

Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von Zeolithen mit ungewöhnlicher Porenarchitektur

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

DISSERTATION

(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Astrid Weber

Kaiserslautern im Oktober 2003

Die praktischen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Oktober 1997 bis Mai 2001 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis Technische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst danke ich für die Möglichkeit diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Besonders wertvoll war für mich sein Wissens in der Zeolith-Synthese. Bedanken möchte ich mich aber auