reinphasen war. Die gefundene Reihenfolge der katalytischen Aktivität betrug $FAU/EMT > EMT \geq FAU$. G. González et al. [10] untersuchten die Isomerisierung von m-Xylol bei FAU/EMT-Intergrowth im Vergleich zu dessen Reinphasen. Dabei wurden die Intergrowths ebenfalls durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Templaten synthetisiert. In der Isomerisierung von m-Xylol zeigten alle untersuchten FAU/EMT-Intergrowths eine höhere Stabilität als die entsprechenden reinen Zeolithphasen. Darüber hinaus wurde bei den Mischtopologien die Anwesenheit von größeren Hohlräumen und Poren aufgrund des Produktspektrums der m-Xylol Isomerisierung publiziert. Somit wurde ein katalytischer Nachweis der veränderten Topologie der Intergrowths im Vergleich zu deren reinen Zeolithphasen erbracht. H. Kosslick et al. [11] setzten sich ebenfalls mit der Isomerisierung von m-Xylol an Zeolith Y und ZSM-20 auseinander. Dabei konnten H. Kosslick et al. eindrucksvoll zeigen, dass bei der Isomerisierung von m-Xylol an Zeolith ZSM-20 der Umsatz wesentlich höher ist als bei Zeolith Y. Dies konnte für einen Temperaturbereich zwischen 300 - 450 °C gezeigt werden, wobei sich die Umsätze je nach Reaktionstemperatur um einen Faktor zwischen 7 und 11 unterscheiden. Zusätzlich wurde die Disproportionierung von Ethylbenzol in einem Temperaturbereich zwischen 300 - 450 °C untersucht. Dabei wurde bei der Umsetzung an Zeolith ZSM-20 ein komplett anderes Produktspektrum und ein anderer Umsatz als bei Zeolith Y beobachtet. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die hier verwendeten Reaktionsparameter nicht mit den späteren von der IZA [66] empfohlenen Reaktionsparametern vergleichbar sind. R.M. Dessau [67] untersuchte unterschiedliche nicht saure, Natriumionenausgetauschte Zeolithe in der Diels-Alder-Reaktion, darunter auch Zeolith Y und ZSM-20. Das Ergebnis der katalytischen Umsetzung von Butadien bei vergleichbaren Bedingungen zeigte, dass Zeolith ZSM-20 mehr als den fünffachen Umsatz im Vergleich zu Zeolith Y aufwies. Als Begründung wurde die bessere Aufkonzentration von Kohlenwasserstoffen in den Hohlräumen genannt, welche die Reaktionsrate von bimolekularen Reaktionen begünstigt.

2.6 Eine historische Übersicht der Disproportionierung von Ethylbenzol als katalytische Testreaktion

Erstmals wurde die Disproportionierung von Ethylbenzol als Testreaktion von H.G. Karge et al. [68] 1982 an Zeolith Mordenit (MOR) vorgestellt. Dabei wurde Zeolith Mordenit mit verschiedenen Alkali- und Erdalkaliionen bis hin zu seltenen Erden ionenausgetauscht. Zusätzlich wurde Mordenit mittels Salpetersäure dealuminiert und alle Materialien katalytisch untersucht. H.G. Karge et al. fanden heraus, dass die Brønsted-sauren Zentren katalytisch aktiv sind, jedoch nicht die Lewis-sauren. Eine Desaktivierung der Katalysatoren wurde bei den gewählten Versuchsparametern nicht beobachtet. Da die Reaktionsrate linear zur Dichte der Brønsted-sauren Zentren ist, kann die Disproportionierung von Ethylbenzol zur Charakterisierung der Azidität von Zeolithen verwendet werden. H.G. Karge et al. schlugen die Disproportionierung von Ethylbenzol darüber hinaus als Testreaktion zur Charakterisierung von Zeolithen und anderen festen Katalysatoren, welche in der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Prozessen verwendet werden, vor.

Bei der Weiterführung dieser Arbeit untersuchten H.G. Karge et al. [69] im Jahr 1983 Zeolith X, Y, L und ZSM-5. Eine Desaktivierung und die Bildung von Koks wurde nicht beobachtet, solange die Disproportionierung von Ethylbenzol selektiv ablief. Benzol und die unterschiedlichen Diethylbenzol-Isomere traten in einem molaren Verhältnis von ungefähr 1 : 1 auf, während das Auftreten von Nebenprodukten nicht festgestellt werden konnte. Die Autoren kamen zu der Erkenntnis, dass eine Korrelation zwischen den Brønsted-sauren Zentren und der Disproportionierungsrate nur bei strukturell verwandten Zeolithen festgestellt werden konnte. Durch Titration mit verschiedenen Butylaminen [69, 70] (Hammett Indikatoren) der sauren Zeolithe wurde festgestellt, dass nur ein Teil der Brønsted-sauren Zentren für die Reaktanden zugänglich und somit an der Katalyse beteiligt sind.

Im Jahr 1984 verglichen H.G. Karge et al. [71] mittelporige Pentasil-Zeolithe (ZSM-5 und ZSM-11) mit dealuminiertem Zeolith Mordenit in der Ethylbenzoldisproportionierung. Die Pentasil-Zeolithe zeigten im Gegensatz zu Mordenit keine Induktionsphase. Als Grund wurde ein anderer ablaufender Mechanismus (Ethyl-Transfer-Mechanismus) genannt. Darüber hin-

aus wurden bei den Pentasil-Zeolithen aufgrund ihrer formselektiven Eigenschaften keine 1,2-Diethylbenzol-Isomere gebildet. Aus Adsorptionsexperimenten wurde gefolgert, dass der Zugang von ortho-Isomeren in das Porensystem bei ZSM-5 sterisch gehindert sein muss.

In der von M. Neubert et al. [70] 1988 veröffentlichten Studie wurden Zeolithe mit Faujasit-Struktur mit einer Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung dealuminiert, einer damals relativ neuen Methode, welche 1986 von D.W. Skeels und G.W. Breck [72] entwickelt wurde. Bei der Ethylbenzoldisproportionierung wurde eine Induktionsphase, gefolgt von einer stabilen stationären Phase, beobachtet. Das Produktverhältnis zwischen Benzol und den Diethylbenzol-Isomeren lag im stationären Zustand nahe 1 : 1 mit einer typischen Isomeren-Verteilung von etwa 5 % 1,2- (ortho-), 61 % 1,3- (meta-) und 34 % 1,4- (para-) Diethylbenzol [70]. Anhand der Kombination von spektroskopischen und katalytischen Charakterisierungsmethoden konnte durch steigende Dealuminierung gezeigt werden, dass sowohl die Dichte als auch die Stärke der Brønsted-sauren Zentren wichtig für die Aktivität der stationären Phase von Faujasit-Katalysatoren bei der Ethylbenzoldisproportionierung sind. Die Aktivität im stationären Zustand stieg mit dem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis bis zu einem Wert von 5,8. Ab diesem Bereich des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses wird bei Faujasiten die Abnahme der Dichte der sauren Zentren von der gleichzeitigen Steigerung der Säurestärke ausgeglichen. Darüber hinaus könnte durch eine Dealuminierung die Anzahl der sauren Zentren und der dadurch teilweise entstehende Verlust der Kristallinität dazu führen, dass ein stark dealuminiertes Zeolith Y die gleiche Aktivität im stationären Zustand erreicht wie der unmodifizierte Katalysator. In diesem Szenario würde sich die Induktionsphase des dealuminierten Zeoliths verkürzen.

1994 wurde eine Studie von H.G. Karge et al. [73] veröffentlicht, bei der verschiedene weitporige, unterschiedlich stark lanthanionenausgetauschte Zeolithe (Y, EMC-2, L und Beta) in der Ethylbenzoldisproportionierung untersucht wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Länge der Induktionsphase stark von der Anzahl der sauren Zentren bzw. dem Austauschgrad mit Lanthanionen abhängig ist. Dies wurde 1997 von U. Weiß et al. [74] bestätigt. Ebenfalls wurde dort auf den Einfluss von Porengröße und -geometrie auf den stationären Zustand hingewiesen. Zusätzlich wurde ein neues mechanistisches Modell für die Induktionsphase mit einem trizyklischen Aromaten als Übergangszustand vorgestellt.

U. Weiß [75] behandelte 1998 die Disproportionierung von Ethylbenzol für die Charakterisierung der Azidität und Porenstruktur von Zeolithen in ihrer Dissertation. Dabei untersuchte sie lanthanionenausgetauschte Faujasite und das Auftreten einer Induktionsphase bei weitporigen Zeolithen. Das Defizit an Diethylbenzol in der Induktionsphase konnte mit der selektiven Adsorption an den zugänglichen sauren Zentren korreliert werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Zusammensetzung der Diethylbenzol-Isomeren im stationären Zustand an Zeolith Y nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Es wurde außerdem ein Reaktionsschema aufgestellt, welches die meisten experimentellen Befunde miteinander verbindet. Ein Ethylgruppen-Transfer auf Ethylbenzol in einer intermolekularen Isomerisierung der Diethylbenzole nimmt für das vorgestellte Reaktionsschema eine Schlüsselrolle ein. Zusätzlich wurde ein chemisches Modell der Spezies entworfen, die in der Ethylbenzoldisproportionierung selbst gebildet werden und auf dem Katalysator adsorbiert zu dessen erhöhter Transalkylierungsaktivität führen. Außerdem wurden verschiedene weit- und mittelporige Zeolithe mit unterschiedlichen Hohlraumarchitekturen in der Ethylbenzoldisproportionierung untersucht.

N. Arsenova-Härtel et al. [76] untersuchten 1999 die auftretende Induktionsphase der Ethylbenzoldisproportionierung im Detail. Die Autoren nahmen an, dass die Induktionsphase der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolithen zum einen den Aufbau von Kettenträger-Spezies im Streitwieser-Reif-Mechanismus (siehe Kapitel 2.7) und zum anderen die Etablierung eines Sorptionsgleichgewichtes der Reaktanden widerspiegelt. Diese beiden Faktoren werden wiederum stark durch die Porenstruktur, die katalytische Aktivität und die Versuchsparameter (Temperatur, Verweilzeit, Konzentration und Verunreinigungen) beeinflusst. N. Arsenova-Härtel et al. betrachteten die Induktionsphase in der Disproportionierung als beendet, wenn die gleichen Ausbeuten von Benzol und von Diethylbenzolen in der Gasphase zu finden waren oder sich die Ausbeuten über die Zeit nur sehr langsam veränderten.

V. Mavrodinova et al. [77] berichteten 2004 über InO^+ -modifizierten Zeolith Y in der Disproportionierung von Toluol und Ethylbenzol. Das Einbringen der Lewis-sauren InO^+ -Spezies hat eine Veränderung in der Katalyse im Vergleich zu reinen Brønsted-sauren Zeolithen zur Folge.

Eine wesentliche Steigerung der Alkyltransferaktivität und das Ausbleiben einer Induktionsphase wurde beobachtet. Als Grund gaben die Autoren eine schnellere Hydridabstraktion und die Ausbildung von Benzylkationen durch die Lewis-sauren InO^+ -Spezies an.

Die IZA (International Zeolite Association) empfahl 2002 offiziell die Disproportionierung von Ethylbenzol als Standardreaktion zur Charakterisierung saurer Zeolith-Katalysatoren [66]. In diesem Zusammenhang wurde die Reaktion in fünf unterschiedlichen Laboren durchgeführt, wobei auf die genaue Einhaltung der Standards hingewiesen wurde. Es konnte gezeigt werden, dass das Einhalten der vorgegebenen Parameter reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Die Autoren wiesen jedoch darauf hin, dass die Disproportionierung von Ethylbenzol keine einfach zu handhabende Reaktion ist und bei unterschiedlichen Versuchsaufbauten keine identischen Katalyseergebnisse generiert werden können („... *the disproportionation of ethylbenzene on a 12-MR zeolite certainly is not the simple reaction that may allow to obtain similar results in different reactor setups.*“) [66].

H.-K. Min et al. [78] untersuchten 2010 mit Hilfe der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) die Ethylbenzoldisproportionierung an Lanthan-modifiziertem Zeolith Y. Durch die Identifikation sterisch anspruchsvoller trizyklischer aromatischer Intermediate publizierten H.-K. Min et al. einen neuen dual-cycle-Mechanismus, da deren Entstehung nicht über den bimolekularen Reaktionsmechanismus erklärt werden können. Im Jahr 2011 konnten H.-K. Min et al. [79] anhand ausgewählter mittelporiger Zeolithe, welche größere Hohlräume besaßen, den Ablauf des dual-cycle-Mechanismus ebenfalls in diesen Zeolithen nachweisen. Dies wurde 2013 von X. Yi et al. [80] durch eine theoretische Studie zur Möglichkeit der Bildung dieser sterisch anspruchsvollen Intermediate in verschiedenen Zeolithen bestätigt. Der dual-cycle-Mechanismus ist dabei sehr stark an den von U. Weiß [74, 75] publizierten Mechanismus angelehnt, worauf X. Yi et al. auch hinwiesen.

2.7 Disproportionierung von Ethylbenzol

Im Jahre 1960 legten A. Streitwieser und L. Reif [81] die Grundlagen für einen völlig neuen Reaktionsweg durch eine kinetische Untersuchung über die Disproportionierung von isoto-
penmarkiertem Ethylbenzol durch Lewis-saure Katalysatoren wie Aluminiumbromid (AlBr_3) oder Galliumbromid (GaBr_3) und Bromwasserstoff (HBr). Bei diesem Reaktionsweg wurde über die Bildung von einem Diphenylethan-Kation als Intermediat berichtet. Zu Beginn der Ethylbenzoldisproportionierung wird die Protonierung von Styrol, welches in geringen Mengen als Verunreinigung in Ethylbenzol zu finden ist, als vorgeschalteten Reaktionsschritt zur Bildung des Phenylethyl-Carbenium-Ions (**2**) angenommen. Als weitere Möglichkeit stellten A. Streitwieser und L. Reif [81] einen Hydrid-Transfer in Aussicht, welcher in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Die Bildung des sterisch anspruchsvollen Diphenylethan-Kations (**3**) gilt bei diesem bimolekularen Mechanismus als Schlüsselschritt, welcher 2008 durch eine Arbeit von J. Huang et al. [82] durch eine NMR-Studie spektroskopisch in einem Faujasit erstmals nachgewiesen werden konnte.

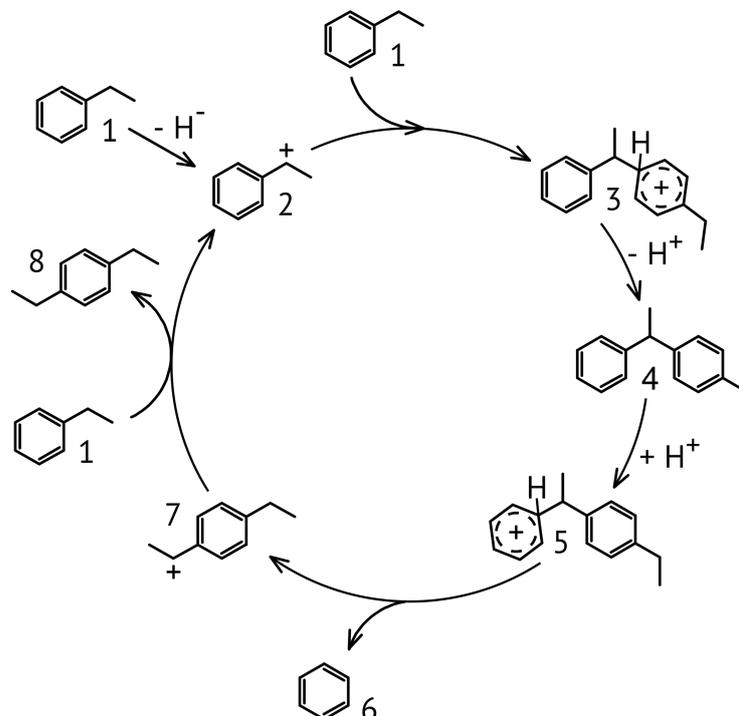


Abbildung 2.8: Disproportionierung von Ethylbenzol über die bimolekularen Diphenylethan-Route [82].

Die Ethylbenzoldisproportionierung nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] beginnt mit der Bildung eines Phenylethyl-Kations (**2**), welches mit Ethylbenzol (**1**) zu dem sterisch anspruchsvollen Diphenylethan-Kation (**3**) reagiert. Mittels eines Deprotonierungs-Protonierungs-Schritt bildet sich das Kation (**5**), welches durch die Abspaltung von Benzol (**6**) zu dem Diethylbenzol-Kation (**7**) reagiert. Durch die Reaktion mit einem weiteren Ethylbenzol (**1**) bilden sich Diethylbenzol (**8**) und ein Phenylethan-Kation (**2**), womit der Zyklus neu beginnt.

Durch die sterische Restriktion des Diphenylethans kann dieser bimolekulare Mechanismus nicht in mittelporigen Zeolithen wie Zeolith ZSM-5 stattfinden. Deshalb wird bei mittelporigen Zeolithen ein monomolekularer Ethyl-Transfer-Mechanismus über ein Ethoxy-Intermediat angenommen [82].

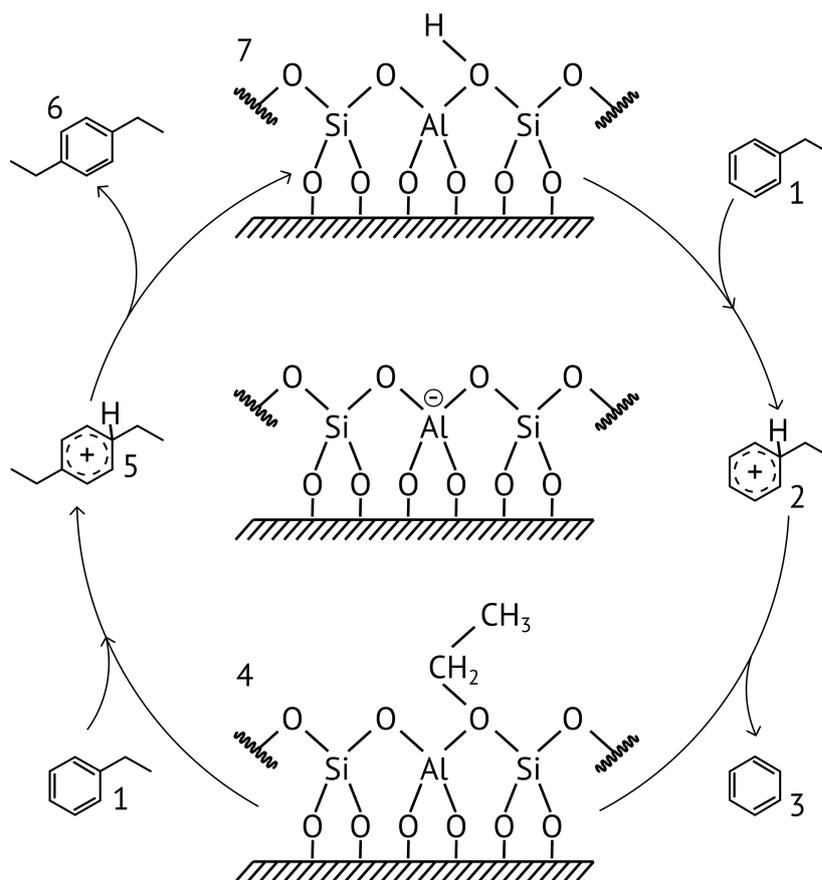


Abbildung 2.9: Monomolekularer Ethyl-Transfer-Mechanismus der Disproportionierung von Ethylbenzol [82].

Nach der Adsorption von Ethylbenzol (**1**) auf dem Zeolithen wird der aromatische Ring proto-

niert zu einem Ethylzyklohexadienyl-Kation (**2**). Dieser σ -Komplex spaltet sich in Benzol (**3**) und in ein Ethyl-Kation, welches an dem Brønsted-sauren Zentrum des Zeolithen unter Ausbildung einer Ethoxy-Spezies (**4**) stabilisiert wird. Durch die Reaktion mit einem weiteren Ethylbenzol (**1**) wird ein Diethylbenzol-Kation (**5**) gebildet, welches am aromatischen Ring protoniert ist. Mittels eines Protonentransfers auf das deprotonierte Brønsted-saure Zentrum des Zeolithen entsteht Diethylbenzol (**6**) und der Katalysezyklus schließt sich.

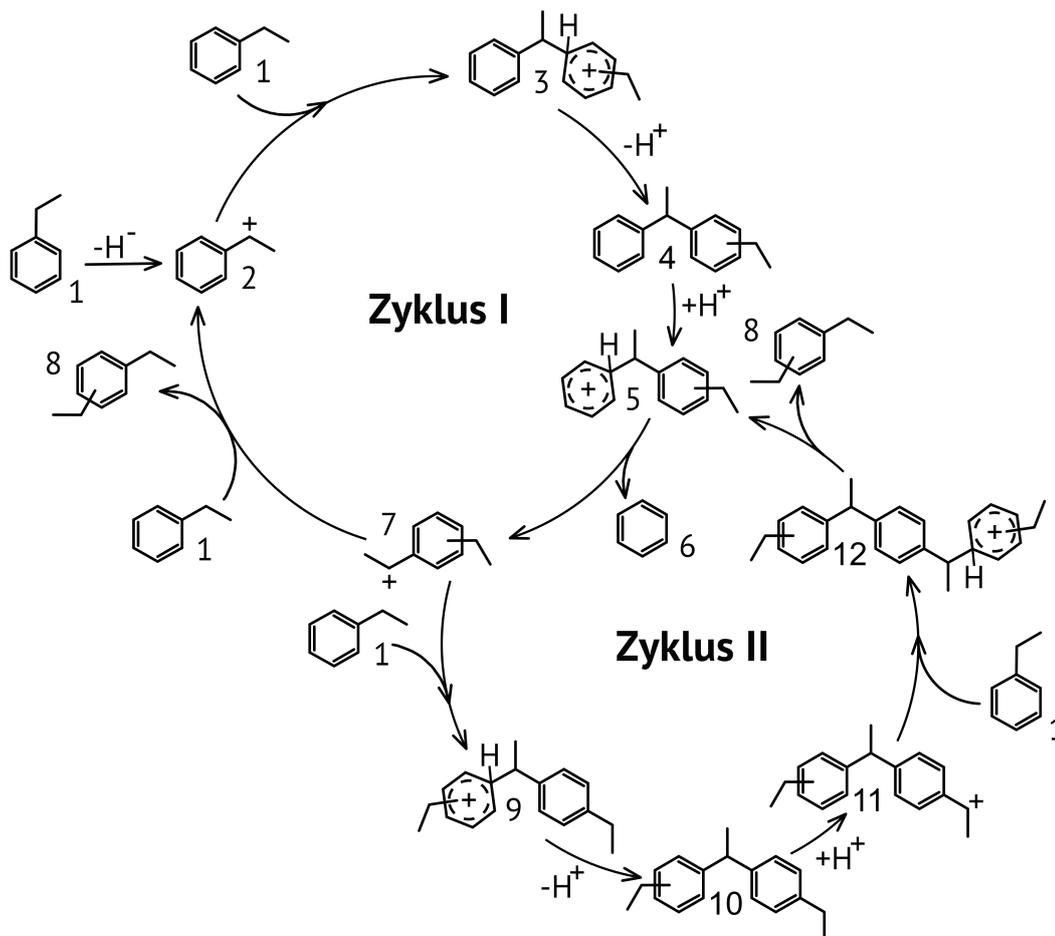


Abbildung 2.10: Dual-cycle-Mechanismus nach H.-K. Min et al. [78].

Ein weiterer Mechanismus ist der sog. dual-cycle-Mechanismus (Abbildung 2.10), welcher 2010 von H.-K. Min et al. [78] publiziert wurde. Der dual-cycle-Mechanismus ist eine Erweiterung des bimolekularen Katalysezyklus, wobei *Zyklus I* dem bimolekularen Mechanismus in Abbildung 2.10 entspricht. *Zyklus II* beginnt mit dem Diethylbenzol-Kation (**7**), welches mit Ethylbenzol (**1**) zu einem diethylierten Diphenylethan-Kation (**9**) reagiert. Dieses lagert sich durch einen Deprotonierungs-Protonierungs-Schritt zu Spezies (**11**) um und reagiert mit Ethylbenzol (**1**) zu einem sterisch anspruchsvollen trizyklischen, aromatischen Intermedi-

at (**12**), welches bereits 1997 von U. Weiß [74] vorgeschlagen wurde. Durch die Abspaltung von Diethylbenzol (**8**) wird ein Diethylbenzol-Kation (**5**) gebildet und *Zyklus II* schließt sich.

Nach diesen Mechanismen ergeben sich die in Abbildung 2.11 dargestellten Reaktionsgleichungen. In den Reaktionsgleichungen (1)-(3) werden die drei Diethylbenzol-Isomere gebildet, während in Reaktionsgleichung (4) die Einzelreaktionen zusammengefasst wurden.

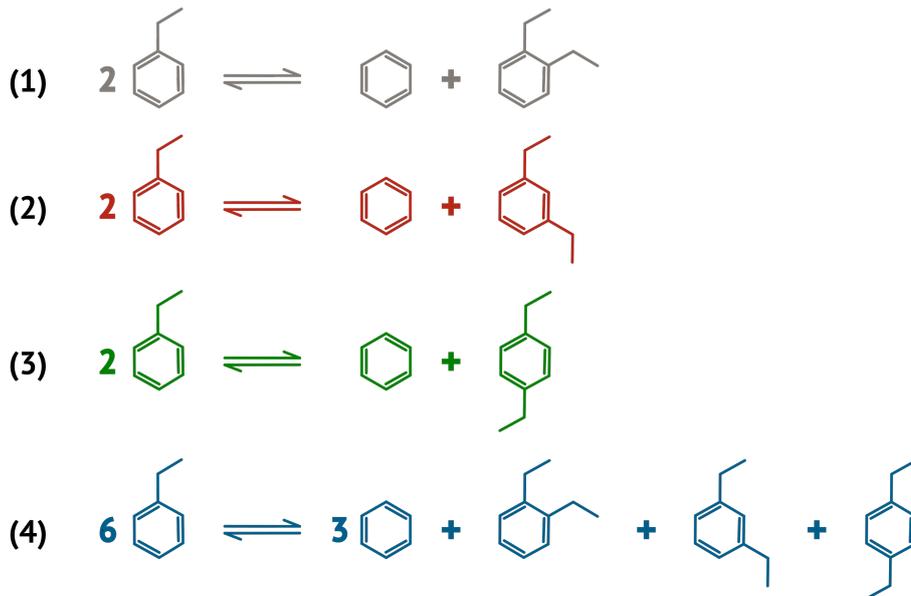


Abbildung 2.11: Einzel- und Gesamtreaktion der Ethylbenzoldisproportionierung.

2.7.1 Intra- und intermolekulare Isomerisierung

Bei der Ethylbenzoldisproportionierung sind nicht nur die gezeigten Mechanismen denkbar, auch Nebenreaktionen sind bekannt. Ethylbenzol und die unterschiedlichen Diethylbenzol-Isomere können weitere Reaktionen eingehen, welche nicht komplett vernachlässigt werden können, beispielsweise die intra- und intermolekulare Isomerisierung. So kann, wie in Ab-

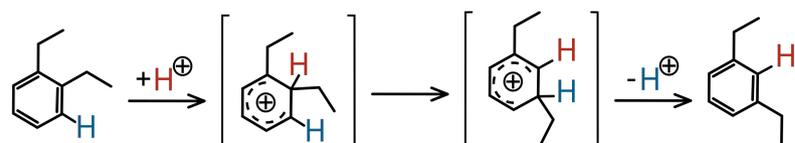


Abbildung 2.12: Intramolekulare Isomerisierung von Diethylbenzol über eine 1,2-Alkylverschiebung im Areniumion [75].

bildung 2.12 dargestellt, durch eine 1,2-Verschiebung der Alkylgruppe eine ortho-/meta-

Isomerisierung der Diethylbenzole stattfinden. Eine ortho-/para-Isomerisierung würde über ein meta-Diethylbenzol als Zwischenprodukt auf diesem Reaktionsweg stattfinden [75].

Ebenfalls ist die intermolekulare Isomerisierung von Ethylbenzol und ortho-Diethylbenzol eine mögliche Folgereaktion, welche in Abbildung 2.14 dargestellt ist. Auch eine intermole-

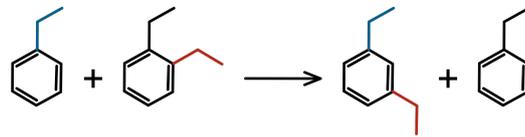


Abbildung 2.13: Intermolekulare Isomerisierung von Diethylbenzol durch Transalkylierung [75].

kulare Isomerisierung zwischen zwei Diethylbenzol-Isomeren ist eine denkbare Reaktion. In diesem Zusammenhang wird in Abbildung 2.14 eine zweistufige Reaktionsfolge gezeigt. Im ersten Schritt werden aus zwei 1,4-Diethylbenzol-Isomeren 1,2,4-Triethylbenzol und

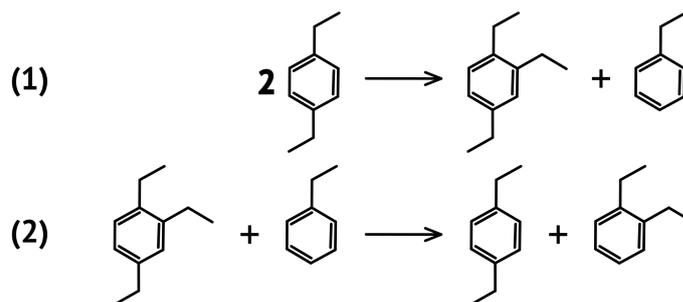


Abbildung 2.14: Zweistufige intermolekulare Isomerisierung von Diethylbenzol unter Bildung von 1,2,4-Triethylbenzol [75].

Ethylbenzol gebildet. Im zweiten Schritt überträgt 1,2,4-Triethylbenzol die Alkylgruppe der para-Position auf Ethylbenzol und es entsteht ein para- und ortho-Diethylbenzol-Isomer [75]. Dabei ist die Transalkylierung, wie sie im zweiten Schritt gezeigt wurde, eine bekannte Reaktion aus der Umsetzung von Toluol zu Benzol und Xylol. Allgemein ist bekannt, dass Transalkylierungsprozesse ein komplexes Reaktionsnetzwerk aufbauen [83].

2.8 Postsynthetische Modifikation zur Dealuminierung

In dieser Arbeit wird das Augenmerk auf zwei vielversprechende Methoden zur postsynthetischen Modifikation in der Flüssigphase gelegt. Die Wahl der Flüssigphasenmodifizierung ist durch die sehr gut kontrollierbaren Versuchsparameter wie Temperatur, pH-Wert und Konzentration begründet. Zusätzlich sind in der Flüssigphase mildere Bedingungen einstellbar und eine homogene Modifizierung ist besser umsetzbar. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Dealuminierung unter Verwendung einer Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung, welche von G.W. Skeels und D.W. Breck [72] 1986 entwickelt wurde. Als weiteren Schwerpunkt wird in dieser Arbeit die Modifikation mit einer organischen Dicarbonsäure (Oxalsäure) genauer betrachtet.

Das sog. Modul N (Gleichung 2.1) oder schlicht das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis ist nicht nur einer der wichtigsten Einflussfaktoren der Synthese. In der Regel ist das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis synthetisch nicht beliebig einstellbar; Faujasit-Zeolithe bilden dabei keine Ausnahme. Somit muss auf postsynthetische Methoden zurückgegriffen werden, um das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis je nach Anwendungsgebiet anzupassen. Mit dem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis ändern sich die hydrophilen/hydrophoben Oberflächeneigenschaften, welche die Sorptions- und katalytischen Eigenschaften des Zeolithen bestimmen. Wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert, wirkt sich das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis auf die Stärke der Brønsted-sauren Zentren aus. Wird beispielsweise bei adsorptiven Anwendungen eine hohe Ionenaustauschkapazität benötigt, ist ein möglichst niedriges $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von Vorteil. Bei einer katalytischen Anwendung wie dem FCC-Verfahren, bei dem eine möglichst hohe thermische Stabilität gefordert wird, ist ein möglichst hohes $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis günstiger. Die gezielte Modifikation des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses ist somit ein wichtiger Faktor für jede Anwendung von Zeolith-Katalysatoren.

Im Folgenden werden die wichtigsten Techniken zur Dealuminierung kurz beschrieben. Eindrucksvolle Übersichtsartikel zum Thema Dealuminierung wurden unter anderem 1986 von H.G. Karge et al. [84] und 2002 von H.K. Beyer [6] veröffentlicht. Dabei gehen H.G. Karge et al. vor allem auf Zeolith Mordenit (MOR) ein, während H.K. Beyer einen allgemeineren Überblick gibt.

2.8.1 Dealuminierung durch Mineralsäuren und Wasserdampf

R.M. Barrer et al. [85] beobachteten 1964 erstmals den Anstieg des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses an Klinoptilolith (HEU) durch die Behandlung mit Mineralsäure. Dazu wurde Zeolith Klinoptilolith mit unterschiedlich konzentrierter Salzsäure unter Reflux-Bedingungen für vier Stunden erhitzt. Die modifizierten Materialien wurden in Adsorptionsexperimenten mit verschiedenen Sorbaten untersucht, wobei ein verändertes Sorptionsverhalten für die einzelnen Stoffe festgestellt wurde. Der von R.M. Barrer et al. [85] publizierte Dealuminierungsmechanismus ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

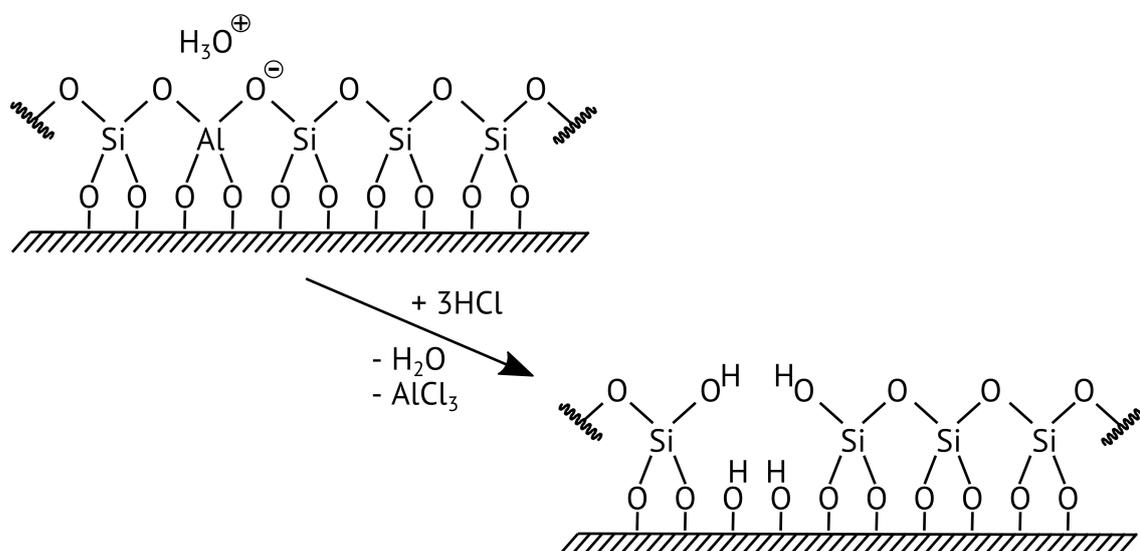


Abbildung 2.15: Dealuminierungsmechanismus mittels Mineralsäure nach R.M. Barrer et al. [85].

Eine weitere bekannte Dealuminierungstechnik ist die Behandlung mit Wasserdampf, das sog. steaming. G.T. Kerr [86] schlug 1967 den Mechanismus (Abbildung 2.16) zur Hydrolyse von Gitter-Aluminium im Zeolithen vor, der erstmals die Schlüsselrolle von Wasser aufzeigte. Dabei stellte G.T. Kerr fest: „Any technique for keeping this water in the system during the heating process will result in a stable product“ [86]. In einer weiterführenden Arbeit zeigte G.T. Kerr [87] 1969, dass Zeolith Y, welcher in einer dünnen Schicht („shallow bed“) thermisch behandelt wurde, weniger thermisch stabil ist als wenn Zeolith Y in einer höheren Schüttung („deep bed“) behandelt wurde. Damit kam es im „deep bed“ zum sog. „self-steaming“ [6], da das Wasser nicht mehr schnell genug abtransportiert werden konnte und eine Reaktion mit dem Zeolithen einging.

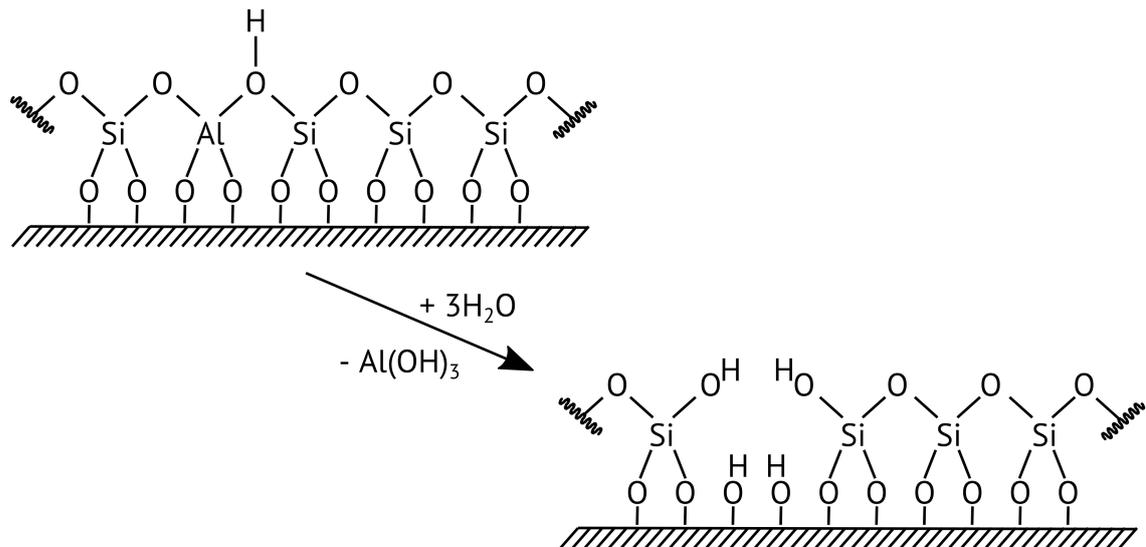


Abbildung 2.16: Dealuminierungsmechanismus mittels Wasserdampf nach G.T. Kerr [86].

J. Klinowski et al. [88] zeigten 1982 mittels Festkörper-NMR, dass eine Selbstheilung durch extraframework Silizium-Spezies stattfinden kann, welche in Abbildung 2.17 als Si(OH)₄ dargestellt ist. Diese Silizium-Spezies können beispielsweise auf der Oberfläche oder als

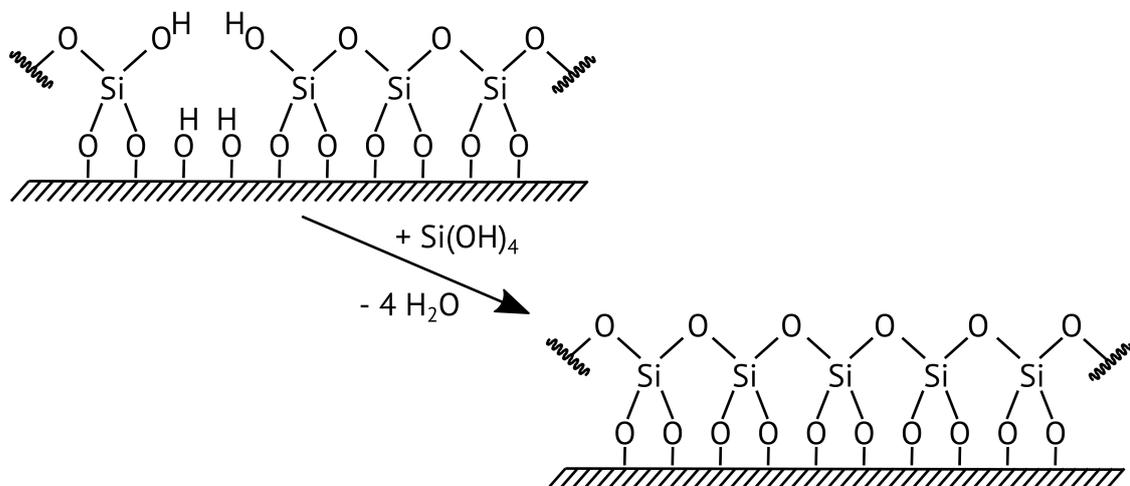


Abbildung 2.17: Ultrastabilisierungsmechanismus nach J. Klinowski et al. [88].

amorphe Anteile vorliegen. Damit konnte das Ausheilen von Gitterdefekten bei thermischer Behandlung experimentell nachgewiesen werden, welche unter anderem beim steaming von Zeolithen auftreten. Zu den gleichen Schlussfolgerungen kamen auch J. Scherzer et al. [89], die den ultrastabilen Zeolith Y mittels Infrarot-Spektroskopie untersuchten.

2.8.2 Dealuminierung mittels saurer Komplexbildungsreagenzien

G.T. Kerr [91] zeigte 1968, dass die Effektivität der sauren Extraktion von Aluminium aus dem Zeolithgitter bei der Anwesenheit von Komplexbildungsreagenzien wie H_4EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) ansteigt. Ein entsprechender Reaktionsmechanismus von Gitter-Aluminium mit H_4EDTA wurde vorgestellt. Durch diese Dealuminierungstechnik konnte Zeolith Y in unterschiedlichen Dealuminierungsgraden erhalten werden. Bei der Entfernung von etwa 50 % des Aluminiums konnten hochkristalline, thermisch stabile Materialien erhalten werden, welche eine erhöhte Sorptionskapazität aufwiesen. Bei einer Entfernung zwischen 60 % und 100 % des Aluminiums sank die Kristallinität des Zeoliths, wobei bei einer vollständigen Dealuminierung das Kristallgitter kollabierte und nur amorphe Materialien erhalten wurden. Des Weiteren zeigte G.T. Kerr, dass keine Reaktion mit dem nicht sauren Na_2H_2EDTA stattfindet und somit keine Dealuminierung zu beobachten war.

Als weiteres saures Komplexbildungsreagenz ist Oxalsäure zu nennen [92]. E. Bowes et al. [93] berichteten 1983 über veränderte Eigenschaften von natürlichem Ferrierit (FER) nach der Behandlung mit Oxalsäure. Der mit Oxalsäure behandelte Zeolith ist ein nützlicher Hydrocracking-Katalysator, der beim Hydrodewaxing oder beim Aufarbeiten von Rohbenzin (Naphtha) eingesetzt werden kann. M.R. Apelian et al. [94] patentieren 1993 einen Prozess zur Dealuminierung von Zeolith Beta (BEA) mittels Dicarbonsäuren, unter anderem mit Oxalsäure. In diesem Patent werden Ansprüche für die Dealuminierung von Zeolith Beta von über 50 % und einem Verlust der Kristallinität von weniger als 10 % abgedeckt. Die $n(Si)/n(Al)$ -Verhältnisse von 1 bis über 400 werden dabei genannt.

Im Jahr 1996 berichteten M.R. Apelian et al. [95] über die Dealuminierung von Zeolith Beta durch die Behandlung von Dicarbonsäuren, im Speziellen mit Oxalsäure: „*Scoping studies done with dicarboxylic acids such as oxalic acid indicated that they had potential for effecting large reductions in overall acidity with little loss in crystallinity and zeolite sorption properties*“ [95]. Diese Aussage konnte durch Ergebnisse, bei denen $n(Si)/n(Al)$ -Verhältnisse von über 280 verwirklicht wurden, bestätigt werden. Die Dealuminierung mittels Oxalsäure läuft dabei in zwei Schritten ab: Zuerst wird Aluminium aufgrund des niedrigen pH-Wertes hydrolysiert und aus dem Kristallgitter gelöst. Im zweiten Schritt chelatisiert die Oxalsäure die kationischen

Aluminium-Spezies in einem Aluminiumtrioxalat-Komplex, welcher wasserlöslich ist und einen maximalen Durchmesser von $6,4 \text{ \AA}$ aufweist [95]. Durch seinen Durchmesser passt dieser Aluminium-Komplex in die weitporigen Kanäle des Zeolithen Beta.

Z. Yan et al. [92] untersuchten systematisch die Dealuminierung von ultrastabilem Zeolith Y durch Salpeter- und Oxalsäure mittels Festkörper-Spektroskopie. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass bei entsprechenden Bedingungen Oxalsäure zuerst extraframework Aluminium-Spezies aus den Poren entfernt und anschließend die Dealuminierung durch die Entfernung von Aluminium aus dem Kristallgitter stattfindet. Aluminium wird dabei mit hohen Raten entfernt, selbst bei geringer Konzentration der Oxalsäure.

R. Srivastava et al. [96] zeigten 2009 ebenfalls an Zeolith Beta, dass Oxalsäure nicht nur den Zeolithen dealuminiert, sondern extraframework Aluminium-Spezies, welche die Poren blockieren, durch Behandlung mit Oxalsäure entfernt werden. Darüber hinaus berichten R. Srivastava et al., dass Oxalsäure in die Poren diffundiert und nach der Entfernung von Aluminium aus dem Kristallgitter einen Komplex bildet, der aus einem Aluminiumion, einem Oxalat-Anion und Wasser, besteht. Dadurch kann Aluminium effektiv aus den Poren entfernt werden und eine Dealuminierung von Zeolith Beta unter Erhalt hoher Kristallinität war möglich.

2.8.3 Dealuminierung mittels isomorpher Substitution

H.K. Beyer et al. [97, 98] stellten 1980 eine neue Methode zur Dealuminierung vor, bei der Siliziumtetrachlorid eingesetzt wird. Im Gegensatz zur Dealuminierung mit Säuren wird bei der Verwendung von Siliziumtetrachlorid Aluminium im Kristallgitter durch Silizium in einer exothermen Reaktion isomorph substituiert. Bei der Behandlung mit Siliziumtetrachlorid-Dampf treten in den Poren Ablagerungen auf, welche beim Waschen mit Wasser nur teilweise entfernt werden konnten. Die Deposite enthielten immer Spuren von metallischem Silizium und die Bildung von Trichlorsilan-Gruppen auf der Oberfläche wurde nachgewiesen [97]. Durch stark kontrollierte Versuchsbedingungen konnten H.K. Beyer et al. [98] 1985 ein Überhitzen des Zeolithen bei der Dealuminierung mit Siliziumtetrachlorid verhindern, wodurch die Reproduzierbarkeit aller Proben gegeben war. Die Bildung von Natrium-Aluminium-Chlor-Depositen

wurde beobachtet, welche beim Waschen mit Wasser hydrolysiert wurden. Dabei reagierten diese Deposite sauer und es kam zu einem weiterem, säurebasierten Dealuminierungsprozess. Jedoch blieben in den Poren Aluminiumoxid-Spezies zurück.

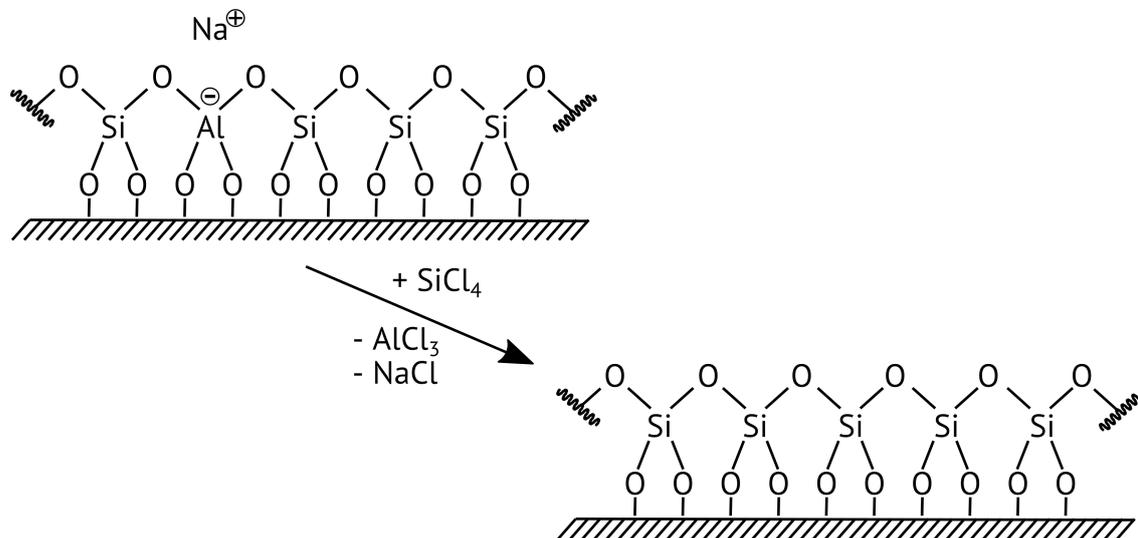


Abbildung 2.18: Dealuminierungsmechanismus mittels Siliziumtetrachlorid nach H.K. Beyer et al. [97].

Eine weitere Methode, welche sich die isomorphe Substitution zunutze macht, wurde 1986 von G.W. Skeel und D.W. Breck [72] entwickelt. Die Dealuminierung läuft hierbei in einem wässrigen Medium mit Hilfe von Fluorosilikat-Salzen ab. Dabei wird aus Gründen der Löslichkeit Ammoniumhexafluorosilikat bevorzugt. Die Dealuminierung läuft in einem zweistufigen Prozess ab: Zuerst erfolgt die Extraktion des Aluminiums aus dem Kristallgitter. In einem zweiten Schritt wird Silizium in die entstandenen Defektstellen eingebaut, wobei dieser Schritt relativ langsam abläuft. Bei dieser Methode sollte die Anwesenheit von Natrium oder Kalium vermieden werden, da diese unlösliche Hexafluoroaluminat-Komplexe formen, welche nur schwer wieder aus den Zeolithporen entfernt werden können. Aus diesem Grund sollte vor Verwendung dieser Dealuminierungstechnik ein Ammoniumionenaustausch durchgeführt werden, um die Anwesenheit von Natrium und Kalium in den Poren zu minimieren. Der Verbleib von Fluorid in den Poren senkt die thermische Stabilität des Zeolithen und das Kristallgitter kann, je nach Menge der Fluorid-Rückstände, bereits bei Temperaturen unterhalb von 500 °C kollabieren. Im Allgemeinen ist die Widerstandsfähigkeit von Zeolithen bei der Aluminium-Extraktion mit Ammoniumhexafluorosilikat direkt proportional zum ursprünglichen $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis.

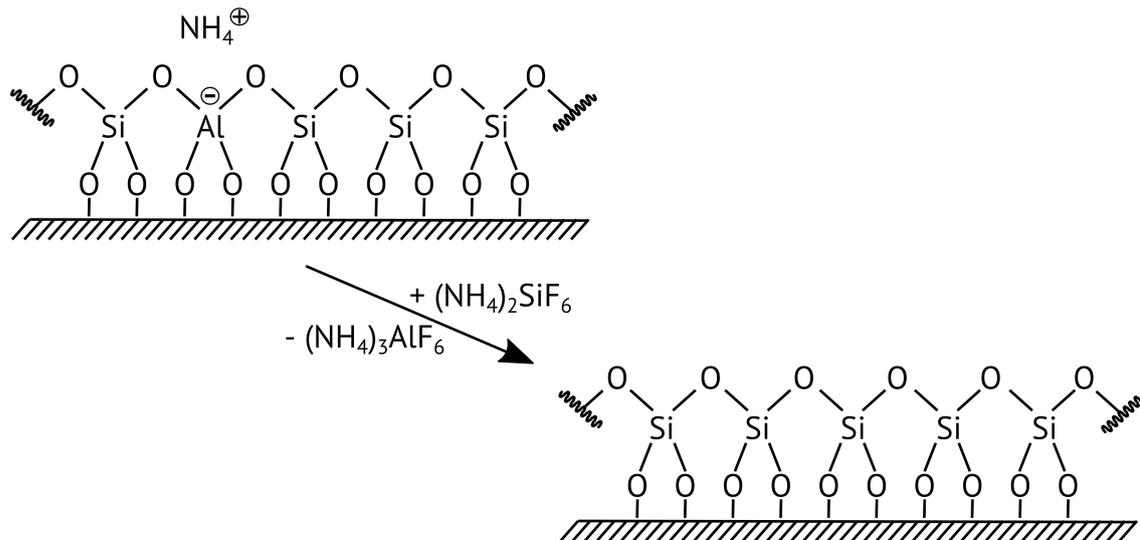


Abbildung 2.19: Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat in wässriger Phase nach G.W. Skeel und D.W. Breck [72].

G. Garralon et al. [99] zeigten 1988, dass Dealuminierungsparameter wie Reaktionszeit, Temperatur oder Zwischenschritte (bspw. Kalzination) entscheidend für das fertige Produkt sind. Die geringe thermische Stabilität bei stark dealuminierem Zeolith Y könnte damit erklärt werden, dass während des Experiments nicht alle Gitterleerstellen, welche bei der Aluminium-Extraktion entstanden sind, durch Silizium „geheilt“ werden. Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass bei einer Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat in wässriger Phase nur sehr geringe Mengen an extraframework Aluminium entstehen und damit auch eine geringe Lewis-Azidität, welche bei einigen katalysierten Reaktionen wichtig sein kann.

Wie bereits in Kapitel 2.6 zusammengefasst, zeigten M. Neuber et al. [70] 1988, dass sich durch die Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat ein Dealuminierungsgrad von 64 % an Zeolith Y verwirklichen lässt. Zusätzlich untersuchten M. Neuber et al. die modifizierten Zeolithe in der Ethylbenzoldisproportionierung.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Synthesevorschriften

Zu Beginn dieses Kapitels wird in Tabelle 3.1 ein kurzer Überblick über die hergestellten Zeolithstrukturen und deren Referenz gezeigt. In dieser Arbeit wurden die literaturbekanntesten Synthesen verwendet und teilweise variiert. Andere Synthesevorschriften, wie die Herstellung eines templatfreien epitaxialen overgrowths (FAU-on-EMT), wurden neu entwickelt.

Tabelle 3.1: Hergestellte und verwendete Zeolithe sowie deren Referenzen.

Zeolith	Strukturcode	Literatur
Y	FAU	[100]
EMC-1	FAU	[101]
EMC-2	EMT	[102]
ZSM-20	EMT/FAU-Intergrowth	[59, 57]
Core-Shell	FAU-on-EMT	[102], ^a

^a Neue Syntheseroute in dieser Arbeit entwickelt.

3.1.1 Synthese von Zeolith Y [100]

In eine 50 mL Polypropylenweithalsflasche wurde zu einer bestehenden klaren Lösung aus destilliertem Wasser (19,95 g), Natriumhydroxid (4,07 g) und Natriumaluminat (2,09 g) langsam unter starkem Rühren Natronwasserglas (22,72 g) dazugegeben. Das so hergestellte Seedgel wurde für etwa 10 min homogenisiert und für einen Tag statisch bei Raumtemperatur gealtert. Für ein Feedstockgel wurden in einer 250 mL Polypropylenweithalsflasche Natriumhydroxid (0,14 g) und Natriumaluminat (13,09 g) in destilliertem Wasser (130,97 g) gelöst. Unter starkem Rühren wurde langsam Natronwasserglas (142,43 g) dazugegeben und für mindestens 45 min homogenisiert. In das Feedstockgel wurden anschließend 16,50 g des Seedgels hinzugegeben und für weitere 20 min gerührt. Danach wurde die Polypropylenweit-

halsflasche fest verschlossen. Das fertige overallgel wurde für 7:00 h bei 100 °C statisch kristallisiert.

3.1.2 Synthese von Zeolith EMC-1 [101]

Zu einer Lösung bestehend aus destilliertem Wasser (17,75 g), 15-Krone-5 (2,25 g) und Natriumhydroxid (1,65 g) wurde Natriumaluminat (3,64 g) dazugegeben und unter Rühren gelöst. Nachdem eine klare Lösung entstand, wurde langsam und unter starkem Rühren Natronwasserglas (30,00 g) hinzugegeben und für weitere 24:00 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Synthesegel wurde in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gegeben und für acht Tage statisch bei 100 °C kristallisiert.

3.1.3 Synthese von Zeolith EMC-2 [102]

Zu einer Lösung bestehend aus destilliertem Wasser (39,00 g), einer wässrigen 50 Gew.-% Natriumhydroxid-Lösung (6,05 g), Natriumaluminat (7,26 g) und 18-Krone-6 (8,81 g) wurde langsam und unter Rühren Ludox HS 30 (77,00 g) dazugegeben und für 30 min homogenisiert. Anschließend wurde das Synthesegel in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz gegeben und für einen Tag bei Raumtemperatur gealtert. Die Kristallisation fand statisch für zwölf Tage bei 110 °C statt.

3.1.4 Synthese von Zeolith ZSM-20 [57, 59]

In einer 1 L Polypropylenweithalsflasche wurden Natriumaluminat (11,98 g) und destilliertes Wasser (134,58 g) gelöst. Dazu wurde eine wässrige Tetraammoniumhydroxid-Lösung (60 Gew.-%, 304,48 g) unter starkem Rühren dazugegeben. Anschließend wurde Tetraethoxysilan (305,32 g) beigemischt und für 30 min homogenisiert. Bei exothermer Erwärmung der Polypropylenweithalsflasche wurde mit fließendem Wasser gekühlt. Das so entstandene Synthesegel wurde für 4:00 h bei 100 °C unverschlossen in dem Syntheseofen gestellt, damit der durch Hydrolyse der Silanolgruppen entstehende Alkohol entweichen kann. Anschließend wurde die Polypropylenweithalsflasche fest verschlossen. Die Kristallisation wurde bei 100 °C für zwölf Tage durchgeführt. Bei Verwendung von Tetramethylorthosilikat als Siliziumquelle wurde Tetraethylorthosilikat durch Tetramethylorthosilikat (155,22 g) in der Synthesevorschrift ersetzt.

3.1.5 Synthese von Core-Shell-Zeolith FAU-on-EMT

Der Support-Zeolith EMC-2 wurde nach J. Weitkamp et al. [102] synthetisiert. Für die Sekundärkristallisation der Shell wurden in einem ersten Gel Natriumhydroxid (0,95 g) und Natriumaluminat (0,49 g) in destilliertem Wasser (4,64 g) gelöst. Zu der resultierenden klaren Lösung wurde unter starkem Rühren Natronwasserglas (5,28 g) dazugegeben und für mindestens 30 min homogenisiert. Dieses Synthesegel wurde für 24:00 h bei Raumtemperatur gealtert. Für ein zweites Synthesegel wurde Natronwasserglas (14,24 g) in eine klare Lösung, bestehend aus Natriumhydroxid (1,26 g) und Natriumaluminat (1,31 g), welche unter starkem Rühren in destilliertem Wasser (13,10 g) gelöst wurden, langsam dazugegeben. In dieses zweite Gel wurden 16,50 g des ersten, gealterten Synthesegels untergerührt. Anschließend wurde eine dem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis (1,5 und 3,0) entsprechende Masse des Support-Zeolithen EMC-2 hinzugefügt und gut vermischt. Die Kristallisation fand bei 100 °C in einer Polypropylenweithalsflasche unter statischen Bedingungen statt. Bei einer Variation des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses wurde die Masse von Natriumaluminat im zweiten Synthesegel angepasst.

3.2 Aufarbeitung des kristallinen Produktes

Nach Beendigung der Kristallisation wurde der Autoklav, falls verwendet, in einem Wasserbad abgekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit mindestens 1 L demineralisiertem Wasser und 250 mL Ethanol gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet (as-synthesized Form eines Zeolithen). Wurde bei der Synthese ein Templat verwendet, wurde dieses nach dem Trocknen durch Kalzination entfernt. Dafür wurde der Zeolith von Raumtemperatur zunächst für 2:00 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde der Zeolith mit einer Heizrate von $7 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 550 °C für 20 Stunden erhitzt. Der kalzinierte bzw. nur getrocknete Zeolith wurde für mindestens 24:00 h in einer Luftfeuchtigkeit von 80 % gelagert, um Wasser in das Porensystem des Zeoliths zu resorbieren. Dies geschah über einer wässrigen, gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung. Der so behandelte Zeolith wurde mit der 50-fachen Masse einer wässrigen 0,25 M Ammoniumnitrat-Lösung bei 80 °C für 2:00 h gerührt, welche zuvor mit 25 % Ammoniakwasser neutralisiert ($\text{pH} = 6,9 - 7,1$) wurde. Anschließend wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Ammoniumionenaustausch

wurde drei Mal wiederholt, wobei das Produkt nach dem letzten Filtrationsschritt noch mit 500 mL demineralisiertem Wasser gewaschen wurde. Der ammoniumionenausgetauschte Zeolith wurde im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und anschließend erneut bei 80 % Luftfeuchtigkeit mit Wasser beladen ((NH₄)-Form eines Zeolithen). Eine Variation des Ammoniumionenaustausches fand bei 25 °C über einen Zeitraum von mindestens 20:00 h statt. Dieser alternative Ammoniumionenaustausch wurde vorwiegend bei instabileren, meist mehrfach modifizierten Zeolithen angewendet. Unter einem Ionenaustausch wird der Austausch der anionisch gebundenen Kationen (Na⁺, K⁺, ...) durch andere Kationen, wie das NH₄⁺-Kation, verstanden [2].

Um die Brønsted-saure Form des Zeolithen (sog. H-Form) zu erhalten, wurde das Material erneut kalziniert. Dabei wird formal, wie in Abb. 3.1 gezeigt, das ionenausgetauschte Ammoniumion thermisch in Ammoniak und ein Proton gespalten. Ammoniak diffundiert aus den Poren des Zeolithen und das am Kristallgitter zurückbleibende Proton bildet ein katalytisch aktives Brønsted-saures Zentrum.

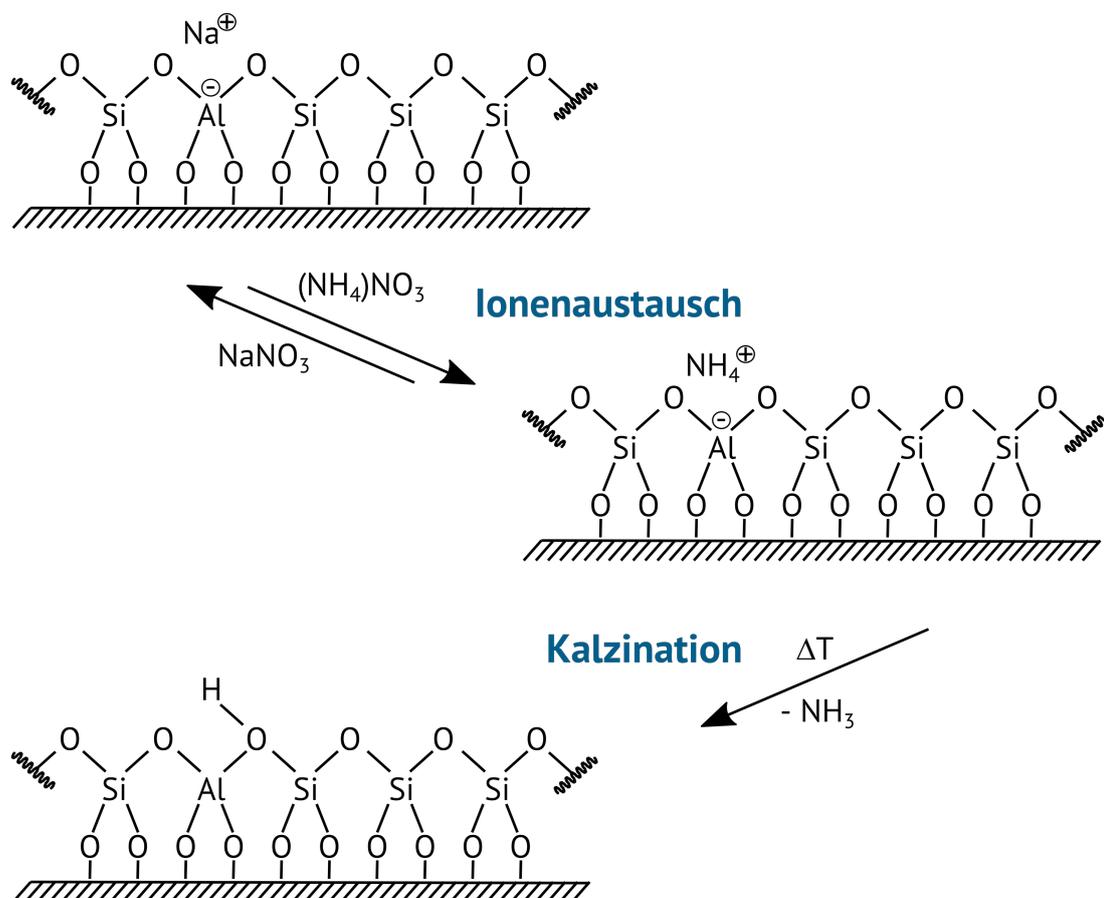


Abbildung 3.1: Aufbau und Entstehung von Brønsted-sauren Zentren [2].

3.3 Postsynthetische Modifikation

Um $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse zu erreichen, welche über die synthetische Route nicht erreichbar sind, muss auf postsynthetische Modifikationen zurückgegriffen werden. Die aufgezeigten Methoden sind in Kapitel 2.8 beschrieben. Der jeweilige prozentuale Dealuminierungsgrad der Zeolithe wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und errechnet sich aus der Differenz des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis der ammoniumionenausgetauschten und der dealuminierten Modifikation des Zeolithen.

$$\text{prozentualer Dealuminierungsgrad} = \left(1 - \frac{n(\text{Si})/n(\text{Al})_{\text{zuvor}}}{n(\text{Si})/n(\text{Al})_{\text{deal.}}} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.3.1 Dealuminierung durch Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung

Bei der Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat nach G.W. Skeel und D.W. Breck [72] wurden 10,00 g eines 3,40 molaren Ammoniumacetat-Puffers in einer Bördelflasche bei 95 °C vorgelegt und 1,50 g Zeolith (ammoniumionenausgetauscht) unter Rühren zugegeben. Eine wässrige, 0,46 molare Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung (3,75 mL) wurde sehr langsam und tropfenweise dazugegeben und für 3:00 h gerührt. Der modifizierte Zeolith wurde filtriert und mit mindestens 0,75 L destilliertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und anschließend für mindestens 24:00 h bei 80 % Luftfeuchtigkeit mit Wasser beladen.

Die Variation der einzelnen Versuchsparameter sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. In Abbildung 2.19 wurde das Prinzip der Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat bereits grafisch dargestellt.

Tabelle 3.2: Variation der Versuchsparameter bei der Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat.

$c ((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ / mol·L ⁻¹	$m ((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\text{-Lös.})$ / g	$m (\text{Puffer})$ / g	Temperatur / °C	Zeit / h
0,46	2,5	10	95	1,5
				3
				5
0,46	2,5	10	50	1,5
				3
				5
0,46	2,5	10	25	20
				48
				48
0,46	20	3,75	25	48
		2 x 3,75		2 x 10
		2,5		20
0,10	3,75	10	95	48
				3
				5

3.3.2 Dealuminierung durch Oxalsäure

In eine Bördelflasche wurden 60 mL einer 0,05 molaren Oxalsäure vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Unter Rühren wurde 1,00 g Zeolith (ammoniumionenausgetauscht) dazugegeben und das Gemisch für 3:00 h weiter gerührt. Der modifizierte Zeolith wurde abfiltriert und mit mindestens 0,5 L demineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Zeolith im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und für mindestens 24:00 h bei 80 % Luftfeuchtigkeit mit Wasser beladen.

Die Variationen der einzelnen Versuchsparameter sind im Tabelle 3.3 aufgeführt. In Abbildung 2.15 wurde das Prinzip der Dealuminierung mittels Mineralsäure bereits dargestellt. Der Unterschied zu Mineralsäuren ist, dass bei der Behandlung mit Oxalsäure in einem zwei-

ten Schritt das aus dem Kristallgitter gelöste Aluminium mit Oxalat-Anionen komplexiert wird [95].

Tabelle 3.3: Variation der Versuchsparameter bei der Dealuminierung mittels Oxalsäure.

c (Oxalsäure) / mol·L⁻¹	m (Oxalsäure-Lös.) / g	Temperatur / h	Zeit / °C
0,01	60	50	1,5
0,05			
0,10			
0,01	60	50	3
0,05			
0,10			
0,01	60	25	3
0,05			
0,10			
0,01	60	25	5
0,05			
0,10			
0,01	60	25	20
0,05			
0,10			

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden an einem D5005 Diffraktometer der Firma Siemens aufgenommen. Dazu wurde CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$ verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit 30 kV und 20 mA betrieben. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden in einem Winkelbereich zwischen $3^\circ \leq 2\text{-Theta} \leq 50^\circ$ mit einer Schrittweite von $2\text{-Theta} = 0,04^\circ$ und einer Dauer von 10 s pro Schrittweite aufgenommen.

3.4.2 Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen wurden bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ an einem Autosorb-1 der Firma Quantachrome gemessen. Die Trocknung der Probe fand über 48:00 h bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum ($p \leq 10^{-2} \text{ mbar}$) statt. Die spezifische Oberfläche wurde nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET-Methode) [103, 104] ermittelt. Die Bestimmung des totalen Porenvolumens wurde am letzten Punkt der Adsorptionsisotherme, vor eventuell auftretender Kapillarkondensation, durchgeführt [104].

3.4.3 Atomabsorptionsspektroskopie

Die elementare Zusammensetzung der Zeolithe wurde mit einem AAnalyst 400 der Firma PerkinElmer bestimmt. Die Zeolithe wurden zunächst mit Flusssäure gelöst. Der jeweilige lineare Messbereich wurde dem Messprogramm der Atomabsorptionsspektroskopie (WinLab 32 for AA, Version 7.2.0.0599) entnommen und auf die elementabhängige Konzentration mit demineralisiertem Wasser verdünnt, sodass der lineare Messbereich erreicht wurde.

3.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Analytical Scanning Microscope JSM-6490LA der Firma Jeol durchgeführt. Zur Verbesserung der elektronischen Oberflächeneigenschaften wurden die Proben vor der Messung mit einer 5 nm dicken Schicht

vergoldet. Bei den Messungen wurde eine Spotgröße von 30 und eine Beschleunigungsspannung von 15 kV verwendet.

3.4.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Avance III 500 WB Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden in einem 4 mm Zirkoniumoxid Rotor mit einem Bruker PH MAS DVT 500WB BL4 X/Y/H Probenkopf bzw. in einem 2,5 mm Zirkoniumoxid Rotor mit einem Bruker HP WB 73A MAS BL 2,5 CP BB DVT Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 11 kHz vermessen. Die kernspezifischen Messparameter sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Zur Probenvorbereitung wurden die Zeolithe für mindestens 24:00 h einer Luftfeuchtigkeit von 80 % ausgesetzt; mit Ausnahme bei den ^1H -Festkörper-NMR Untersuchungen. Die Zeolithe wurden vor jeder Messung bei 110 °C im Vakuum für mindestens 48:00 h getrocknet und anschließend unter Schutzgas in den Zirkoniumoxid-Rotor überführt.

Tabelle 3.4: Verwendete Parameter bei der Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie.

Parameter	^{27}Al -Kern	^{29}Si -Kern	^1H -Kern
Resonanzfrequenz / MHz	130,33	99,36	500,20
Pulslänge / μs	1,20	4,00	2,00
Relaxationszeit / s	0,69	30,00	5,00
Watt / W	350	250	70
Anzahl der Scans	10 000	2 500	1000

3.4.6 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem SETARAM-Setsys-16/MS der Firma Setaram durchgeführt. Die Proben wurden mit synthetischer Luft von Raumtemperatur bis 900 °C mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ bzw. 10 K·min⁻¹ vermessen. Alle Zeolithe wurden vor der Messung mindestens für 24:00 h einer Luftfeuchte 80 % ausgesetzt.

3.5 Aufbau der Versuchsapparatur

Die katalytischen Experimente wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur mit Festbettreaktor untersucht, welche in Abb. 3.3 illustriert ist. Die Versuchsapparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut. Mit Hilfe eines solchen Aufbaus ist es möglich, eine Vielzahl an experimentellen Bedingungen zu verwirklichen und den Produktstrom in situ durch einen Gaschromatographen zu analysieren. Mit Hilfe von zwei Massendurchflussreglern ist die genaue Dosierung des Gasstroms bis zu $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ möglich. Über zwei von den Massendurchflussreglern einzeln ansteuerbare und unabhängig temperierbare Sättiger können darüber hinaus gleichzeitig mehrere flüssige Edukte in die Gasphase überführt und in der Katalyse eingesetzt werden. Die Produktströme können durch den nachgeschalteten Gaschromatographen in situ qualitativ und quantitativ charakterisiert werden. Der erhaltene Abgasstrom wird über eine Kühlfalle in das Abgas geleitet. Abbildung 3.2 zeigt eine typische Analyse des Produktstroms mittels Gaschromatograph. Bei einer Leerrohrmessung wurde ausschließlich das Edukt detektiert. Das Gaschromatogramm

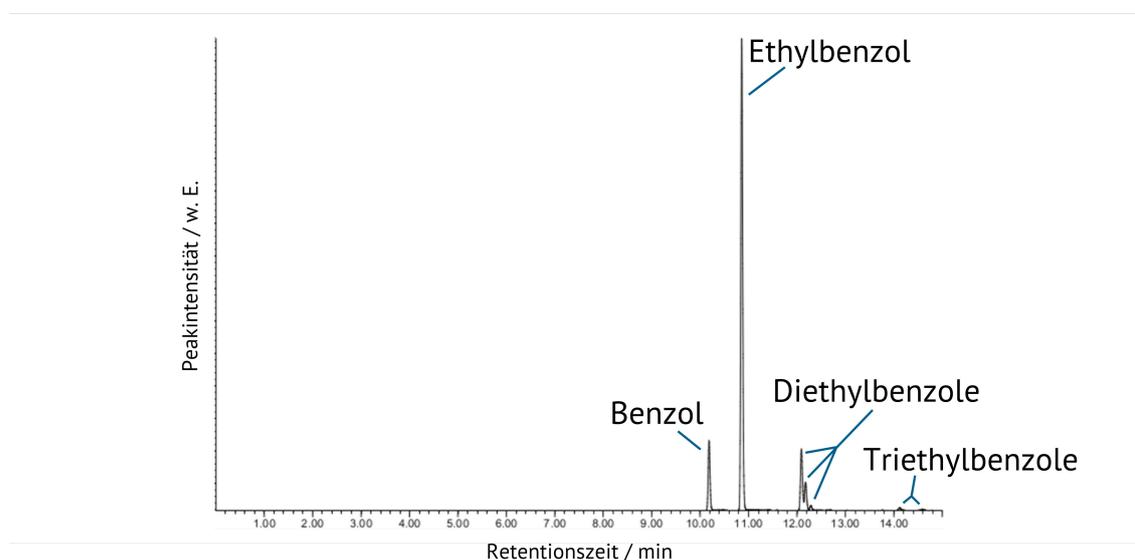


Abbildung 3.2: Typisches Gaschromatogramm der Ethylbenzoldisproportionierung am Beispiel von Zeolith ZSM-20 nach 20:00 h Laufzeit bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{EB}} = 1 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

zeigt Zeolith ZSM-20 nach 20:00 h Laufzeit in der Ethylbenzoldisproportionierung bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Es sind nur das Edukt Ethylbenzol und die erwarteten Produkte zu beobachten. Die Reihenfolge der Diethylbenzol-Isomere ist 1,3-, 1,4- und 1,2-Diethylbenzol und die der Triethylbenzole

1,2,4- und 1,3,5-Triethylbenzol.

Tabelle 3.5: Die Retentionszeiten und die RRF-Faktoren (relativer Responsefaktor) der Produktverteilung im Gaschromatogramm.

Komponente	Retentionszeit / min	RRF-Faktor
Benzol	10,18	0,905
Ethylbenzol	10,86	0,939
1,3-Diethylbenzol	12,09	0,959
1,4-Diethylbenzol	12,18	0,959
1,2-Diethylbenzol	12,28	0,959
1,2,4-Triethylbenzol	14,12	0,973
1,3,5-Triethylbenzol	14,50	0,973

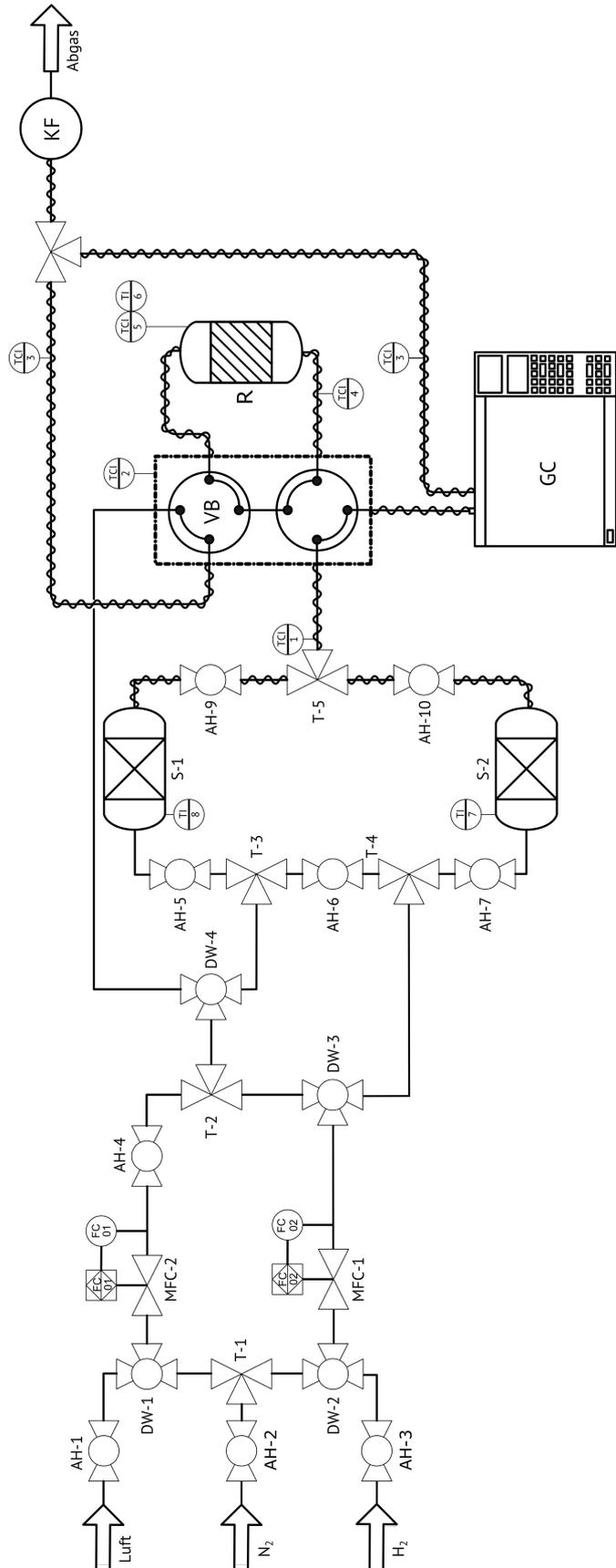


Abbildung 3.3: R&I-Fließbild der Normaldruck-Strömungsapparatur. (AH = Absperrhahn, DW = Dreiwegehahn, T = T-Stück, S = Sättiger, R = Reaktor, MFC = Mass-Flow-Controller, KF = Kühlfalle, VB = Ventilbox, GC = Gaschromatograph)

3.6 Durchführung der katalytischen Experimente

Die katalytische Umsetzung von Ethylbenzol ist eine von der IZA (International Zeolite Association) empfohlene Testreaktion für saure Zeolithe und wird mit den angegebenen Reaktionsparametern durchgeführt [66]. Um die pulvrigen Zeolithe in der Katalyse verwenden zu können, werden diese binderfrei gepresst. Durch wiederholtes Zerstoßen und Sieben wird eine Partikelgröße zwischen 250 μm und 355 μm ausgesiebt, welche für die katalytischen Experimente verwendet wird. Bei der katalytischen Untersuchung von Ethylbenzol wird je 290 mg Trockenmasse des pelletierten Katalysators eingesetzt. Der jeweilige Wassergehalt der Katalysatoren wird zuvor über eine thermogravimetrische Analyse bestimmt. Der feuchte Zeolith wird mit einem Stickstoffstrom von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 3:00 h getrocknet, wobei zuvor eine Haltephase von 30 min bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird. Die jeweiligen Heizraten betragen $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Sättigung von Ethylbenzol findet bei einem Stickstoff-Volumenstrom von $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, woraus ein Partialdruck von 1 kPa für Ethylbenzol resultiert [105, 106]. Die berechnete Dampfdruckkurve von Ethylbenzol ist im Anhang 5.45 dargestellt. Das verwendete Ethylbenzol wird vor dem Einsatz über einer frisch kalzinierten Aluminiumoxid-Säule chromatographisch von Verunreinigungen, wie z.B. Peroxiden, gereinigt. Das aufgereinigte Edukt wird unter Schutzgas aufbewahrt. Zur optischen Überprüfung der Reinheit kann konzentrierte Schwefelsäure zu ca. 1 mL des aufgereinigten Edukts hinzugegeben werden. Ist keine Verfärbung des Ethylbenzols zu beobachten, war die Aufreinigung erfolgreich [66].

3.7 Experimentelle Analytik

Die Analyse des Produktstroms der katalytischen Experimente erfolgte mit Hilfe eines Online-Gaschromatographen (Hewlett Packard HP 6890 Series) mit Probenschleifenventil. Als Detektor diente ein Flammenionisationsdetektor (FID). Die Identifikation der Einzelprodukte erfolgte über Injektion der Reinstoffe bzw. Stoffgemische sowie dem Abgleich mit der entsprechenden Literatur [66, 75]. Die Betriebsparameter des Gaschromatographen zur Produktauf-trennung sind in Tabelle 3.6 angegeben. Die Analyse mit einem Flammenionisationsdetektor ist eine der beliebtesten Methoden zur quantitativen Analyse von flüchtigen kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen. Dabei gilt die allgemeine Annahme, dass bei Kohlenwasserstoffen

Tabelle 3.6: Betriebsparameter des Gaschromatographen.

Säule	Varian: CP 7530 Länge: 100 m Innendurchmesser: 250 µm Filmdicke: 0,35 µm
Stationäre Phase	CP SIL PONA CB
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Trägergas	Stickstoff
Betriebsmodus	2,5 bar konstanter Säulenvordruck
Temperaturprogramm	Isotherm bei 200 °C Dauer: 15 min
Betriebsparameter Gaschromatograph	Inlet-Temperatur: 210 °C Probenschleifenventil-Temperatur: 200 °C Detektor-Temperatur: 200 °C Probenschleifenvolumen: 1 mL Split: 30 : 1 Fluss: 27,5 mL·min ⁻¹ Average Velocity: 18 cm·sec ⁻¹

die relative Responsezeit des Flammenionisationsdetektors direkt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome und damit zur molaren Masse ist [107, 108]. Enthält die Verbindung Heteroatome, wird die Responsezeit beeinflusst. Um die Abweichungen zu berücksichtigen, wurden bereits 1967 von W.A. Dietz [109] Responsefaktoren benutzt. Die molaren Responsefaktoren (MRF) werden allgemein nach Gleichung 3.2 berechnet.

$$\text{MRF} = \frac{A_i \cdot c_{\text{ISTD}}}{A_{\text{ISTD}} \cdot c_i} \quad (3.2)$$

Mit A wird die Peakfläche und mit c die Stoffmengenkonzentration (veraltet Molarität) der Komponente i und des internen Standards *ISTD* bezeichnet. Die von W.A. Dietz [109]

verwendeten Responsefaktoren RF_D sind im Gegensatz zu Gleichung 3.2 massenabhängig definiert über Gleichung 3.3.

$$RF_D = \frac{A_i \cdot m_{ISTD}}{A_{ISTD} \cdot m_i} \quad (3.3)$$

Mit m wird die Masse der Komponente i und des internen Standards $ISTD$ bezeichnet. Durch das Einbringen der molaren Masse M des internen Standards und der Komponente ergibt sich Gleichung 3.4:

$$RF_D = MRF \cdot \frac{M_{ISTD}}{M_i} \quad (3.4)$$

Durch den Kehrbuch von Gleichung 3.4 ergibt sich der relative Responsefaktor RRF nach Gleichung 3.5.

$$RRF = \frac{1}{RF_D} = \frac{A_{ISTD} \cdot m_i}{A_i \cdot m_{ISTD}} = \frac{1}{MRF} \cdot \frac{M_i}{M_{ISTD}} \quad (3.5)$$

Durch die Tatsache, dass im Flammenionisationsdetektor (FID) eine Verbrennungsreaktion stattfindet, kann angenommen werden, dass die molaren Responsefaktoren (MRF) von der Verbrennungsenthalpie ($\Delta_V H$) der Komponenten abhängen. Diesen Ansatz verfolgten J.-Y. de Saint Laumer et al. [108, 110] ab dem Jahr 2010. Über DFT Rechnungen wurden die entsprechenden Verbrennungsenthalpien erhalten. Daraus entwickelten J.-Y. de Saint Laumer et al. [108] im Jahr 2010 einen „simplen“ Algorithmus um relative Responsefaktoren (RRF) aus der Verbrennungsenthalpie zu erhalten. Dieser Algorithmus (Gleichung 3.6) wurde 2015 weiter verbessert und um weitere Heteroatome, wie z. B. Silizium, erweitert. Mit diesem neuen Algorithmus konnten 93% der getesteten relativen Responsefaktoren (RRF) aus einer Datenbank von 490 Substanzen besser als $\pm 10\%$ vorhergesagt werden. Damit ergibt sich für den neuen Algorithmus eine Genauigkeit von 6,0 %, wobei ein Teil der Abweichung durch nicht 100 % reine Testsubstanzen herrührt [110].

$$RRF = 10^3 \cdot \left(\frac{M_i}{M_{ISTD}} \right) \cdot \left(-61,3 + 88,8 \cdot n_C + 18,7 \cdot n_H - 41,3 \cdot n_O \right. \\ \left. + 6,4 \cdot n_N + 64,0 \cdot n_S - 20,0 \cdot n_F - 23,5 \cdot n_{Cl} + 51,6 \cdot n_{Br} \right. \\ \left. - 1,75 \cdot n_I + 39,9 \cdot n_{Si} + 127 \cdot n_{Benz} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

Ein Vergleich zwischen den von W.A. Dietz [109] experimentell bestimmten und den durch Gleichung 3.6 berechneten relativen Responsefaktoren ist in Tabelle 3.7 dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die relativen Responsefaktoren des von J.-Y. de Saint Laumer et al.

Tabelle 3.7: Vergleich der relativen Responsfaktoren von W.A. Dietz [109] und den durch den von J.-Y. de Saint Laumer et al. [110] entwickelten Algorithmus.

Stoff	RRF von W. A. Dietz	RRF von J.-Y. de Saint Laumer
Benzol	0,893 ^a	0,905
Ethylbenzol	0,971 ^a	0,939
1,3-Diethylbenzol	- ^b	0,959
1,4-Diethylbenzol	- ^b	0,959
1,2-Diethylbenzol	- ^b	0,959
1,2,4-Triethylbenzol	- ^b	0,973
1,3,5-Triethylbenzol	- ^b	0,973

^aRF_D sind reziproke Faktoren und wurden daher in der Form (RRF = 1/RF_D) dargestellt (siehe Gleichung 3.5).

^bNicht von Dietz angegebene RF_Ds.

entwickelten Algorithmus sehr gut mit den experimentellen Faktoren von W.A. Dietz übereinstimmen. Da nicht von allen benötigten Stoffen die relativen Responsefaktoren von W.A. Dietz bestimmt wurden, werden im Folgenden die relativen Responsefaktoren durch den von J.-Y. de Saint Laumer et al. vorgestellten Algorithmus berechnet.

Zur Auswertung wurde die 100%-Methode [111] verwendet, welche hauptsächlich zur Analyse von Vielstoffgemischen angewandt wird. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, sind zwei wichtige Voraussetzungen notwendig: Zum einen muss die Verdampfbarkeit und Detektion aller Komponenten mit einer ausreichenden Empfindlichkeit gegeben sein, zum anderen müssen auf alle gaschromatographischen Flächen stoffspezifische Korrekturfaktoren angewendet werden. Darüber hinaus wurde überprüft und sichergestellt, dass die Gesamtfläche der gaschromatographischen Analyse der Katalyseergebnisse mit der Peakfläche des Eduktes beim Einspritzvorgang ohne Reaktion entspricht.

Zur Berechnung des Umsatzes X_i in Prozent gilt Gleichung 3.7, wobei $RRF_{i,j}$ der relative Responsefaktor der Komponente i bzw. j darstellt.

$$X_i = \left(\frac{\sum_{j=1}^n A_j \cdot RRF_j - A_i \cdot RRF_i}{\sum_{j=1}^n A_j \cdot RRF_j} \right) \cdot 100 \quad (3.7)$$

Durch Gleichung 3.8 wurde die Ausbeute Y_j in Prozent für die Komponente j berechnet.

$$Y_j = \left(\frac{A_j \cdot RRF_j}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot RRF_i} \right) \cdot 100 \quad (3.8)$$

Durch die Division der Ausbeute Y_j durch den Umsatz X_i errechnet sich in Gleichung 3.9 die Selektivität S_j für die Komponente j in Prozent.

$$S_j = \left(\frac{Y_j}{X_i} \right) \quad (3.9)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Zeolithe mit Faujasit-Topologie

Für die eindeutige strukturelle Zuordnung der einzelnen Zeolithe wurden in Abbildung 4.1 die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme dargestellt. Die Röntgenpulverdiffrakto-

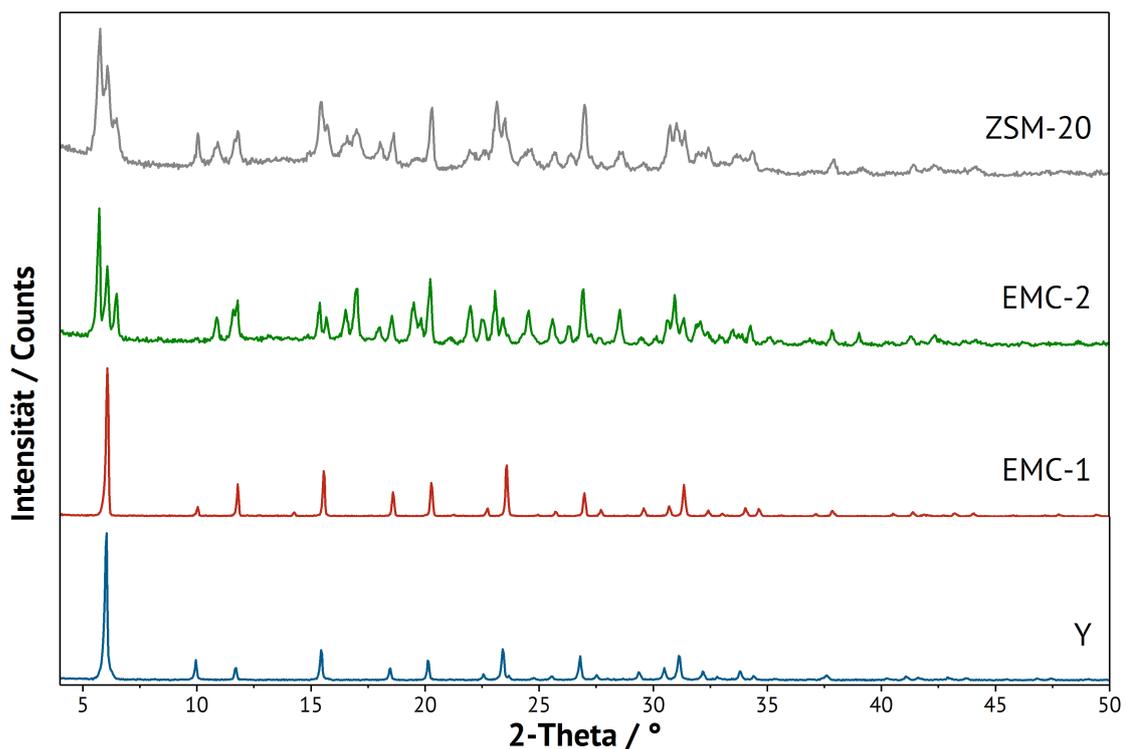


Abbildung 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramm der Zeolithe mit Faujasit-Topologie.

gramme stimmen mit denen aus der Literatur [28, 41, 58, 59, 100, 101, 102] überein und es sind keine Fremdphasen zu erkennen. Charakteristisch für die kubische FAU-Topologie ist zum einen der dominante Reflex bei etwa $6,0^\circ$ 2-Theta und die Reflexe bei etwa $10,0^\circ$, $11,8^\circ$, $15,5^\circ$ und $18,5^\circ$ 2-Theta [28, 41]. Die hexagonale EMT-Topologie unterscheidet sich am deutlichsten im vorderen Winkelbereich, da dort ein Triplett bei etwa $5,7^\circ$, $6,1^\circ$ und $6,5^\circ$ 2-Theta zu beobachten ist. Zusätzlich treten im Röntgenpulverdiffraktogramm der EMT-Topologie Reflexe bei etwa $10,8^\circ$, $15,4^\circ$, $16,5^\circ$, $17,0^\circ$, $18,0^\circ$, $18,5^\circ$, $19,5^\circ$ und $19,8^\circ$ 2-Theta auf [28, 41]. Zeolith ZSM-20, welcher sowohl aus dem kubischen als auch dem hexagonalen Gittertypen besteht, zeigt die gleichen Reflexe wie die hexagonale EMT-Topologie, mit einer deutlich

höheren Reflexintensität der kubischen Reflexe. Es ist anzumerken, dass bei Zeolith EMC-1 der Reflex bei etwa 14° 2-Theta lediglich deutlicher ausgeprägter ist als bei Zeolith Y, der fälschlicherweise als Fremdphase gedeutet werden könnte.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4.2) ist die charakteristische Morphologie der jeweiligen Zeolithe dargestellt. Abbildung 4.2 (A) zeigt die doppelt

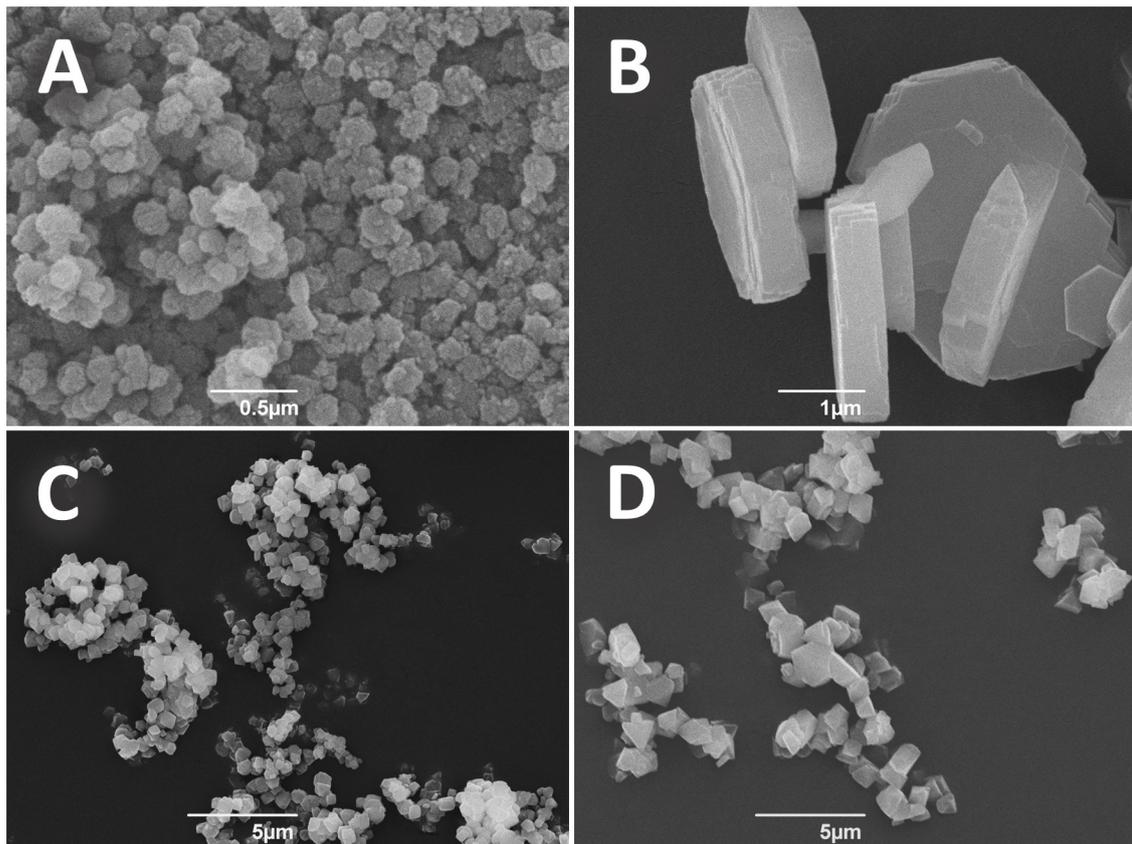


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) Zeolith ZSM-20, (B) Zeolith EMC-2, (C) Zeolith EMC-1 und (D) Zeolith Y.

verwachsenen, hexagonalen Prismen, welche für Zeolith ZSM-20 als charakteristische Morphologie beschrieben werden [23]. Die Kristallitgröße zwischen $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ ist etwas kleiner als in der Literatur beschrieben [8, 59, 61, 64]. Dabei wird eine starke Agglomeration der einzelnen Kristalle beobachtet. Zeolith EMC-2 ist in Abbildung 4.2 (B) mit der charakteristischen hexagonalen, prismatischen Morphologie dargestellt [28]. Es kann eine homogene Kristallitgröße von etwa $2,75 \times 0,52 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Zeolith EMC-1 (Abbildung 4.2 (C)) und Zeolith Y (Abbildung 4.2 (D)) besitzen beide den kubischen Gittertypen und bilden die typische oktaedrische Morphologie aus [28]. Bei beiden kubischen Faujasiten lassen sich

kleinere Agglomerate feststellen. Es wird eine Partikelgröße von etwa $1,4 \times 1,1 \mu\text{m}$ für EMC-1 und $1,9 \times 2,0 \mu\text{m}$ für Zeolith Y beobachtet.

In den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren sind die typischen Aufspaltungen des Silizium-Signals in die unterschiedlichen $\text{Si}(n\text{Al})$ -Spezies (n =Anzahl der benachbarten Al-Atome) zu sehen [61, 88, 101, 102], welche in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Die $\text{Si}(n\text{Al})$ -Signale können

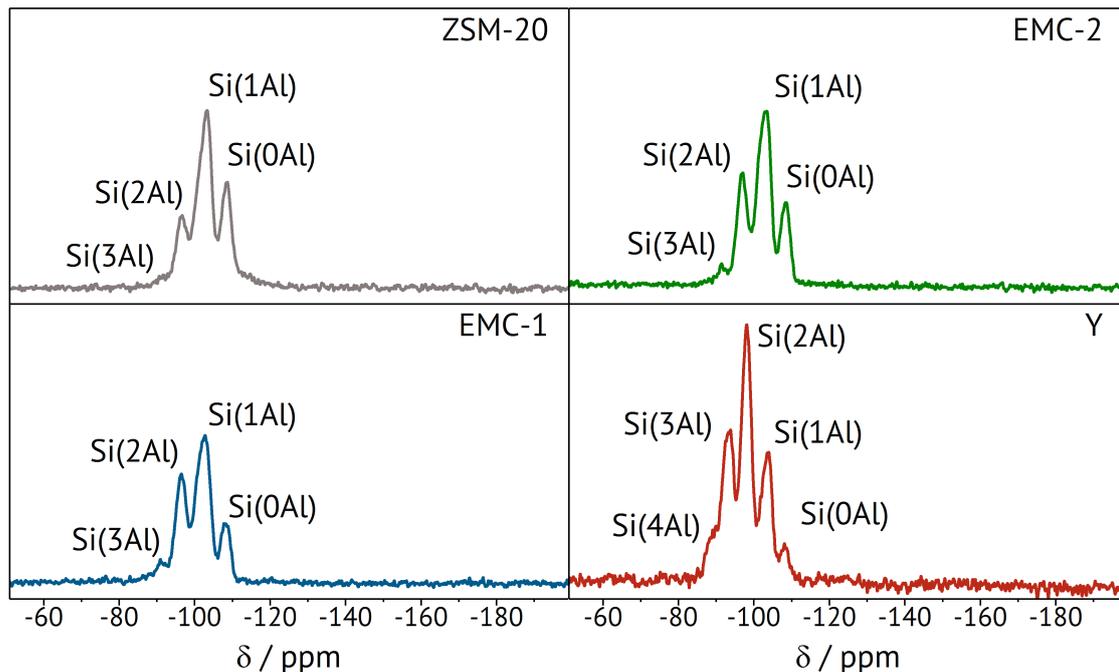


Abbildung 4.3: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe mit Faujasit-Struktur.

nach Z. Yan et al. [92] wie folgt zugeordnet werden: $\text{Si}(4\text{Si})$ -113 ppm, $\text{Si}(0\text{Al})$ -107 ppm, $\text{Si}(1\text{Al})$ -102 ppm, $\text{Si}(2\text{Al})$ -96 ppm, $\text{Si}(3\text{Al})$ -92 ppm und $\text{Si}(4\text{Al})$ -86 ppm. Nach G. Engelhardt et al. [112] kann aus der relativen Intensität der $\text{Si}(n\text{Al})$ -Signale das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Kristallgitters berechnet werden. Anzeichen für extraframework Siliziumdioxid-Spezies, welche ein wesentlich breiteres Signal von bis etwa 90 -120 ppm (Anhang 5.7) erzeugen, sind in den ^{29}Si -MAS-NMR Spektren nicht zu finden.

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Mit Ausnahme von Zeolith ZSM-20 zeigen die Festkörper-NMR-Spektren nur ein Signal für tetraedrisches Aluminium bei etwa 61 ppm [90, 92, 113, 126, 127]. Nur bei ZSM-20 ist ein kleines Signal für oktaedrisch koordiniertes extraframework Aluminium bei 0 ppm zu finden [92].

In Tabelle 4.1 wurden die $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse der ammoniumionenausgetauschten Zeolithe

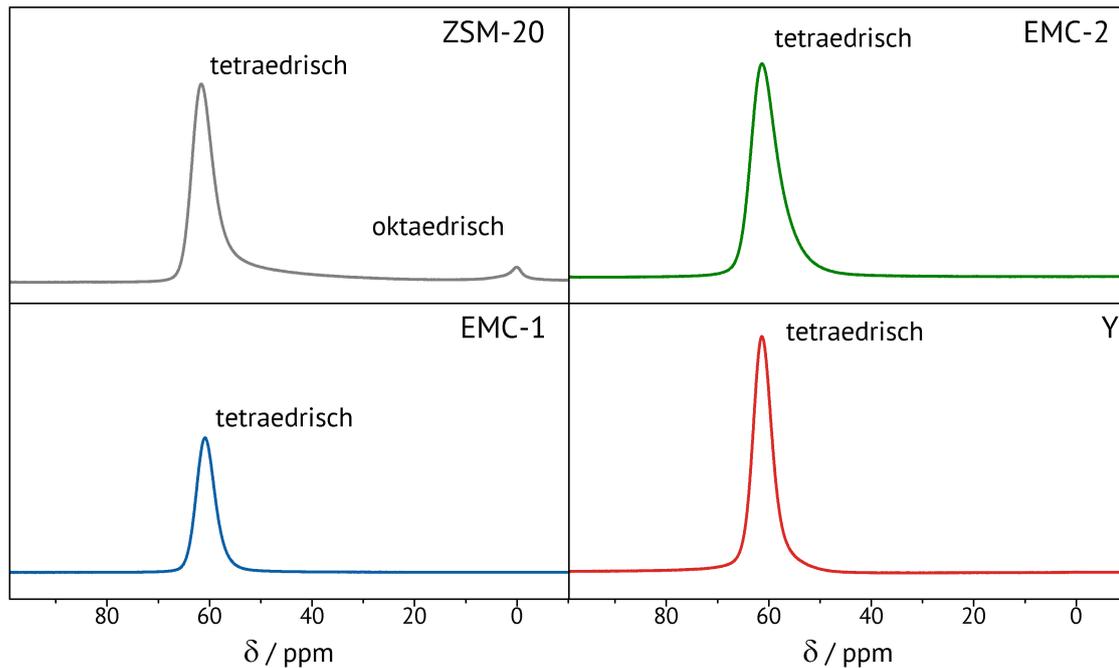


Abbildung 4.4: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe mit Faujasit-Struktur.

sowohl durch ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren als auch durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt und dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden bei der Bestimmung der $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse macht sich in den Ergebnissen bemerkbar. Bei der nass-chemischen Methode der Atomabsorptionsspektroskopie wird der gesamte Zeolith zunächst in wässrigem Medium aufgelöst, bevor er vermessen werden kann. Damit gehen in die Messung auch extraframework Spezies ein, welche in den Poren oder auf der äußeren Oberfläche gefunden werden können. Im Gegensatz dazu werden bei der Bestimmung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses über ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren nur tetraedrisch koordinierte $\text{Si}(\text{nAl})$ -Spezies, welche im Kristallgitter eingebaut sind, berücksichtigt. Somit liefert diese Messtechnik das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Kristallgitters [112]. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise bei Zeolith ZSM-20, welcher ein Signal für extraframework Aluminium im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum zeigt, nur über die nass-chemische Methode der Atomabsorptionsspektroskopie diese extraframework Spezies berücksichtigt werden. Dadurch ist das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis hier niedriger als bei der Bestimmung durch das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum.

Die spezifischen Oberflächen wurden nach der Methode von Brunauer-Emmet-Teller [103] (BET-Methode) und IUPAC [104] ermittelt. Die spezifischen Porenvolumen wurden ebenfalls nach IUPAC [104] ermittelt. Alle Zeolithe zeigen eine Typ I Isotherme [104] (Anhang 5.8, 5.9, 5.10, 5.11), welche für mikroporöse Materialien charakteristisch ist. Es zeigt sich, dass ZSM-

Tabelle 4.1: Übersichtstabelle der n(Si)/n(Al)-Verhältnisse der ammoniumionenausgetauschten Form, der spezifischen Oberfläche, des spezifischen Porenvolumen und der Wasser-Gehalt der Zeolithe mit Faujasit-Topologie.

Zeolith	n(Si)/n(Al) (AAS)	n(Si)/n(Al) (NMR)	A _(spez.) (BET) / cm ³ ·g ⁻¹	V _(spez.) (Pore) / cm ³ ·g ⁻¹	Wasser-Gehalt / Gew.-%
ZSM-20	3,54	4,16	820	0,43	19,5
EMC-2	4,71	3,58	750	0,33	20,6
EMC-1	3,80	3,16	600	0,38	19,6
Y	3,65	3,00	630	0,34	21,2

ZSM-20 von den Zeolithen mit Faujasitstruktur sowohl die höchste spezifische Oberfläche mit 820 cm³·g⁻¹ als auch das höchste spezifische Porenvolumen mit 0,43 cm³·g⁻¹ aufweist.

Durch die Bestimmung des Wasser-Gehalts der einzelnen Zeolithe können die Einwaagen für die notwendige Trockenmasse bei bspw. den katalytischen Untersuchungen zurückgerechnet werden. Ebenso spiegelt der Wasser-Gehalt bei gleichen Poren die hydrophilen Eigenschaften des Zeolithen wider. Damit wird der Wasser-Gehalt maßgeblich durch das n(Si)/n(Al)-Verhältnis beeinflusst. Einen weiteren deutlichen Effekt hat die spezifische Oberfläche der Zeolithe. Die mit etwa 20,0 Gew.-% relativ hohen Wasserbeladungen sind dem niedrigen n(Si)/n(Al)-Verhältnis und den weiten Poren der Zeolithe geschuldet. Tabelle 4.1 zeigt, dass die Wasser-Gehalte, ebenso wie die n(Si)/n(Al)-Verhältnisse, relativ nahe beieinanderliegen.

4.2 Einflussfaktoren bei der Synthese von Zeolith ZSM-20

Die Herstellung von phasenreinem Zeolith ZSM-20 ist, wie in der Literatur beschrieben [11, 23], nicht einfach. Die Syntheseparameter zur Herstellung von Zeolith ZSM-20 sind nahezu fix, da Zeolith ZSM-20 eine hoch metastabile Zeolithphase darstellt [60]. Bei einem Abweichen dieser Syntheseparameter wird meist eine reduzierte Kristallinität der Probe und/oder die Bildung einer Fremdphase beobachtet. So ist beispielsweise das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis im Kristall nur zwischen 4 und 5 zu verwirklichen [22, 59, 60]. Dabei ist das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis im Synthesegel mit etwa elf wesentlich höher als das im späteren Kristall [57]. Eine Erhöhung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses im Synthesegel wird nicht zu einer deutlichen Änderung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses im Zeolithgitter führen, sondern zur Bildung einer Fremdphase. In Ab-

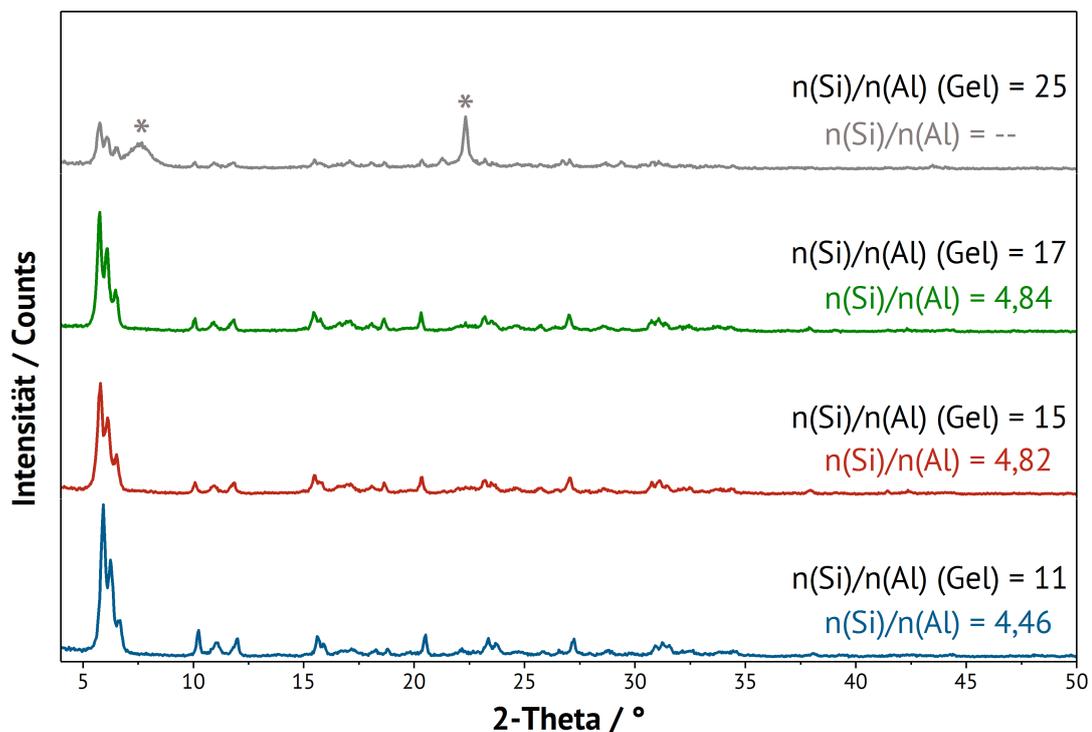


Abbildung 4.5: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-20 mit unterschiedlichen $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnissen im Synthesegel und der $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse des Zeoliths.

Abbildung 4.5 wurde die schrittweise Erhöhung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses im Synthesegel (Gel-Verhältnisses) von 15 auf 25 dargestellt. Als Referenz dient das Standard- $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis im Synthesegel von etwa elf, welches an die optimierte Synthese von E.W. Valyocsik [57] angelehnt ist. Das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von ZSM-20 wird dabei nicht wesentlich verändert.

Bei einem Gel-Verhältnis von 15 bzw. 17 wird ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 4,82 bzw. 4,84 im Kristall gemessen, während bei einem Gel-Verhältnis von elf ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 4,46 im Kristall gemessen wird. Bei einer Erhöhung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses im Synthesegel bis 17 lässt sich ein deutlicher Rückgang der Reflexintensität im Vergleich zur Referenz beobachten. Dieser Rückgang zeigt sich vor allem am dominanten ZSM-20-Reflex bei ca. $5,8^\circ$ 2-Theta. Wird das Gel-Verhältnis weiter auf 25 erhöht, entsteht eine Fremdphase, welche Zeolith Beta zugeordnet werden kann und im entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramm markiert ist. Aufgrund des gleichen Templatemoleküls [57, 114] Tetraethylammoniumhydroxid und einer ähnlichen Synthesegelzusammensetzung, ist Zeolith Beta eine häufig auftretende Fremdphase bei der ZSM-20 Synthese.

Durch eine bereits im Jahr 1988 von S. Ernst et al. [62] untersuchte Variation der Siliziumquelle verkürzt sich die Synthesezeit von 12 auf 6 Tage. In Abbildung 4.6 sind die Röntgenpulverdif-

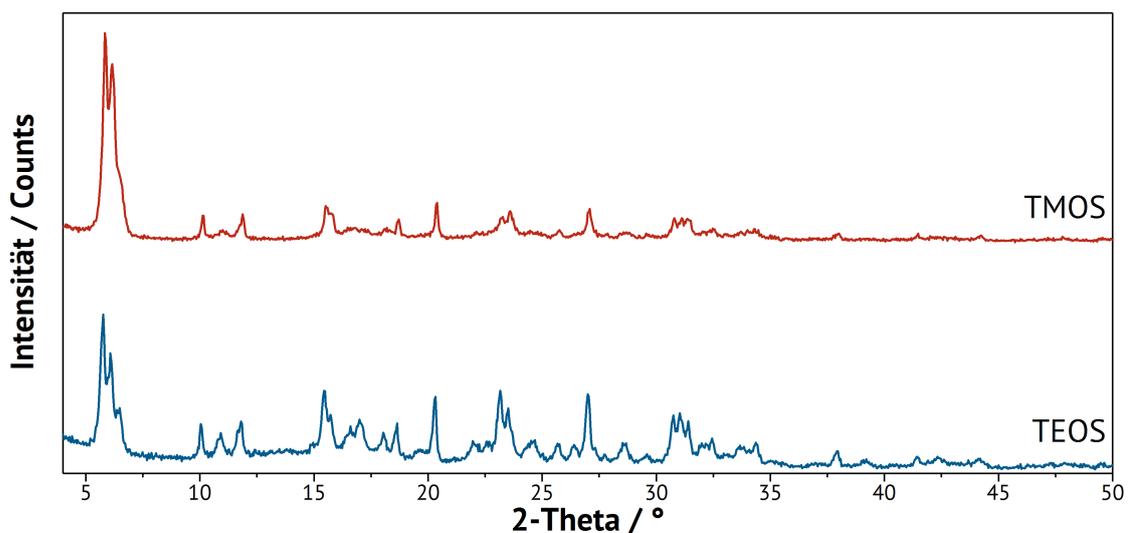


Abbildung 4.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-20 mit Tetramethylorthosilikat (TMOS) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliziumquellen.

fraktogramme mit den unterschiedlichen Siliziumquellen Tetramethylorthosilikat (TMOS) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) dargestellt. Bei der Hydrolyse der Siliziumquelle Tetraethylorthosilikat (TEOS) entsteht Ethanol, während bei der Hydrolyse von Tetramethylorthosilikat (TMOS) Methanol gebildet wird. Aufgrund der effektiveren Entfernung des Alkohols durch dessen niedrigeren Siedepunkt, verkürzt sich, wie bereits diskutiert, die Synthesezeit [62]. Bei der Verwendung von Tetraethylorthosilikat zeigt sich eine eindeutigere Ausprägung der entsprechenden ZSM-20-Reflexe im gesamten Röntgenpulverdiffraktogramm. Deutlich wird

der Unterschied beispielsweise an den Reflexen des Triplets bei etwa $6^\circ 2\text{-Theta}$, dessen Reflexe beim Einsatz von TMOS nicht mehr so eindeutig getrennt sind als bei der Verwendung von Tetraethylorthosilikat. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Synthese mit Tetraethylorthosilikat als Siliziumquelle für die Synthesen ausgewählt.

Abbildung 4.7 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-20 bei Verwendung von (A) Tetramethylorthosilikat und (B) Tetraethylorthosilikat. Eine Agglomera-

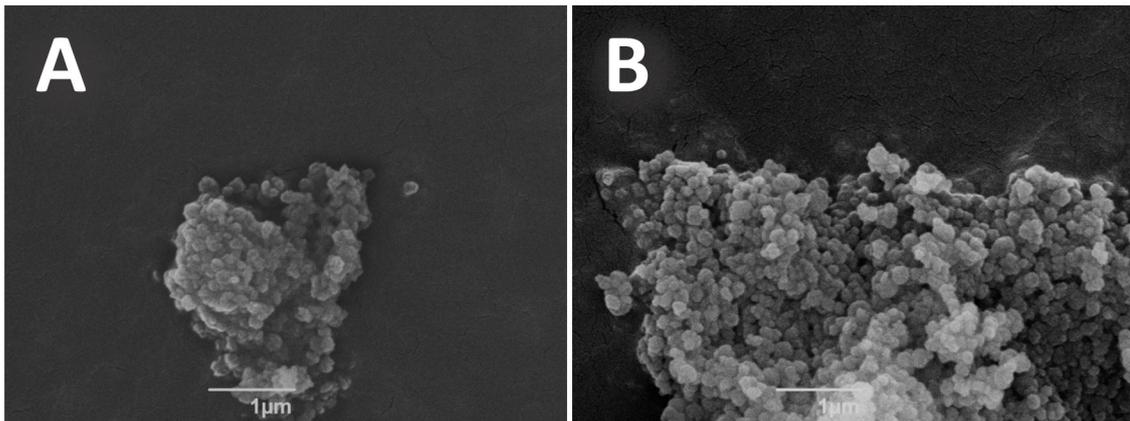


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-20 mit (A) TMOS und (B) TEOS als verwendete Siliziumquelle.

tion der Kristallite ist bei beiden Aufnahmen zu beobachten, wobei sich Morphologie und Kristallitgröße der beiden Proben nicht unterscheiden.

Bei der Synthese von Zeolith ZSM-20 wird das Templat Tetraethylammoniumhydroxid (TEA-OH) auf 60 Gew.-% Lösung aufkonzentriert, da nur eine 35 Gew.-% Lösung kommerziell erhältlich ist. Bei der Synthese wird Natriumaluminat zuvor mit Wasser gelöst. Naheliegender wäre es, eine weniger hoch konzentrierte Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung zu verwenden und im Gegenzug das Natriumaluminat direkt in der Templat-Lösung zu lösen. Rechnerisch würde eine Templat-Konzentration von lediglich 41,6 Gew.-% notwendig sein, um die selbe molare Synthesegel-Zusammensetzung von $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 9,8 \text{ TEA}^+ : 11,3 \text{ TEOS} : 112,2 \text{ H}_2\text{O} : 3,0 \text{ Na}_2\text{O}$ zu erhalten. Dadurch würde ein deutliches Zeitersparnis bei der Synthese von Zeolith ZSM-20 gewonnen. Wird Zeolith ZSM-20 mit der „dünnere“ Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung synthetisiert (Abbildung 4.8), ist trotz der identischen molaren Gel-Zusammensetzung, eine deutliche Beta-Fremdphase zu beobachten. Dabei ist die Löslichkeit von Natriumaluminat in der „dünnere“ Templat-Lösung gegeben und es sind keine abweichenden Effekte bei

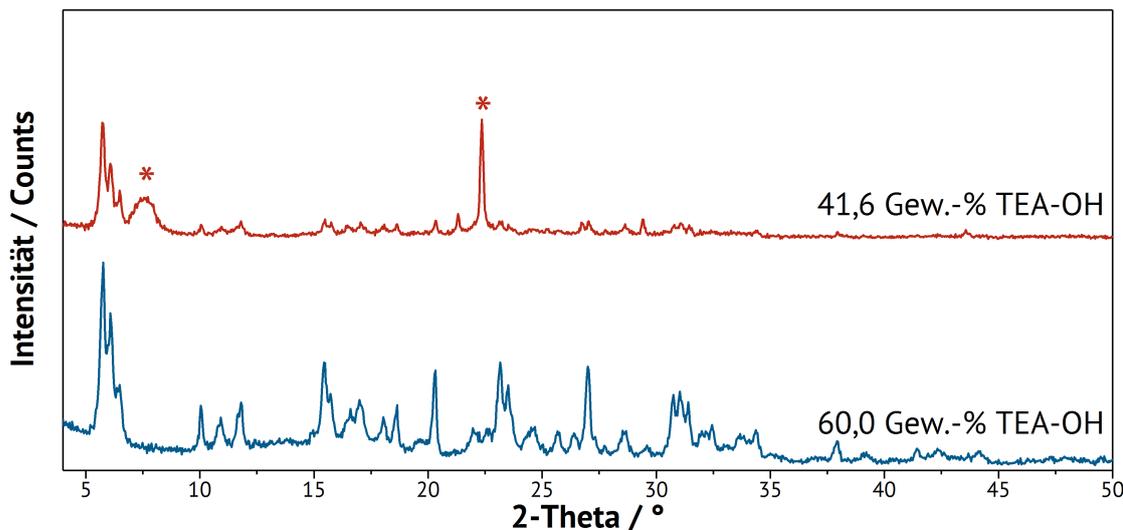


Abbildung 4.8: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-20 mit unterschiedlicher Templatkonzentration.

der Durchführung der Synthese von ZSM-20 zu beobachten. Diese Modifikation bei der Herstellung des Synthesegels unterstreicht die Sensibilität der Synthese von Zeolith ZSM-20.

Ein weiterer Einflussfaktor ist das Gefäßvolumen-Gelvolumen-Verhältnis ($V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$), welches die Zeolith-Ausbeute beeinflussen kann. So ist in Abbildung 4.9 die Synthese mit gleichem Synthese-Ansatz, aber unterschiedlichen Volumina der Polypropylenweithalsflaschen dargestellt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm bei dem $V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$ -Verhältnis von 12,5 zeigt im Vergleich zum $V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$ -Verhältnis von 3,1 eine erhöhte Reflexintensität, ansonsten ist kein Unterschied in den beiden Röntgenpulverdiffraktogrammen zu erkennen. Dennoch wird bei der Synthese mit dem $V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$ -Verhältnis von 12,5 eine Ausbeute-Erhöhung von über 10 % beobachtet. Begründet werden könnte dieser Effekt mit dem größeren Gasvolumen über dem Synthesegel. In dem größeren Volumen kann mehr Alkohol aufgenommen werden, welcher noch im Synthesegel enthalten ist [23, 58, 62]. Dafür spricht die erhöhte Reflexintensität im Röntgenpulverdiffraktogramm bei dem $V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$ -Verhältnis von 12,5. Diese Abwandlung bei der Synthese lässt sich allerdings nicht in beliebigem Maße durchführen. In der Gasphase kann nicht nur Alkohol, sondern auch Wasserdampf und Templat aufgenommen werden. Verdunstet zu viel Wasser aus dem Synthesegel, so „trocknet“ dieses aus und es bildet sich aufgrund der veränderten Synthesegelzusammensetzung keine oder keine reine kristalline ZSM-20-Phase aus. Diese These wird von E.W. Valyocsik [57] unterstützt, der für die Kristallisation von ZSM-20 das $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis

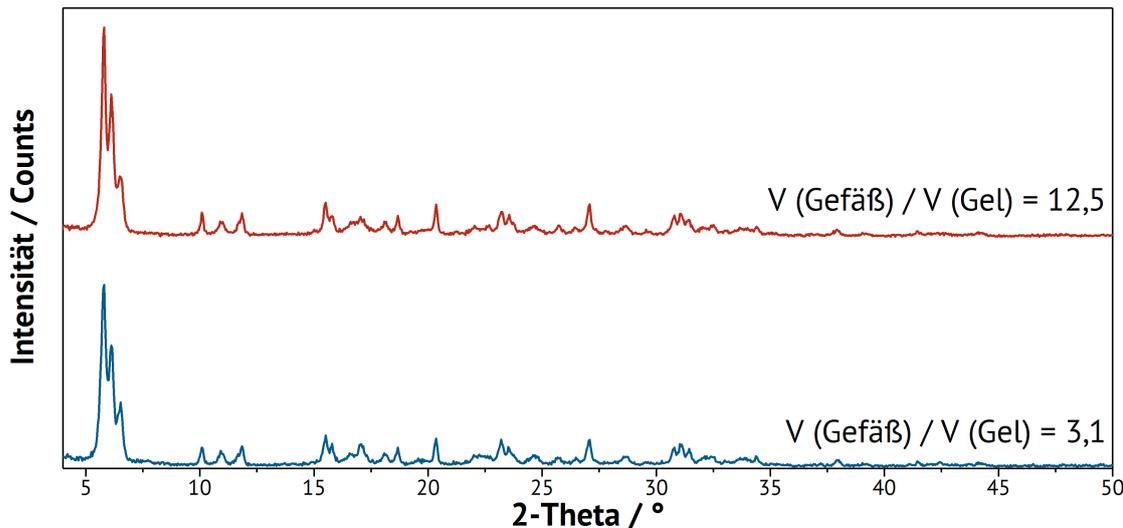


Abbildung 4.9: Variation des $V(\text{Gefäß})/V(\text{Gel})$ -Verhältnis bei der Synthese von Zeolith ZSM-20.

zwischen 8 und 10 eingrenzt. Es ist darauf hinzuweisen, dass in dieser Arbeit als Standard für die Synthesen von ZSM-20 ein $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 9,9 vorliegt. Bei einem reduzierten $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 8 wird bereits die Bildung von Zeolith Beta als Fremdphase beobachtet.

Ein sonstiger negativer Einflussfaktor bei der Herstellung von Zeolith ZSM-20 ist beispielsweise die Erwärmung des Synthesegels bei der Herstellung durch die Hydrolyse der Siliziumquelle. Dieser muss, wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben, durch aktive Kühlung entgegengewirkt werden. Dabei erfolgt die Erwärmung bei der Verwendung von Tetramethylorthosilikat deutlich schneller und schlagartiger als bei Tetraethylorthosilikat. Erwärmt sich das Synthesegel über einen längeren Zeitraum zu stark, wird die Bildung von Zeolith Beta beobachtet. Wahrscheinlich werden durch die hohen Temperaturen metastabile Kristallisationskeime, welche zur Kristallisation von Zeolith ZSM-20 benötigt werden, zersetzt oder die Bildung von Kristallisationskeimen, welche die Entstehung von Zeolith Beta begünstigen, angeregt. Merkbliche Unterschiede zwischen einem zu „heiß gewordenen“ und einen Standardsynthesegel sind bis nach der Kristallisation nicht zu beobachten. Des Weiteren darf, wenn die Kristallisation bei 100 °C begonnen hat, das Synthesegel keiner Temperaturschwankung ausgesetzt werden. Ebenfalls sollte eine mechanische Durchmischung, beispielsweise durch Schütteln, vermieden werden, weshalb die Synthese von Zeolith ZSM-20 bei statischen Bedingungen stattfindet. Beides, eine Temperaturschwankung und eine mechanische Durchmischung, hat

die Bildung einer Beta-Fremdphase oder das Ausbleiben der Ausbildung einer kristallinen Phase zur Folge.

4.3 Dealuminierung der Zeolithe mit Faujasitstruktur mittels Ammoniumhexafluorosilikat- und Oxalsäure-Lösung

Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung

Bei der Dealuminierung von Zeolithen mittels Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung nach G.W. Skeels und D.G. Breck [72] wurde von der ammoniumionenausgetauschten Modifikation als Startmaterial ausgegangen, um die Bildung von unlöslichen Natrium- und/oder Kalium-Hexafluoroaluminat-Komplexen zu vermeiden, wie bereits in Kapitel 2.8.3 beschrieben. Es

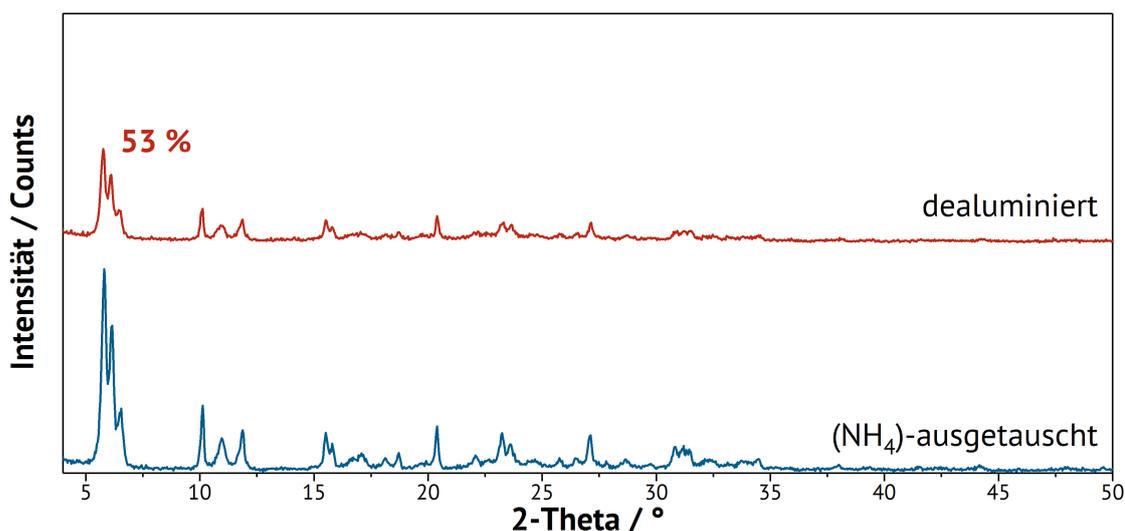


Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad (Dealuminierungsbedingungen: 3 h, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 95 °C) [72].

kann bei denen von G.W. Skeels und D.W. Breck [72] empfohlenen Parametern nach der Modifikation mittels Ammoniumhexafluorosilikat bei 95 °C ein Dealuminierungsgrad von 53 % bestimmt werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des dealuminierten ZSM-20 wird mit dem des ammoniumionenausgetauschten ZSM-20 in Abbildung 4.10 verglichen. Es zeigt sich, dass die kristalline Struktur des Zeoliths erhalten bleibt, wenngleich die Intensität der Reflexe deutlich abgenommen hat. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Kristallinität des Zeoliths herabgesetzt wurde [62]. Hinweise auf die Bildung amorpher Anteile oder eine Phasenumwandlung in ein anderes Kristallgitter sind im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zu erkennen.

In Abbildung 4.11 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der identisch modifizierten Zeolithe

Y und EMC-2 illustriert, welche zum einen die kubische (Zeolith Y) und zum anderen die hexagonale (Zeolith EMC-2) Faujasitstruktur besitzen. Sowohl bei dem kubischen als auch

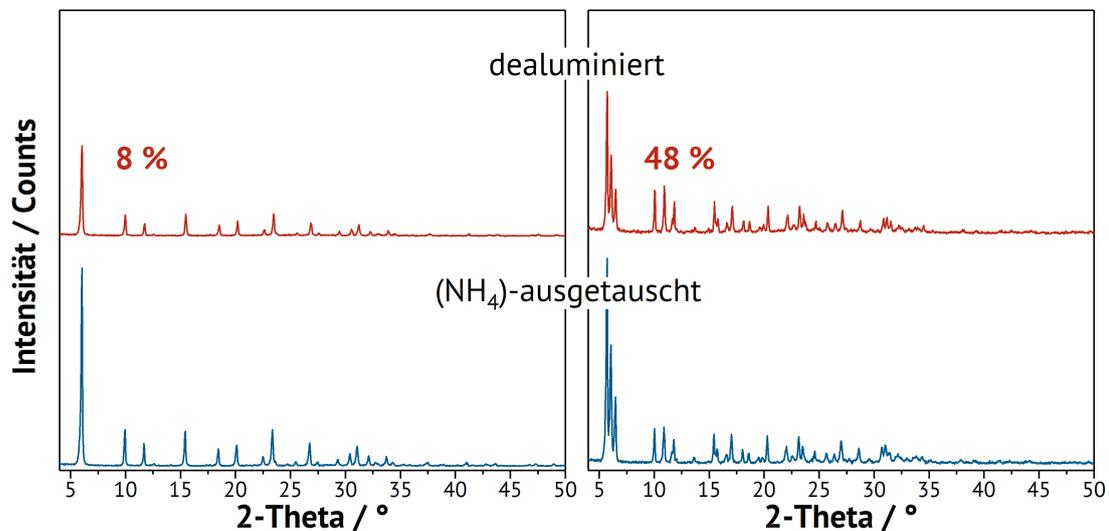


Abbildung 4.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith Y (links) mit dem Dealuminierungsgrad und Zeolith EMC-2 (rechts) (Dealuminierungsbedingungen: 3 h, 0,46 M (NH₄)₂SiF₆, 95 °C) [72].

bei dem hexagonalen Faujasit sind keine Anzeichen von amorphen Anteilen oder der Bildung phasenfremder Reflexe im jeweiligen Röntgenpulverdiffraktogramm zu finden. Die Reflexintensitäten des kubischen als auch des hexagonalen Faujasits sind nach der Behandlung mit Ammoniumhexafluorosilikat deutlich reduziert. Die in Abbildung 4.12 gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Zeolith EMC-2, welcher die größten Kristallite innerhalb der untersuchten Reihe ausbildet, sollen die Folgen der Behandlung mit Ammoniumhexafluorosilikat verdeutlichen.

Abbildung 4.12 (A) zeigt den Zeolith EMC-2 vor der Dealuminierung. Dabei ist die glatte Oberfläche des hexagonalen, prismatischen Kristalls deutlich zu erkennen. Dagegen ist die äußere Oberfläche von EMC-2 nach der Dealuminierung eindeutig rauer, was auf eine Auflösung der Kristallite hindeutet. Somit können die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen die nach der Behandlung resultierenden strukturellen Schädigungen bestätigen, auf welche das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 4.11 durch den Intensitätsverlust der Reflexe hinweist.

Auch die Festkörper-NMR-Spektren des dealuminierten Zeolith EMC-2 bestätigen die strukturellen Schädigungen, welche in Abbildung 4.13 dargestellt sind. In dem ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum des ionenausgetauschten EMC-2 ist die typische Aufspaltung des Silizium-Signals

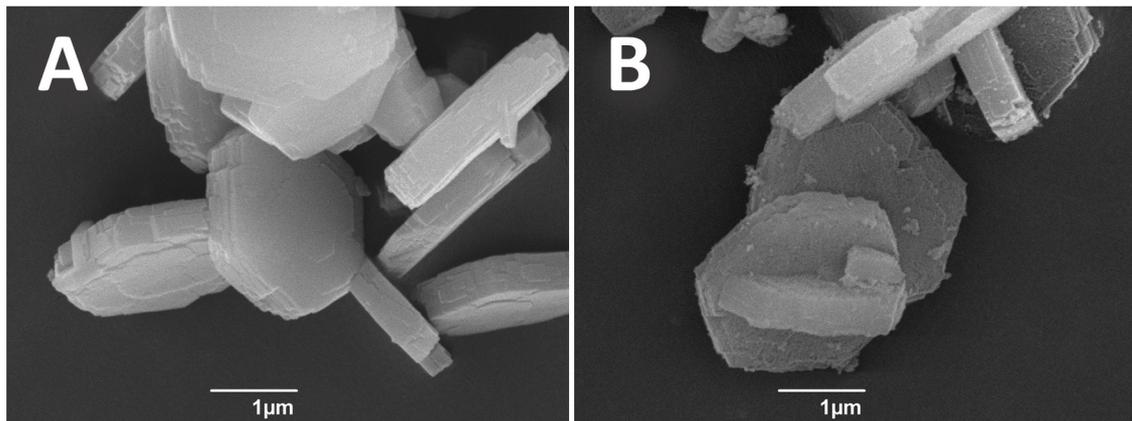


Abbildung 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith EMC-2 (A) in der (NH_4) -ausgetauschten Form und (B) nach der Dealuminierung (3 h, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 95 °C).

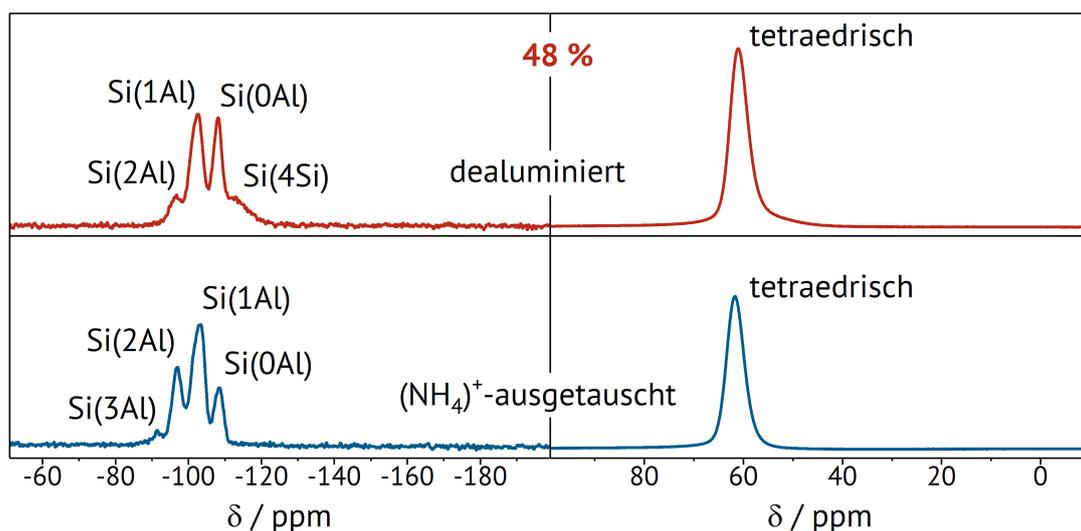


Abbildung 4.13: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR Spektren von mittels Ammoniumhexafluorsilikat dealuminierten Zeolith EMC-2 nach [72].

zu sehen, während im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum nur ein Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium zu sehen ist [90, 92, 113, 126, 127]. Bei dem dealuminierten EMC-2 ist im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum ein zusätzliches Signal bei etwa -113 ppm zu beobachten, welches im Zusammenhang mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm auf strukturelle Schädigungen hinweist. Das $\text{Si}(4\text{Si})$ -Signal stimmt mit dem im Anhang 5.7 gezeigten ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Siliziumdioxid überein. Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum zeigt, genau wie bei dem ionenausgetauschten EMC-2, nur ein Signal für in das Kristallgitter eingebautes Aluminium. Die Abwesenheit von extraframework Aluminium-Spezies beweist, dass das aus dem Kristallgitter entfernte Aluminium nicht in den Poren des Zeoliths verbleibt.

Um einen höheren Dealuminierungsgrad zu erreichen, wurde die Prozedur an Zeolith ZSM-20 mehrfach angewandt. Im Anhang 5.22 sind die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme dargestellt, welche zeigen, dass es zu einem Kollaps der Kristallstruktur nach der zweiten Dealuminierung nach G.W. Skeels und D.G. Breck [72] kommt. Nach dreimaliger Wiederholung der Prozedur sind im Röntgenpulverdiffraktogramm keinerlei Reflexe mehr zu beobachten. Somit sind diese Dealuminierungsparameter für eine mehrfache Anwendung bei Zeolith ZSM-20 nicht geeignet.

Für die Optimierung der Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat für Zeolith ZSM-20 wurden im Folgenden eine Variation der Parameter Zeit, Konzentration und Temperatur systematisch untersucht. In Abbildung 4.14 (*links*) ist der Einfluss der Modifikationsdauer

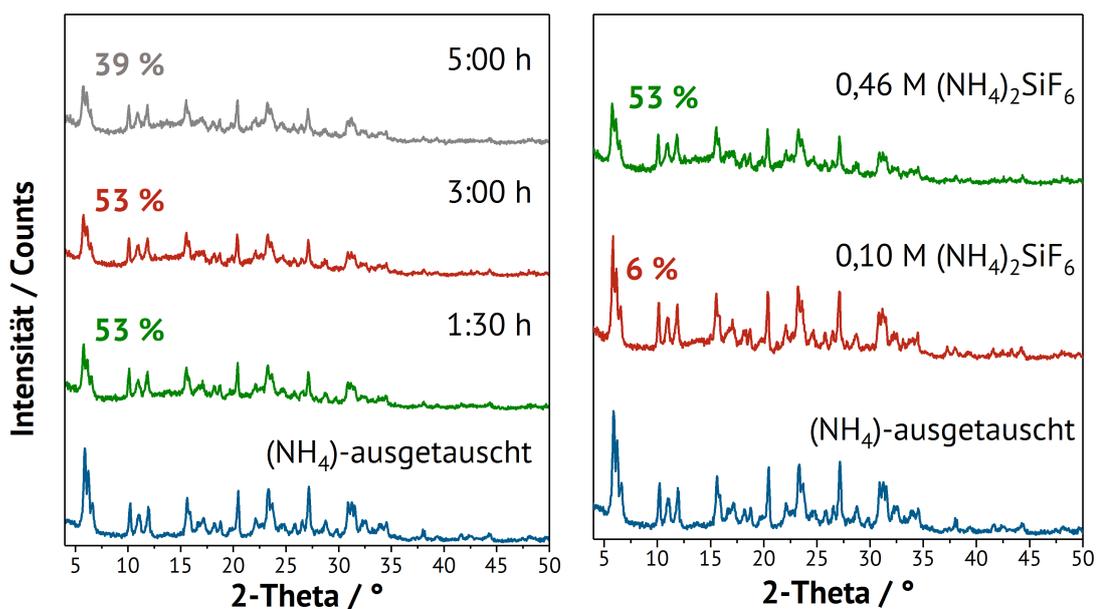


Abbildung 4.14: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad. *Links* mit der Variation in der Reaktionszeit (0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 95 °C) und *rechts* mit einer Variation in der Konzentration des Dealuminierungsreagenz (3 h, 95 °C) [72].

dargestellt. Dabei fällt auf, dass der prozentuale Dealuminierungsgrad nach 1:30 h mit dem nach 3:00 h mit 53 % übereinstimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Dealuminierung bereits nach 1:30 h abgeschlossen ist. Das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von Zeolith ZSM-20 verbleibt in diesem Zeitraum scheinbar unverändert. Da G.W. Skeels und D.W. Breck [72] berichteten, dass der isomorphe Einbau von Silizium in das Kristallgitter deutlich langsamer abläuft als

die Extraktion von Aluminium aus dem Zeolithgitter, wird dennoch die Modifikationszeit auf 3:00 h als Standard festgesetzt. Wird die Modifikationsdauer auf 5:00 h verlängert, so reduziert sich der prozentuale Dealuminierungsgrad auf 39 %. Alle Röntgenpulverdiffraktogramme des dealuminierten ZSM-20 zeigen in etwa den selben Intensitätsverlust der Reflexe und damit der relative Kristallinität an. Anzeichen für die Bildung einer amorphen Phase sind allerdings nicht zu erkennen. Somit ist eine stärkere strukturelle Schädigung für den niedrigeren Dealuminierungsgrad im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zu erkennen. Es ist dank der Arbeit von J. Dwyer et al. [92, 115] bekannt, dass sich bei der chemischen Behandlung von Faujasiten siliziumreiche Schichten auf der äußeren Oberfläche der Kristallite ausbilden können. Dieser Effekt führt im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum (Anhang 4.15) zu einem Si(4Si)-Signal [92] bei -113 ppm. In diesem Bereich ist auch das breite Si(4Si)-Signal von Siliziumdioxid (Anhang 5.7) zu finden, welches sich somit mit dem Si(4Si)-Signal der siliziumreichen Schichten überlagert. Dabei ist die Intensität des Si(4Si)-Signals im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum bei etwa -113 ppm des 5:00 h behandelten ZSM-20 stärker ausgeprägt als die beim 3:00 h behandelten ZSM-20. Somit liefert das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum entweder einen Hinweis auf stärker ausgeprägte siliziumreiche Schichten oder bereits auf strukturelle Schädigungen bei einer längeren Behandlung. Mit dem Indiz der gleichbleibenden Reflexintensität im Röntgenpulverdiffraktogramm und den fehlenden Anzeichen für die Ausbildung einer amorphen Phase kann auf das Vorhandensein von siliziumreichen Schichten geschlossen werden. Ab einer Behandlungsdauer von 5:00 h gibt es jedoch Hinweise in

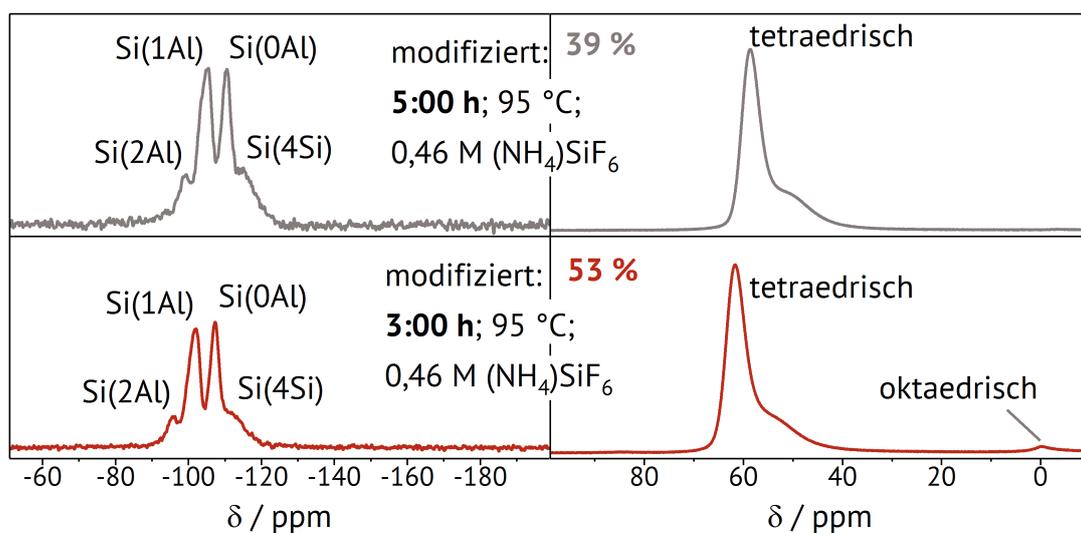


Abbildung 4.15: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Ammoniumhexafluorosilikat dealuminierten Zeolith ZSM-20 nach 3:00 h und 5:00 h.

den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren auf eine strukturelle Schädigung von Zeolith ZSM-20 (Abbildung 4.15). Somit macht eine längere Behandlung mit Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung bei 95 °C keinen Sinn. Abbildung 4.14 (*rechts*) zeigt die Variation in der Konzentration der Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung. Höhere Konzentrationen als 0,46 M sind aufgrund von Löslichkeitsproblemen von Ammoniumhexafluorosilikat nicht näher untersucht worden. Es lässt sich der erwartete Trend beobachten, dass mit sinkender Konzentration sowohl der Reflexintensitätsverlust als auch der prozentuale Dealuminierungsgrad abnimmt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Dealuminierung ist in Abbildung 4.16 (*links*) gezeigt. Auch

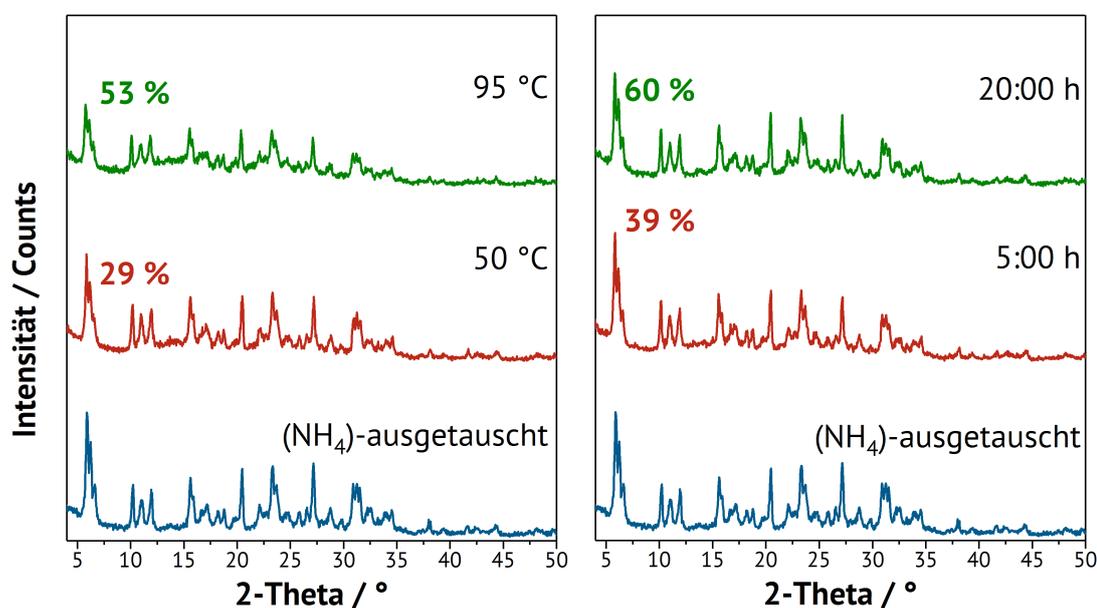


Abbildung 4.16: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad. *Links* mit der Variation in der Temperatur (3 h, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) und *rechts* mit einer gemeinsamen Variation in Reaktionszeit und Temperatur (0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) [72].

hier ist der erwartete Trend zu beobachten, dass bei reduzierter Temperatur der prozentuale Dealuminierungsgrad abnimmt. Nach G.W. Skeels und D.W. Breck [72] ist die Insertion von Silizium ins Kristallgitter bei höheren Temperaturen begünstigt. Somit wäre denkbar, dass die Dealuminierung wie gewohnt, die Insertion aber nicht im gewohnten Maße stattfindet und so das niedrigere $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zustande kommt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm unterstützt allerdings eine andere Hypothese, da ebenso die Reflexintensitäten im Vergleich zur der Modifikation bei 95 °C höher liegen. Damit spricht dieses Indiz der höheren Reflexintensitäten für die simple Erklärung, einer insgesamt ineffektiveren Dealuminierung bei einer Reduktion der Temperatur auf 50°C.

Mit den Erkenntnissen aus der systematischen Untersuchung von ZSM-20 wurden die Dealuminierungsparameter weiter optimiert. Dazu wurde die Temperatur auf 25 °C herabgesetzt und im Gegenzug die Dealuminierungsdauer deutlich erhöht. Die Konzentration des Dealuminierungsreagens wird nicht verändert und bleibt mit 0,46 M ein Fixparameter. Die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.16 (*rechts*) illustriert. Nach einer Modifikationsdauer von 5:00 h wird ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 39 % erreicht, welcher interessanterweise genau mit der Modifikation aus Abbildung 4.14 (*links*) übereinstimmt, bei der über einen identischen Zeitraum bei 95 °C dealuminiert wurde. Die Kristallinität der Zeolithe [62] ist bei der Dealuminierung bei niedrigerer Temperatur signifikant höher. Wird die Behandlungszeit auf 20:00 h erhöht, kann ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 60 % beobachtet werden. Die Reflexintensität und damit auch die relative Kristallinität des Zeolithen kann bei den gewählten Parametern fast vollkommen erhalten werden. Für die Bildung einer amorphen Phase gibt es im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Hinweise.

Abbildung 4.17 (*links*) zeigt die Stickstoffphysisorptionsisothermen von Zeolith ZSM-20 vor (transparent) und nach der Dealuminierung nach G.W. Skeels und D.W. Breck [72], bei der eine prozentuale Dealuminierung von 53 % verwirklicht werden konnte. Die Sorptionsisothermen

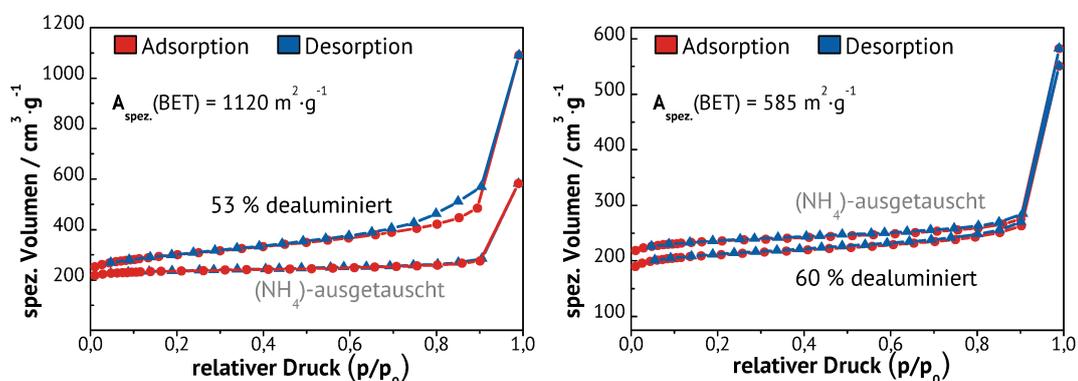


Abbildung 4.17: Stickstoffphysisorption von Zeolith ZSM-20 vor und nach der Dealuminierung. *Links* bei 95 °C, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 3:00 h und *rechts* bei 25 °C, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 20:00 h.

des ammoniumionenausgetauschten ZSM-20 zeigen eine Typ I Isotherme nach IUPAC [104] mit auftretender Kapillarkondensation ab einem relativen Druck von etwa 0,9. Die Kapillarkondensation wird wahrscheinlich durch den interkristallinen Raum der kleinen, agglomerierten ZSM-20 Kristallite hervorgerufen, wie bereits in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.2 (A) dargestellt. Nach der Dealuminierung bei 95 °C (0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$,

3:00 h) ist ein signifikanter Anstieg im Isothermenverlauf zu beobachten. Dies deutet auf die Bildung von Mesoporen hin. Unterstützt wird diese Hypothese durch die deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche von $820 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.8) auf $1120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ebenso deutet die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith EMC-2 in Abbildung 4.12 (B) mit der deutlich raueren äußeren Oberfläche des Kristalliten auf ein Auflösen des Zeoliths hin. Die Bildung von Mesoporen ist demnach ein zu erwartender Prozess. Zusätzlich kann eine schwach ausgeprägte H4 Hysterese [104] beobachtet werden, welche vor allem bei mesoporen Zeolithen, aber auch bei aggregierten Kristalliten zu finden ist. Die Isothermen der optimierten Dealuminierungsparameter für Zeolith ZSM-20 sind in Abbildung 4.17 (rechts) dargestellt. Es ist sowohl vor als auch nach der Dealuminierung nach 20:00 h eine Typ I Isotherme [104] zu beobachten, bei der keine Hysterese zu erkennen ist. Die spezifische Oberfläche sinkt nach der Modifikation von $820 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $585 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Somit deutet nichts auf die Entstehung von Mesoporen hin.

In Abbildung 4.18 sind die Festkörper-NMR-Spektren des mit optimierten Parametern dealuinierten ZSM-20 dargestellt. In beiden ^{29}Si -Spektren ist ein zusätzliches Si(4Si)-Signal

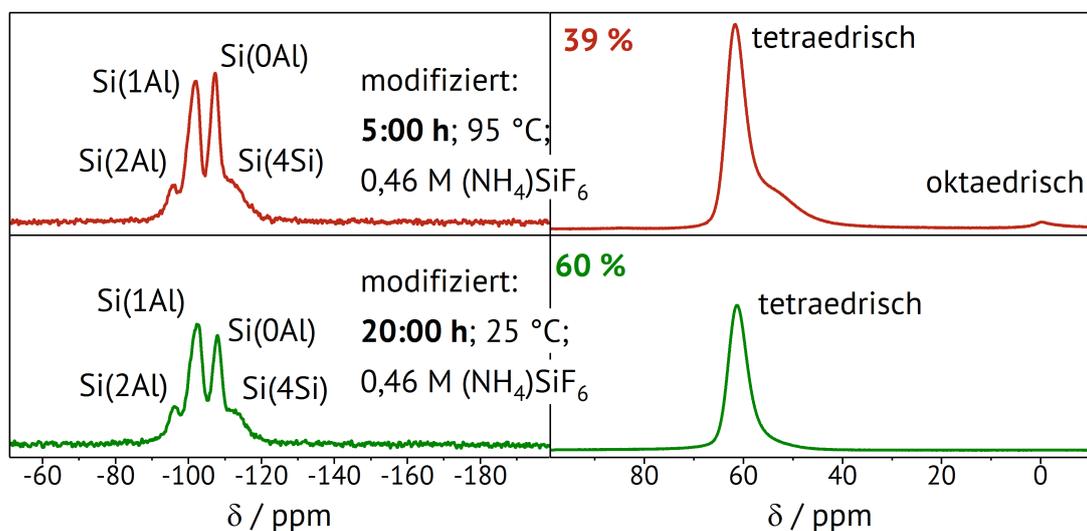


Abbildung 4.18: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) -MAS-NMR-Spektren von Zeolith ZSM-20 nach der Dealuminierung mit optimierten Dealuminierungsparametern.

bei etwa -113 ppm ist zu beobachten. Wie bereits beschrieben, repräsentiert dieser Peak, in Anlehnung an die entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme, siliziumreiche Schichten, welche bei der chemischen Behandlung von Zeolithen entstehen können [92, 115]. Weiter lässt sich die veränderte relative Intensität der Siliziumsignale erkennen, welche das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Kristallgitters widerspiegelt [112]. Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren

zeigen beide das charakteristische Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei etwa 61 ppm [90, 92, 113, 126, 127]. Lediglich nach der Dealuminierung bei 95 °C ist ein kleines Signal für oktaedrisch koordiniertes Aluminium bei 0 ppm zu erkennen [92]. Darüber hinaus ist eine Schulter am tetraedrischen Aluminiumsignal bei rund 52 ppm entstanden. Es ist bekannt, dass pentaedrisch koordiniertes Aluminium Signale bei rund 35 ppm erzeugt [90, 92, 113]. Mit dem Hintergrund der Dealuminierung könnte diese Schulter Aluminium-Spezies ($Al_{p.s.}$; „partially solved“) darstellen, welche nur teilweise aus dem Kristallgitter gelöst wurden. Bei der 20:00 h Modifizierung könnte die wesentlich längere Behandlungsdauer dazu geführt haben, dass diese $Al_{p.s.}$ -Spezies aus dem Kristallgitter extrahiert wurden. Dafür spricht auch die Anwesenheit eines oktaedrischen Aluminiumpeaks nach 5:00 h, welcher auf einen unvollständigen Abtransport von extraframework Aluminium-Spezies aus den Poren hindeutet. Durch die Verlängerung der Bahandlungsdauer auf 20:00 h ist kein oktaedrisches Aluminium mehr im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum zu beobachten. Damit kann von der Abwesenheit von extraframework Aluminium-Spezies in den Poren ausgegangen werden.

Um den prozentualen Dealuminierungsgrad weiter zu steigern, wurden die Dealuminierungsparameter für Zeolith ZSM-20 nochmals verändert. In Abbildung 4.19 sind die Rönt-

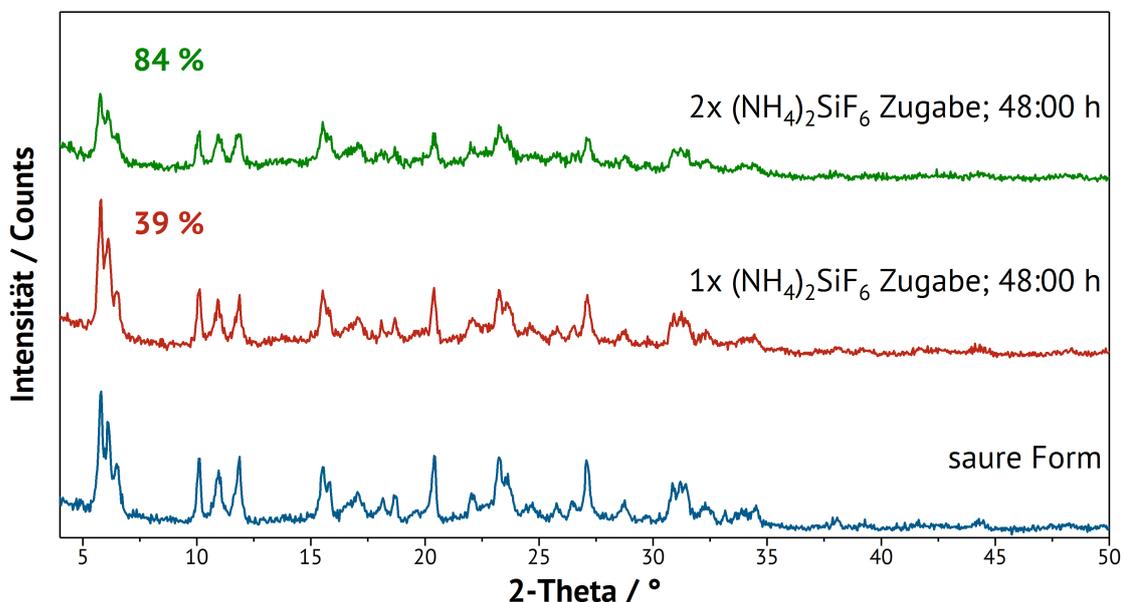


Abbildung 4.19: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad ausgehend von der sauren Modifikation (25 °C, 0,46 M $(NH_4)_2SiF_6$).

genpulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-20 dargestellt, ausgehend von der sauren statt

der ammoniumionenausgetauschten Form, bei einer weiteren Erhöhung der Behandlungsdauer auf 48:00 h. Bei der reinen Verlängerung der Behandlungszeit reduziert sich der prozentuale Dealuminierungsgrad auf 39 % und ist somit keine Verbesserung zu den bereits angepassten und diskutierten Versuchsparametern. Deshalb wurde eine weitere Zugabe der Ammoniumhexafluorosilikat-Lösung bei diesen moderateren Bedingungen nach 20:00 h durchgeführt. Es konnte damit ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 84 % verwirklicht werden. Abbildung 4.20 zeigt die entsprechenden Festkörper-NMR-Spektren der Zeolithe. Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren des modifizierten Zeoliths zeigen ein deutliches Si(4Si)-

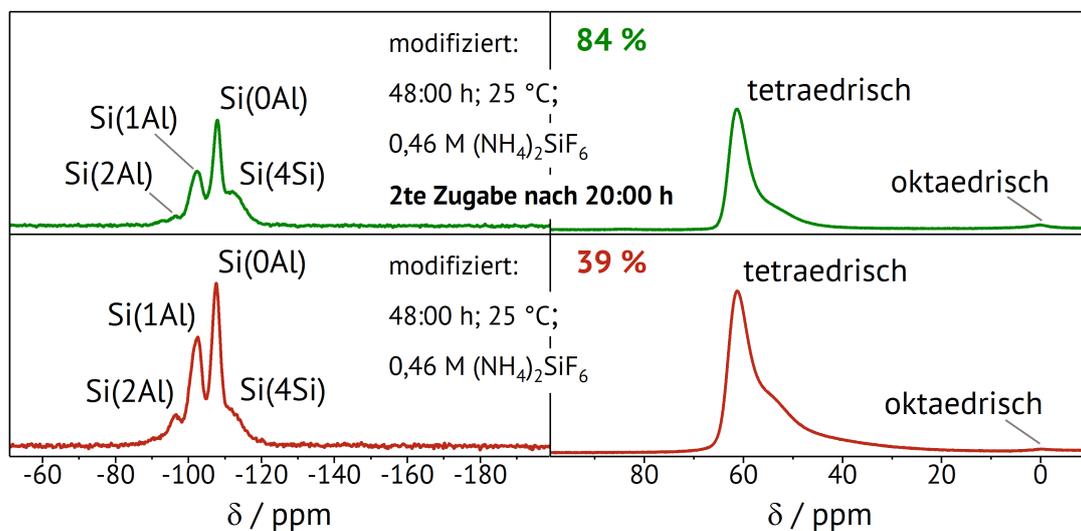


Abbildung 4.20: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) -MAS-NMR von Zeolith ZSM-20 nach der Dealuminierung (25 °C, 0,46 M $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$).

Signal [92, 115] bei beiden Proben, welches aufgrund der Röntgenpulverdiffraktogramme nicht eindeutig nur auf siliziumreiche Schichten zurückzuführen ist. Aufgrund der deutlich längeren Behandlungszeit in der sauren Lösung ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren zeigen die typischen Signale für tetraedrisches und oktaedrisches Aluminium bei 61 ppm und 0 ppm [90, 92, 113, 126, 127], wobei das Signal bei 0 ppm nur ansatzweise zu erkennen ist. Die bereits diskutierte Schulter des tetraedrischen Peaks ist deutlich ausgeprägt und könnte auf partiell gelöste Aluminium-Spezies ($\text{Al}_{\text{p.s.}}$) zurückzuführen sein. Die in Abbildung 4.21 (links und rechts) dargestellten Stickstoffphysisorptionsisothermen beweisen, dass die modifizierten Zeolithe noch immer hochporöse Materialien sind. Mit einer spezifischen Oberfläche von $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei dem zu 39 % dealuminierten ZSM-20 und einer spezifischen Oberfläche von $535 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei dem zu 84 % dealuminierten ZSM-20 sollte die strukturelle Schädigung des Kristallgitters in beiden Fällen nicht wesentlich stärker

ausgeprägt sein als bspw. bei dem zu 60 % dealuminierten ZSM-20. Auch die beobachtete Typ I Isotherme [104] spricht gegen die Ausbildung von Mesoporen.

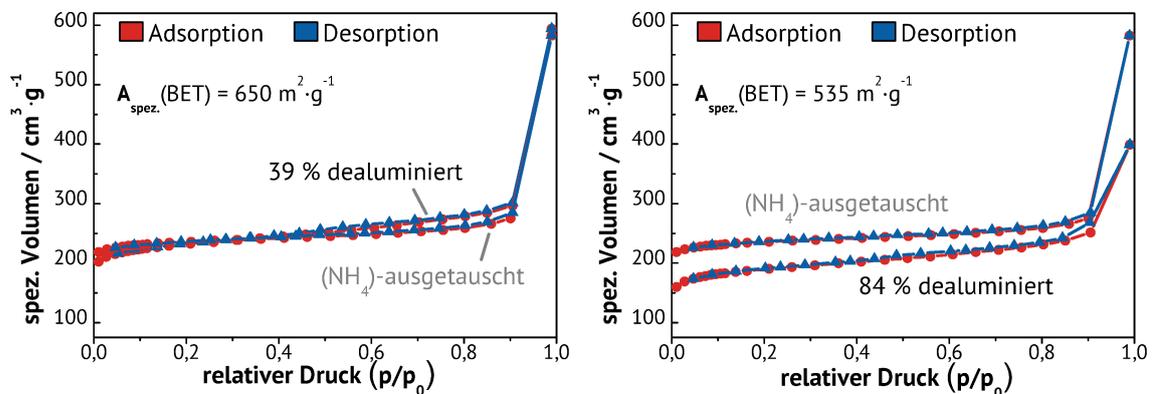


Abbildung 4.21: Stickstoffphysisorption von Zeolith ZSM-20 vor und nach der Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat. *Links* 39 % dealuminiert und *rechts* 84 % dealuminert.

Die Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat wurde ebenfalls an Zeolith EMC-2 und Zeolith Y durchgeführt, wobei im Folgenden lediglich ausgesuchte Versuchsparameter diskutiert werden. In Abbildung 4.22 (*links*) sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith EMC-2 und in Abbildung 4.22 (*rechts*) die Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Y nach der Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat bei den nach G.W. Skeels und D.W. Breck [72] empfohlenen Parametern mit einer Variation in der Modifikationszeit dargestellt. Im Gegensatz zu Zeolith ZSM-20 ist die Dealuminierung bei den Reinphasen FAU und EMT nicht nach 1:30 h beendet. Bei Zeolith EMC-2 erhöht sich der prozentuale Dealuminierungsgrad von 21 % nach 1:30 h auf 48 % nach 3:00 h, während nach einer Behandlungsdauer von 5:00 h eine prozentuale Dealuminierung von 37 % zu beobachten ist. Somit scheint bei Zeolith EMC-2 die Dealuminierung nach 3:00 h beendet zu sein. Der Dealuminierungsgrad nach 5:00 h entspricht beinahe demselben Wert als bei der Dealuminierung von ZSM-20 bei denselben Versuchsparametern. Dabei bleibt die relative Kristallinität [62] nach allen gezeigten Behandlungsdauern sehr ähnlich. Demnach zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme keinen Hinweis auf einen weiteren Verlust der relativen Kristallinität zwischen 1:30 h und 5:00 h. Zeolith Y zeigt ein anderes Verhalten bei den entsprechenden Dealuminierungsparametern: Der Dealuminierungsgrad sinkt zunächst von 10 % nach 1:30 h auf 8 % nach 3:00 h. Nach 5:00 h Behandlungsdauer wird ein Dealuminierungsgrad von 52 % beobachtet. Genau wie bei Zeolith EMC-2 fällt auf, dass das Röntgenpulverdiffraktogramm

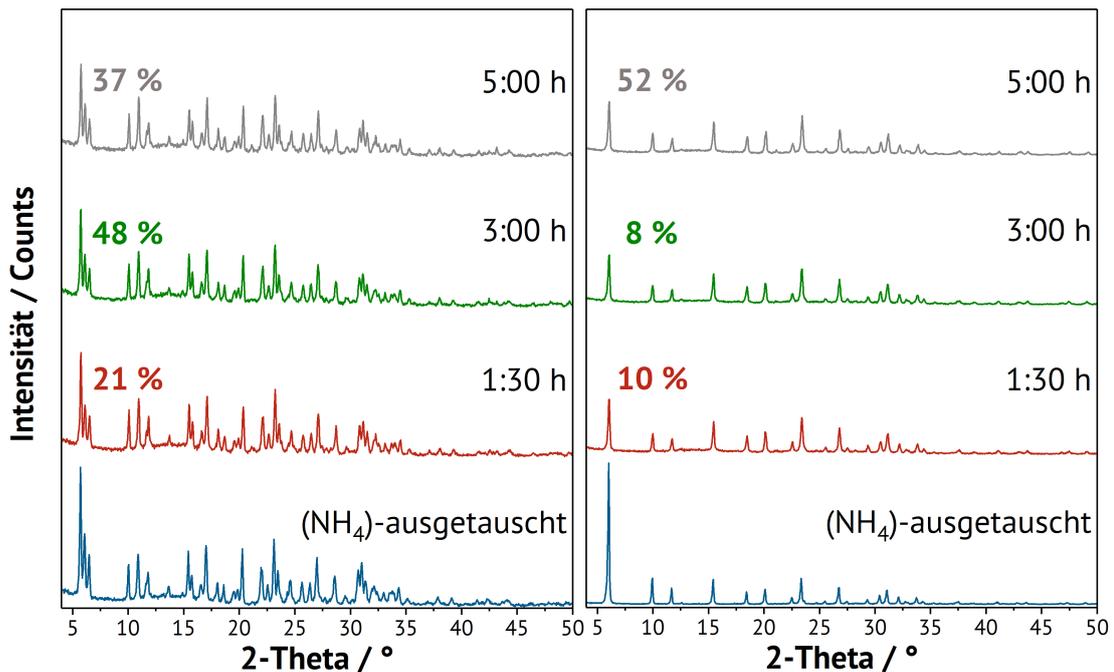


Abbildung 4.22: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith EMC-2 (*links*) und Zeolith Y (*rechts*) mit dem Dealuminierungsgrad bei der unterschiedlichen Modifikationszeiten (0,46 M (NH₄)₂SiF₆, 95 °C).

keine Hinweise auf einen weiteren, nennenswerten Verlust der relativen Kristallinität mit steigender Behandlungsdauer zwischen 1:30 h und 5:00 h liefert. Dennoch kann und wird es zu einer solchen Schädigung im Zuge der Dealuminierung mittels (NH₄)₂SiF₆ kommen (vgl. Abb. 4.12), vor allem mit zunehmender Behandlungsdauer (bereits anhand Abb. 4.14 diskutiert). Die scheinbare Realuminierung bei Zeolith Y nach 3:00 h Behandlungsdauer könnte demnach daher stammen, dass in dieser Zeit die bei der Dealuminierung gelösten Aluminium-Spezies noch nicht aus den Poren abtransportiert wurden und somit virtuell der Dealuminierungsgrad gesenkt wird.

Abbildung 4.23 (*links*) zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith EMC-2 bei den für ZSM-20 angepassten Dealuminierungsparametern. Dabei folgt nach 5:00 h der Behandlung mittels Ammoniumhexafluorosilikat (0,46 M (NH₄)₂SiF₆, 25 °C) mit 35 % ein ähnliches Ergebnis wie bei Zeolith ZSM-20. Erhöht sich die Behandlungsdauer auf 20:00 h, so wird nur ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 37 % erreicht. Somit scheint durch eine Erhöhung der Modifikationszeit bei Zeolith EMC-2 und diesen Versuchsparametern keine signifikante Änderung des n(Si)/n(Al)-Verhältnisses zu erfolgen. Darauf weist ebenso die Röntgenpulverdiffraktogramme hin, die sich bei 5:00 h und 20:00 h Behandlungsdauer Probe nicht merklich

unterscheidet.

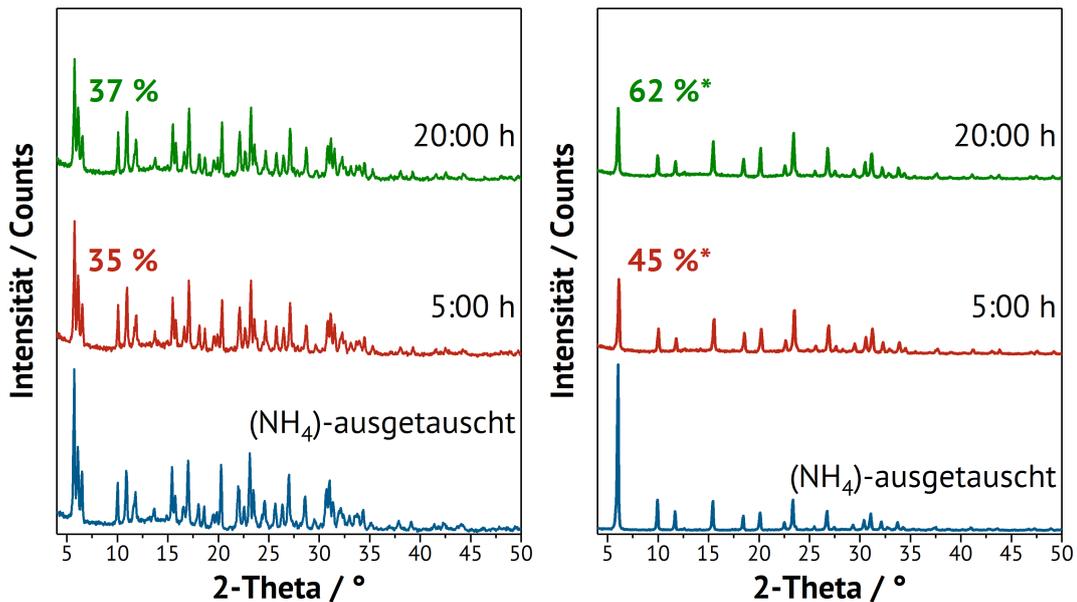


Abbildung 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith EMC-2 (*links*) und Zeolith Y (*rechts*) bei den für Zeolith ZSM-20 optimierten Parametern mit dem Dealuminierungsgrad (5:00 h & 20:00 h, 0,46 M (NH₄)₂SiF₆, 25 °C).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith Y bei den für ZSM-20 angepassten Parametern sind in Abbildung 4.23 (*rechts*) aufgeführt. Bei Zeolith Y wurde der Dealuminierungsgrad mittels ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren bestimmt. Nach 5:00 h wird ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 45 % und nach 20:00 h ein Dealuminierungsgrad von 65 % erreicht werden, welcher mit dem in der Literatur bekannten Dealuminierungsgrad von M. Neubert [70] fast genau übereinstimmt. Damit verhält sich Zeolith Y bei diesen Dealuminierungsparametern ZSM-20 sehr ähnlich. Die relative Kristallinität wird durch die Behandlungsdauer von 20:00 h nicht signifikant reduziert, im direkten Vergleich zur Modifikation mit 5:00 h. Somit scheinen diese Parameter auch bei Zeolith Y eine effizientere Dealuminierung unter besserem Erhalt der Kristallinität zu ermöglichen.

Dealuminierung mittels Oxalsäure-Lösung

Die Dealuminierungsparameter mit Oxalsäure wurden ebenfalls variiert. Abbildung 4.24 (*links*) zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme bei einer Variation der Konzentration von Oxalsäure bei konstanter Dealuminierungszeit (1:30 h) und Temperatur (50 °C). Bei einer Konzentration von 0,10 M zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm einen beinahe vollständigen Kollaps der

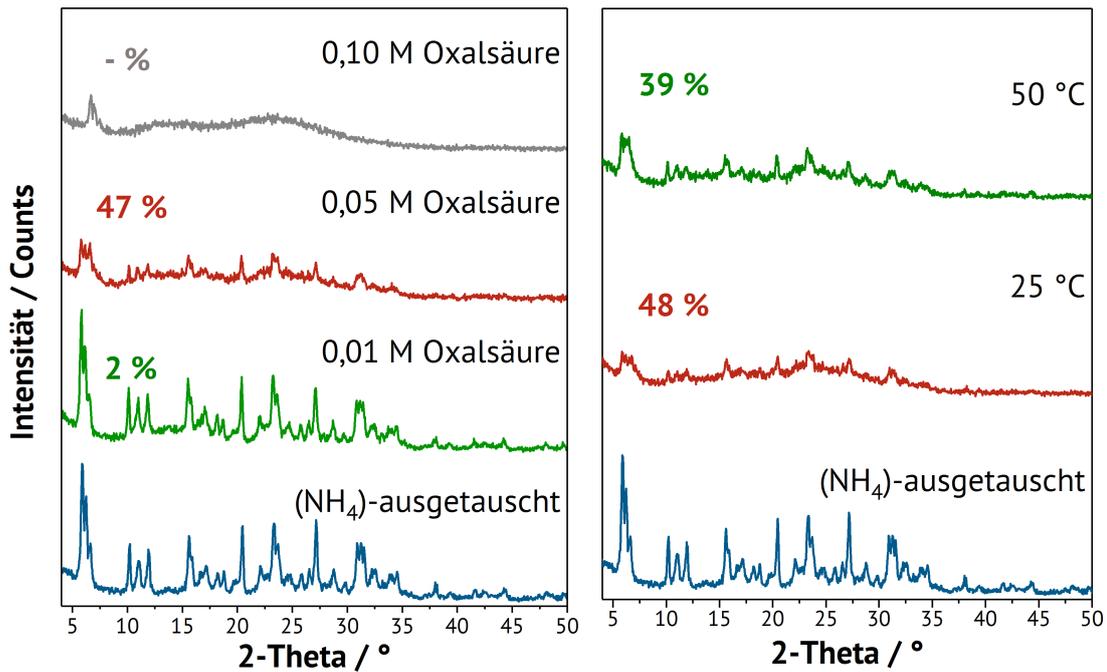


Abbildung 4.24: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad. *Links* mit der Variation in der Konzentration der Oxalsäure (1:30 h, 50 °C) und *rechts* mit der Variation der Temperatur (3:00 h, 0,05 M Oxalsäure).

Kristallstruktur. Lediglich die Reflexe um 6° 2-Theta bleiben im Ansatz erhalten. Bei einer Reduktion der Oxalsäure-Konzentration auf 0,05 M konnte ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 47 % erreicht werden. Die Reflexintensität ist nach der Modifikation deutlich gesunken, jedoch blieben alle Reflexe erhalten. Wird die Konzentration weiter reduziert, so folgt die Dealuminierung dem beobachteten Trend und die relative Kristallinität [62] bleibt besser erhalten, jedoch wird die Dealuminierung signifikant ineffektiver. Anhand dieser Ergebnisse wird die Konzentration von 0,05 M für die weiteren Parametervariationen beibehalten.

In Abbildung 4.25 sind die ²⁹Si- und die ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren von ZSM-20 mit einem Dealuminierungsgrad von 2 % und 47 % dargestellt. Sowohl das ²⁹Si- also auch das ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum des Zeolithen mit einem Dealuminierungsgrad von 2 % unterscheiden sich nicht von dem ursprünglichen ionenausgetauschten ZSM-20. Dies ist aufgrund der relativ geringen Änderung des Kristallgitters bei diesen Dealuminierungsparametern kein unerwartetes Ergebnis. Das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum des ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 47 % unterscheidet sich dagegen wesentlich von dem Spektrum des unmodifizierten ZSM-20. Ein Si(4Si)-Signal ist im ²⁹Si-Spektrum zu beobachten, welches

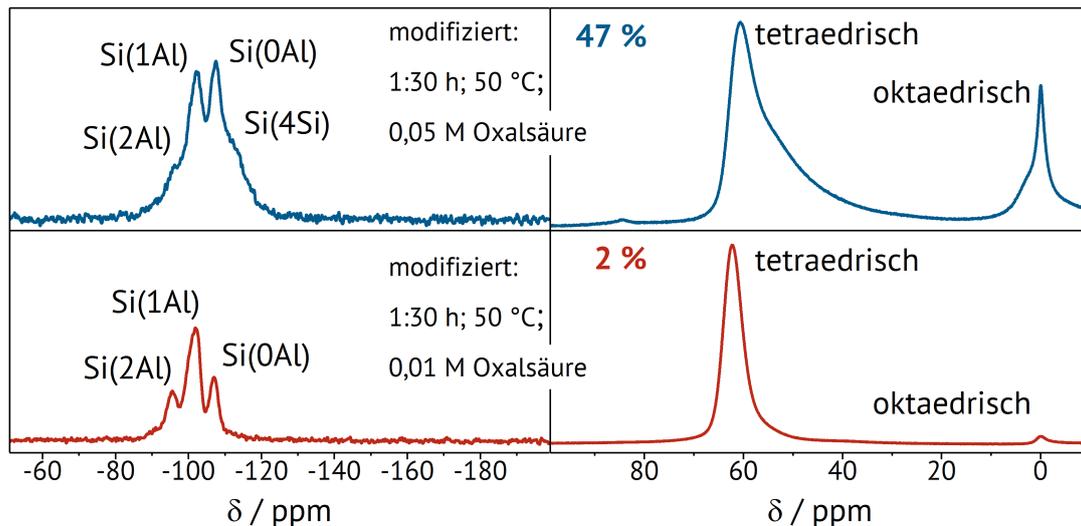


Abbildung 4.25: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Oxalsäure dealuminiertem Zeolith ZSM-20.

in Kombination mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm auf die strukturelle Schädigung des Kristallgitters zurückzuführen ist. Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum ist neben dem Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium auch ein deutliches Signal für oktaedrisch koordiniertes Aluminium zu sehen. Der tetraedrische Aluminiumpeak hat die nach der Dealuminierung typische Schulter, welche wahrscheinlich von teilweise aus dem Kristallgitter gelösten Aluminium-Spezies ($\text{Al}_{\text{p.s.}}$) hervorgerufen wird. Das oktaedrische Signal, welches für das Vorhandensein von extraframework Aluminium-Spezies spricht, untermauert die strukturellen Schädigungen des Zeoliths. Die spezifische Oberfläche des 47 % dealuminierten ZSM-20 ist, wie erwartet mit $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.15) deutlich gesunken ((NH_4) -Modifikation $820 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Anhang 5.8). Bei dem ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 2 % wurde eine spezifische Oberfläche von $495 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.14) bestimmt. Damit hat sich selbst die spezifische Oberfläche trotz der nur relativ geringen Modifikation des ZSM-20 unerwartet stark reduziert. Da es weder in den Festkörper-NMR-Spektren noch in dem Röntgenpulverdiffraktogramm einen klaren Hinweis auf extraframework Spezies oder strukturelle Schädigungen gibt, bleibt der Grund für die Reduktion der spezifischen Oberfläche offen. Die starke Reduktion der Oberfläche bei einem solch geringen Dealuminierungsgrad könnte ein Indiz dafür sein, dass die Dealuminierung mittels Oxalsäure nicht für Zeolith ZSM-20 geeignet sein könnte.

Als nächstes wurde der Einfluss der Temperatur auf die Dealuminierung mittels Oxalsäure in Abbildung 4.24 (rechts) bei gleichzeitig erhöhter Behandlungsdauer (3:00 h) untersucht.

Entgegen dem zu erwarteten Trend, dass bei niedriger Temperatur die Dealuminierung ineffektiver werden würde, wurde ein höherer Dealuminierungsgrad bei 25 °C erreicht. Die Reflexintensität im Röntgenpulverdiffraktogramm ist bei 25 °C im Vergleich zu 50 °C reduziert. Dies spricht für eine stärkere strukturelle Schädigung des Kristallgitters. Die ^{29}Si -

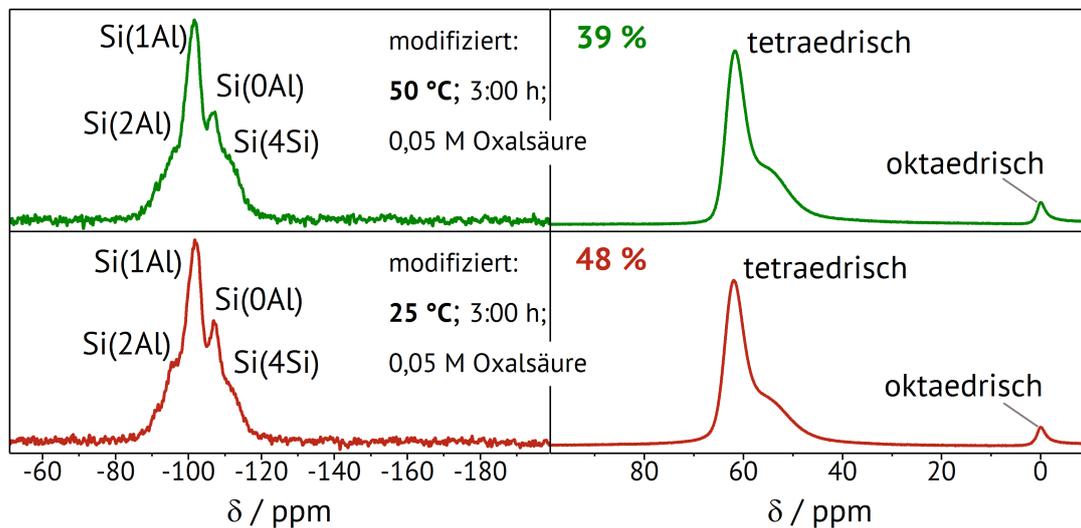


Abbildung 4.26: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Oxalsäure dealuminiertem Zeolith ZSM-20 bei 50 °C und bei 25 °C.

MAS-NMR-Spektren bestätigen mit jeweils einem Si(4Si)-Signal die strukturelle Schädigung des modifizierten ZSM-20. Auch die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren zeigen für den beobachteten Intensitätsverlust der Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen ein unerwartet kleines Signal für oktaedrisches Aluminium. Bei dem zuvor diskutierten ZSM-20, welcher zu 47 % mit Oxalsäure dealuminiert wurde, war bei einer ähnlichen Reduktion der Reflexintensität im Röntgenpulverdiffraktogramm ein signifikant ausgeprägteres Signal für oktaedrisches Aluminium zu beobachten. Somit wird bestätigt, wie in der Literatur [96] beschrieben, dass Oxalsäure die extraframework Aluminium-Spezies entfernt. Im Fall von ZSM-20 war eine längere Behandlungsdauer notwendig, um diesen Effekt zu beobachten. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium zeigt die $\text{Al}_{\text{p.s.}}$ -Schulter der teilweise aus dem Kristallgitter gelösten Aluminium-Spezies. Der höhere prozentuale Dealuminierungsgrad bei 25 °C im Vergleich zu 50 °C könnte damit zu erklären sein, dass bei niedrigerer Temperatur weniger extraframework Silizium-Spezies aus den Poren des Zeolith entfernt wurden. Das hätte ein höheres $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis und damit einen höheren Dealuminierungsgrad zur Folge. Die spezifische Oberfläche von $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei dem zu 48 % dealuminierten (Anhang 5.12) und $375 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei dem zu 39 % dealuminierten ZSM-20 (Anhang 5.13) sprechen für den Erhalt

der mikroporösen Struktur des mit Oxalsäure behandelten ZSM-20.

In Abbildung 4.27 wird die Variation der Zeit bei 25 °C und 0,05 M Oxalsäure illustriert. Hier

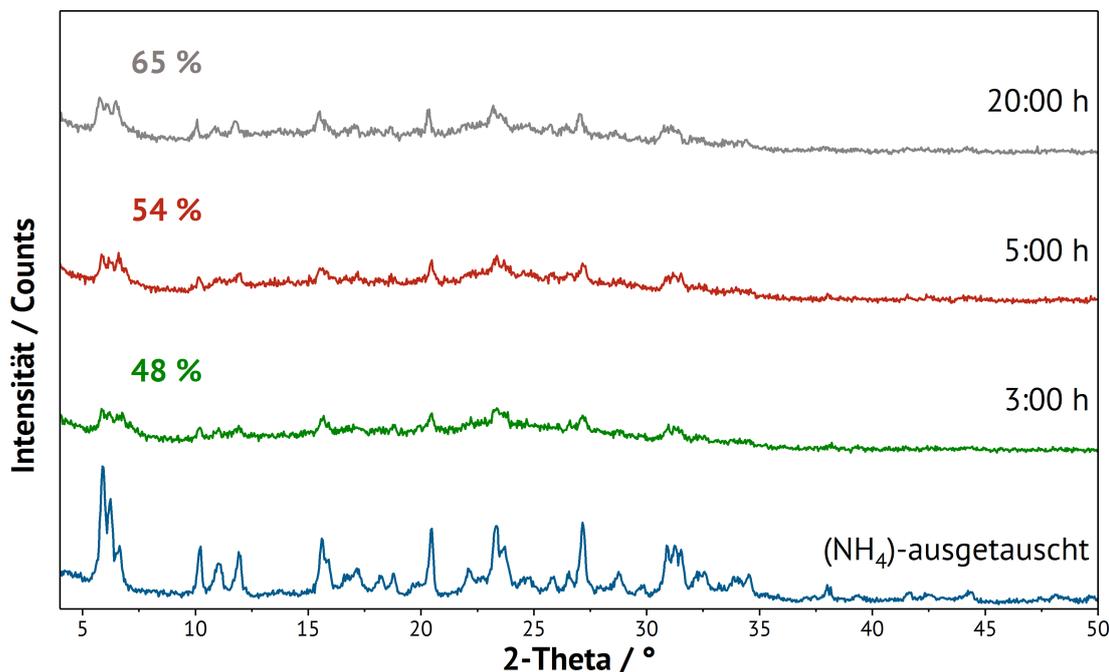


Abbildung 4.27: Röntgenpulverdiffraktogramme von modifiziertem Zeolith ZSM-20 mit dem Dealuminierungsgrad durch Oxalsäure mit der Variation der Zeit (25 °C, 0,05 M Oxalsäure).

zeigt sich erneut eine geringere Reflexintensität nach 3:00 h im Vergleich zu 5:00 h und 20:00 h, wobei der prozentuale Dealuminierungsgrad mit zunehmender Behandlungsdauer steigt. Generell lässt sich bei den hier gewählten Versuchsparametern und einer Behandlungsdauer von 20:00 h der höchste Dealuminierungsgrad mit 65 % bei der Modifizierung mit Oxalsäure verwirklichen. Die spezifischen Oberflächen werden auf $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.12) bei einem Dealuminierungsgrad von 48 %, auf $455 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.16) bei einem Dealuminierungsgrad von 54 % und auf $475 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.17) bei einem Dealuminierungsgrad von 65 % bestimmt. Damit werden die strukturellen Schädigungen verdeutlicht, zu einem Kollaps der kristallinen Struktur kam es jedoch nicht. Darüber hinaus zeigen alle Stickstoffphysorptionisothermen einen Typ I Verlauf [104], wodurch die Bildung von Mesoporen auszuschließen ist.

Die in Abbildung 4.28 gezeigten Festkörper-NMR-Spektren verdeutlichen die strukturellen Schädigungen. In allen ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren ist ein deutliches Si(4Si)-Signal zu beobachten, welches in Kombination mit den jeweiligen Röntgenpulverdiffraktogrammen auf

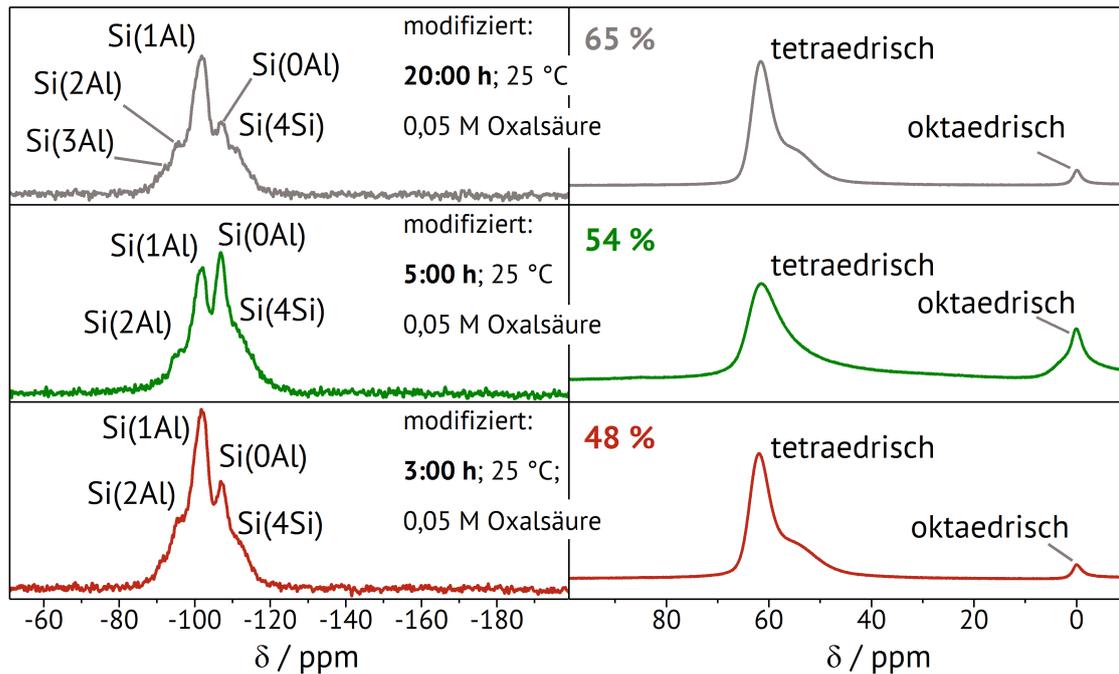


Abbildung 4.28: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 bei 50 °C und bei 25 °C.

extraframework Silizium-Spezies hindeutet. Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des 54 % dealuminierten ZSM-20 zeigt ein stärkeres Signal für oktaedrisch koordiniertes Aluminium als die beiden anderen Modifikationen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass sich die extraframework Aluminium-Spezies über die Behandlungsdauer „stufenweise“ ausbilden, welche anschließend durch die Oxalsäure aus den Poren entfernt werden. Diese Beobachtung wurde bereits für einen Zeitraum zwischen 1:30 h und 3:00 h diskutiert. Das Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium zeigt, wie erwartet, in allen ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren die bereits zuvor beobachtete $\text{Al}_{\text{p.s.}}$ -Schulter.

4.4 Epitaxiale Intergrowths der FAU- und EMT-Topologie

Bei Zeolith ZSM-20, welcher als Intergrowth dem Polytypismus zugeordnet werden kann, liegen die individuellen Schichten des FAU- und EMT-Gittertyps in unterschiedlicher Reihenfolge im Kristall vor. Oder wie es in der Literatur auch beschrieben wird: Die beiden Gittertypen kristallisieren blockweise [18, 22, 23]. Beim epitaxialen Intergrowth gibt es bei den unterschiedlichen Schichten der jeweiligen Gittertypen eine Trennung in Core und Shell. Dazu wurde im Folgenden Zeolith EMC-2, welcher als späterer Core dient, in einer Sekundärsynthese vom kubischen Faujasitgitter umschlossen, das als Shell bezeichnet wird. Bei der Aufkristallisation, dem sog. Overgrowth, der FAU-Shell kann, im Gegensatz zur bekannten Literatur [116], auf die Verwendung von Templat verzichtet werden. Im Folgenden wird die templatfreie Aufkristallisation der FAU-Shell auf den Support-Zeolith und späteren Core unter Erhalt eines FAU-on-EMT Zeoliths als templatfreie Kristallisation bezeichnet.

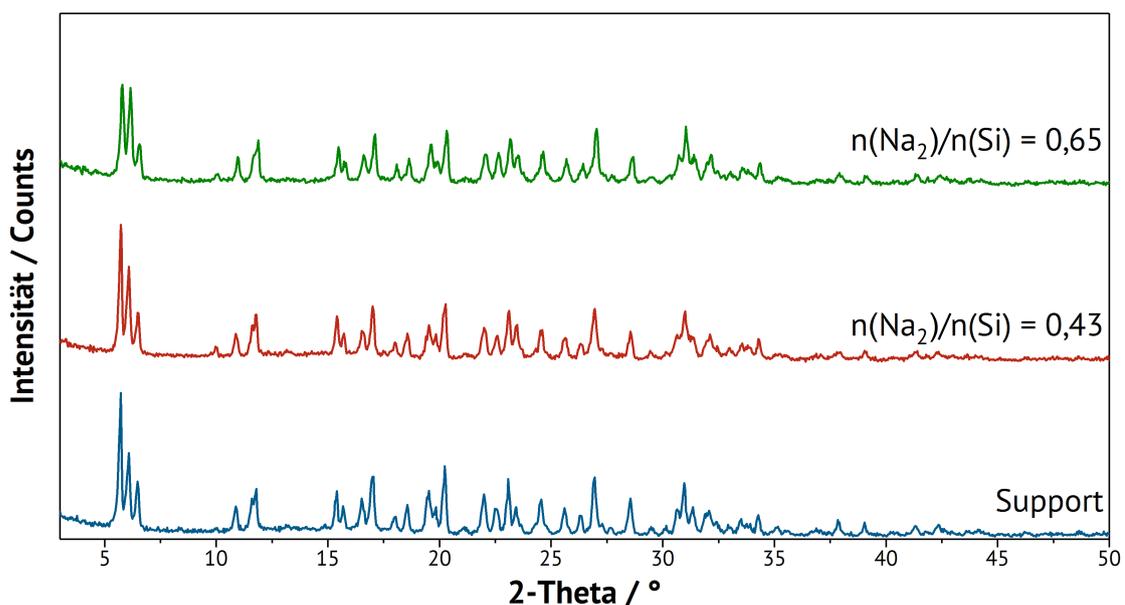


Abbildung 4.29: Variation des $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnisses bei einem FAU-on-EMT Zeolith nach 4:00 h Kristallisation.

Für die Synthese eines templatfreien epitaxialen FAU-on-EMT Intergrowth ist das $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis ein entscheidender Faktor. In Abbildung 4.29 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme nach 4:00 h Kristallisation bei 100 °C und unterschiedlichen $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnissen dargestellt. Bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von 0,43 ist kein signifikanter Unterschied

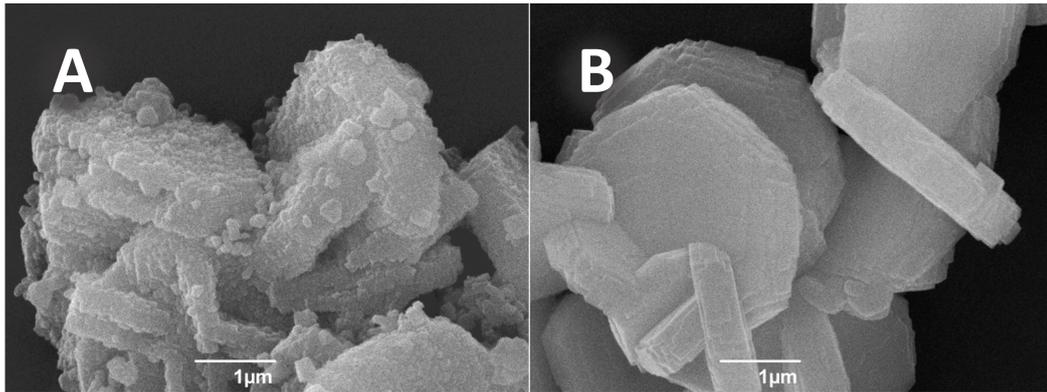


Abbildung 4.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom FAU-on-EMT Zeolith bei unterschiedlichem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis nach 4:00 h Kristallisation. (A) $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si}) = 0,65$ und (B) $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si}) = 0,43$.

zum Support, dem in der Sekundärsynthese eingesetzten Zeolith EMC-2, zu erkennen. Die relativen Intensitäten der Reflexe bei kleinem Winkel (zwischen 5° und 7° 2-Theta) verändern sich dagegen bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von 0,65 signifikant. Der für das kubische Kristallgitter typische Reflex bei etwa $6,1^\circ$ 2-Theta [100] tritt hier deutlicher hervor. Die relativen Reflexintensitäten des hexagonalen Kristallgitters scheint dagegen zu sinken. Dies ist ein erster Hinweis auf die erfolgreiche Synthese eines Core-Shell Zeolithen. Durch das Überwachen einer anderen Zeolith-Phase (kub. FAU) werden die relativen Reflexintensitäten der Kristallstruktur des Supports (hex. FAU) abgeschwächt und die relativen Reflexintensitäten des Kristallgitters der entstanden Shell (kub. FAU) werden verstärkt.

Für die weitere Charakterisierung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Zeolithe angefertigt, welche in Abbildung 4.30 zu sehen sind. In Abbildung 4.30 (A) ist eine scheinbar geschlossene Ausbildung der Shell zu sehen, deren äußere Oberfläche wesentlich rauer ist als bei dem eingesetzten Support-Zeolithen. Die hexagonale Morphologie des Support-Zeolithen ist trotz gebildeter Shell noch gut zu erkennen. Darüber hinaus ist in Abbildung 4.30 (A) die Ausbildung isolierter, oktaedrischer Kristalle zu beobachten, was der charakteristischen Morphologie der kubischen Faujasitphase entspricht. Die Entstehung isolierter Oktaeder deutet auf eine zu lange Kristallisation der Shell hin. Dies geht Hand in Hand mit dem gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 4.29, welches den Anstieg der kubischen Faujasitphase zeigt. Bei der Synthese mit niedrigerem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis (Abbildung 4.30 (B)) ist dagegen keine Änderung des Support-Zeolithen in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme zu erkennen. Die äußere Oberfläche ist glatt

und es ist keine Bildung einer zusätzlich isolierten, kristallinen Phase zu erkennen. Der eingesetzte Support-Zeolith scheint unverändert.

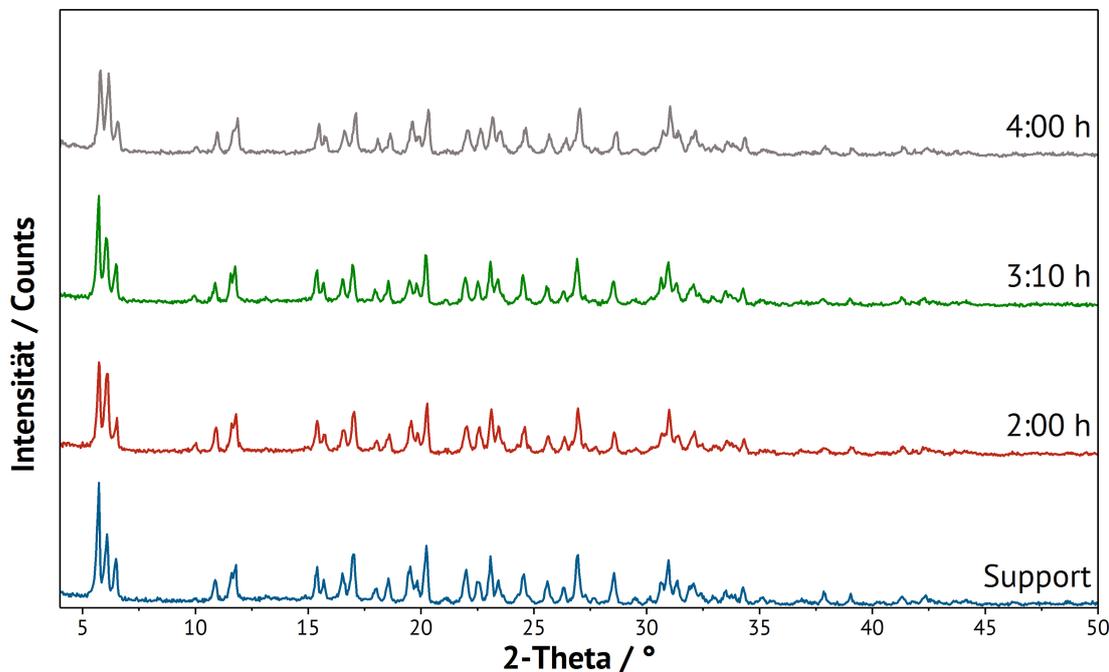


Abbildung 4.31: Kristallisationsuntersuchung des FAU-on-EMT-Zeolithen bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von 0,65.

Um die Kristallisation des Core-Shell-Zeolithen genau zu verstehen, wurde eine Kristallisationsuntersuchung bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von 0,65 durchgeführt, deren Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 4.31 dargestellt sind. Die Intensität des kubischen Faujasitgitters zeigt nach 3:10 h keinen nennenswerten Anstieg. Die von der Kristallisationsuntersuchung angefertigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen ein anderes Ergebnis, welches in Abbildung 4.32 dargestellt ist. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.32 (C) zeigen den Support-Zeolith EMC-2, wie er für die Sekundärsynthese verwendet wurde. Die typische hexagonale Morphologie mit den glatten Flächen ist deutlich zu erkennen [28]. Die Support-Kristallite haben eine Dicke von etwa 0,52 μm . Nach 2:00 h Synthese hat sich die Dicke auf 0,68 μm etwas erhöht (Abbildung 4.32 (D)). Die äußere Oberfläche des Kristalls ist etwas rauer im Vergleich zum Support-Zeolith. Das lässt zwei Schlüsse zu: Zum einen kann es aufgrund der Zunahme der Kristallitdicke zur Bildung einer Shell gekommen sein, wodurch die Veränderung im Röntgenpulverdiffraktogramm im kleinen Winkelbereich erklärt werden kann. Zum anderen können in Abbildung 4.32 (D)

zufällig Kristallite mit einer Abweichung von der beschriebenen „Standarddicke“ von $0,52\ \mu\text{m}$ aufgenommen worden sein. Dafür sprechen die immer noch erkennbaren klar definierten Kanten des Supports. Die rauere Oberfläche der Kristallite kann durch das Auflösen der Kristallite im Synthesegel begründet sein, einem Phänomen, welches in der Literatur sehr wohl bekannt ist [117]. Demnach hätte nach 2:00 h Sekundärkristallisation noch keine Bildung der Shell stattgefunden. Abbildung 4.32 (E) zeigt den Core-Shell-Zeolithen nach der Kristallisation von

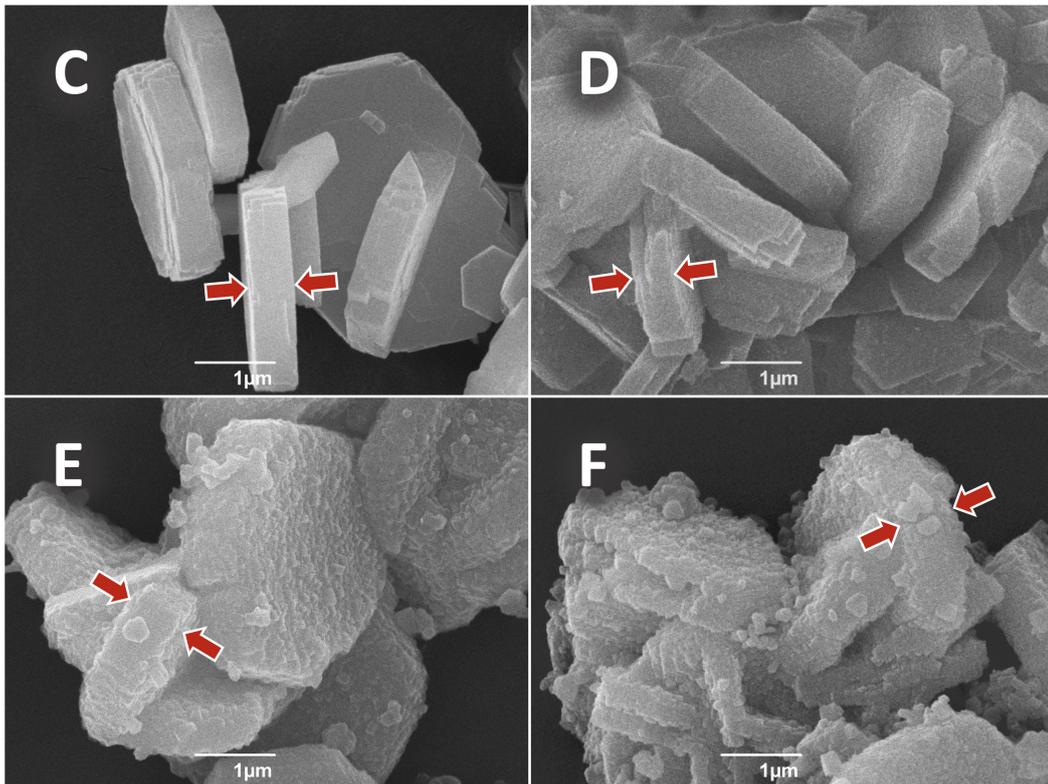


Abbildung 4.32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristallisationsuntersuchung des FAU-on-EMT Zeolithen, mit (C) dem Support-Zeolith EMC-2, der Kristallisation nach (D) 2:00 h, (E) 3:10 h und (F) 4:00 h.

3:10 h. Die Shell ist eindeutig ausgeprägt und die Dicke der Kristallite hat sich mit $0,72\ \mu\text{m}$ im Vergleich zum Support um 25 % erhöht. Darüber hinaus deuten die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen auf ein vollständiges Umschließen des Support-Zeolithen und damit auf die Ausbildung einer geschlossenen Shell hin. Es sind vereinzelt isolierte, oktaedrische Kristallite zu erkennen, welche auf den Beginn der Ausbildung einer separaten, kubischen Faujasitphase hindeuten. Auch in diesen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind die Kanten und die ursprüngliche Morphologie klar definiert, trotz der eindeutigen Ausbildung einer Shell. So könnte doch die beginnende Kristallisation der Shell nach 2:00 h beobachtet worden sein. Nach einer 4:00 h Sekundärsynthese verringerte sich die Dicke der

Kristallite erneut auf $0,68\ \mu\text{m}$. Somit scheint es zur Auflösung des Kristalls gekommen zu sein [117]. Die Dauer der Core-Shell-Kristallisation wurde im Folgenden auf 3:10 h verkürzt, da ab diesem Zeitpunkt scheinbar die vermehrte Ausbildung von isolierten FAU-Kristalliten beginnt und die Kristallisation der Shell um den Support-Zeolith abgeschlossen ist.

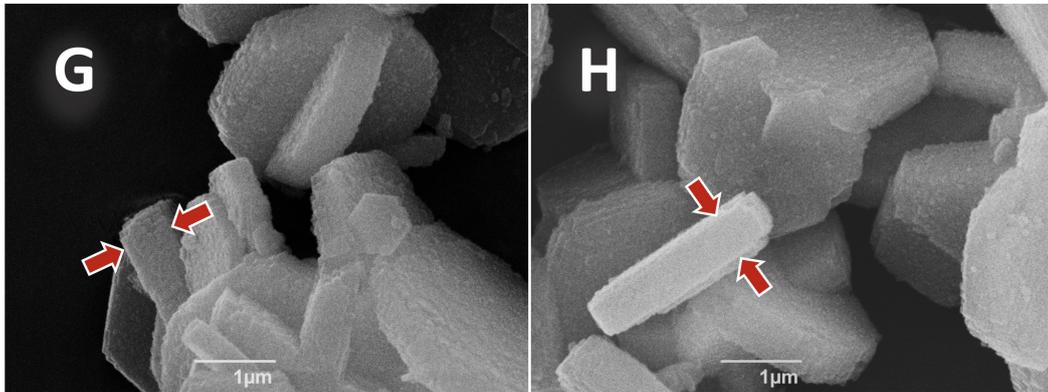


Abbildung 4.33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des FAU-on-EMT Zeoliths bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von (G) 0,70 und (H) 0,75 nach 3:10 h Kristallisation.

Im Gegensatz zur Core-Shell-Synthese von A.M. Goossens et al. [116], bei welcher für die Kristallisation der kubischen Faujasit-Shell 15-Krone-5 verwendet wird, läuft die Entstehung der Shell wesentlich schneller ab. Während die templathaltige Sekundärsynthese 72:00 h benötigt, sind es hier nur etwa 3:00 h. Zusätzlich scheint sich der Kristallisationsablauf der templatfreien und templathaltigen Sekundärsynthese grundlegend zu unterscheiden. A.M. Goossens et al. zeigten, dass die Kristallisation an den Kanten des Support-Zeolithen beginnt und sich von dort auf die Flächen des Support-Zeolithen ausdehnt [116]. Bei der templatfreien Sekundärkristallisation scheint eine homogene Kristallisation der FAU-Phase auf der gesamten äußeren Oberfläche des Support-Zeoliths stattzufinden.

Um den positiven Einfluss des $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnisses auf die Kristallisation der Shell näher zu untersuchen, wurde dieses von 0,65 weiter auf 0,70 und 0,75 bei der selben Syntheszeit von 3:10 h erhöht. Die entsprechenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Unerwarteterweise lässt sich der Trend beobachten, dass mit steigendem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis die Dicke der Shell abnimmt. Bei einem $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis von 0,70 (Abbildung 4.33 (G)) reduziert sich die Dicke des Core-Shell Kristalliten nach 3:10 h auf $0,64\ \mu\text{m}$. Damit hat eine Erhöhung des $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnisses auf 0,70

einen vergleichbaren Effekt wie eine Verlängerung der Kristallisationszeit auf 4:00 h. Wird das $n(\text{Na}_2)/n(\text{Si})$ -Verhältnis auf 0,75 erhöht (Abbildung 4.33 (H)), so scheint die Kristallisation der Shell gehemmt zu werden. Die Ausbildung der Shell findet scheinbar nicht bzw. unvollständig statt. Dadurch lassen sich die klaren geraden Kanten des Cores erklären. Die Flächen des Core-Shell-Zeolithen sind deutlich rauer als die des Supports. Die Dicke des Kristallits beträgt $0,60 \mu\text{m}$, womit eine Zersetzung des Support-Zeolithen auszuschließen ist. Das bedeutet, dass die Kristallisation einer templatfreien FAU-Shell stark vom Natrium-Gehalt im Synthesegel abhängt, wobei ein zu hoher Anteil die Kristallisation zu hemmen scheint.

Ein weiterer Parameter, der untersucht wurde, ist das $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis. Bei den bisherigen Core-Shell-Systemen betrug das $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis 3,0 (Abbildung 4.34 (J)), in Abbildung 4.34 (K) wurde es auf 1,5 gesenkt. Mit einem niedrigeren

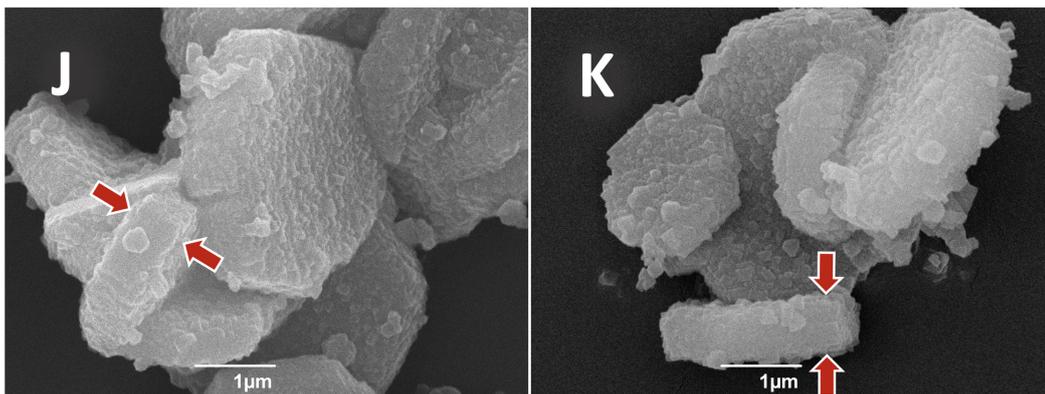


Abbildung 4.34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Absenkung des $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnisses von (J) 3,0 auf (K) 1,5 bei 3:10 h Kristallisation.

$m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis umschließt die Shell den Core ebenfalls komplett und die Dicke der beiden Core-Shell-Zeolithe ist mit $0,72 \mu\text{m}$ identisch. Ein genauerer Blick auf die Oberflächenbeschaffenheit der Shell zeigt den Einfluss: Während die Shell bei einem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 3,0 eine feine und homogene Oberfläche ausbildet, zeigt sich bei einem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 1,5 eine heterogener wirkende Oberfläche. Die Shell setzt sich aus größeren, oktaedrisch geformten Kristalliten zusammen. Demnach scheint die niedrigere Menge an Support bei der Sekundärsynthese ebenfalls Auswirkungen auf die Art der Bildung der Shell zu haben. Somit könnte eine Erhöhung der Masse des Supports und die damit verbundene höhere äußere Oberfläche der EMT-Cores

mit einer begünstigten Bildung an Kristallisationskeimen der FAU-Phase einhergehen. Eine Begünstigung von Kristallisationskeimen nutzt man bei der Verwendung von Seeds bei einer Kristallisation aus. Das Einsetzen von Seeds soll die Kristallisation des entsprechenden Kristallgitters begünstigen und somit beispielsweise die Entstehung von kristallinen Fremdphasen vermeiden. Einen weiteren Hinweis auf eine veränderte Kristallisation bei verändertem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis findet sich in den Festkörper-NMR-Spektren, welche in Abbildung 4.35 dargestellt sind.

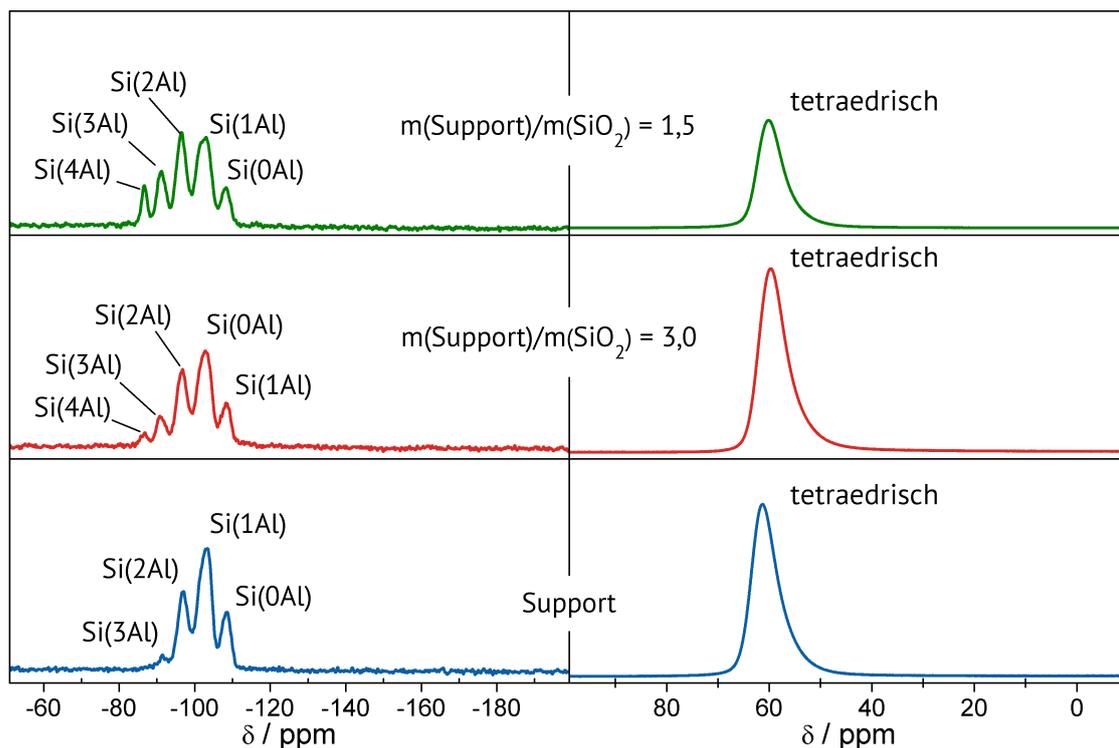


Abbildung 4.35: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von dem FAU-on-EMT Zeolithen bei einem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 1,5 und 3,0, sowie des reinen Support-Zeolithen.

In den ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren ist nur ein Signal für tetraedrisch koordiniertes Aluminium bei etwa 61 ppm zu finden [90, 92, 113, 126, 127]. Hinweise auf extraframework Aluminium Spezies, welche bei einer oktaedrischen Koordination um 0 ppm Signale [92] verursachen, gibt es keine.

Signifikante Unterschiede sind in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren zu erkennen. Werden die beiden FAU-on-EMT Zeolithe mit dem Support verglichen, so zeigt sich ein zusätzlicher Siliziumpeak bei -86 ppm, welche als Si(4Al)-Signal zu identifizieren ist [112]. Außerdem verändern sich mit dem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis auch die relativen Intensitäten der Sili-

ziumsignale in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren. Die relativen Intensitäten der Aufspaltung in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren können bekannterweise zur Berechnung des $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Zeolithgitters verwendet werden. Durch die Berechnung nach Engelhardt et al. [112] ergibt sich ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 3,4 für den Support-Zeolith mit EMT-Struktur. Bei einem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 3,0 ergibt sich ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 2,6. Verringert sich das $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis auf 1,5, ergibt sich ein $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 2,1. Somit bestätigt das Festkörper-NMR den Eindruck der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass sich mit dem $m(\text{Support})/m(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis die Shell verändert. Anzeichen für extraframework Silizium-Spezies sind in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren nicht zu finden.

Des Weiteren wurde eine thermogravimetrische Analyse der Core-Shell-Zeolithe durchgeführt. In Abbildung 4.36 werden die Core-Shell-Materialien vor und nach einer Kalzination gezeigt. Es ist ein Massenverlust von 25,6 Gew.-% zu beobachten, wobei sich der Massenverlust aus der Desorption von Wasser und der Verbrennung des Templats zusammensetzt (Tab. 5.28).

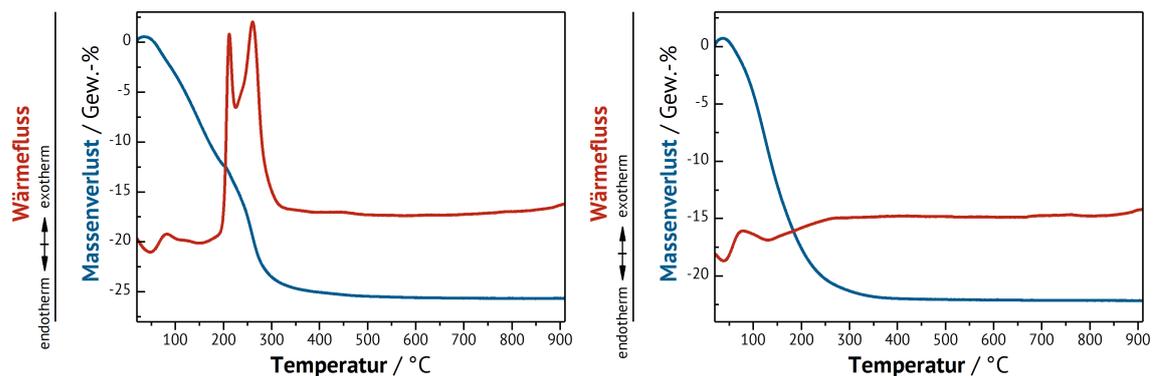


Abbildung 4.36: Thermogravimetrische Analyse des Core-Shell Systems vor (*links*) und nach (*rechts*) einer Kalzination.

Eine Desorption von Wasser lässt sich bis zu einer Temperatur von etwa 200 °C beobachten. Der Massenverlust beträgt an dieser Stelle 12,3 Gew.-%. An der Wärmeflusskurve lassen sich die unterschiedlich stark adsorbierten Wasserspezies identifizieren. Diese lassen sich an den verschiedenen endothermen Prozessen im Wärmefluss erkennen. Ab einer Temperatur von etwa 200 °C ist eine zusätzliche Schulter in der Massenverlustkurve zu sehen. Mit dieser geht in der Wärmeflusskurve ein exothermer Prozess einher. Dies lässt sich durch die Verbrennung von Templat, welches der Core enthält, erklären. Insgesamt ist ein weiterer Massenverlust von 13,3 Gew.-% zu beobachten. Durch die Doppelspitze im Wärmefluss zeigt sich, dass die

Tabelle 4.2: Übersichtstabelle der thermogravimetrischen Analysen bei der Synthese epitaxialer Intergrowths.

	Support^a / Gew.-%	Core-Shell^a Gew.-%	kalz. Core-Shell Gew.-%
Wasser-Gehalt^b	8,7	12,3	22,1
Templat-Gehalt^c	16,9	13,3	-
Massenverlust^d	25,6	25,6	22,1

^aas-synthesized ^bbis 200 °C ^c200 - 600 °C ^dGesamter Massenverlust bei der thermogravimetrischen Analyse.

Verbrennung in zwei Teilprozesse unterteilt sein muss. Die vollständige Verbrennung ist bei einer Temperatur von rund 325 °C beendet. Ab dieser Temperatur findet keine signifikante Änderung im Massenverlust mehr statt. Beim Wärmefluss ist ein leichter Anstieg ab 850 °C zu erkennen. Mit der Information einer stabilen Massenkurve sollte es sich hier um eine beginnende thermische Zersetzung des Zeolithgitters handeln. Daraus lässt sich eine, zumindest kurzfristige, thermische Stabilität bis ca. 800 °C ableiten.

Bei dem zuvor kalzinierten FAU-on-EMT Zeolith lässt sich ein Massenverlust von rund 22 Gew.-% bis etwa 200 °C beobachten. Anhand des Wärmeflusses lässt sich der Massenverlust einem endothermen Prozess zuordnen. Demnach muss es sich hier um die Desorption von Wasser handeln. Auch hier lassen sich anhand des Wärmeflusses unterschiedlich stark adsorbierte Wassermoleküle charakterisieren. Signifikante Änderungen in der Massenverlustkurve lassen sich ab einer Temperatur von etwa 250 °C nicht mehr erkennen. Damit wurde bei der Kalzination das gesamte Templat des Cores erfolgreich entfernt. Lediglich die bereits zuvor beobachtete thermische Zersetzung der Zeolithgitters ab 850 °C bleibt bestehen.

Der Templat-Gehalte zwischen Support (thermogr. Analyse Anhang 5.28) und Core-Shell Zeolithen unterscheiden sich um 3,6 Gew.-%, wie in Tabelle 4.2 dargestellt. Dafür ist vermutlich ein teilweises Herauslösen des Templats aus dem Support-Zeolithen durch das Synthese-Gel bei der Kristallisation der Shell verantwortlich.

Mit der Stickstoffphysorption wurden die spezifischen Oberflächen des templathaltigen Support-Zeolithen, des as-synthesized und des kalzinierten FAU-on-EMT Zeolithen bestimmt. Die entsprechenden Isothermen sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Bei dem templathaltigen

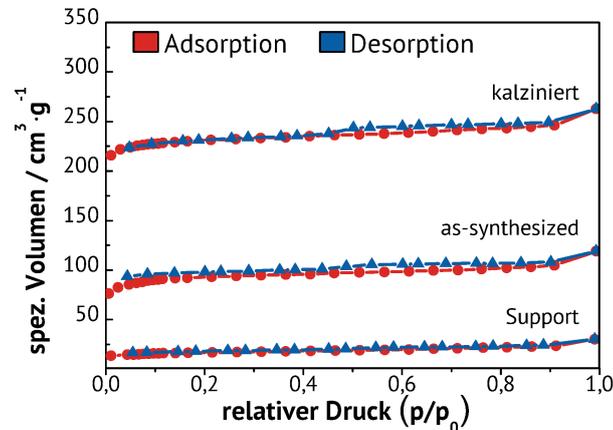


Abbildung 4.37: Stickstoffphysorption des templathaltigen Supports ($55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), des as-synthesized ($285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und des kalzinierten ($695 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) FAU-on-EMT Zeoliths.

Support wird eine spezifische Oberfläche von $285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ nach der Methode von Brunauer-Emmet-Teller [103, 104] berechnet. Die Isotherme zeigt einen typischen Typ I Verlauf nach IUPAC [104]. Durch das in den Poren verbleibende Templat ist die niedrige spezifische Oberfläche kein unerwartetes Messergebnis. Die Isotherme des as-synthesized FAU-on-EMT Zeolithen zeigt ebenfalls einen typischen Typ I Verlauf [104]. Hier wird ein zusätzlicher Vorteil einer templatfreien Sekundärsynthese ersichtlich. Die spezifische Oberfläche der reinen Shell kann bestimmt werden, welche sich durch die Subtraktion der spezifischen Oberfläche des templathaltigen Supports von der spezifischen Oberfläche des as-synthesized FAU-on-EMT Zeoliths ergibt. Für die Shell kann somit eine spezifische Oberfläche von ungefähr $230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Da bei der Synthese der Shell vermutlich teilweise Templat vom Synthese-Gel aus dem Support-Zeolithen herausgelöst wird (Tab. 4.2), sollte die spezifische Oberfläche der reinen Shell in Wirklichkeit kleiner als der angegebene Wert sein. Die Typ I Isotherme [104] des as-synthesized FAU-on-EMT beweist die Abwesenheit von Mesoporen, welche theoretisch durch interkristallinen Zwischenräume in der Shell bei der Sekundärsynthese hätten entstehen können [118]. Der Eindruck einer geschlossenen Shell wird durch die Messung der Typ I Isothermen weiter untermauert. Nach der Kalzination wird eine spezifische Oberfläche von $695 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Der starke Anstieg der spezifischen Oberfläche ist mit der Entfernung des Templats aus dem Core zu erklären. Zusätzlich

spricht die Typ I Isotherme im Zusammenhang mit dem deutlichen Anstieg der spezifischen Oberfläche für eine erfolgreiche Vernetzung der Poren zwischen Core und Shell.

4.5 Katalytische Untersuchung von sauren Zeolithen in der Disproportionierung von Ethylbenzol

Die Disproportionierung von Ethylbenzol als Testreaktion für saure Zeolithe wurde in Kapitel 2.6 bereits beschrieben. Dabei werden die von der IZA (International Zeolite Association) empfohlenen Parameter [66], wie Temperatur, Gasfluss, Katalysatortrockenmasse sowie Partialdruck des Edukts, strikt eingehalten. Mit dem Messintervall von 15 min kann es passieren, dass zu Beginn der Messung Messpunkte aufgezeichnet werden, welche noch in den Adsorptionszeitraum der porösen Katalysatoren fallen. Somit spiegeln diese nur einen Teil des Produktstroms wieder. Diese Messpunkte können an einer deutlich kleineren GC-Gesamtfläche erkannt und von der Darstellung ausgeschlossen werden.

4.5.1 Katalytische Untersuchung von Zeolith ZSM-20 und anderer Zeolithe mit Faujasitstruktur in der Ethylbenzoldisproportionierung

In Abbildung 4.38 (*links*) ist die katalytische Umsetzung von Ethylbenzol an saurem Zeolith ZSM-20 dargestellt. Es ist eine Induktionsphase von etwa 3:00 h zu beobachten, wie sie bei

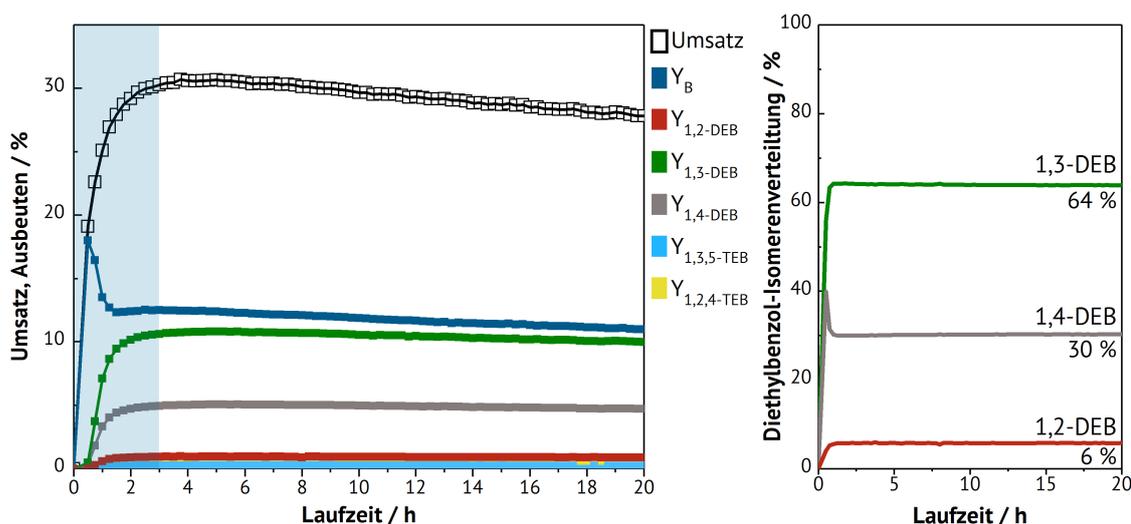


Abbildung 4.38: Umsatz und Ausbeuten (*links*) der Ethylbenzoldisproportionierung an saurem Zeolith ZSM-20 ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) und (*rechts*) die prozentuale Verteilung der Diethylbenzol-Isomere.

weitporigen Zeolithen erwartet wird [71]. Diese ist in der Abbildung blau hervorgehoben. Die Induktionsphase gilt nach N. Arsenova-Härtel et al. [76] als beendet, wenn sich die Ausbeuten von Benzol und der Diethylbenzole in der Gasphase nicht mehr oder über die Zeit nur sehr langsam verändern.

Die Induktionsphase lässt sich in zwei Zeiträume unterteilen [76]: In der ersten Teilphase herrscht im Produktstrom ein Mangel an Diethylbenzolen. Dieser Mangel ist auf die bevorzugte Adsorption der Diethylbenzole im Vergleich zu Benzol in den Zeolithporen zurückzuführen [76]. Der langsame Anstieg der Diethylbenzole im Produktstrom geht mit einem stetigen Anstieg des Umsatzes von Ethylbenzol einher. Die Erklärung kann direkt im Reaktionsmechanismus nach Streitwieser-Reif [81] gefunden werden, welcher besagt, dass die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies die Diphenylethan-Kationen sind und nicht die Brønsted-sauren Zentren selbst. Denn diese Kettenüberträger müssen in der ersten Teilphase der Induktionsphase erst gebildet werden [76] und mit der Zunahme der Kettenüberträger-Spezies steigt entsprechend der Umsatz. In der zweiten Phase bildet sich ein Sorptionsgleichgewicht zwischen Edukt und Produkten in den Poren des Zeoliths aus. Hat sich dieses etabliert, so ist die stationäre Phase der Ethylbenzoldisproportionierung erreicht.

Bei der Ethylbenzoldisproportionierung an ZSM-20 bei 180 °C (Abbildung 4.38) wird ein maximaler Umsatz von 30,6 % nach 5:00 h erreicht, welcher langsam auf 27,8 % nach 20:00 h absinkt. Es wird demnach eine allmähliche Desaktivierung beobachtet. Bei der Benzol-Fraktion kann in der Induktionsphase ein sehr starker Anstieg beobachtet werden, welcher mit dem bereits beschriebenen Mangel an Diethylbenzolen zusammenhängt. Die GC-Gesamtflächen sind zu diesem Zeitpunkt konstant. Ist die stationäre Phase erreicht, ist ein steter Abfall der Benzol-Ausbeute von 12,4 % (5:00 h) auf 10,0 % (20:00 h) zu beobachten.

Die Diethylbenzole reichern sich im ersten Teil der Induktionsphase an [76], was in 4.38 (*links*) durch die steigenden Ausbeuten der einzelnen Isomere bestätigt wird. In der stationären Phase der Ethylbenzoldisproportionierung sind die Ausbeuten der Diethylbenzole konstant über die gesamte Laufzeit. Triethylbenzole sind im Produktspektrum über die komplette Laufzeit zu finden, die Mengen liegen allerdings unterhalb von 0,5 % und sind damit nicht signifikant.

In Abbildung 4.38 (*rechts*) ist die prozentuale Verteilung der Diethylbenzole über den gesamten Reaktionszeitraum illustriert. Nach 20:00 h wird eine Verteilung von 64% 1,3-Diethylbenzol

(1,3-DEB), 30% 1,4-Diethylbenzol (1,4-DEB) und 6% 1,2-Diethylbenzol (1,2-DEB) beobachtet. Damit stimmt die gefundene Verteilung der Diethylbenzole gut mit der in der Literatur [119] beschriebenen überein (69% 1,3-DEB, 28% 1,4-DEB und 3% 1,2-DEB). Das bevorzugte Diethylbenzol-Isomer sollte nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus und nach den Regeln der elektrophilen aromatischen Substitution das 1,4-Diethylbenzol sein. Dies ist hier jedoch nicht der Fall und kann mit Hilfe von intra- und intermolekularen Isomerisierungsreaktionen, wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben, erklärt werden [73, 75]. Aufgrund der gefundenen Diethylbenzol-Isomerverteilung in der stationären Phase gehen H.G. Karge et al. [73] davon aus, dass die Isomerenverteilung kinetisch kontrolliert sein muss.

Neben der Verteilung der Diethylbenzol-Isomere ist nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] ein $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis von etwa 1,0 charakteristisch für die Disproportionierung von Ethylbenzol an weitporeigen Zeolithen [69]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, und vor allem bei Zeolith ZSM-20, ist dies jedoch nicht der Fall. Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei Zeolith ZSM-20 liegt bei etwa 1,4 (20:00 h), wobei der entsprechende Graph im Anhang 5.29 dargestellt ist. Somit kann nicht ausschließlich der Streitwieser-Reif-Mechanismus stattfinden, nach welchem eine 1 : 1 Stöchiometrie der Diethylbenzole und Benzol resultieren muss. Die Entstehung von Koks an Zeolith ZSM-20 belegt, dass Nebenreaktionen ablaufen. Da die Nebenprodukte, welche nicht durch den Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] zu erklären sind, gar nicht oder nicht in signifikanten Mengen ($<0,1\%$ des Umsatzes) im Produktstrom zu finden sind, müssen diese in den Poren innerhalb der Laufzeitmessung zurück bleiben. Die Abwesenheit der Nebenprodukte belegt Abbildung 3.2, die das Gaschromatogramm dieses Experiments nach 20:00 h Laufzeit zeigt. Die thermogravimetrische Analyse von verkokten Zeolithen wird nach A.R. Pradhan et al. [120] in drei Regionen unterteilt: In Region I ($< 180\text{ °C}$) werden Wasser und flüchtige Komponenten (Edukt, Produkte und Intermediate), in Region II ($180\text{ °C} < T < 330\text{ °C}$) wird „soft coke“ oder „white coke“ und in Region III ($330\text{ °C} < T < 700\text{ °C}$) wird „hard coke“ oder „black coke“ verbrannt. „Soft coke“ besteht in der Regel aus physisorbierten Nebenprodukten, welche bei relativ niedrigen Temperaturen desorbiert werden können, während „hard coke“ eher aus sperrigen Kohlenstoffkomponenten besteht [120]. Bei Zeolith ZSM-20 wird der Koks-Anteil von 12,4 Gew.-% mittels thermogravimetrischer Analyse (Abbildung 4.39 (*links*)) bestimmt. Dabei lassen sich 2,2 Gew.-% soft

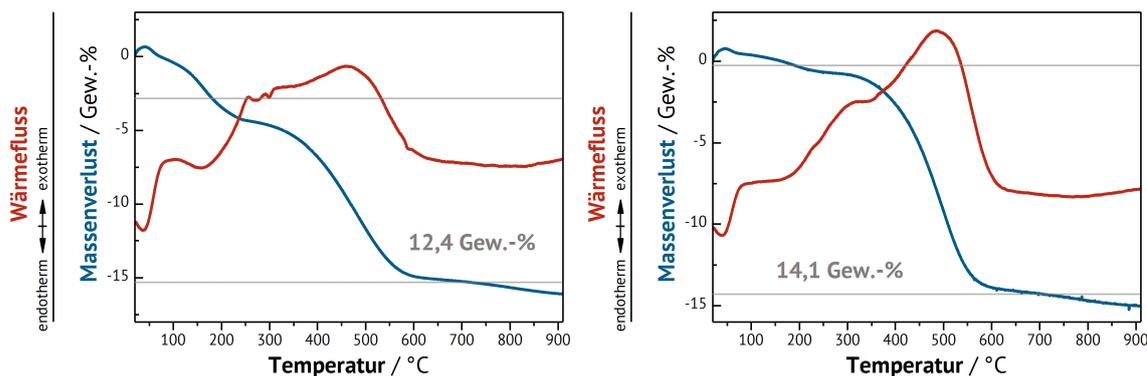


Abbildung 4.39: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C (links) und bei 300 °C → 180 °C (rechts).

coke nach A. Pradhan et al. [120] zuordnen. Es ist in der Literatur bekannt, dass bei der Entstehung von Koks Y(DEB)/Y(B)-Verhältnisse > 1 gefunden werden [121, 122]. Die Bildung von Koks bei der Disproportionierung von Ethylbenzol wurden von J. Huang et al. [124] im Detail an Zeolith HY und HZSM-5 durch Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. In dieser Arbeit konnten die unterschiedlichen Nebenreaktionen den Temperaturbereichen, zugeordnet werden, ab denen diese ablaufen.

Zunächst soll experimentell gezeigt werden, ob eine Desaktivierung der Oberfläche des Katalysators durch Koks einen Einfluss auf das Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis hat. In Abbildung 4.40 wird eine Abwandlung des Standard-IZA Ethylbenzoldisproportionierung gezeigt. Dabei wird Zeolith ZSM-20 zunächst für etwa 21:00 h bei 300 °C der Ethylbenzoldisproportionierung unterzogen und anschließend die Reaktortemperatur auf 180 °C reduziert. Denn wie in der Literatur beschrieben [68] finden bei wesentlich höheren Temperaturen als 180 °C in der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolithen vermehrt Nebenreaktionen und somit auch Koksbildung statt. Der in Abbildung 4.40 grau hervorgehobene Bereich zeigt den Übergang in der Reaktionstemperatur (300 °C → 180 °C). Es wird ein Koks-Gehalt von insgesamt 14,1 Gew.-% (Abbildung 4.39 (rechts)) mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt, bei dem 0,9 Gew.-% soft coke zugeordnet werden kann [120]. Die Induktionsphase wird bei 300 °C auf etwa 16:00 h verlängert und es ist ein Desaktivierungsverhalten im Umsatz von Ethylbenzol von 59,2 % bei 0:15 h Laufzeit hin zu 22,8 % nach 20:00 h zu beobachten. Bei 300 °C wird verstärkt die Bildung von Nebenprodukten im Produktstrom festgestellt. Nach 0:15 h sind von 59,2 % Umsatz 19,7 % der Bildung von Nebenprodukten geschuldet, während

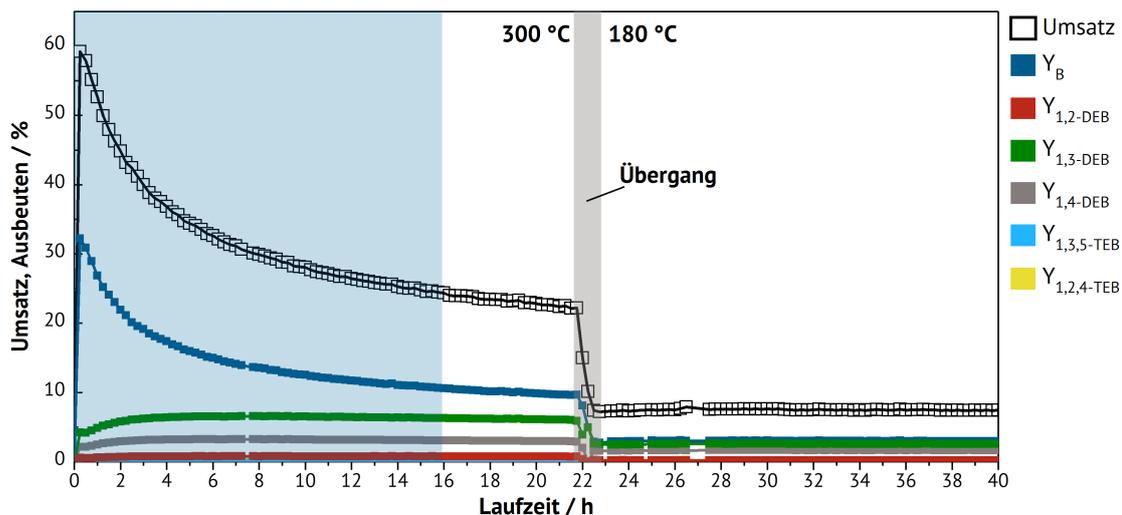


Abbildung 4.40: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

nach 20:00 h Nebenprodukte nur noch 2,7 % des Umsatzes ausmachen. Von den Nebenprodukten können etwa 6,5 % des Umsatzes nach 0:15 h C_2 - und etwa 1 % C_3 -Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Damit ist ein eindeutiger Nachweis für Spaltprodukte erbracht, die nicht durch den Streitwieser-Reif-Mechanismus erklärt werden können. H.G. Karge et al. [68] beschrieben schon 1982, dass bei höheren Temperaturen als 180 °C ein deutliches Desaktivierungsverhalten bei der Ethylbenzoldisproportionierung zu beobachten war, weshalb als Temperatur standardmäßig 180 °C gewählt wurde. Nach 20:00 h Laufzeit, bei der den Nebenreaktionen nur noch 2,7 % des Umsatzes zugeordnet werden können, sind C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe nur noch in sehr geringen Mengen mit etwa 0,7 % (C_2) und 0,06 % (C_3) nachweisbar. Nach 21:15 h, also im Übergangsbereich der Temperaturreduktion können C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe zum letzten Mal in diesem Experiment mittels Gaschromatographen detektiert werden. Ist die Standardreaktionstemperatur erreicht, werden ein Umsatz von 7,4 % (40:00 h) und nur die erwarteten Hauptprodukte im Produktstrom beobachtet. Abbildung 4.41 (*links*) zeigt die Diethylbenzol-Isomerenverteilung von diesem Experiment. Dabei unterscheidet sich die Isomerenverteilung je nach Temperatur. Es ist zu sehen, dass die Isomerenverteilung der Diethylbenzole bei 300 °C konstant verläuft, trotz des hohen Anteils an Nebenreaktionen, welche gerade zu Beginn des Experiments ablaufen. Durch die Reduktion der Reaktionstemperatur findet im Vergleich mit Abbildung 4.38 (*rechts*) eine Verschiebung der Diethylbenzol-Isomerenverteilung zugunsten des 1,4-Diethylbenzol-Isomeres statt. Ist die Standardreaktionstemperatur erreicht, bleibt diese im Vergleich zu Abbildung 4.38 (*rechts*)

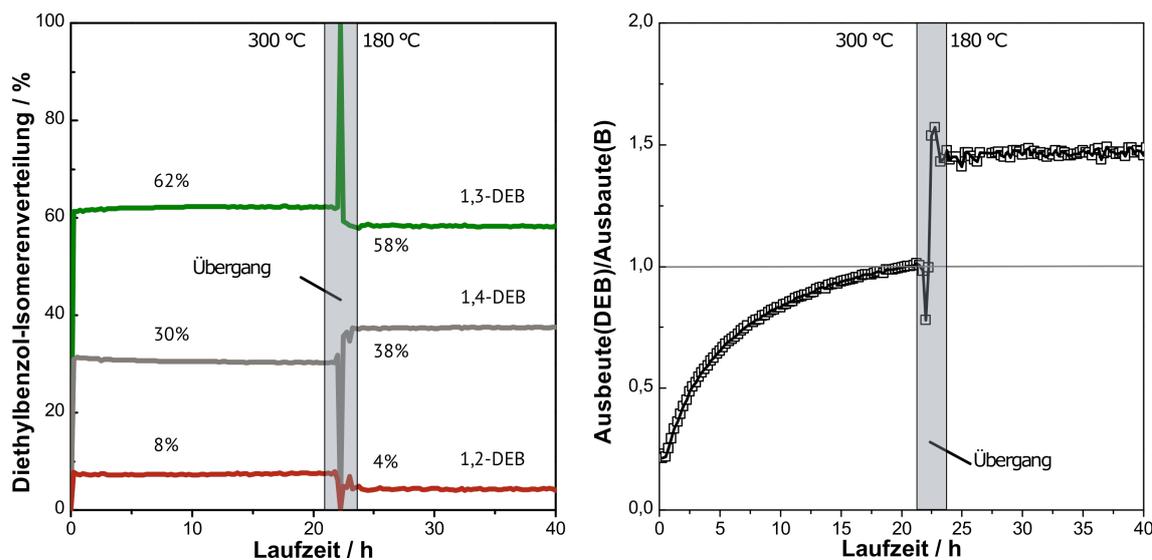


Abbildung 4.41: Prozentuale Verteilung der Diethylbenzol-Isomere (*links*) und das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment mit Temperaturerniedrigung ($T = 300\text{ °C} \rightarrow 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

verschoben Diethylbenzol-Isomerenverteilung für die restliche Laufzeitmessung konstant. Für diesen Effekt könnte ein bereits in der Literatur untersuchtes Phänomen verantwortlich sein. Es ist von Zeolith ZSM-5 bekannt, dass Koks oder allgemeiner formuliert, eine Desaktivierung der Zeolith-Oberfläche, einen selektiven Einfluss auf die Ethylbenzoldisproportionierung hat [122]. Beispielsweise können Folgereaktionen wie die inter- oder intramolekulare Isomerisierung durch die Reduktion der Anzahl katalytisch aktiver Zentren gehemmt werden. Weiter denkbar wäre, dass rein durch die sterische Restriktion das 1,4-Diethylbenzol durch formselektive Effekte begünstigt wird, beispielsweise durch eine koksbedingte Verengung der Poren. Es ist in der Literatur bekannt, dass die Bildung von Koks beinahe exponentiell zur Reaktionstemperatur stattfindet [123], und somit wäre die über die Laufzeit konstante Diethylbenzol-Isomerenverteilung kein Widerspruch.

Abbildung 4.41 (*rechts*) zeigt das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis über die Laufzeit von 40:00 h, wobei der grau hervorgehobene Bereich den Übergang der Reaktionstemperatur von 300 °C auf 180 °C zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb der Induktionsphase bei 300 °C das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis stetig steigt und sich dem Wert 1,0 annähert. Nach 20:00 h wird ein $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis von 1,0 ziemlich genau erreicht. Wird die Temperatur auf 180 °C reduziert, so erhöht sich schlagartig das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis auf etwa 1,4. Daraus folgt, dass das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis mit der Abnahme der Nebenprodukte im Produktstrom und damit der Nebenreaktionen ansteigt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die „überschüssigen“

Diethylbenzole bei erhöhter Temperatur Folgereaktionen eingehen oder dass andere Nebenreaktionen bei erhöhter Temperatur ablaufen, welche keinen Überschuss an Diethylbenzolen ausbilden. So wird das Produktspektrum beeinflusst und das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis reduziert [124]. Darüber hinaus zeigt dieses Experiment durch die schlagartige Erhöhung des $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnisses bei Temperaturreduktion, dass die ablaufenden Nebenreaktionen keine Induktionsphase benötigen. Des Weiteren verdeutlicht das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis von etwa 1,5 (40:00 h), dass das zuvor beobachtete $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis von 1,4 ein Charakteristikum zu sein scheint.

Um die Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Temperatur bei der Ethylbenzoldisproportionierung auf 150 °C reduziert. Dabei ist bei Zeolith ZSM-20 der Umsatz in der stationären Phase auf 16,8 % nach 20:00 h gefallen, was in Anhang 5.33 (*links*) dargestellt worden ist. Ebenso hat sich die Induktionsphase auf 12:00 h verlängert, was vermutlich auf die langsamere Ausbildung der Kettenträger-Spezies des Streitwieser-Reif-Mechanismus zurückzuführen ist. Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis ist bei 150 °C auf 1,5 leicht angestiegen (Anhang 5.34). Eine weitere Temperaturreduktion bei der Ethylbenzoldisproportionierung auf 110 °C lieferte nur einen Umsatz von 0,6 % (Anhang 5.35). Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis reduzierte sich nach 20:00 h auf 0,6. Darüber hinaus war bspw. bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C bei Zeolith Y kein Umsatz zu beobachten. Deswegen und aufgrund des geringen Umsatzes bei ZSM-20 und weil innerhalb von 27:00 h keine stationäre Phase erreicht wurde, wurden die von der IZA empfohlenen Versuchsparameter [66] im weiteren Verlauf verwendet.

In Abbildung 4.42 sind der Umsatz und die Ausbeuten (*links*) der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith EMC-2 bei 180 °C sowie die Diethylbenzol-Isomerenverteilung (*rechts*) über eine Laufzeit von 20:00 h dargestellt. Bei der katalytischen Umsetzung an Zeolith EMC-2 wird eine Induktionsphase von etwa 3:30 h beobachtet. Danach stellt sich ein stationärer Zustand mit einem Umsatz von 8,4 % (20:00 h) ein, wobei die stationäre Phase einen stabileren Verlauf aufweist als an Zeolith ZSM-20. Die Dauer der Induktionsphase ist mit der Anzahl der zugänglichen sauren Zentren verknüpft [73]. Demnach sollten in Zeolith ZSM-20 mehr saure Zentren zugänglich sein, wodurch eine höhere Disproportionierungsrate und somit eine kürzere Induktionsphase zu beobachten ist. Bei Zeolith ZSM-20 beträgt die Induktions-

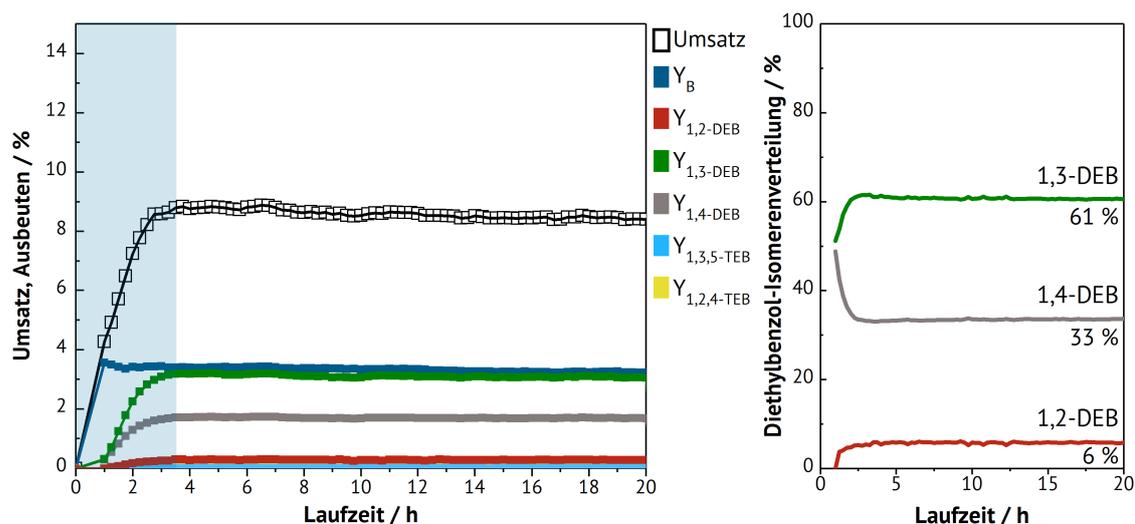


Abbildung 4.42: *Links* Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith EMC-2 und *rechts* die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

phase bei 180 °C 3:00 h. Der Umsatz an Zeolith EMC-2 nach 20:00 h (8,4 %) ist wesentlich niedriger als bei ZSM-20 (27,8 %), was noch einmal die Besonderheit der Intergrowths und die speziellen Eigenschaften, welche durch die Kombination des kubischen und hexagonalen Faujasitgitters entstehen, verdeutlicht. Die spezifische Oberfläche von Zeolith EMC-2 ist zwar um $70\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Anhang 5.9) kleiner als die spezifische Oberfläche von ZSM-20, dies sollte sich allerdings nicht in diesem Maße auf die Ethylbenzoldisproportionierung auswirken. Die spezifische Oberfläche ist nach der Ethylbenzoldisproportionierung deutlich auf $330\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Anhang 5.19) gesunken, jedoch scheinen die Poren durch den Koks nicht komplett blockiert zu sein.

Die Diethylbenzol-Isomerenverteilung verläuft in der stationären Phase konstant, wie in Abbildung 4.42 (*rechts*) illustriert. Die Isomerenverteilung unterscheidet sich von der Verteilung bei Zeolith ZSM-20. Bei Zeolith EMC-2 wird 3 % mehr 1,4-Diethylbenzol festgestellt als bei ZSM-20. Der Anteil an 1,2-Diethylbenzol ist bei beiden Zeolithen identisch, was ein Indiz für leicht unterschiedliche formselektive Eigenschaften sein könnte. Bei Zeolith EMC-2 wird ein $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis von etwa 1,5 (20:00 h) gemessen (Anhang 5.30).

Bei der thermogravimetrischen Analyse, welche in Abbildung 4.43 (*links*) dargestellt ist, wird ein Koks-Gehalt von 10,8 Gew.-% gemessen. Davon bestehen nach A.R. Pradhan et al. [120] 3,0 Gew.-% aus soft coke. Durch die Entstehung von Koks kann ein reines Abfließen des Streitwieser-Reif-Mechanismus ausgeschlossen werden, worauf das erhöhte $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -

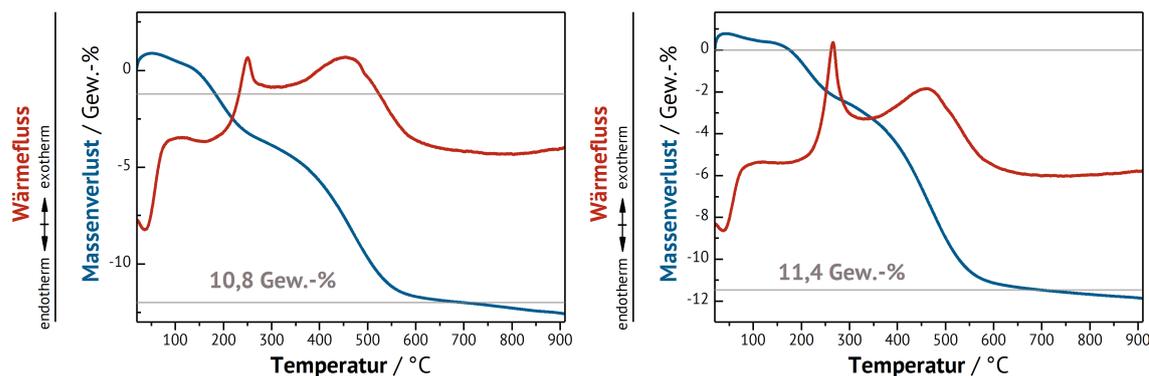


Abbildung 4.43: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith EMC-2 (*links*) und EMC-1 (*rechts*) nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C.

Verhältnis zurückzuführen ist. Nebenprodukte wie C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe können während der gesamten Laufzeit nicht detektiert werden, wodurch auch bei Zeolith EMC-2 die Nebenprodukte in den Poren verbleiben bzw. zu Koks weiter reagieren müssen.

In Abbildung 4.44 (*links*) sind der Umsatz und die Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith EMC-1 dargestellt. Auffällig ist die wesentlich längere Induktionsphase mit 19:30 h, welche fast die gesamte Laufzeitmessung einnimmt. Nach H.G. Karge et al. [73] korreliert die Länge der Induktionsphase mit der Anzahl der zugänglichen, aktiven Zentren. Danach sollten bei Zeolith EMC-1 signifikant weniger aktive Zentren zugänglich sein als bei Zeolith ZSM-20 und EMC-2. Ebenso ist der Umsatz von Ethylbenzol mit 5,1 % nach 20:00 h nochmals geringer als der an Zeolith EMC-2. Nach H.G. Karge et al. [69] sind nicht alle Brønsted-sauren Zentren in der Ethylbenzoldisproportionierung aktiv, sondern nur die azidesten. Wird das NNN-Konzept [48, 50, 51] herangezogen, so nimmt die Säurestärke mit steigendem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis zu, solange das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis nicht weit über elf liegt. Damit könnte der bisherige Trend des sinkenden Umsatzes erklärt werden. In Tabelle 4.1 wird gezeigt, dass das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Kristallgitter, welches mittels ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren bestimmt wurde, wie folgt abnimmt: ZSM-20 (4,16), EMC-2 (3,58), EMC-1 (3,16) und Y (3,00). Somit spiegelt die Höhe des bisher gemessenen Umsatzes das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis des Kristallgitters wider. Demnach sollte Zeolith Y den geringsten Umsatz in der Ethylbenzoldisproportionierung zeigen. In Abbildung 4.44 (*rechts*) wird die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere gezeigt. Dabei kann das 1,2-Diethylbenzol-Isomer erst nach 2:30 h im Produktstrom detektiert werden. In Abbildung 4.43 (*rechts*) ist die thermogravimetrische Ana-

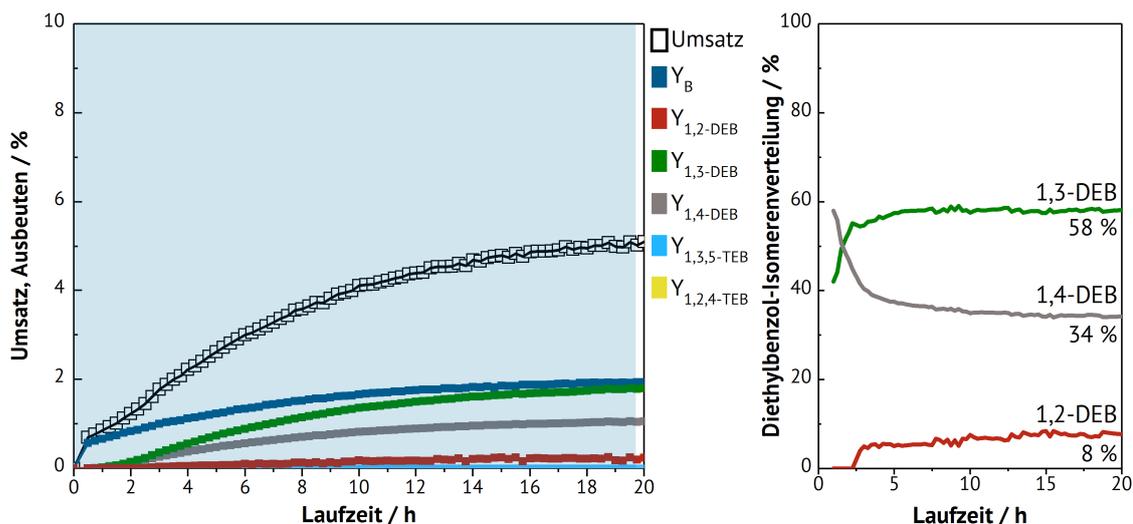


Abbildung 4.44: *Links* Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith EMC-1 und *rechts* die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

lyse von Zeolith EMC-1 nach der Ethylbenzoldisproportionierung dargestellt. Der Koks-Gehalt wird auf 11,4 Gew.-% bestimmt, wobei 2,9 Gew.-% soft coke zugeordnet werden kann [120]. C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe konnten ebenso wie andere Nebenprodukte während der kompletten Laufzeit nicht detektiert werden.

In Abbildung 4.45 (*links*) werden der Umsatz und die Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y gezeigt. Die Induktionsphase der Ethylbenzoldisproportionierung ist nach 17:00 h beendet und der Umsatz liegt lediglich bei 0,6 % (20:00 h). Somit ist die Dauer der Induktionsphase um 2:30 h kürzer als bei Zeolith EMC-1, aber im Vergleich mit Zeolith ZSM-20 und EMC-2 dennoch wesentlich länger. Nach H.G. Karge et al. [73] wären folglich mehr katalytisch aktive Zentren zugänglich als bei Zeolith EMC-1. Die Höhe des Umsatzes passt in den Trend der $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisse, welcher zuvor beschrieben wurde. Dennoch überrascht der vergleichsweise niedrige Umsatz, da in der Literatur für Zeolith Y höhere Umsätze beschrieben werden [66]. Darüber hinaus ist die Ausbeute des 1,4-Diethylbenzol-Isomers höher als das von 1,3-Diethylbenzol. Das 1,2-Diethylbenzol-Isomer kann dagegen nicht im Produktstrom detektiert werden.

Im Zusammenhang mit dem geringen Umsatz könnte das auf eine deutlich geringere Aktivität von Isomerisierungsreaktionen hindeuten [73, 75]. Die spezifische Oberfläche mit $630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Anhang 5.11) kann als Grund für den geringen Umsatz ausgeschlossen werden. Schlechtere

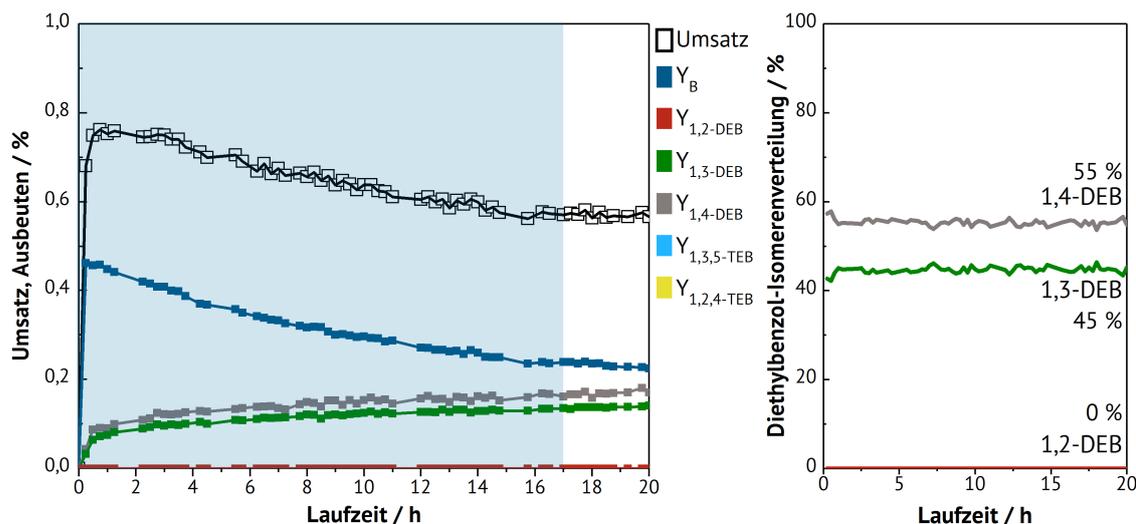


Abbildung 4.45: *Links* Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y und *rechts* die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Sorptionseigenschaften, welche ein „Wegspühlen“ der Kettenträger des Katalysezyklus aus den Poren ermöglicht, wären denkbar, sind jedoch aufgrund der fast identischen Porenöffnungen und des sehr ähnlichen Kristallgitters unwahrscheinlich. Das hohe $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis und die damit verbundene Abschwächung der Azidität der einzelnen Brønsted-sauren Zentren (NNN-Konzept [48, 50, 51]) sollte ebenfalls keine wesentliche Rolle spielen und einen solch großen Effekt hervorrufen. Nach der Reaktion verbleibt Zeolith Y nur noch eine spezifische Oberfläche von $30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Anhang 5.21) mit einem Koks-Gehalt von 6,7 Gew.-%. Nach der Ethylbenzoldisproportionierung ist bei Zeolith ZSM-20 eine spezifische Oberfläche von $310\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Anhang 5.18) messbar. Somit könnte die „Lage“ des Koks bei Zeolith Y einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz haben. Der Vergleich der spezifischen Oberflächen nach der Reaktion von Zeolith Y und ZSM-20 ist ein klares Indiz dafür, dass bei Zeolith Y die Poren durch den Koks blockiert werden, während bei ZSM-20 noch eine gewisse Zugänglichkeit bestehen bleibt. Die These, dass bei Zeolith Y die Koksbildung zur vollständigen Desaktivierung der spezifischen Oberfläche und somit zur kompletten Blockierung der Poren führt, wird vom Aussehen der Zeolithpellets nach der Reaktion unterstützt. Es ist in der Literatur bekannt, dass die Bildung von Koks vor allem zu Beginn der Reaktion stattfindet [123]. Demnach ist der „normale“ Verlauf der Reaktion mit Induktions- und stationärer Phase auch kein Widerspruch, wenn der Koks direkt gebildet wird. Die restliche katalytische Untersuchung des Zeolithen findet folglich mit keiner signifikanten, spezifischen Oberfläche

statt. Im Anhang 5.46 sind die Pellets aller Faujasite nach der Ethylbenzoldisproportionierung dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass Pellets von Zeolith Y trotz eines Koks-Gehaltes von 6,7 Gew.-% relativ farblos bleiben. Die Pellets von Zeolith ZSM-20 sind nach der Reaktion tiefschwarz. Auch die Zeolithe EMC-1 und EMC-2 zeigen eine deutlichere Verfärbung der Pellets nach dem Gebrauch in der Ethylbenzoldisproportionierung und eine deutlich höhere spezifische Oberfläche (EMC-1: $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.20); EMC-2: $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.19)) nach der Reaktion als bei Zeolith Y.

Abbildung 4.45 (rechts) zeigt die Isomerenverteilung der Diethylbenzole an Zeolith Y. Auf-

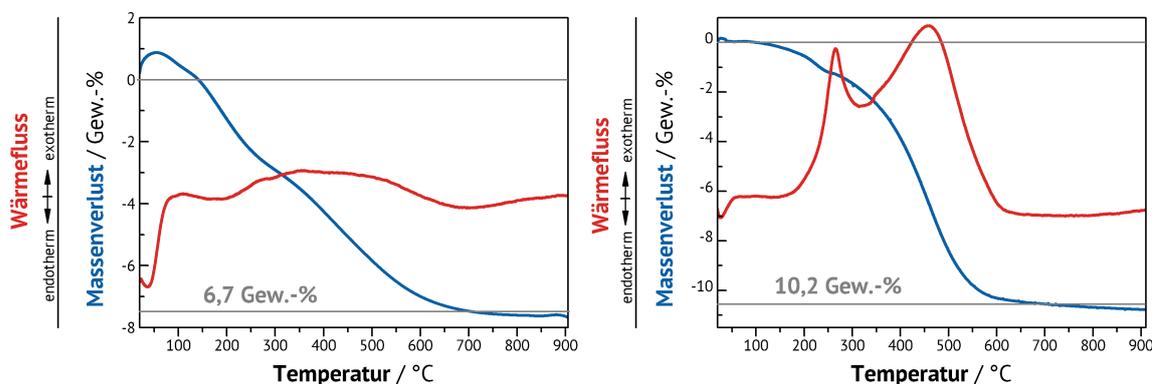


Abbildung 4.46: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith Y (links) und FAU-on-EMT (rechts) nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C.

fällig ist, wie bereits beschrieben, dass nur das 1,4- und das 1,3-Diethylbenzol-Isomer im Produktstrom während der Laufzeit nachgewiesen werden können. Dabei wird primär das 1,4-Diethylbenzol-Isomer gebildet. Damit unterscheidet sich die Diethylbenzol-Isomerenverteilung an Zeolith Y signifikant von den anderen untersuchten Zeolithen. Eine ähnliche Diethylbenzol-Isomerenverteilung wurde von H.G. Karge et al. [73] 1994 bei Zeolith H-MCM-22 beobachtet. Formselektive Effekte können ausgeschlossen werden, da in der Literatur die Bildung von 1,2-Diethylbenzol beschrieben wird [66, 73, 75]. Diese Beobachtung könnte also ebenfalls mit der Bildung von Koks zusammenhängen. Das Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis liegt nach 20:00 h trotz der Abwesenheit von 1,2-Diethylbenzol im Produktstrom in der stationären Phase bei etwa 1,4 (Anhang 5.32).

Trotz des geringen Umsatzes in der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y wird durch die thermogravimetrische Analyse, welche in Abbildung 4.46 (links) dargestellt ist, die Bildung von 6,7 Gew.-% Koks beobachtet, wovon 2,5 Gew.-% soft coke zugeordnet werden können [120]. C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe, welche als Indikatoren für Nebenreaktionen dienen, können

zu keinem Zeitpunkt im Produktstrom detektiert werden.

In Abbildung 4.47 (*links*) sind der Umsatz und die Ausbeuten des epitaxialen Intergrowths FAU-on-EMT in der Ethylbenzoldisproportionierung illustriert. Die Dauer der Indukti-

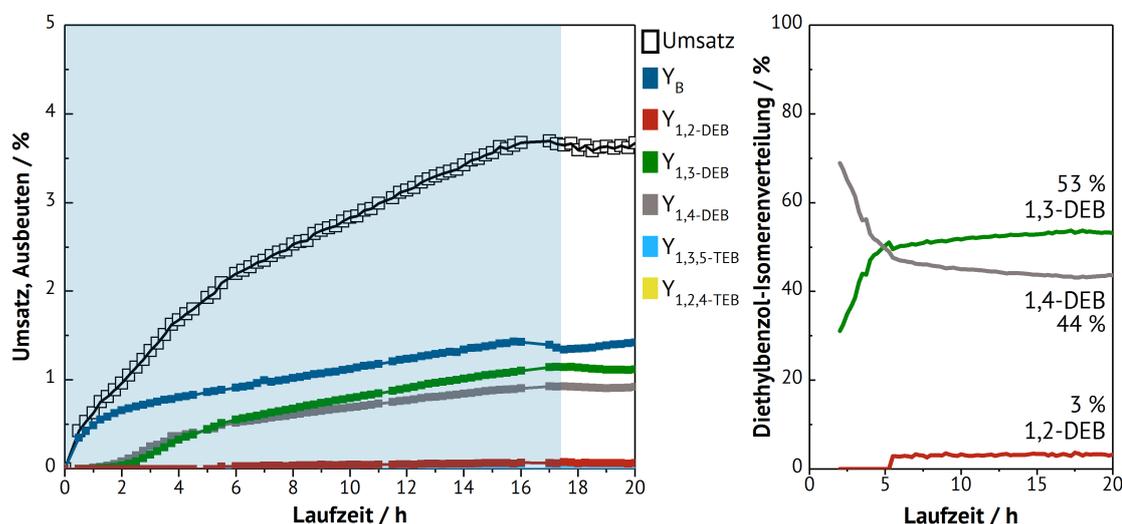


Abbildung 4.47: *Links* Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith FAU-on-EMT und *rechts* die Verteilung der Diethylbenzol-Isomere ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

onsphase beträgt 17:30 h und der Umsatz nach 20:00 h kann mit 3,7 % zwischen dem an Zeolith Y und Zeolith EMC-1 eingeordnet werden. Die Induktionsphase ähnelt eher der von Zeolith Y. Somit nimmt der FAU-on-EMT Zeolith von den katalytischen Eigenschaften in der Ethylbenzoldisproportionierung eine Position zwischen Zeolith Y und EMC-1 ein. Die Diethylbenzol-Isomerenverteilung in Abbildung 4.47 (*rechts*) ist der an Zeolith Y sehr ähnlich mit dem Unterschied, dass das 1,2-Diethylbenzol-Isomer mit 3 % ab etwa 5:30 h gebildet wird. Erst nach Erreichen der stationären Phase zeigen die einzelnen Diethylbenzole in der Isomerenverteilung konstante Verläufe.

Die thermogravimetrische Analyse von FAU-on-EMT nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C ist in Abbildung 4.46 (*rechts*) dargestellt. Es wird ein Koks-Gehalt von 10,2 Gew.-% bestimmt, wovon 1,7 Gew.-% soft coke zugeordnet werden können [120]. Trotz des hohen Koksanteils können während der Laufzeitmessung keine C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe im Produktstrom detektiert werden.

In Abbildung 4.48 (*links*) sind der Umsatz und die Ausbeuten einer 1 : 1 Mischung von Zeolith

Y und EMC-2 und (*rechts*) der Umsatz und die Ausbeuten einer 1 : 1 Mischung von Zeolith EMC-1 und EMC-2 in der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C illustriert. Damit soll ein

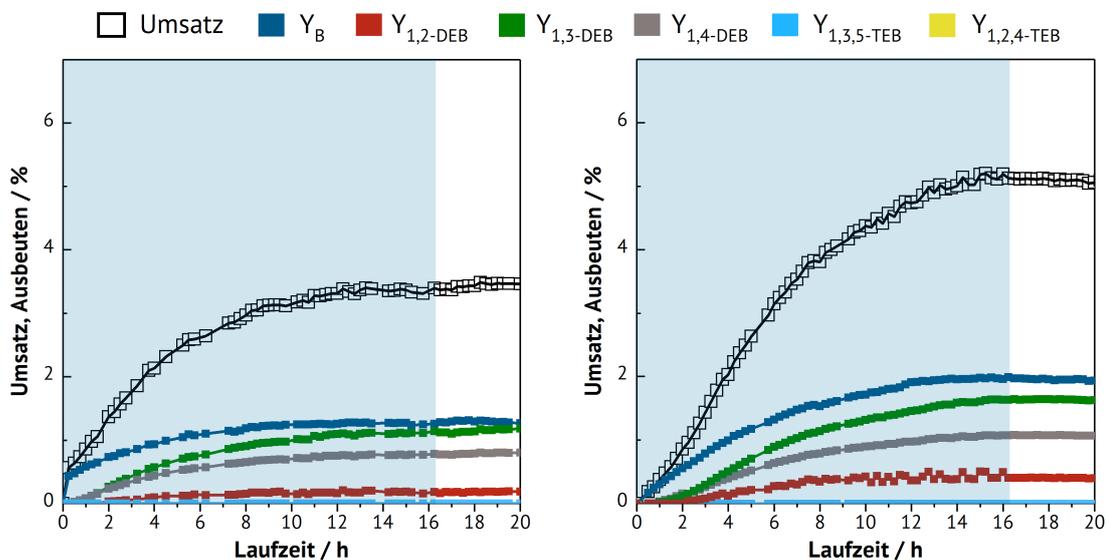


Abbildung 4.48: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an einer 1 : 1 Mischung an Zeolith Y und EMC-2 (*links*) und Zeolith EMC1 und EMC-2 (*rechts*) ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

direkter Vergleich zwischen einer physikalischen Mischung aus kubischem und hexagonalem Faujasit mit dem Intergrowth ZSM-20 gezeigt werden. Die Dauer der Induktionsphase ist bei beiden physikalischen Mischungen mit 13:30 h (*links*) und 16:15 h (*rechts*) deutlich länger als bei Zeolith ZSM-20. Somit sollte die Anzahl der katalytisch aktiven, zugänglichen Zentren deutlich geringer sein als bei ZSM-20 [73]. Zeolith Y mit EMC-2 zeigt einen Umsatz von 3,5 % (20:00 h), während Zeolith EMC-1 mit EMC-2 und 5,1 % (20:00 h) Umsatz aktiver in der Ethylbenzoldisproportionierung ist. Zeolith ZSM-20 ist mit einem Umsatz von 27,8 % (20:00 h) deutlich aktiver als die physikalischen Mischungen. So kann noch einmal die besondere Stellung der Intergrowth Zeolithe verdeutlicht werden. Weiterhin wird deutlich, dass eine einfache Mischung aus den jeweiligen reinphasigen Zeolithen nicht die gleichen katalytischen Eigenschaften aufzeigt.

4.5.2 Katalytische Untersuchung des dealuminierten Zeolith ZSM-20 in der Ethylbenzoldisproportionierung

Im weiteren Verlauf werden ausgesuchte dealuminierte Proben von Zeolith ZSM-20 in der Disproportionierung von Ethylbenzol katalytisch untersucht und diskutiert. Als Referenz wird der nicht dealuminierte, Brønsted-saure Zeolith ZSM-20 angegeben, um Veränderungen im Umsatz der Ethylbenzoldisproportionierung zu veranschaulichen.

Zunächst werden die mittels Oxalsäure dealuminierten Modifikationen von Zeolith ZSM-20 diskutiert, deren Umsätze in der Ethylbenzoldisproportionierung in Abbildung 4.49 dargestellt sind. Die Ausbeuten mit deren Diethylbenzol-Isomerenverteilung sind den Anhängen 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43 und 5.44 zu finden. Dabei zeigen die mit Oxalsäure modifizierten

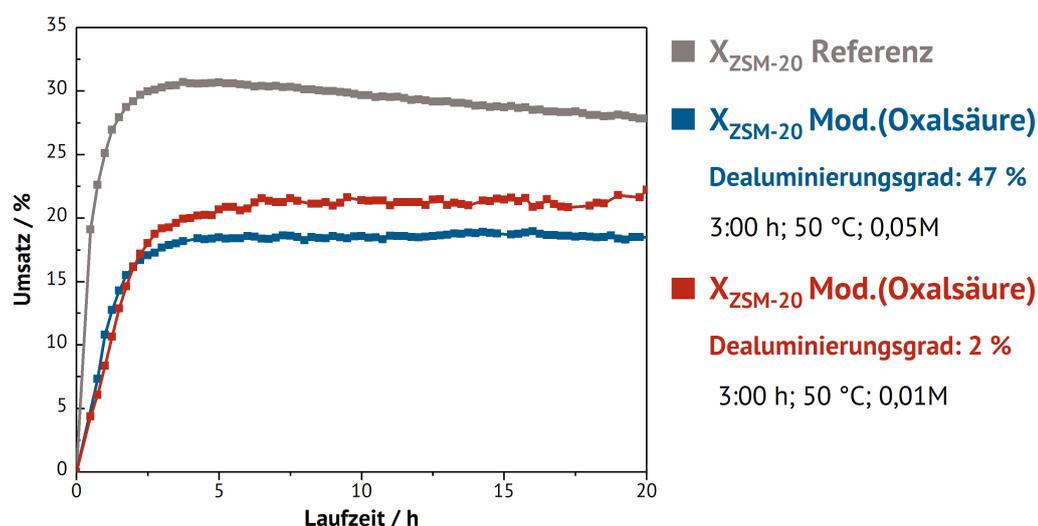


Abbildung 4.49: Umsätze bei der Ethylbenzoldisproportionierung an Oxalsäure modifiziertem Zeolith ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Zeolithe einen geringeren Umsatz als der unbehandelte ZSM-20. Im Gegenzug wird ein stabileres Laufzeitverhalten in der stationären Phase festgestellt. Nebenprodukte, wie C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe, werden zu keinem Zeitpunkt im Produktstrom nachgewiesen. Der 2 % dealuminierte ZSM-20 zeigt, trotz relativ geringer prozentualer Dealuminierung und gutem Erhalt der Kristallinität, einen deutlichen Unterschied beim Umsatz in der Ethylbenzoldisproportionierung. Zusätzlich unterscheidet sich die Dauer der Induktionsphase, welche bei der Referenz nach 3:00 h, beim 47 % dealuminierten ZSM-20 nach 4:30 h und beim 2 %

dealuminierten ZSM-20 nach 6:30 h beendet ist. Nach H.G. Karge et al. [73] korreliert die Länge der Induktionsphase mit der Anzahl der zugänglichen sauren Zentren. Somit liegt die Vermutung nahe, dass durch die Dealuminierung mittels Oxalsäure primär die gut zugänglichen Brønsted-sauren Zentren entfernt wurden. So kann die Verlängerung der Dauer der Induktionsphase erklärt werden. Das wird vor allem durch den zu 2 % dealuminierten Zeolith verdeutlicht, bei dem die Induktionsphase um einen Faktor > 2 verlängert wird. H.G. Karge et al. [69] zeigten 1983, dass nur ein Teil der sauren Zentren mit einer sehr hohen Azidität in der Ethylbenzoldisproportionierung wirklich aktiv ist. Wenn durch die Behandlung mit Oxalsäure selektiv die starken Brønsted-sauren Zentren mit einer sehr hohen Azidität entfernt worden sind, könnte so der deutliche Unterschied im Umsatz, trotz einer relativ geringen Modifikation des Zeoliths, erklärt werden. Weder zeigt das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des 2 % dealuminierten Zeoliths Anzeichen für ein $\text{Si}(4\text{Si})$ -Signal, welches für extraframework Silizium-Spezies sprechen kann, noch zeigt das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 4.25) ein signifikantes Signal für oktaedrisches Aluminium, welches die Poren blockieren könnte. Auch die spezifische Oberfläche von $495 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Anhang 5.14) beweist die Zugänglichkeit der Poren. Daraus folgt, dass die Umsatzeinbusen mit der Modifikation selbst zusammenhängen müssen. Im Gegensatz dazu kann der niedrige Umsatz des 47 % dealuminierten ZSM-20 mit den strukturellen Schädigungen zusammenhängen, welche bereits das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 4.24 (*links*) gezeigt hat. Die strukturellen Schädigungen werden sowohl durch das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum, welches ein deutliches $\text{Si}(4\text{Si})$ -Signal zeigt, als auch das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum (Anhang 4.25), in dem ein starkes Signal für extraframework Aluminium-Spezies zu sehen ist, bestätigt.

In Abbildung 4.50 sind die thermogravimetrischen Analysen des 2 % (*links*) und des 47 % (*rechts*) dealuminierten ZSM-20 darstellt. Bei dem 2 % dealuminierten ZSM-20 wurde ein Koks-Gehalt von 10,4 Gew.-% gemessen, wobei 2,9 Gew.-% aus soft coke bestehen [120]. Der soft coke Anteil ist im Vergleich mit dem rein sauren ZSM-20 um 0,7 Gew.-% gestiegen, wobei der gesamte Koksanteil beim 2 % dealuminierten ZSM-20 um 2,0 % gesunken ist. Wird die thermogravimetrische Analyse mit der des 47 % dealuminierten ZSM-20 verglichen, fällt auf, dass dieser mit 7,6 Gew.-% signifikant weniger Koks gebildet hat. Davon kann ein Anteil von 2,4 Gew.-% dem soft coke zugeordnet werden. Gründe dafür könnten die deutlichen strukturellen Schädigungen und die geringere spezifische Oberfläche sein, welche beim 47 %

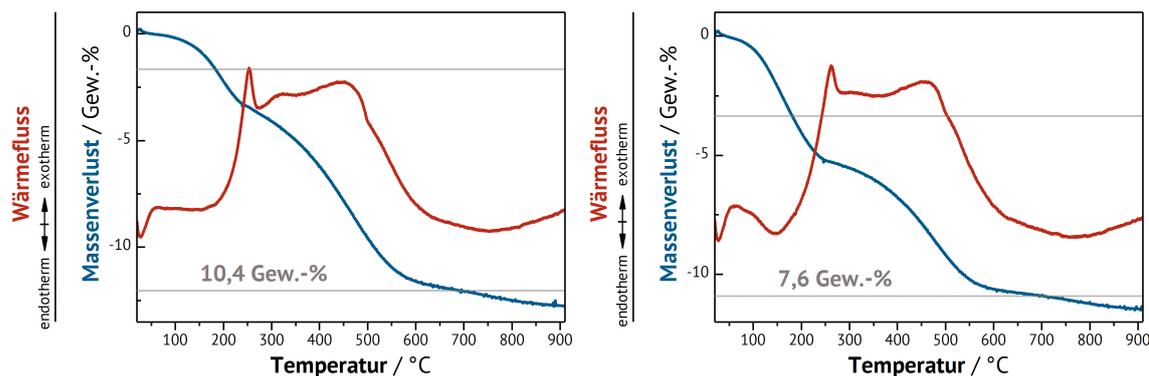


Abbildung 4.50: Thermogravimetrische Analyse von mit Oxalsäure modifiziertem Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C . *Links* 2 % und *rechts* 47 % dealuminiert.

dealuminierten ZSM-20 bei $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ liegt (Anhang 5.15). Generell ist zu beobachten, dass der mit Oxalsäure behandelte ZSM-20 etwas weniger Koks bildet, wobei der soft coke Anteil zu steigen scheint. Der geringere Koksanteil kann jedoch auch direkt mit dem niedrigeren Umsatz in Verbindung stehen. Ab einer Temperatur von etwa 800 °C ist bei beiden Modifikationen ein signifikanter Anstieg im Wärmefluss zu beobachten. In Kombination mit der Massenverlustkurve, welche bis 850 °C linear abfällt und danach abflacht, sollte es sich um den thermischen Zerfall des Kristalls handeln. Demnach ist die thermische Stabilität des mit Oxalsäure modifizierten Zeoliths etwas herabgesetzt worden, da bei dem unmodifizierten, sauren ZSM-20 dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt ist (Abbildung 4.39 (*links*)).

In Abbildung 4.51 werden die mittels Ammoniumhexafluorosilikat dealuminierten Zeolithe dargestellt, welche bei erhöhter Temperatur behandelt wurden. Dabei wurde der 53 % dealuminierte ZSM-20 nach den Patent-Bedingungen (95 °C, 3:00 h, 0,46 M) von G.W. Skeels und D.W. Breck [72] behandelt. Die Dealuminierung des 29 % dealuminierten ZSM-20 wurde bei lediglich 50 °C durchgeführt. Beide Modifikationen unterscheiden sich am deutlichsten zu Beginn der Laufzeitmessung von der Referenz. Die dealuminierten Zeolithe verhalten sich im Vergleich zueinander relativ ähnlich. Bei dem 53 % dealuminierten ZSM-20 ist die Induktionsphase mit 10:00 h um 2:00 h kürzer als bei dem 29 % dealuminierten ZSM-20 (Anhang 5.40 und 5.41). Somit werden auch bei der Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat vorwiegend die gut zugänglichen aktiven Zentren entfernt [73]. Beide Modifikationen zeigen ein signifikantes Desaktivierungsverhalten. Der maximale Umsatz des 53 % dealuminierten ZSM-20 wird mit 36,8 % nach 1:15 h und des 29 % dealuminierten ZSM-20 nach 2:30 h mit

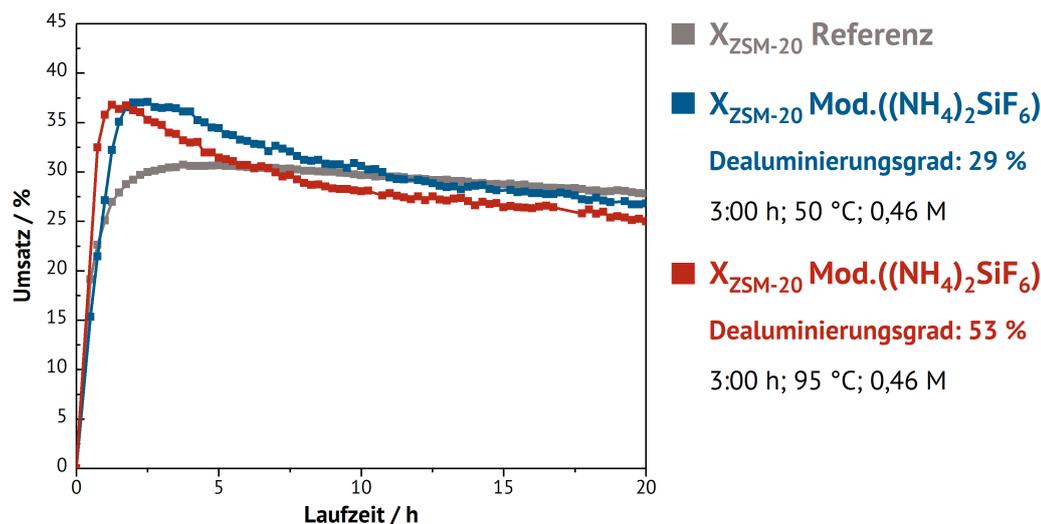


Abbildung 4.51: Umsätze bei der Ethylbenzoldisproportionierung an Ammoniumhexafluorosilikat modifiziertem Zeolith ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

37,1 % erreicht. In der stationären Phase nach 20:00 h wird beim 53 % dealuminierten ZSM-20 ein Umsatz von 25,0 % und beim 29 % dealuminierten ZSM-20 noch ein Umsatz von 26,8 % beobachtet. Beide Modifikationen zeigen nach 20:00 h einen etwas niedrigeren Umsatz als die Referenz ZSM-20. Somit unterscheidet sich das katalytische Verhalten nach der Modifikation mit Ammoniumhexafluorosilikat bei Zeolith ZSM-20 in der Ethylbenzoldisproportionierung vorwiegend zu Beginn der Laufzeitmessung. Damit resultiert aus der Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat ein eindeutig anderes katalytisches Verhalten als bei der Dealuminierung mit Oxalsäure. Nebenprodukte in signifikanten Mengen ($>0,1\%$), welche sich nicht durch den Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] erklärt werden können, lassen sich im Produktstrom nicht feststellen. C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe sind beim 29 % dealuminierten ZSM-20 während der gesamten Laufzeit, beim 53 % dealuminierten ZSM-20 bis etwa 7:00 h der Laufzeit nachweisbar.

In Abbildung 4.52 sind die thermogravimetrischen Analysen des 29 % (*links*) und des 53 % (*rechts*) dealuminierten ZSM-20 dargestellt. Für den 29 % dealuminierten ZSM-20 kann ein Koks-Gehalt von 6,8 Gew.-% gemessen werden, wobei 2,5 Gew.-% soft coke zugeordnet werden kann [120], während der 53 % dealuminierte ZSM-20 einen Koks-Gehalt von 7,2 Gew.-% zeigt, wovon 1,2 Gew.-% soft coke zugeordnet werden können. Durch die Kombination von Wärmefluss- und Massenverlustkurve lässt sich auch bei diesen Modifikationen ab einer Temperatur von etwa 800 °C der thermische Zerfall des Zeoliths beobachten.

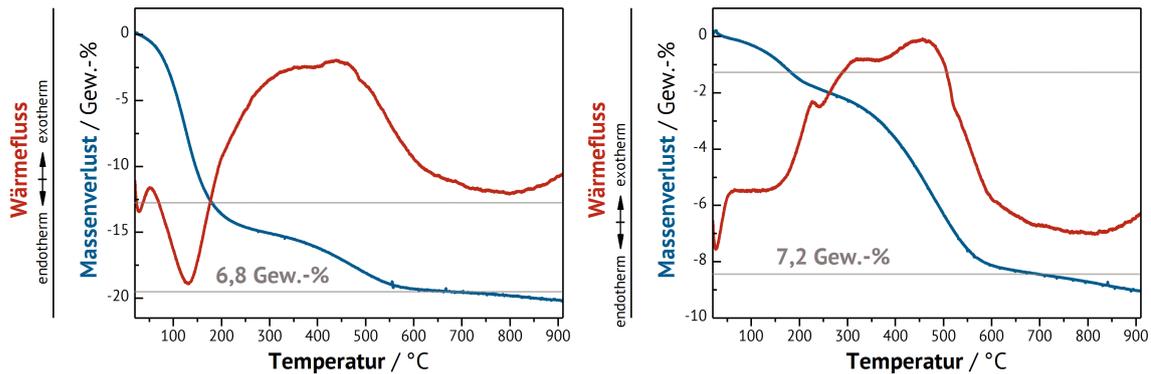


Abbildung 4.52: Thermogravimetrische Analyse von mit Oxalsäure modifiziertem Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C . *Links* 29 % und *rechts* 53 % dealuminiert.

In Abbildung 4.53 sind die Umsätze von Zeolith ZSM-20 dargestellt, welche mittels Ammoniumhexafluorosilikat bei den für ZSM-20 optimierten Dealuminierungsbedingungen behandelt wurden. Bei diesen modifizierten Zeolithen verändert sich der Verlauf des Umsatz-

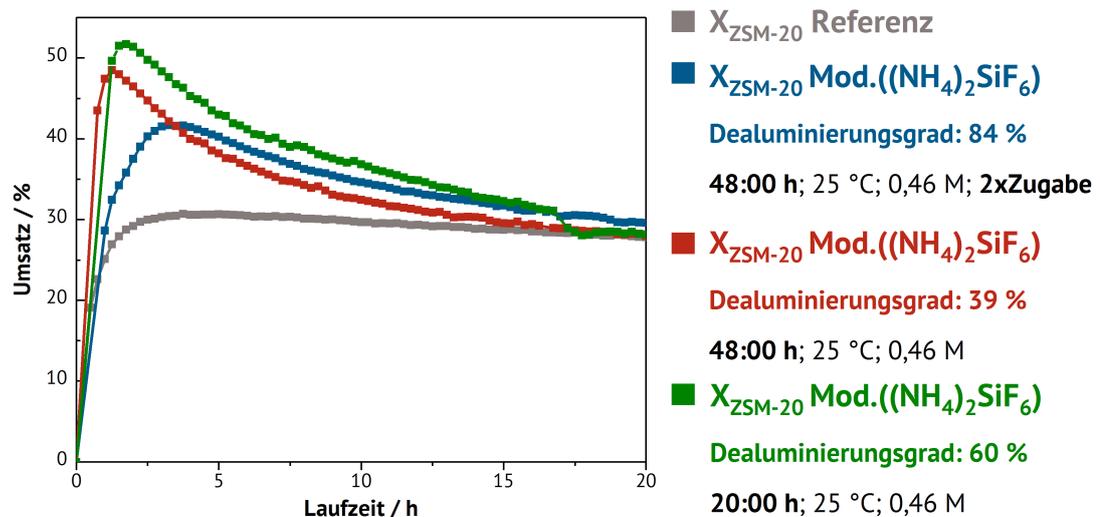


Abbildung 4.53: Umsätze bei der Ethylbenzoldisproportionierung an Ammoniumhexafluorosilikat modifiziertem Zeolith ZSM-20 ($T = 180 \text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

zes zu Beginn der Laufzeitmessung wesentlich deutlicher als bei den zuvor besprochenen Modifikationen. Anschließend ist ein Desaktivierungsverhalten zu beobachten. Der größte Maximalumsatz wird bei dem 60 % dealuminierten ZSM-20 mit 51,7 % nach 1:45 h beobachtet, gefolgt von dem 39 % dealuminierten ZSM-20 mit 48,5 % nach 1:15 h und dem 84 % dealuminierten mit 41,6 % nach 3:30 h. Die Dauer der Induktionsphase ist bei dem

39 % und 84 % dealuminierten ZSM-20 mit 8:45 h gleich, während beim 60 % dealuminierten ZSM-20 eine signifikant längere Dauer von 10:00 h zu beobachten ist (Anhang 5.42, 5.43, 5.44). Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei dem 60 % dealuminierten Zeolithen die zugänglicheren, sauren Zentren entfernt worden sind oder durch die längere Behandlung der beiden anderen Zeolithe besser zugängliche, saure Zentren entstanden sind. Auffällig ist, dass bei allen Modifikationen die Umsätze in der stationären Phase nach 20:00 h geringfügig höher sind als bei der Referenz ZSM-20 (84 % deal. Umsatz = 29,6 %, 39 % deal. Umsatz = 27,9 % und 60 % deal. Umsatz = 28,1 %). Das Verhalten der mittels Ammoniumhexafluorosilikat dealuminierten Zeolithe kann nicht durch die ^1H -MAS-NMR-Spektren (Anhang 5.4) erklärt werden, da sich diese nicht wesentlich unterscheiden. In Abbildung 4.21 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen des 39 % und der 84 % dealuminierten ZSM-20 dargestellt. Die Physisorptionsisotherme des 60 % dealuminierten Zeolith ZSM-20 ist be-

Tabelle 4.3: Übersichtstabelle der spezifischen Oberflächen ausgewählter ZSM-20 Modifikationen.

Zeolith ZSM-20	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Referenz
(NH_4)-ausgetauscht ^a	820	Anhang 5.8
39% dealuminiert ^b	650	Abb. 4.21 (<i>links</i>)
60% dealuminiert ^b	585	Abb. 4.17 (<i>rechts</i>)
84% dealuminiert ^b	535	Abb. 4.21 (<i>rechts</i>)

^a Referenz ZSM-20

^b mittels $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

reits in Abbildung 4.17 (*rechts*) gezeigt worden. Sowohl die Typ I Isotherme [104] als auch die spezifische Oberfläche der Zeolithe beweisen, dass die strukturellen Schädigungen nur gering einzuschätzen sind. Alle Modifikationen weisen eine im Vergleich mit dem ammoniumionenausgetauschten ZSM-20 reduzierte spezifische Oberfläche auf. Dabei sinkt die spezifische Oberfläche mit steigendem Dealuminierungsgrad. Die spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Ausgehend von $820 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beim Referenz ZSM-20 reduziert sich die spezifische Oberfläche auf $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (39 % dealuminiert), $585 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (60 % dealuminiert) und $535 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (84 % dealuminiert). Somit sind die höheren Umsätze zu Beginn der

Laufzeitmessung nicht auf entstandene Mesoporen zurückzuführen. H.G. Karge et al. [69] zeigten, dass bei der Ethylbenzoldisproportionierung nur Brønsted-saure Zentren ab einer gewissen Azidität am Umsatz beteiligt sind. Das wiederum lässt den Schluss zu, dass durch die Dealuminierung die Stärke der aktiven Zentren möglicherweise zugenommen hat, was in Übereinstimmung mit dem NNN-Konzept [48, 50, 51] steht.

Abbildung 4.54 zeigt die thermogravimetrischen Analysen des 39 % (*links*), des 60 % (*rechts*) und des 84 % (*unten*) dealuminierten ZSM-20. Bei dem 39 % dealuminierten ZSM-20 wird ein

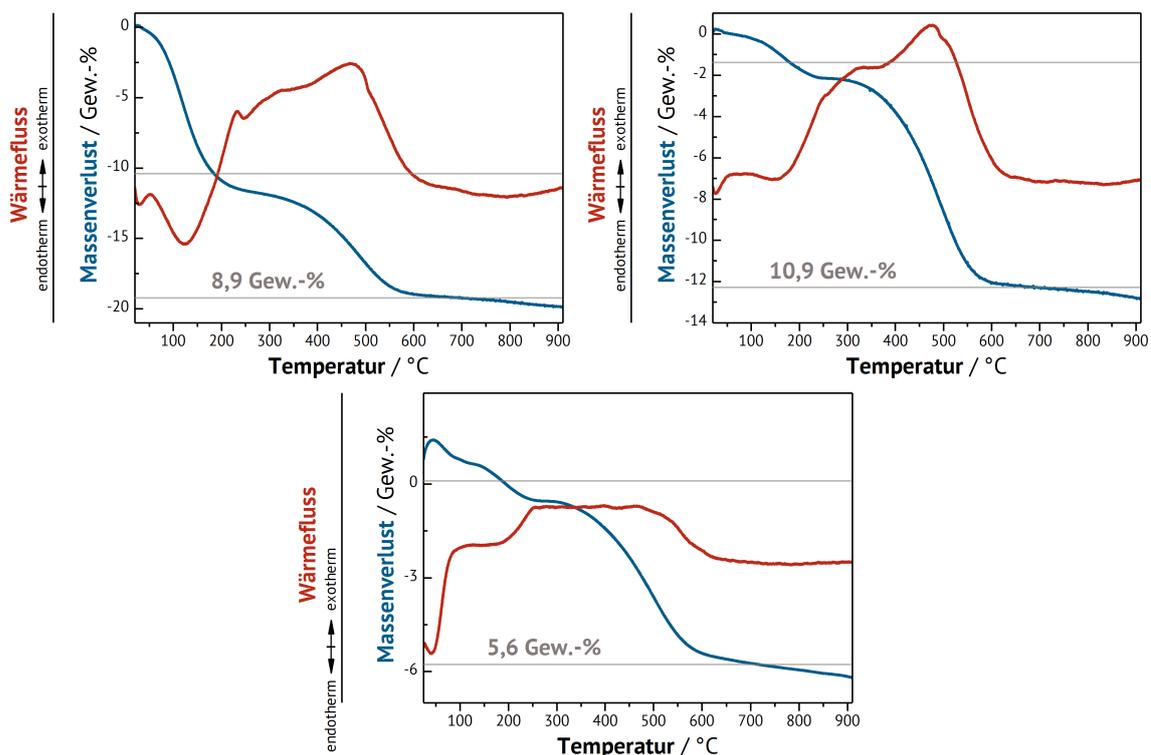


Abbildung 4.54: Thermogravimetrische Analyse von mit Ammoniumhexafluorosilikat modifiziertem Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C. *Links* 39 %, *rechts* 60 % und *unten* 84 % dealuminiert.

Koks-Gehalt von 8,9 Gew.-% (1,9 Gew.-% soft coke) festgestellt, bei dem 60 % dealuminierten ZSM-20 ein Koks-Gehalt von 10,9 Gew.-% (1,0 Gew.-% soft coke) und bei dem 84 % dealuminierten ZSM-20 ein Koks-Gehalt von 5,6 Gew.-% (0,6 Gew.-% soft coke). Somit wird beim Zeolithen mit dem höheren Maximalumsatz mehr Koks gebildet, jedoch weniger als bei der Referenz ZSM-20. Bei den für Zeolith ZSM-20 optimierten Dealuminierungsbedingungen mit Ammoniumhexafluorosilikat können zu Beginn der Laufzeit bei allen drei Modifikationen Nebenprodukte im Produktstrom festgestellt werden. Mit zunehmender Laufzeit nimmt der Anteil im Produktstrom immer weiter ab, bis er nach 20:00 h bei allen drei Modifikationen in

keinen signifikanten Mengen ($> 0,1$ % des Umsatzes) detektiert werden kann. Zu den Nebenprodukten zählen auch C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe, welche eindeutige Spaltprodukte darstellen. Diese können während der gesamten Laufzeit im Produktstrom detektiert werden. Die meisten C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe werden bei dem 60 % dealuminierten ZSM-20 zwischen 1:15 h und 3:00 h gefunden. Dabei erreichen C_2 -Kohlenwasserstoffe zeitweise einen Anteil von 0,6 % des Umsatzes. Der gesamte Anteil an Nebenprodukten beträgt nach 2:00 h 6,3 % des Umsatzes, nach 8:00 h Laufzeit sind keine signifikanten Mengen mehr nachweisbar. Bei dem 39 % dealuminierten ZSM-20 können nach 2:00 h 4,1 % des Umsatzes Nebenprodukten zugeordnet werden. Nach 5:15 h Laufzeit ist die Menge der jeweiligen Nebenprodukte nicht mehr in signifikanten Mengen vorhanden. Der zu 84 % dealuminierte ZSM-20 zeigt den geringsten Anteil an Nebenprodukten im Produktstrom. Ab einer Laufzeit von 7:15 h sind auch hier keine signifikanten Mengen an Nebenprodukten nachweisbar. Damit konnte durch die optimierten Dealuminierungsparameter für Zeolith ZSM-20 die Reaktivität in der Ethylbenzoldisproportionierung messbar verändert werden. Dazu zählt nicht nur eine Umsatzsteigerung, sondern auch die scheinbare Erhöhung der Reaktivität an Nebenprodukten, welche im Produktstrom nachweisbar sind.

Die Dealuminierung von Zeolithen wird in erster Linie zur thermischen Stabilisierung des Kristallgitters verwendet. In Abbildung 4.54 (*rechts*) kann dieser Effekt bei dem 84 % und bei dem 60 % dealuminierten ZSM-20 nachgewiesen werden. In der Wärmeflusskurve kann ab etwa 800 °C nicht der bisher beobachtete Anstieg, bzw. im wesentlich geringeren Maß, festgestellt werden, wie er beispielsweise noch bei dem 39 % dealuminierten ZSM-20 vorhanden ist. Somit ist das ein klares Indiz für die Erhöhung der thermischen Stabilität durch die Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat von Zeolith ZSM-20.

5. Zusammenfassung

Zeolithe sind wichtige Katalysatoren in der chemischen Industrie, deren Poren in der Größenordnung von Reaktandmolekülen liegen. Mit 235 Gittertypen bieten Zeolithe eine große Vielfalt an unterschiedlichen Porengeometrien und Hohlräumen, aus welchen formselektive Eigenschaften resultieren. Es gibt auch die Möglichkeit, verschiedene Kristallgitter miteinander zu kombinieren, woraus Mischtopologien, sog. Intergrowths, entstehen. Mischtopologien haben die Besonderheit, dass sie durch die Kombination von zwei Gittertypen andere Eigenschaften aufweisen können als die einzelnen Kristallgitter, aus denen sie bestehen [7, 8, 9, 10, 11]. Somit stellen Intergrowths eine interessante Erweiterung der ohnehin großen Vielfalt an Zeolithen dar.

Im Allgemeinen werden Intergrowths in zwei Typen unterteilt. Der Polytypismus [21] liegt vor, wenn die individuellen Schichten in einem Kristall in unterschiedlicher Reihenfolge verwirklicht werden. Bei Zeolith ZSM-20, der im Fokus dieser Arbeit steht, ist das der Fall: seine FAU- EMT-Schichten kristallisieren blockweise [22, 23]. Bei epitaxialen Typen [21] wird ein Core von einer Shell, welche aus einem unterschiedlichen Gittertyp besteht, überwachsen. Es kommt zu einem Core-Shell-Zeolithen. In dieser Arbeit konnte eine templatfreie Sekundärsyntheseroute zur Ausbildung eines FAU-on-EMT Zeolithen neu entwickelt werden. Dabei konnte die Kristallisationszeit von 72:00 h der in der Literatur bekannten templatartigen Sekundärsynthese [116] auf 3:10 h reduziert werden. Aufgrund der neuen Syntheseroute konnte ein von der Literatur [116] unterschiedliches Kristallisationsverhalten beobachtet werden. Darüber hinaus wurden verschiedene Faktoren untersucht, die die Sekundärkristallisation beeinflussen.

Wichtig für die Oberflächeneigenschaften (Hydrophobizität/Hydrophilie) sowie die sauren Eigenschaften von Zeolithen ist das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis, welches diese Eigenschaften maßgeblich beeinflusst. In der Regel kann das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis synthetisch nicht in beliebigem Umfang verändert werden. Die Möglichkeit, das $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis bei Faujasiten zu verändern, ist durch die relativ fixen Syntheseparameter nur in einem sehr eingeschränkten Maß gegeben. Dies trifft besonders auf den Intergrowth ZSM-20 zu [23, 56, 57].

Soll eine Modifikation außerhalb dieses synthetisch möglichen $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnisses stattfinden, muss auf post-synthetische Methoden zurückgegriffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dealuminierung mittels Ammoniumhexafluorosilikat und Oxalsäure an Zeolith ZSM-20 und weiteren Zeolithen mit kubischem und hexagonalem Faujasitgitter untersucht. Dabei wurden die verschiedenen Dealuminierungsparameter wie Behandlungsdauer, Temperatur und Konzentration des Dealuminierungsreagenz systematisch untersucht.

Bei der Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat wurden zunächst die in der Literatur beschriebenen Modifizierungsparameter getestet [72]. Dabei konnte bei Zeolith ZSM-20 ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 53 % erreicht werden, unter gutem Erhalt der Kristallinität. Durch Variation und die individuelle Anpassung der einzelnen Versuchsparameter auf Zeolith ZSM-20 konnte ein Dealuminierungsgrad von 60% erreicht werden, was einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 8,9 entspricht. Die in der Literatur [72] genannten und für Zeolith ZSM-20 optimierten Dealuminierungsparameter wurden auf Zeolith Y, welcher das kubische Faujasitgitter (FAU) besitzt, und auf Zeolith EMC-2, welcher das hexagonale Faujasitgitter besitzt, übertragen. Damit konnte ein maximaler prozentualer Dealuminierungsgrad von 62 % für Zeolith Y und von 48 % für Zeolith EMC-2 beobachtet werden. Durch eine weiterführende Optimierung der Dealuminierung von Zeolith ZSM-20 mittels Ammoniumhexafluorosilikat konnte weiterhin ein prozentualer Dealuminierungsgrad von 84 % erreicht werden, was einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ -Verhältnis von 22 entspricht.

Die post-synthetische Modifikation unter Verwendung von Oxalsäure scheint für Zeolith ZSM-20 nur sehr eingeschränkt anwendbar zu sein aufgrund von starken strukturellen Schädigungen durch das Dealuminierungsreagenz. Trotz der Variation der Versuchsparameter konnte beobachtet werden, dass je nach den gewählten Parametern entweder starke strukturelle Schädigungen auftraten oder die Kristallinität erhalten werden konnte, im Gegenzug jedoch die prozentuale Dealuminierung sehr ineffektiv wurde.

Die synthetisierten Zeolithe wurden mit einer von der IZA (International Zeolite Association) für saure Zeolithe empfohlenen Testreaktion [66], nämlich der Disproportionierung von Ethylbenzol, katalytisch untersucht. Bei der Ethylbenzoldisproportionierung nach dem

allgemein anerkannten, postulierten Streitwieser-Reif-Mechanismus [81], welcher an weitporigen Zeolithen selektiv abläuft, werden eine Induktionsphase und eine stationäre Phase beobachtet. Bei der Induktionsphase bilden sich die für den Reaktionsmechanismus notwendigen Kettenträger-Spezies mit anschließendem Sorptionsgleichgewicht aus. Des Weiteren werden weder Desaktivierungsverhalten, noch die Bildung von Koks oder ein Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis von etwa 1,0 beobachtet, solange die Disproportionierung von Ethylbenzol selektiv abläuft [66, 68, 69, 70, 71]. Die in dieser Arbeit bei den katalytischen Untersuchungen gefundene Verteilung der Diethylbenzol-Isomere stimmt mit der Literatur überein [70]. Es wurde allerdings festgestellt, dass bei der Disproportionierung von Ethylbenzol, anders als in der Literatur beschrieben, bei den empfohlenen Parametern nicht nur der postulierte Reaktionsmechanismus nach A. Streitwieser und L. Reif sondern auch Nebenreaktionen abliefen. Dies spiegelte sich zum einen in der Produktverteilung und zum anderen in der Bildung von Koks wider. Im Produktstrom selbst konnten bei den ausschließlich sauren Zeolithen keine Nebenprodukte, die sich nicht durch den Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] erklären lassen, in signifikantem Maß ($\geq 0,1$ % des Umsatzes) festgestellt werden. Entgegen der Literatur, welche ein Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis von etwa 1,0 beschreibt [70], wurde ein Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis von etwa 1,4 beobachtet. Der erhöhte Anteil an Diethylbenzolen kann durch einen selektiven Ablauf des Streitwieser-Reif-Mechanismus nicht erklärt werden. Es ist jedoch in der Literatur bekannt, dass bei auftretenden Nebenreaktion ein erhöhtes Y(DEB)/Y(B)-Verhältnis in Verbindung mit der Bildung von Koks beobachtet wurde [120, 121, 122, 123, 124].

Katalytische Untersuchung bei niedrigerer Reaktionstemperatur bei Zeolith ZSM-20 konnte die Nebenreaktionen erst unterdrücken, als sich ein Umsatz in der stationären Phase der Ethylbenzoldisproportionierung von 0,6 % nach 20:00 h eingestellt hat. Bei den IZA-Standardparametern beträgt der Umsatz in der stationären Phase nach 20:00 h 27,8 %. Bei Zeolith Y wurde bei der geringeren Temperatur kein Umsatz mehr detektiert, weshalb die von der IZA (International Zeolite Association) empfohlenen Standardparametern für die Ethylbenzoldisproportionierung im Weiteren untersucht wurden.

Bei der Höhe des Umsatzes in der stationären Phase der Ethylbenzoldisproportionierung nach 20:00 h konnte im direkten Vergleich der einzelnen Faujasit-Zeolithe die Reihenfolge $ZSM-20 > EMC-2 > EMC-1 > Y$ bestimmt werden. Dabei war der Umsatz von Ethylbenzol an Zeolith Y wesentlich niedriger als bei allen anderen Zeolithen. Ursache hierfür ist die Bildung von Koks, welcher im Falle von Zeolith Y die Poren des Kristalls vollständig blockiert. Bei allen anderen Faujasit-Zeolithen war im Gegensatz zu Zeolith Y, trotz eines vergleichsweise höheren Koksgehalts, eine entsprechend hohe spezifische Oberfläche zu beobachten, welche die Zugänglichkeit der Poren nach der Ethylbenzoldisproportionierung bewies. Aufgrund der sehr geringen spezifischen Oberfläche von Zeolith Y nach der katalytischen Untersuchung konnte der wesentlich geringere Umsatz bei der Ethylbenzoldisproportionierung von Zeolith Y erklärt werden.

Um die Besonderheit des Intergrowths ZSM-20 zu untermauern, wurde dieser nicht nur mit den reinen Faujasitphasen, sondern zusätzlich mit einer physikalischen Mischung des kubischen und des hexagonalen Faujasits verglichen. Es konnte bestätigt werden, dass Zeolith ZSM-20 andere katalytische Eigenschaften in der Ethylbenzoldisproportionierung zeigte als die einzelnen Reinphasen-Zeolithe und die physikalischen Mischungen (EMC-2 : EMC-1 und EMC-2 : Y je 1 : 1). Somit konnte die Sonderstellung der Mischtopologien bei den Zeolithen bestätigt werden.

Zuletzt wurde bei unterschiedlichen Modifikationsparametern dealuminierter ZSM-20 in der Disproportionierung von Ethylbenzol katalytisch untersucht. Die Dealuminierung mit Oxalsäure hatte einen niedrigeren Umsatz in der stationären Phase der Ethylbenzoldisproportionierung nach 20:00 h zur Folge. Erstaunlich war dabei die deutliche Umsatzreduktion, selbst bei einem geringen prozentualen Dealuminierungsgrad von 2 %, bei der die relative Kristallinität von ZSM-20 beinahe erhalten werden konnte.

Bei einer Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilikat konnte ein anderes katalytisches Verhalten beobachtet werden. Der Umsatz in der stationären Phase der Disproportionierung des dealuminierten Zeoliths ZSM-20 nach 20:00 h unterschied sich nur wenig von dem rein sauren Zeolith ZSM-20. Je nach Modifikationsbedingungen war der Umsatz um wenige Prozent erhöht oder erniedrigt. Ein deutlicher Unterschied des mit Ammoniumhexafluorosilikat behandelten Zeolith ZSM-20 war zu Beginn der Laufzeitmessung zu beobachten. Es kam

teilweise zu einem stark ausgeprägten Desaktivierungsverhalten, bei dem auch ein deutlicher Anteil an Nebenprodukten im Produktstrom detektiert werden konnte, darunter auch C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe, welche als eindeutige Spaltprodukte nicht durch den Streitwieser-Reif-Mechanismus [81] erklärt werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] R.M. Milton, in „*Zeolite Synthesis*“, American Symposium Series 398, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), American Chemical Society, **1989**, p. 1-10.
- [2] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (**2000**), 175-188.
- [3] US Patent 2882243, **Apr. 14. 1959**, Union Carbide Corporation (R.M. Milton).
- [4] US Patent 3686342, **Aug. 22. 1972**, Universal Oil Products Company (R.W. Neuzil).
- [5] R.W. Broach, D.-Y. Jan, D.A. Lesch, S. Kulprathipanja, E. Roland, P. Kleinschmit, in „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Zeolites*“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [6] H.K. Beyer, in „*Molecular Sieves - Science and Technology - Post-Synthesis Modification I*“, H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Tokyo, (**2002**), p. 203-255.
- [7] L.N. Belandría, C.S. González, F. Aguirre, E. Sosa, A. Uzcátegui, G. González, J. Brito, S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (**2008**), 164–172.
- [8] J. Dwyer, D. Millward, P.J. O'Malley, A. Araya, A. Corma, V. Fornes, A. Martinez, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (**1990**), 1001-1005.
- [9] H. Kosslick, H. Berndt, H.D. Lanh, A. Martin, H. Miessner, V.A. Tuan, J. Jänchen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (**1994**), 2837-2844.
- [10] G. González, C.S. González, W. Stracke, R. Reichelt, L. García, *Microporous and Mesoporous Materials* 101 (**2007**), 30-42.
- [11] H. Kosslick, M. Richter, V.A. Tuan, R. Fricke, W. Storek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (**1992**), 2421-2426.
- [12] T. Maesen, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice*“, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Eds), Elsevier Science

- Publisher B. V., Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapur, Sydney, Tokyo, **2007**, p. 1-12.
- [13] W. Löwenstein, *Am. Minerals* 39 (**1954**), 92-96.
- [14] R.M. Barrer, *Pure Appl. Chem.* 51 (**1979**), 1091.
- [15] P.A. Jacobs, J.A. Martens, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*“, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1987**, p. 167-216.
- [16] J.M. Thomas, G.R. Millward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (**1982**), 1380-1383.
- [17] M.W. Anderson, K.S. Pachis, F. Prébin, S.W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfreddson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (**1991**), 1660–1664.
- [18] M.M.J. Treacy, D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier, J.M. Newsam, *Proc. R. Soc. Lond. A* 452 (**1996**), 813–840.
- [19] P.A. Jacobs, J.A. Martens, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*“, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1987**, p. 312-348.
- [20] K.P. Lillerud, J.H. Raeder, *Zeolites* 6 (**1986**), 474-483.
- [21] C.N.R. Rao, J.M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* (**1985**), 18, 113–119.
- [22] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier, W.J. Mortier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (**1989**), 493–495.
- [23] D.E.W. Vaughan, M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, K.G. Strohmaier, W.J. Mortier, in „*Zeolite Synthesis*“, American Symposium Series 398, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), American Chemical Society, **1989**, p. 544-559.
- [24] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, in „*Atlas of Zeolite Framework Types*“, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **2007**.
- [25] L.B. McCusker, C. Baerlocher, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice*“, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen

- (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **2001**, pp. 37-68.
- [26] H. van Koningsveld, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice*“, H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **2001**, pp. 69-174.
- [27] J.M. Thomas, M. Audier, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **23 (1981)**, 1221–1222.
- [28] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **10 (1990)**, 546–552.
- [29] H. Pfeiffer, *Krist. Techn.* **11 (1976)**, 557-590.
- [30] US Patent 5116590, **May 26. 1992**, Exxon Research and Engineering Company (D.E.W. Vaughan, K.G. Strohmaier, M.M. Treacy, J.M. Newsam).
- [31] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J.L. Guth, P. Schulz, *Zeolites* **15 (1995)**, 90-96.
- [32] US Patent 3411874, **Nov. 19. 1968**, Mobil Oil Corporation (J. Ciric).
- [33] US Patent 3415736, **Dec. 10. 1968**, Mobil Oil Corporation (J. Ciric).
- [34] G.T. Kokotailo, J. Ciric, in „*Molecular Sieve Zeolites-I*“, E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), American Chemical Society, Washington D. C., **1974**, p. 109-121.
- [35] US Patent 4309313, **Jan. 5. 1982**, W.R. Grace & Co (M.G. Barrett, D.E.W. Vaughan).
- [36] US Patent 4333859, **Jun. 8. 1982**, W.R. Grace & Co (D.E.W. Vaughan, M.G. Barrett).
- [37] US Patent 4879103, **Nov. 7. 1989**, Exxon Research and Engineering Company (D.E.W. Vaughan).
- [38] EU Patent 0315461A2, **Nov. 11. 1989**, Exxon Research and Engineering Company (D.E.W. Vaughan, D.E. William).
- [39] EU Patent 0315461B1, **Nov. 4. 1988**, Exxon Research and Engineering Company (D.E.W. Vaughan, D.E. William).

- [40] H.-X. Li, J.N. Amor, *Mesoporous Materials* 9 (1997), 51-57.
- [41] Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA) <http://www.iza-structure.org/> (Stand März 2018).
- [42] P.B. Weisz, Frilette, V. J., *J. Phys. Chem.* 64 (1960), 382.
- [43] P.B. Weisz, *Pure & Appl. Chem.* (1980), 2091–2103.
- [44] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984), 202–213.
- [45] P.B. Weisz, Frilette, V. J., R.W. Maatman, E.B. Mower, *Journal of Catalysis* 1 (1962), 307–312.
- [46] W.W. Kaeding, L.B. Young, C.-C. Chu, *Journal of Catalysis* 89 (1984), 267–273.
- [47] Y. Traa, S. Sealy, J. Weitkamp, in „*Molecular Sieves Science and Technology - Characterization II*“, H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, p. 103-154.
- [48] J. Weitkamp, M. Hunger, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Introduction to Zeolite Science and Practice*“, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Eds), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapur, Sydney, Tokyo, 2007, p. 787-836.
- [49] D.H. Olson, E. Dempsey, *Journal of Catalysis* 13 (1969), 221–231.
- [50] E. Dempsey, *Journal of Catalysis* 33 (1974), 497-499.
- [51] H. Humphries, D.H. Harris, P. O’Conner, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*“, J.S. Magee, M.M. Mitchell, Jr. (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1993, p. 41-82.
- [52] US Patent 4410501, **Oct. 18.1983**, Snamprogetti (M. Taramasso, G. Perego, B. Notari).
- [53] US Patent 7138535 B1, **Nov. 21.2006**, Lyondell Chemical Technology (P.J. Whiteman, J.F. Miller, J.H. Speidel (Jr.), R.N. Cochran).
- [54] US Patent 7320779 B2, **Jan. 22.2008**, Solvay (M. Strebelle, J.-P. Catinant).

- [55] D. J. Parrillo, C. Lee, R.J. Gorte, D. White, W. E. Farneth, *J. Phys. Chem.* 99 **(1995)**, 8745-8749.
- [56] US Patent 3972983, **Aug. 3. 1976**, Mobil Oil Corporation (J. Ciric).
- [57] EU Patent 0012572 A1, **Feb. 29.1980**, Mobil Oil Corporation (E.W. Valyocsik).
- [58] N. Dewaele, L. Maistriau, J.B. Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane, *Applied Catalysis* 37 **(1988)**, 273–290.
- [59] S. Ernst, G.T. Kokotailo, J. Weitkamp, *Zeolites* 7 **(1987)**, 180-182.
- [60] Z. Gabelica, N. Dewaele, L. Maistriau, J.B. Nagy, E.G. Derouane, in „*Zeolite Synthesis*“, American Symposium Series 398, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), American Chemical Society, **1989**, p. 518-543.
- [61] E.G. Derouane, N. Dewaele, Z. Gabelica, J.B. Nagy, *Applied Catalysis* 28 **(1986)**, 285-293.
- [62] S. Ernst, G.T. Kokotailo, J. Weitkamp, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Innovation in Zeolite Materials Science*“, P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1988**, p. 29–36.
- [63] M.A. Cambor, J. Pérez-Pariante, *Zeolites* 11 **(1991)**, 202–210.
- [64] J. Pires, Carvalho, M. Brotas de, F.R. Ribeiro, E.G. Derouane, *Zeolites* 11 **(1991)**, 345-348.
- [65] US Patent 4021331, **Mar. 3. 1977**, Mobil Oil Corporation (J. Ciric).
- [66] D.E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C.T. O'Connor, M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Materials* 56 **(2002)**, 185–192.
- [67] R.M. Dessau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **(1986)**, 1167-1168.
- [68] H.G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites* 2 **(1982)**, 94–102.
- [69] H.G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang, R. Fiedorow, *Zeolites* 3 **(1983)**, 13–21.

- [70] M. Neuber, V. Dondur, H.G. Karge, L. Pacheco, S. Ernst, J. Weitkamp, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Innovation in Zeolite Materials Science*“, P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1988**, p. 461–469.
- [71] H.G. Karge, Y. Wada, J. Weitkamp, S. Ernst, U. Girrbach, H.K. Beyer, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysis on the Energy Scene*“, S. Kaliaguine and A. Mahay (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1984**, p. 101-111.
- [72] US Patent 4610856, **Sep. 9. 1986**, Union Carbide Corporation (G.W. Skeels, D.W. Breck).
- [73] H.G. Karge, S. Ernst, M. Weihe, U. Weiß, J. Weitkamp, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art 1994*“, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1994**, p. 1805-1812.
- [74] U. Weiß, M. Weihe, M. Hunger, H.G. Karge, J. Weitkamp, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Progress in Zeolite and Microporous Materials*“, H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1997**, p. 973–980.
- [75] U. Weiß, in „*Disproportionierung von Ethylbenzol zur Charakterisierung der Acidität und Porenstruktur von Zeolithen*“, Shaker Verlag, Aachen, **1998**.
- [76] N. Arsenova-Härtel, W.O. Haag, H.G. Karge, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*“, I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J. Nagy, H. Karge (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1999**, pp. 341–350.
- [77] V. Mavrodinova, M. Popova, M.R. Mihályi, G. Pál-Borbely, C. Minchev, *Applied Catalysis A: General* **262 (2004)**, 75-83.
- [78] H.-K. Min, V. Chidambaram, S.B. Hong, *J. Phys. Chem. C* **114 (2010)**, 1190-1193.
- [79] H.-K. Min, S.B. Hong, *J. Phys. Chem. C* **115 (2011)**, 16124-16133.
- [80] X. Yi, Y. Byun, Y. Chu, A. Zheng, S.B. Hong, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* **113 (2013)**, 23626-23637.

- [81] A. Streitwieser, L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), 5003–5005.
- [82] J. Huang, Y. Jiang, Marthala, V. R. Reddy, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12642–12644.
- [83] T.-C. Tsai, S.-B. Liu, I. Wang, *Applied Catalysis A: General* 181 (1999), 355-398.
- [84] H.G. Karge, J. Weitkamp, *Chemie Ingenieur Technik* 58 (1986), 946-959.
- [85] M.G. Barret, M.B. Makki, *Can. J. Chem.* 42 (1964), 1481-1487.
- [86] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 71 (1967), 4155-4156.
- [87] G.T. Kerr, *Journal of Catalysis* 15 (1969), 200-204.
- [88] J. Klinowski, J.M. Thomas, C.A. Fyfe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981), 570-571.
- [89] J. Scherzer, J.L. Bass, *Journal of Catalysis* 28 (1973), 101-115.
- [90] D. Freude, H.-J. Behrens, *Cryst. Res. Technol.* 16 (1981), K36-K38.
- [91] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 72 (1968), 2594-2596.
- [92] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194 (2003), 153-167.
- [93] US Patent 4388177, **Jun. 14. 1983**, Mobli Oil Corporation (E. Bowes, B.P. Pelrine).
- [94] US Patent 5200168A, **Apr. 6. 1993**, Mobli Oil Corporation (M.R. Apelian, T.F. Degnan, A.F. Fung, G.J. Kennedy).
- [95] M.R. Apelian, A.S. Fung, G.j. Kennedy, T.F. Degnan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 16577-16583.
- [96] R. Srivastava, N. Iwasa, S.-I. Fujita, M. Arai, *Catalysis Letters* 130 (2009), 655-663.
- [97] H.K. Beyer, I. Belenykaja, in „*Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysis by Zeolites*“, B. Imelik, C. Naccache, Y.B. Taarit, J.C. Vedrine, G. Coudurier, H. Praliaud (Eds.), Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1980**, p. 203-210.

- [98] H.K. Beyer, I.M. Belenykaja, F. Hange, M. Tielen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81 (1985), 2889-2901.
- [99] G. Garralón, V. Fornés, A. Corma, *Zeolites* 8 (1988), 268-272.
- [100] D.M. Ginter, A.T. Bell, C.J. Radke, in „*Synthesis of Microporous Materials: Molecular Sieves*“, Vol. 1, M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), Van Nostrand Reinhold, 1992, p. 6.
- [101] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J.L. Guth, P. Schulz, *Zeolites* 15 (1995), 90-96.
- [102] J. Weitkamp, R. Schumacher, U. Weiß, *Chemie Ingenieur Technik* 64 (1992), 1109-1112.
- [103] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), 309-319.
- [104] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015).
- [105] W. Wagner, *Cryogenics* 13 (1973), 470-482.
- [106] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), in „*VDI-Wärmeatlas*“, Dca, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2006).
- [107] L.S. Ettre, *Journal of Chromatography A* 8 (1962), 525-530.
- [108] J.-Y. de Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, A. Chaintreau, *Anal. Chem.* (2010), 82, 6457-6462.
- [109] W.A. Dietz, *J. Chromatogr.* 5 (1967), 68-71.
- [110] J.-Y. de Saint Laumer, S. Leocata, E. Tissot, L. Baroux, D.M. Kampf, P. Merle, A. Boschung, M. Seyfried, A. Chaintreau, *J. Sep. Sci.* (2015), 38, 3209-3217.
- [111] T. Kratzsch, in „*Handbuch der Gaschromatographie*“, 3. überarbeitete Auflage, E. Leibnitz, H.G. Struppe (Eds.), Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1984), p. 405f.
- [112] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mägi, *Z. anorg. allg. Chem.* 482 (1981), 49-64.

- [113] D. Coster, A.L. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 6201-6211.
- [114] M.A. Cambor, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 11 (1991), 202–210.
- [115] J. Dwyer, F.R. Fitch, F. Machado, G. Qin, S.M. Smyth, J.C. Vickerman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981), 422-424.
- [116] A.M. Goossens, B.H. Wouters, P.J. Grobet, V. Buschmann, L. Fiermans, J.A. Martens, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001 (2001), 1167-1181.
- [117] Y. Bouizi, L. Rouleau, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.* 18 (2006), 4959-4966.
- [118] J. Zheng, X. Zhang, Y. Wang, Y. Bai, W. Sun, R. Li, *Journal of Porous Materials* (2009), 731–736.
- [119] I.V. Mishin, H.K. Beyer, H.G. Karge, *Applied Catalysis A: General* 180 (1999), 207-216.
- [120] A.R. Pradhan, J.F. Wu, S.J. Jong, T.C. Tsai, S.B. Liu, *Applied Catalysis A: General* 165 (1997), 489-497.
- [121] W.-H. Chen, T.-C. Tsai, S.-J. Jong, Q. Zhao, C.-T. Tsai, I. Wang, H.-K. Lee, S.-B. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 181 (2002), 41-55.
- [122] A.R. Pradhan, T.-S. Lin, W.-H. Chen, S.-J. Jong, J.-F. Wu, K.-J. Chao, S.-B. Liu, *Journal of Catalysis* 184 (1999), 29-38.
- [123] W.-H. Chen, S.-J. Jong, A. Pradhan, T.-Y. Lee, I. Wang, T.-C. Tsai, S.-B. Liu, *Journal of the Chinese Chemical Society* 43 (1996), 305-313.
- [124] J. Huang, Y. Jiang, Marthala, V. R. Reddy, A. Bressel, J. Frey, M. Hunger, *Journal of Catalysis* 263 (2009), 277-283.
- [125] M. Hunger, *Catalysis Reviews* 39 (1997), 345-393.
- [126] J. Klinowski, *Analytica Chimica Acta* 283 (1993), 929–965.
- [127] H.-M. Kao, Y.-C. Chen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 3367–3375.

Anhang

Anhang A - Abbildungen

Festkörper-NMR-Spektren

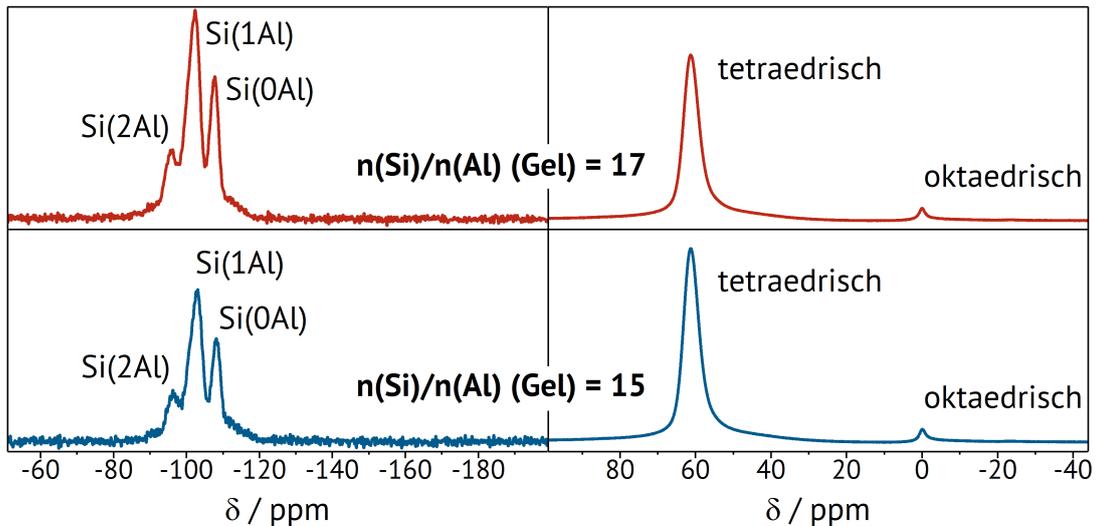


Abbildung 5.1: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von Zeolith ZSM-20 bei einem $n(\text{Si})/n(\text{Al})(\text{Gel})$ -Verhältnis von 15 und 17.

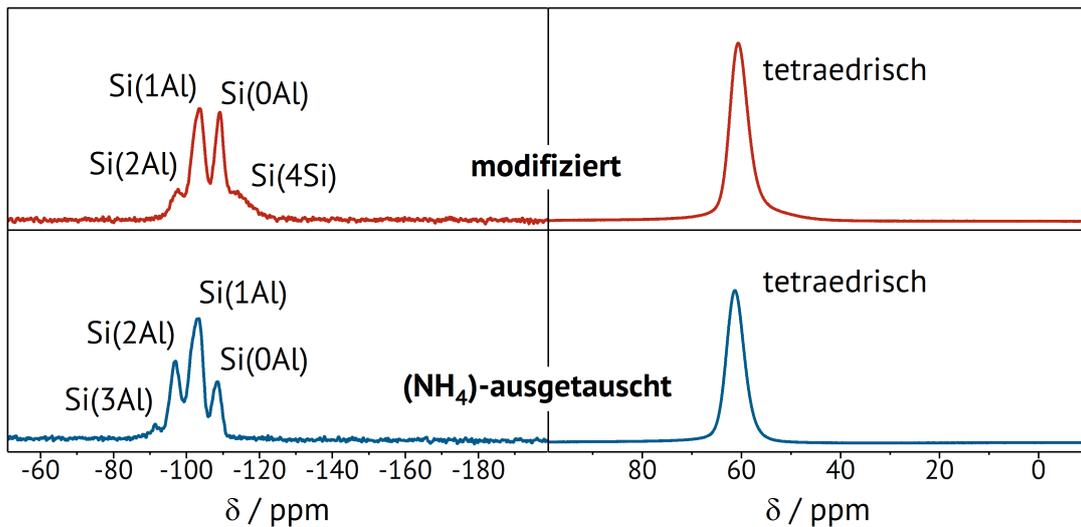


Abbildung 5.2: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von Zeolith EMC-2 vor und nach der Dealuminierung [72].

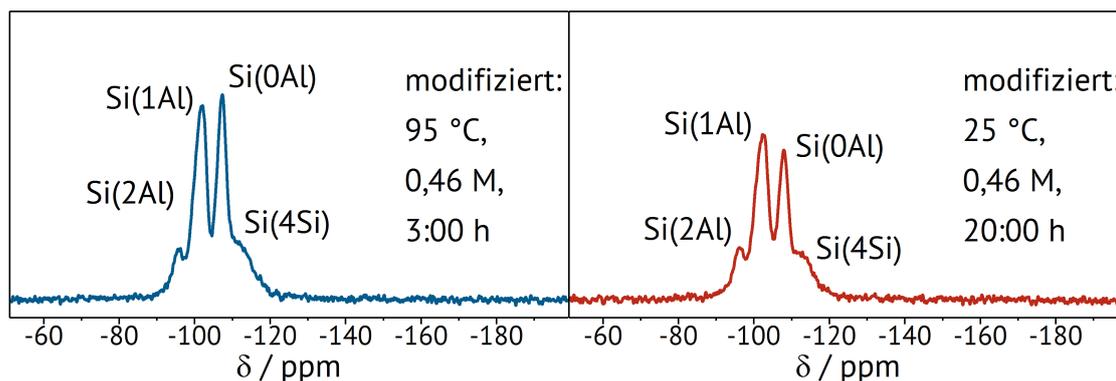


Abbildung 5.3: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Zeolith ZSM-20 nach der Dealuminierung. *Links* nach G.W. Skeels [72] und *rechts* nach den optimierten Parametern nach 20:00 h

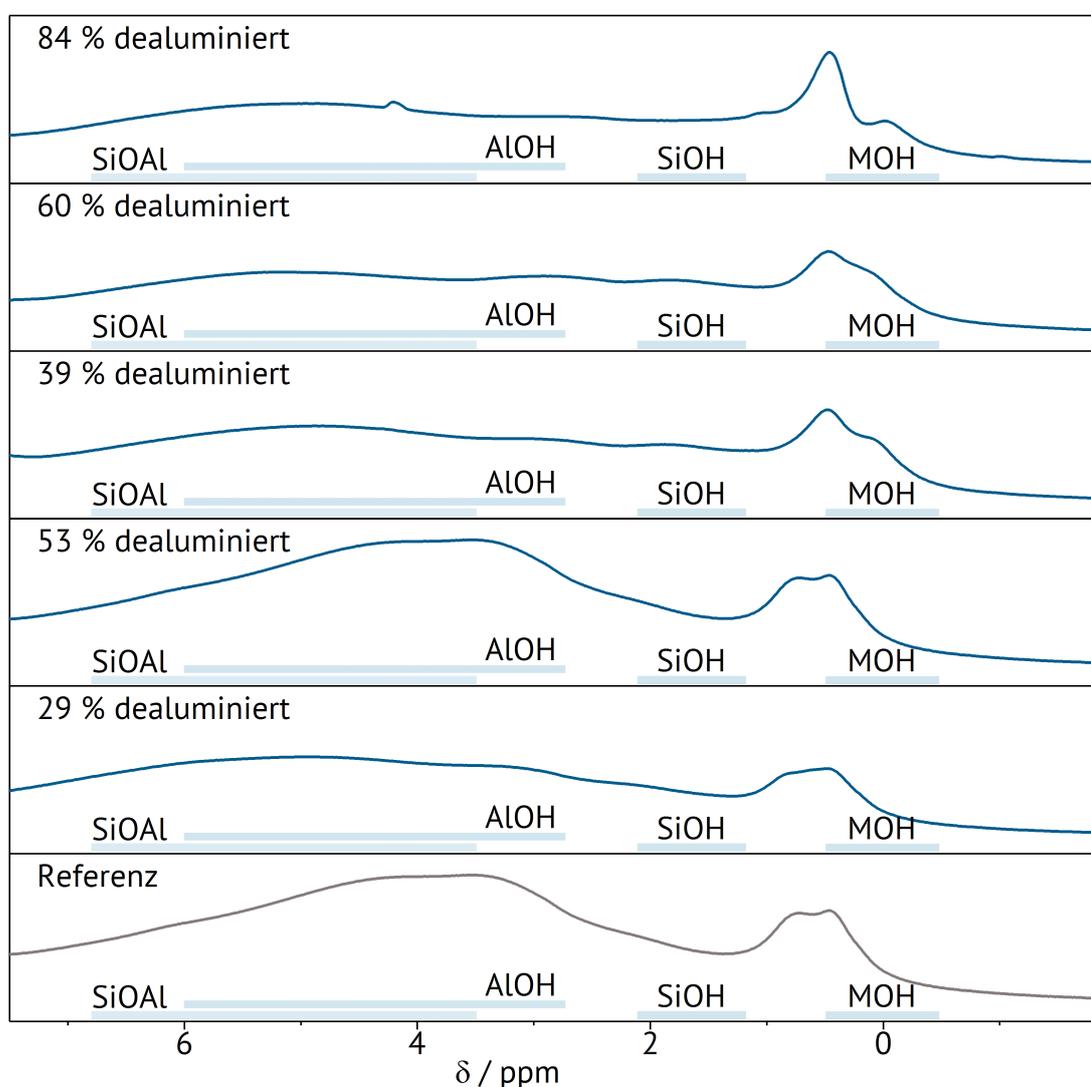


Abbildung 5.4: ^1H -MAS-NMR-Spektren des dealuminierten Zeolith ZSM-20. Zuordnung nach M. Hunger [125].

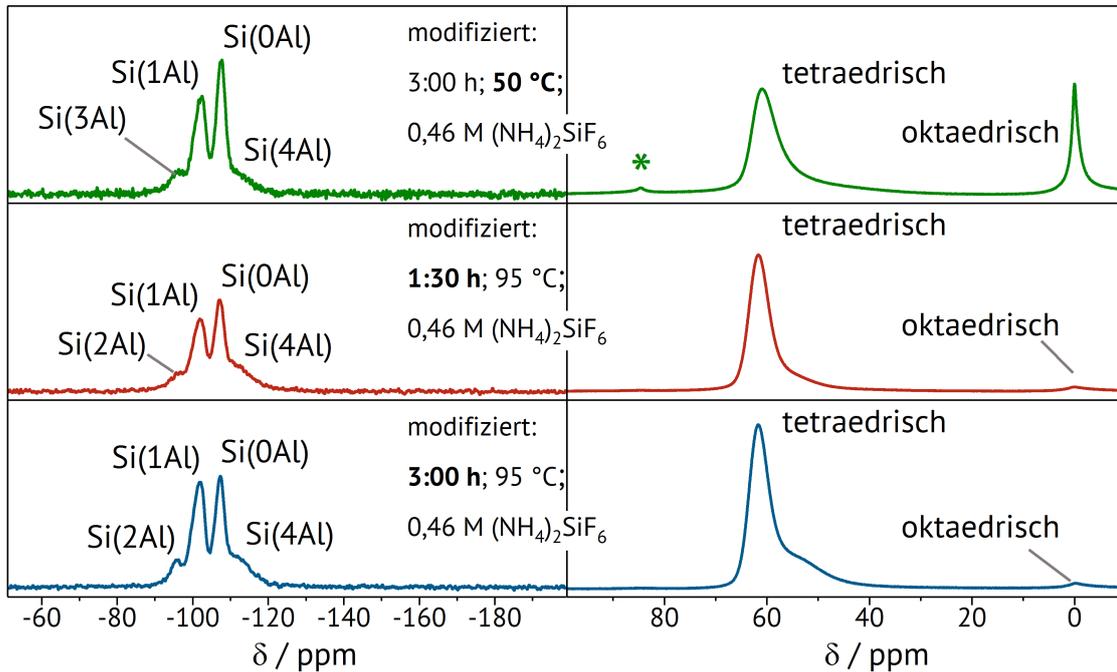


Abbildung 5.5: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Ammoniumhexafluorsilikat dealuminierten Zeolith ZSM-20.

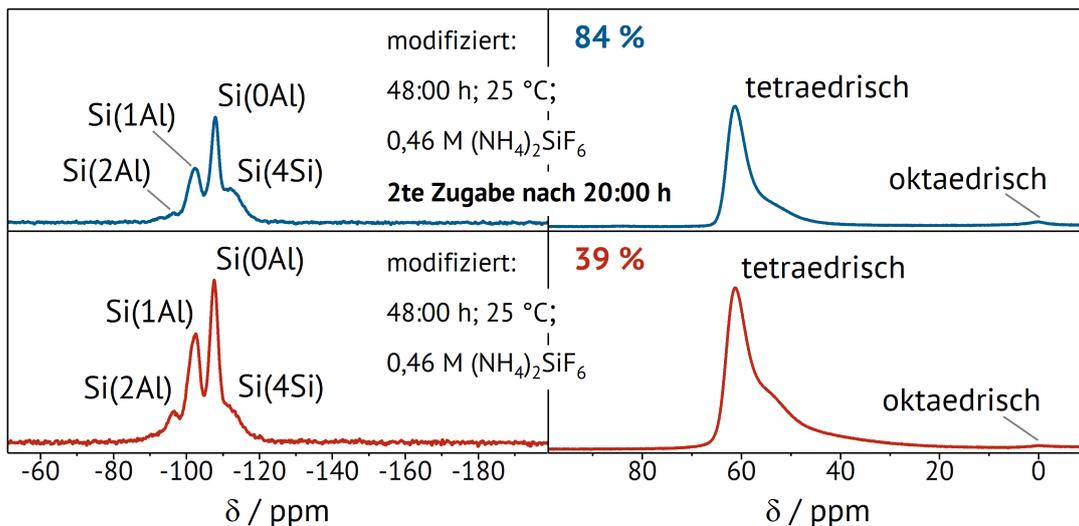


Abbildung 5.6: ^{29}Si - (links) und ^{27}Al - (rechts) MAS-NMR-Spektren von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20.

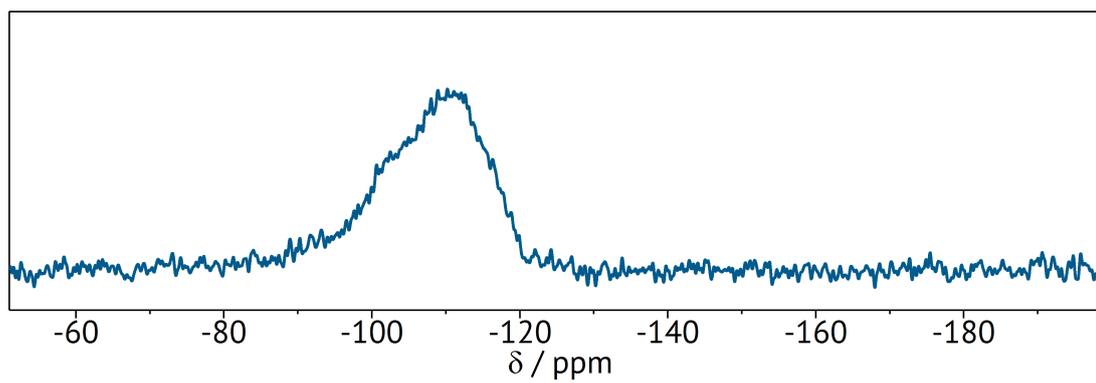


Abbildung 5.7: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Siliziumdioxid.

Stickstoffphysisorptionsisothermen

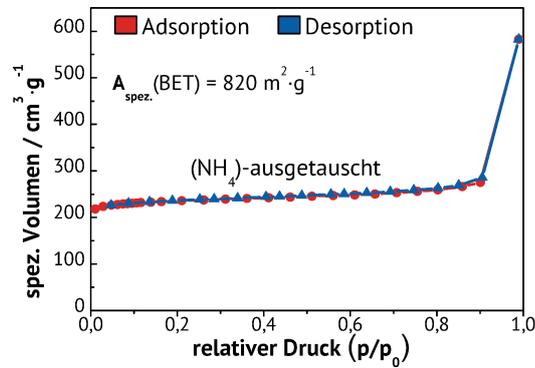


Abbildung 5.8: Stickstoffphysisorption von Zeolith ZSM-20 in der ammoniumionenausgetauschten Form.

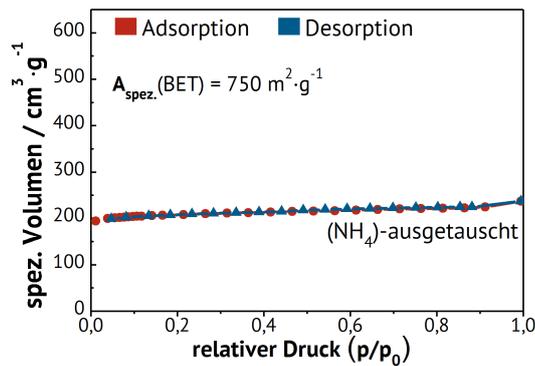


Abbildung 5.9: Stickstoffphysisorption von Zeolith EMC-2 in der ammoniumionenausgetauschten Form.

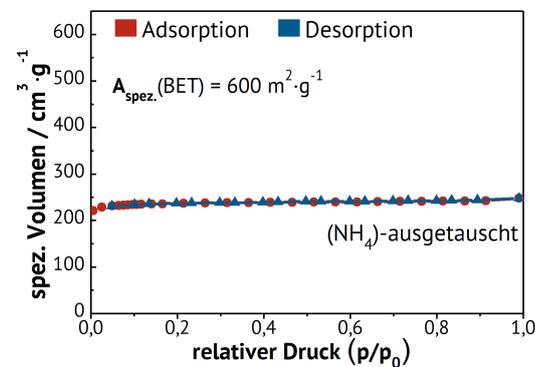


Abbildung 5.10: Stickstoffphysisorption von Zeolith EMC-1 in der ammoniumionenausgetauschten Form.

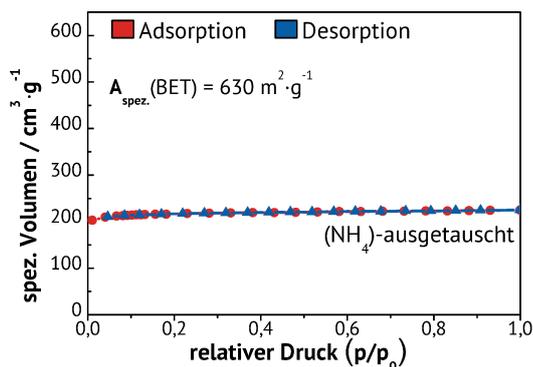


Abbildung 5.11: Stickstoffphysisorption von Zeolith Y in der ammoniumionenausgetauschten Form.

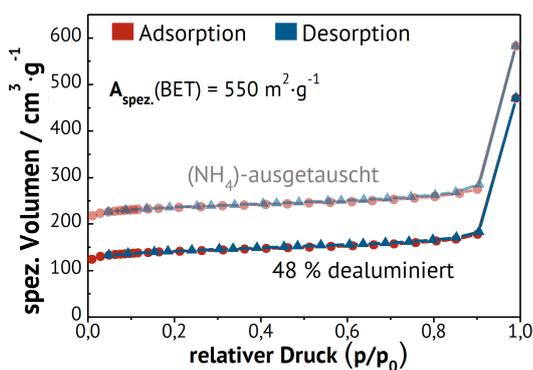


Abbildung 5.12: Stickstoffphysisorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 48 %.

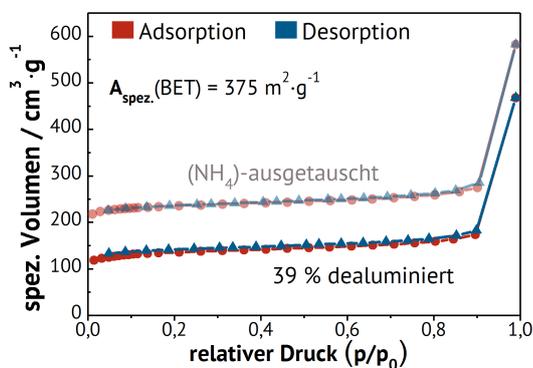


Abbildung 5.13: Stickstoffphysisorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 39 %.

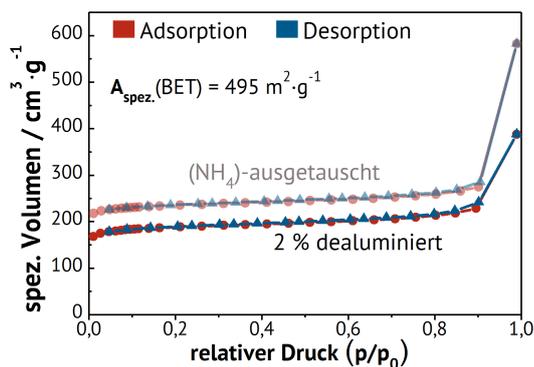


Abbildung 5.14: Stickstoffphysorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 2 %.

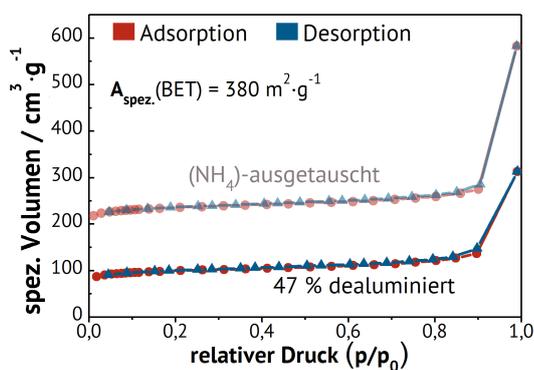


Abbildung 5.15: Stickstoffphysorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 47 %.

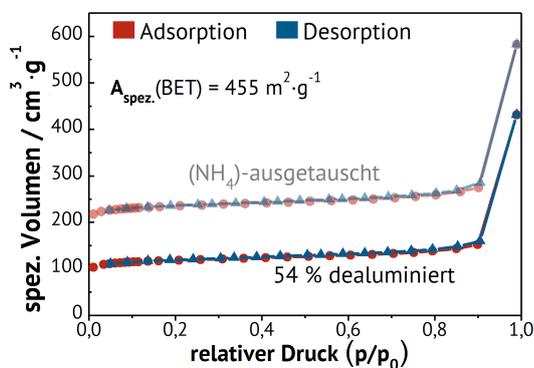


Abbildung 5.16: Stickstoffphysorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 54 %.

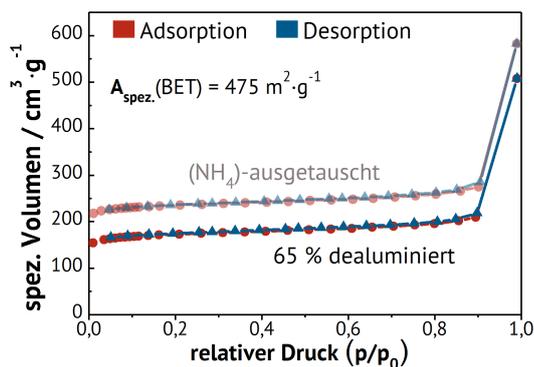


Abbildung 5.17: Stickstoffphysisorption von mittels Oxalsäure dealuminierten Zeolith ZSM-20 mit einem prozentualen Dealuminierungsgrad von 65 %.

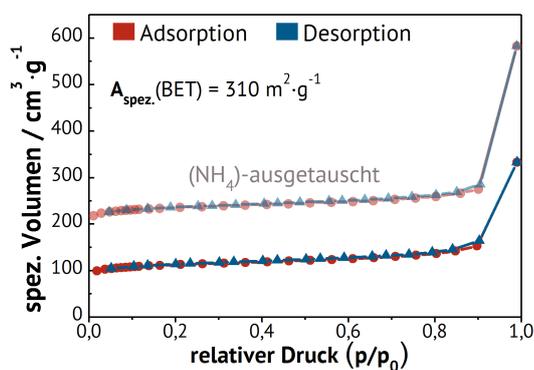


Abbildung 5.18: Stickstoffphysisorption von Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzoldisproportionierung.

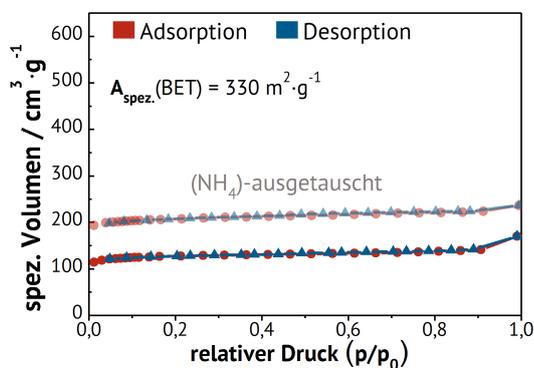


Abbildung 5.19: Stickstoffphysisorption von Zeolith EMC-2 nach der Ethylbenzoldisproportionierung.

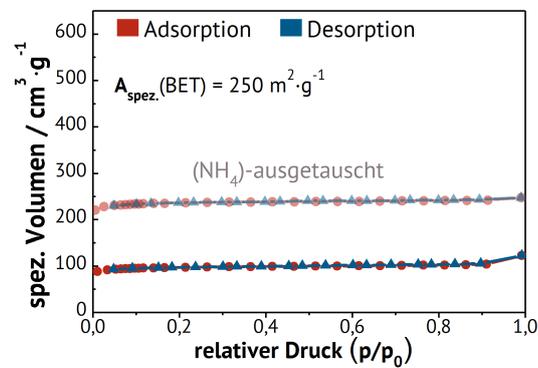


Abbildung 5.20: Stickstoffphysorption von Zeolith EMC-1 nach der Ethylbenzoldisproportionierung.

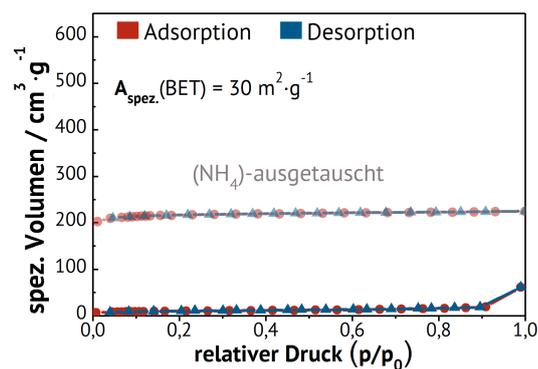


Abbildung 5.21: Stickstoffphysorption von Zeolith Y nach der Ethylbenzoldisproportionierung.

Röntgenpulverdiffraktogramme

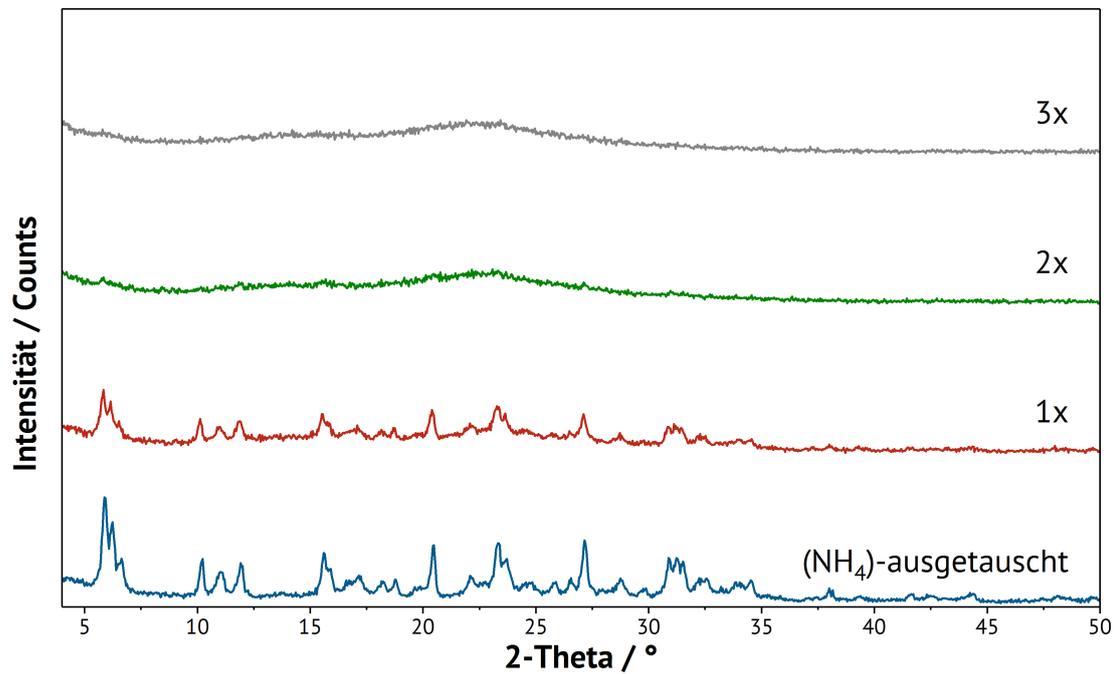


Abbildung 5.22: Röntgenpulverdiffraktogramme der mehrfachen Dealuminierung von Zeolith ZSM-20 nach G.W. Skeels und D.G. Breck [72].

Thermogravimetrische Analysen

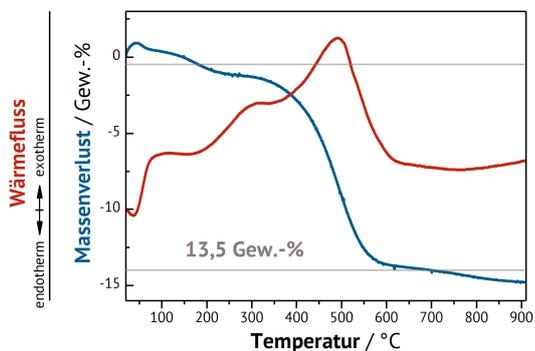


Abbildung 5.23: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzol-disproportionierung bei 300 °C .

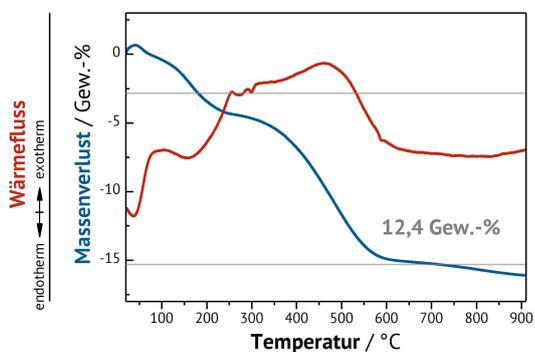


Abbildung 5.24: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith ZSM-20 nach der Ethylbenzol-disproportionierung bei 180 °C (rechts).

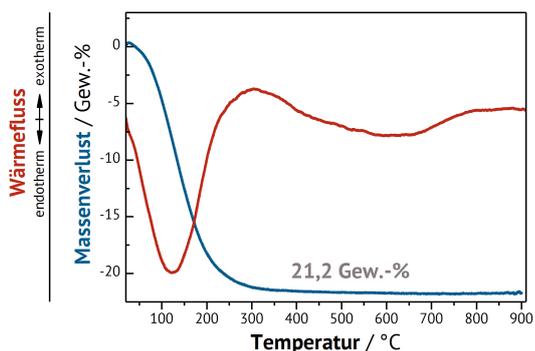


Abbildung 5.25: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith Y zur Bestimmung des Wasser-Gehalts.

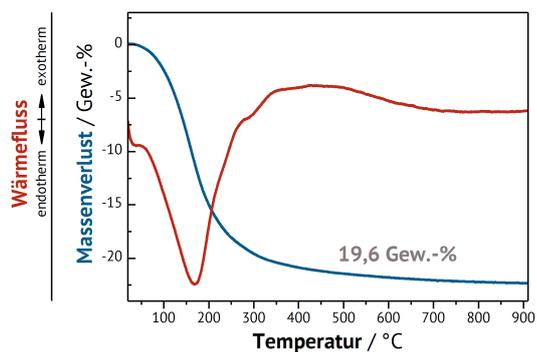


Abbildung 5.26: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith Y zur Bestimmung des Wasser-Gehalts.

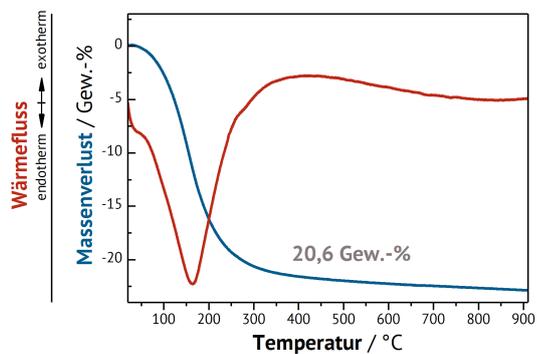


Abbildung 5.27: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith EMC-2 zur Bestimmung des Wasser-Gehalts.

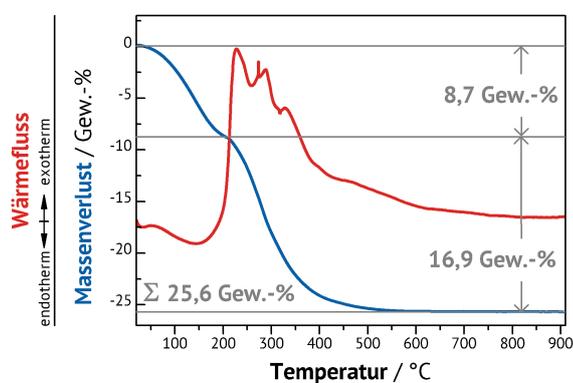


Abbildung 5.28: Thermogravimetrische Analyse von Zeolith EMC-2 in der as-synthesized Form zur Bestimmung des Wasser- und Templat-Gehalts.

Katalytische Ergebnisse

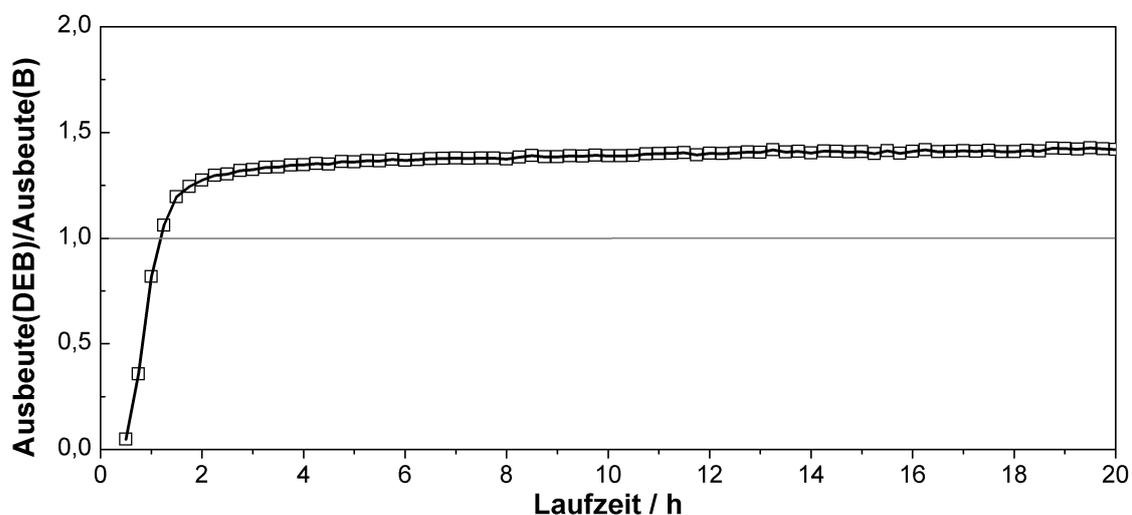


Abbildung 5.29: Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment von Zeolith ZSM-20 ($T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

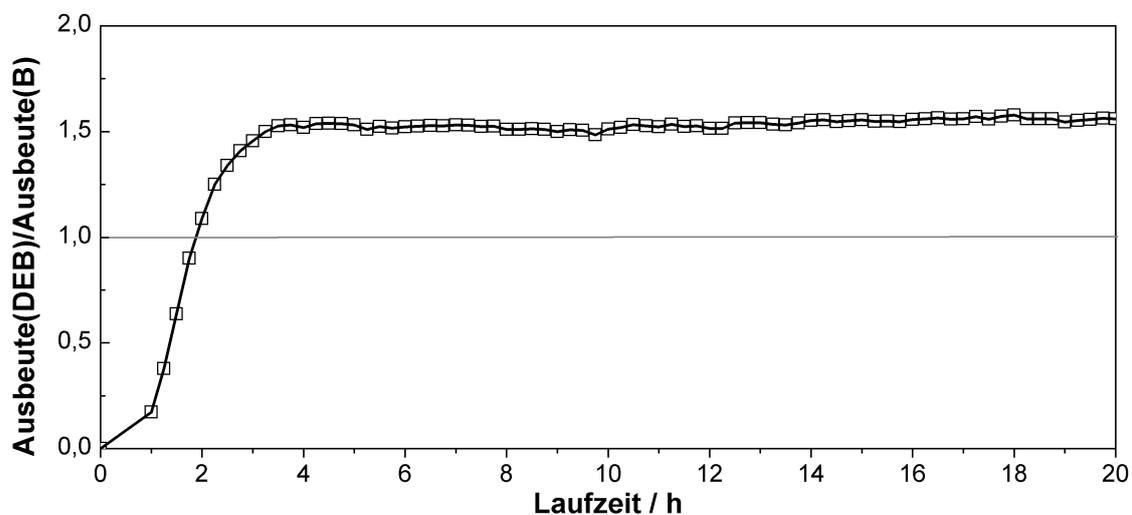


Abbildung 5.30: Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment von Zeolith EMC-2 ($T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

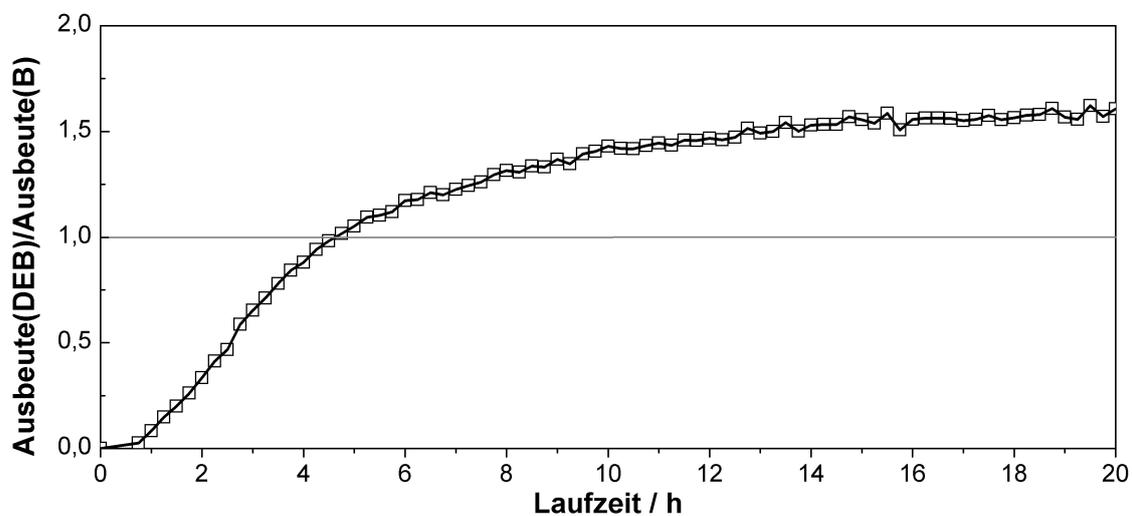


Abbildung 5.31: Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment von Zeolith EMC-1 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

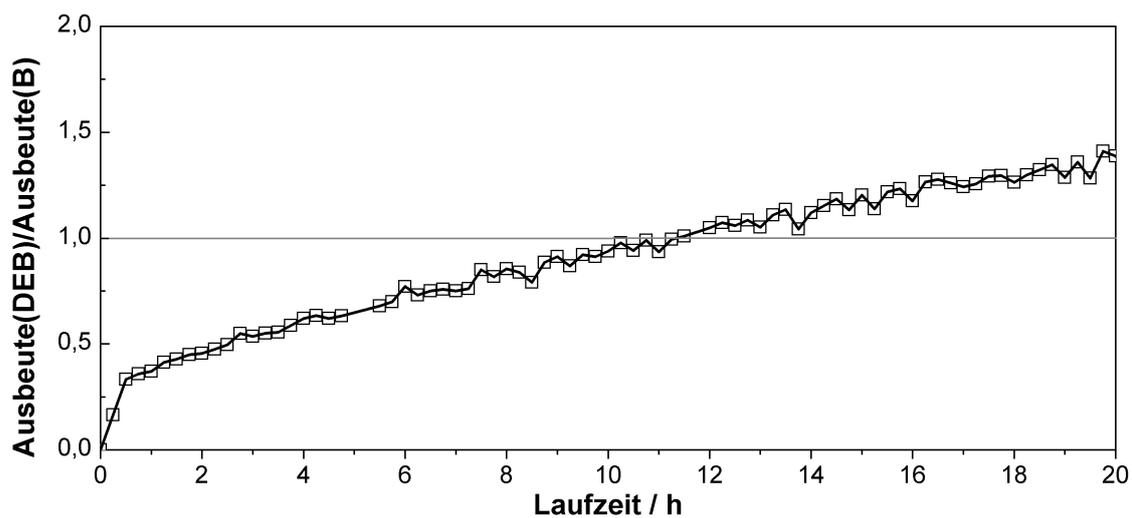


Abbildung 5.32: Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment von Zeolith Y ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

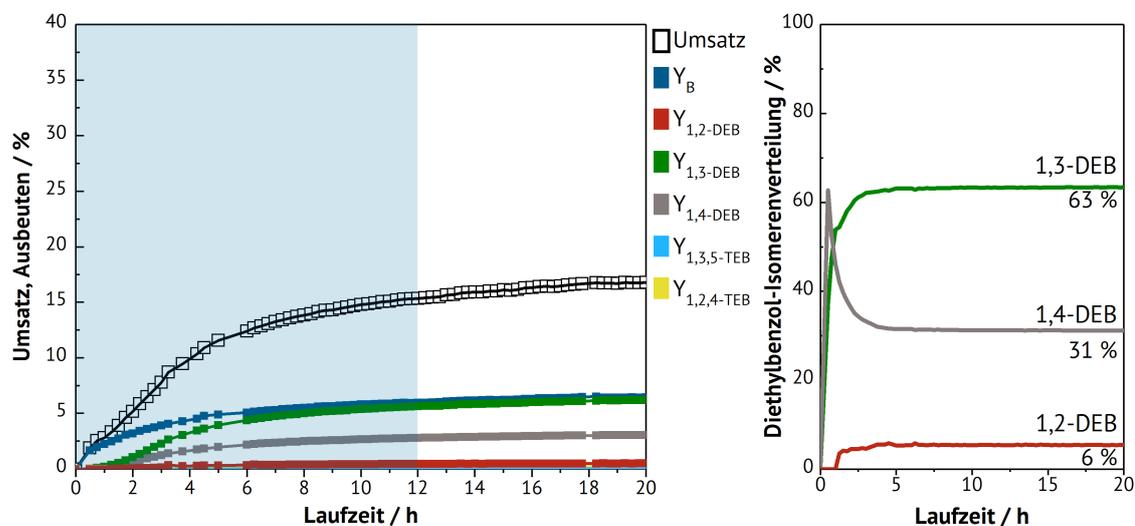


Abbildung 5.33: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith ZSM-20 bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C ($p_{\text{EB}} = 1 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

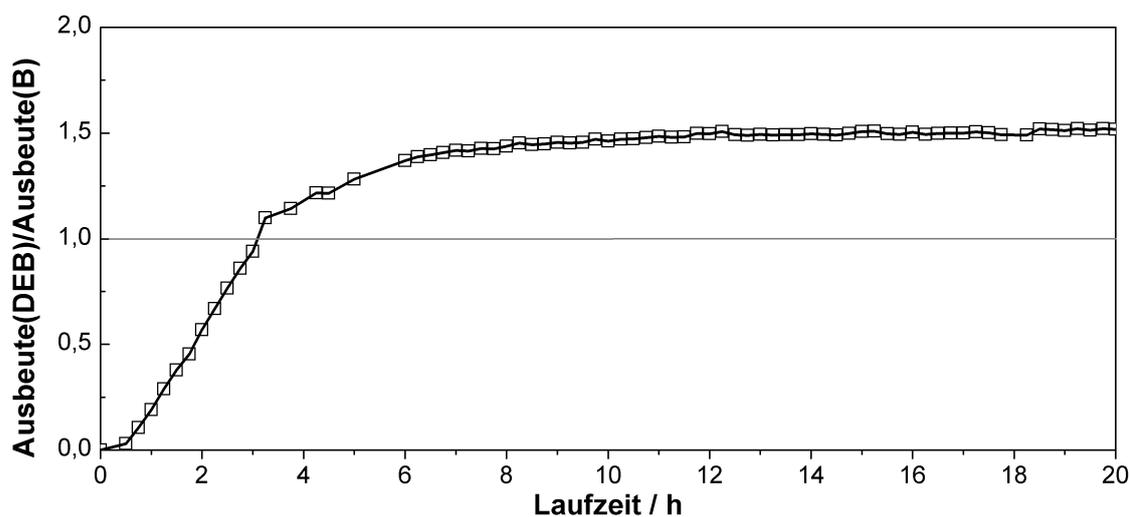


Abbildung 5.34: Das $Y(\text{DEB})/Y(\text{B})$ -Verhältnis bei dem Laufzeitexperiment von Zeolith ZSM-20 bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C ($p_{\text{EB}} = 1 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290 \text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

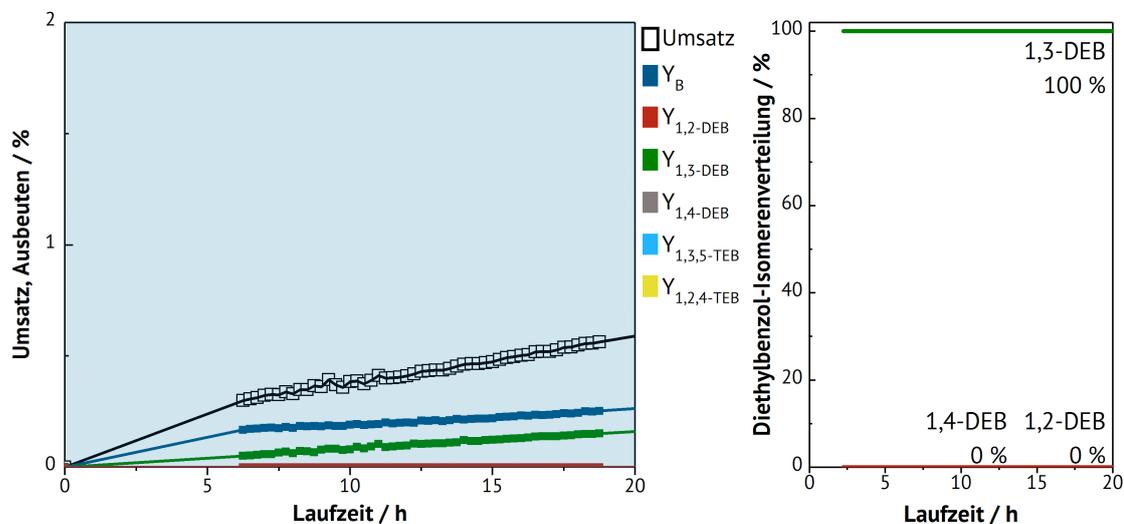


Abbildung 5.35: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith ZSM-20 bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C ($p_{EB} = 1$ kPa, $m_{Kat.} = 290$ mg, $F_{N_2} = 40$ mL·min⁻¹).

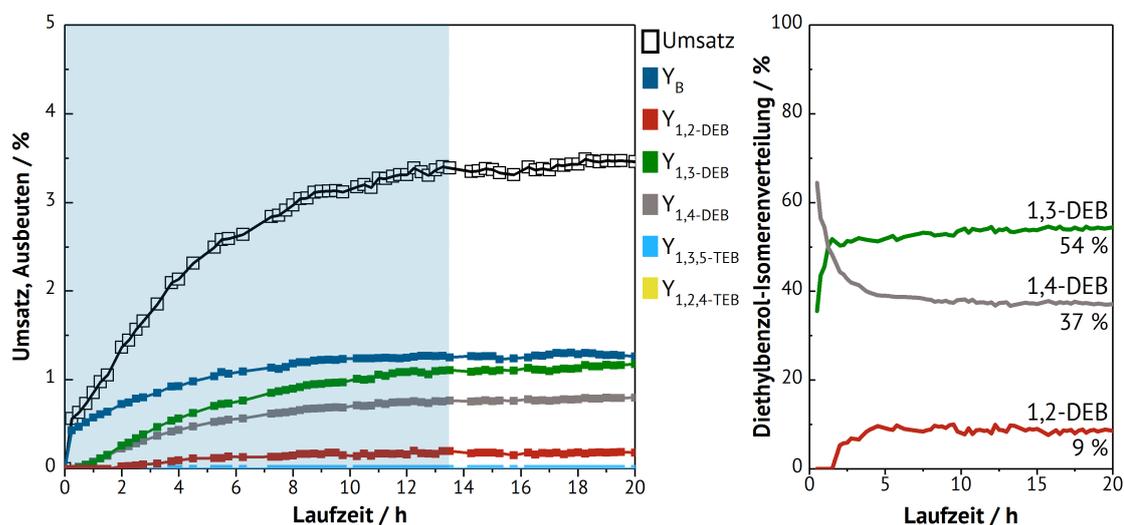


Abbildung 5.36: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y und EMC-2 in einer 1 : 1 physikalischen Mischung ($T = 180$ °C, $p_{EB} = 1$ kPa, $m_{Kat.} = 290$ mg, $F_{N_2} = 40$ mL·min⁻¹).

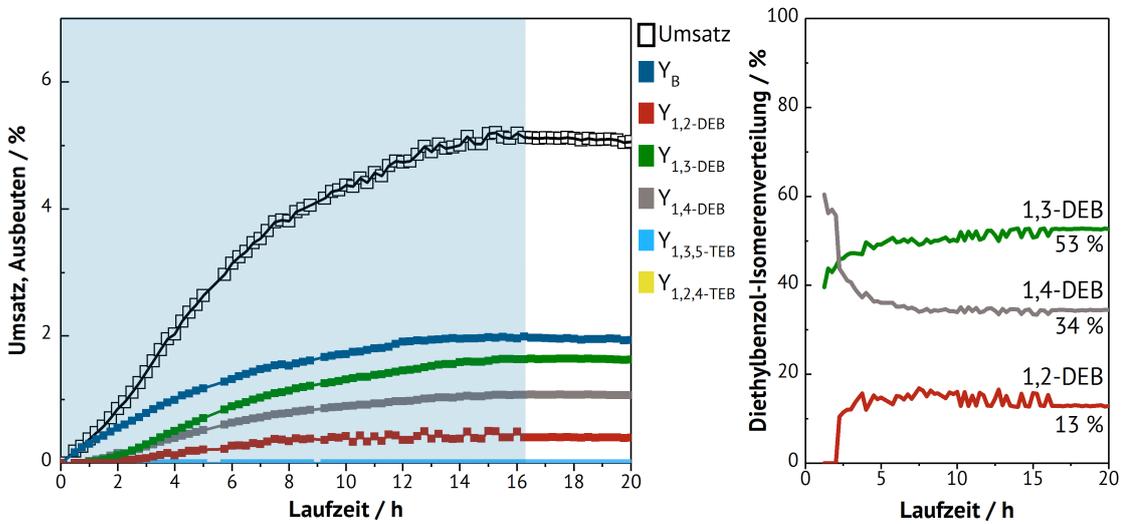


Abbildung 5.37: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith EMC-1 und EMC-2 in einer 1 : 1 physikalischen Mischung ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

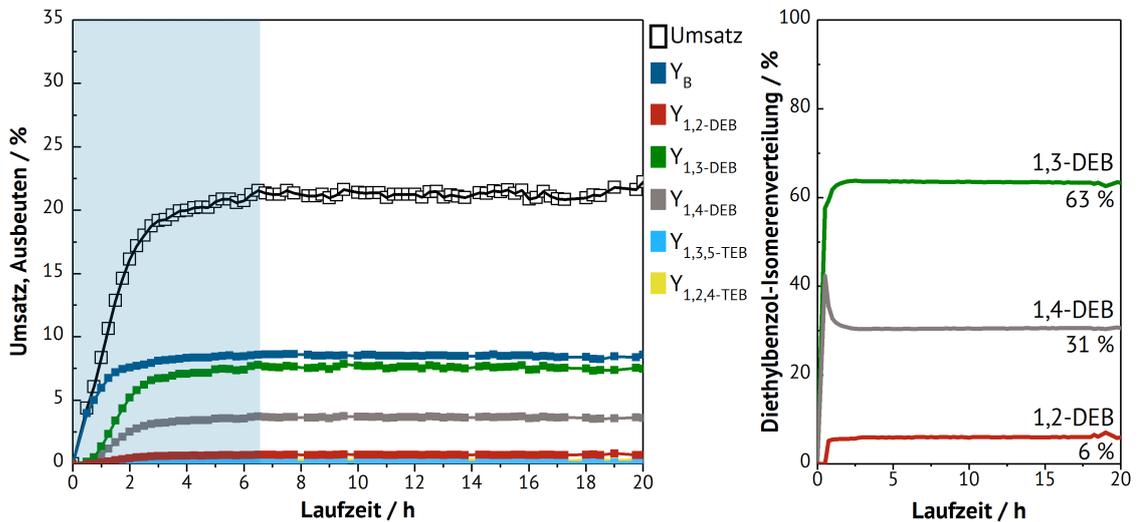


Abbildung 5.38: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 2 % dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{\text{EB}} = 1\text{ kPa}$, $m_{\text{Kat.}} = 290\text{ mg}$, $F_{\text{N}_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

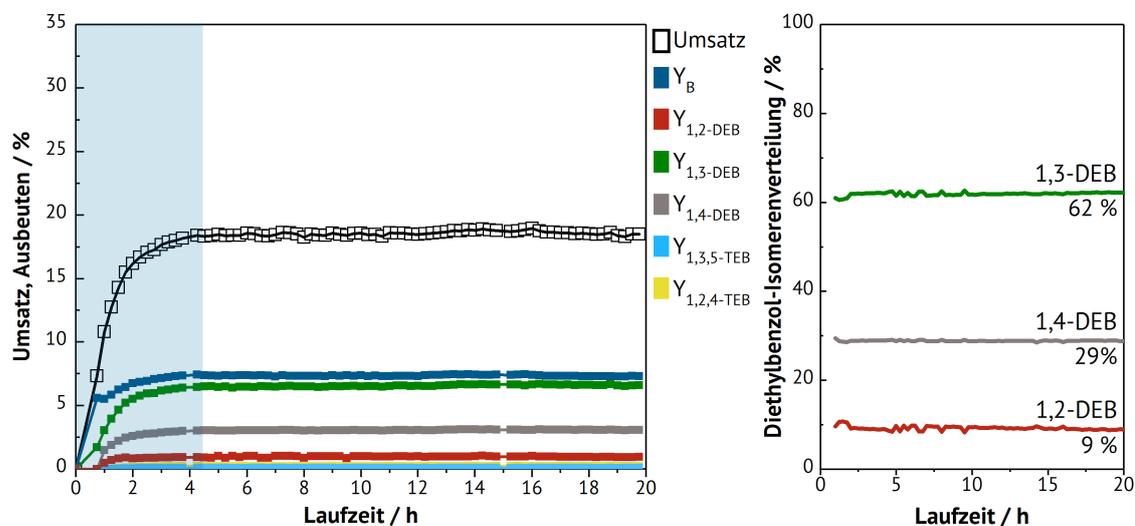


Abbildung 5.39: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 47 % dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

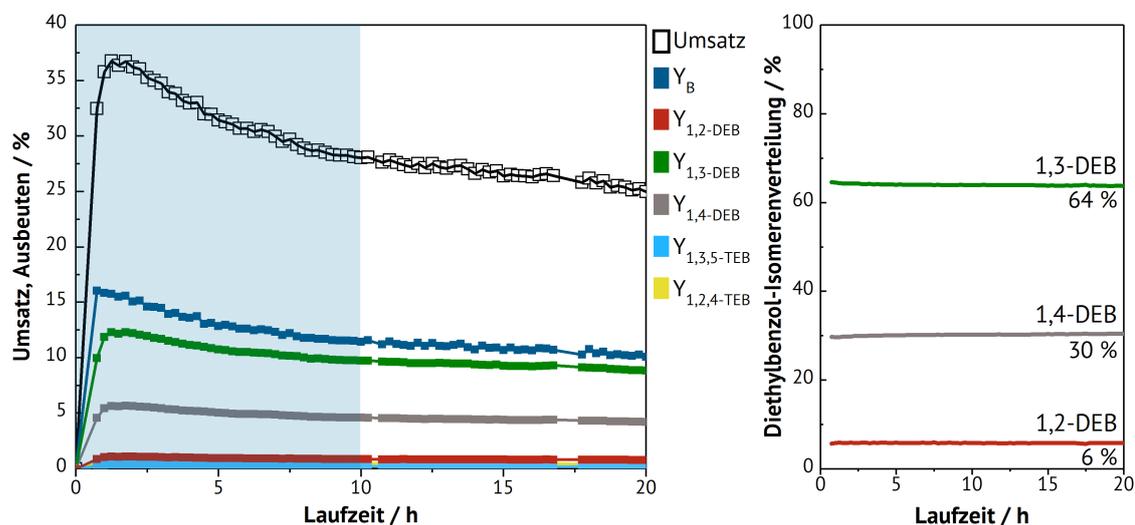


Abbildung 5.40: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 53 % dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

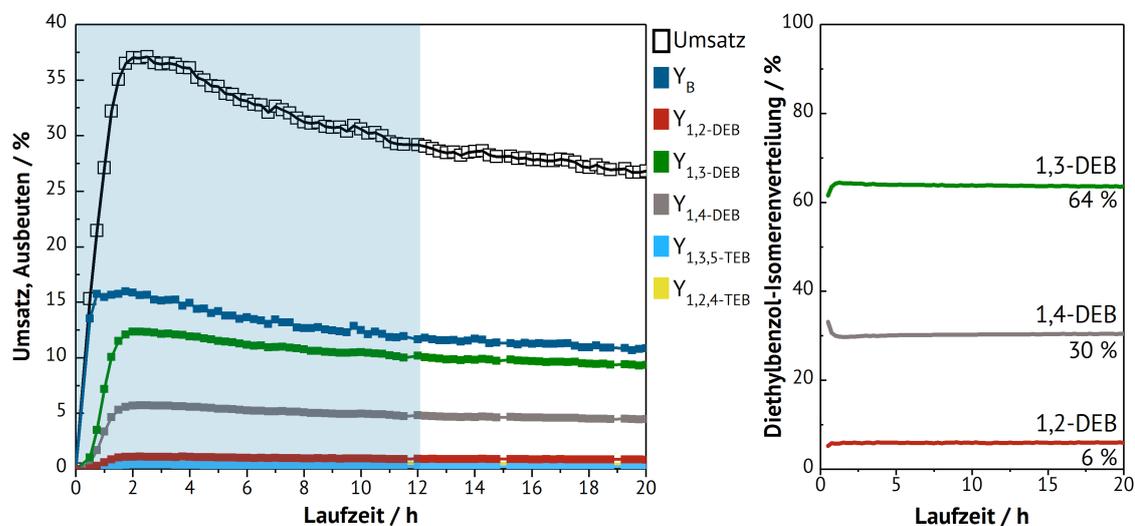


Abbildung 5.41: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 29% dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

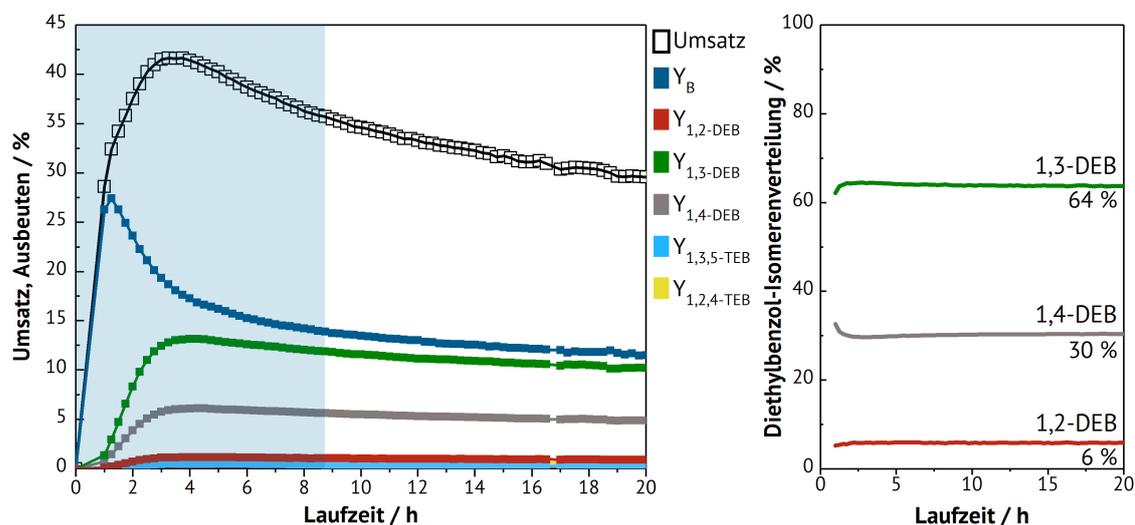


Abbildung 5.42: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 84% dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

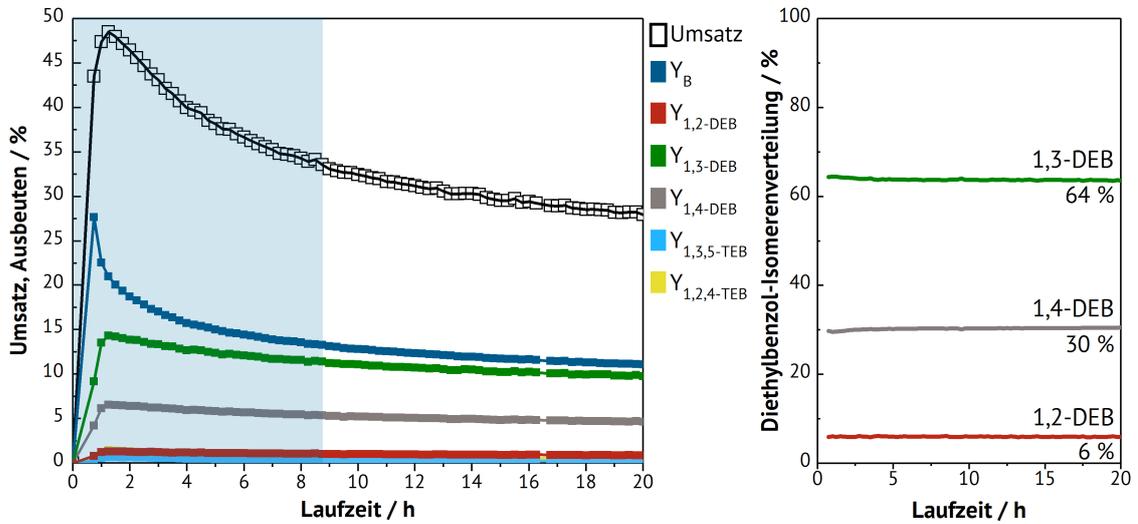


Abbildung 5.43: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 39 % dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

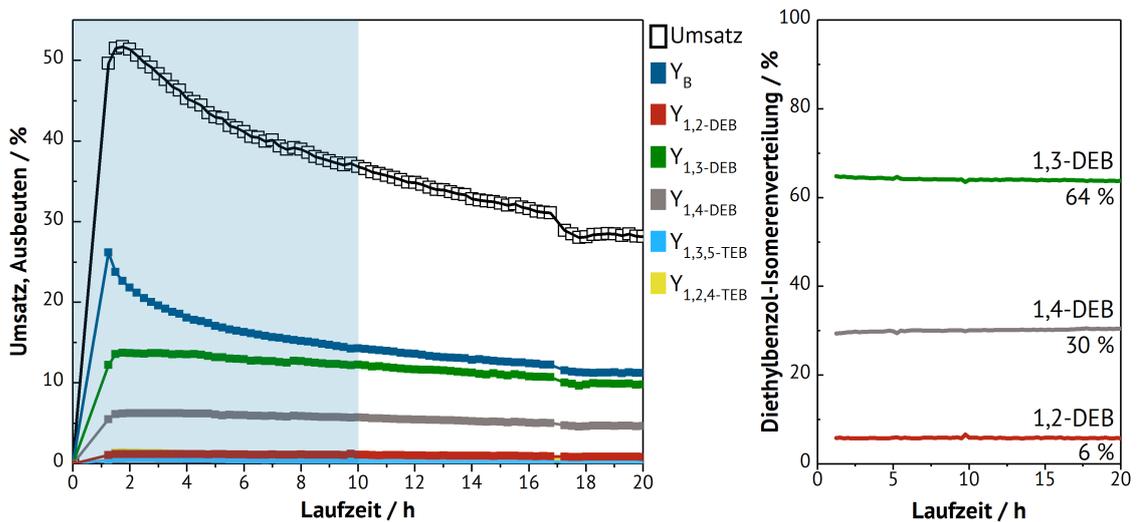


Abbildung 5.44: Umsatz und Ausbeuten der Ethylbenzoldisproportionierung an 60 % dealuminierten ZSM-20 ($T = 180\text{ °C}$, $p_{EB} = 1\text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290\text{ mg}$, $F_{N_2} = 40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Sonstige Abbildungen

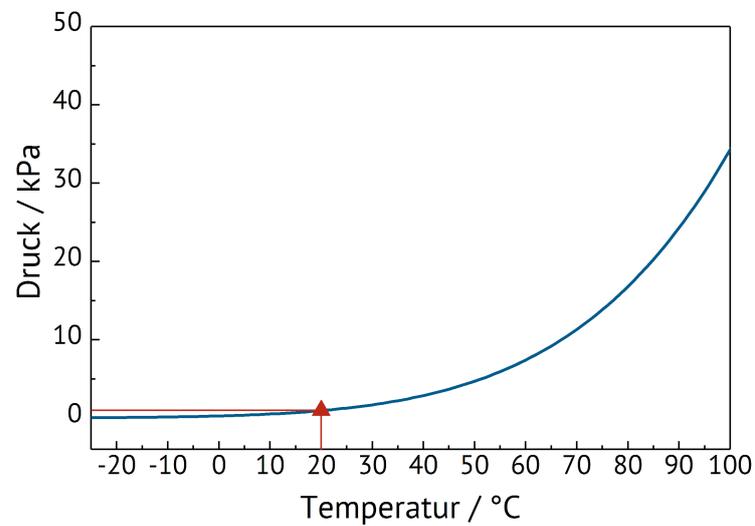


Abbildung 5.45: Berechnete Dampfdruckkurve von Ethylbenzol nach Wagner [105, 106].

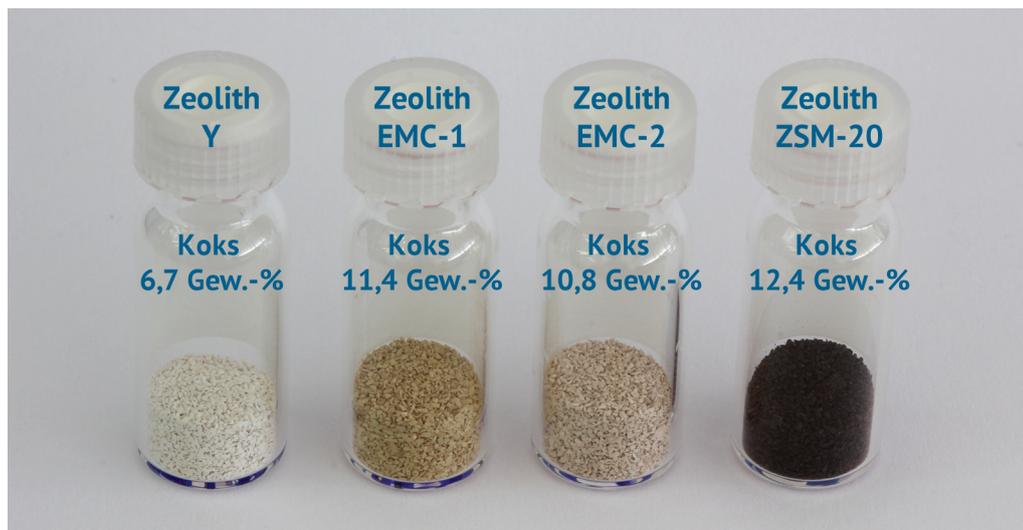


Abbildung 5.46: Aufnahme der gebrauchten Zeolithe nach der Ethylbenzoldisproportionierung bei 180 °C ($p_{EB} = 1 \text{ kPa}$, $m_{Kat.} = 290 \text{ mg}$, $F_{N_2} = 40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Teil B - Chemikalienverzeichnis

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
15-Krone-5	molecula	98 %
18-Krone-6	Acros Organics	99 %
Ammoniumnitrat	VWR Chemicals	99,0 %
Ammoniumacetat	Fluka	≥99,0 %
Ammoniumhexafluorosilikat	Aldrich	98 %
Aluminium Standar Lösung	Fluka	1000 mg·L ⁻¹
Benzol	Merck	99,8 %
Diethylbenzol	Aldrich	95 %
Ethylbenzol	Carl ROTH	≥99 %
Ethen	Air Liquid	99,999 %
Flusssäure	Riedel-de Haën	40 Gew.-%, p. A.
Ludox HS 30 kolloidale Lösung	Aldrich	30 Gew.-% in Wasser suspendiert
Natriumhydroxid	Merck	>99 %
Natronwasserglas	Merck	7,5 - 8,5 Gew.-% Na ₂ O, 25,5 - 28,5 Gew.-% SiO ₂
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	50 - 56 Gew.-% Al ₂ O ₃ , 40 - 45 Gew.-% Na ₂ O
Oxalsäure (Dihydrat)	Sigma-Aldrich	≥99,5 %
Propen	Air Liquid	99,999 %
Stickstoff	Air Liquid	99,999 %
Silizium Standard Lösung	Merck	1000 mg·L ⁻¹
Tetraethylammonium-hydroxid-Lösung	Alfa Aesar	35 Gew.-% in Wasser
Tetraethylorthosilikat	Alfa Aesar	99+ %
Tetramethylorthosilikat	Fluka	≥98,0 %

CIRRICULUM VITAE – Christian Roth

Berufserfahrung

12/2014 - 02/2018 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** an der Technischen Universität Kaiserslautern

Promotion

12/2014 - 05/2020 **Promotion** an der Technischen Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie (Technische Chemie)

Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Titel der Doktorarbeit: *„Dealuminierung von Zeolith ZSM-20 in der Flüssigphase“*

Studium

10/2006 - 10/2014 Studiengang **Chemie** an der Technischen Universität Kaiserslautern

Diplom in Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie (Vertiefungsrichtung Katalyse)

Titel der Diplomarbeit: *„Katalytisches Cracken von 1-Hexen an isomorph substituierten Zeolithen mit MFI-Topologie“*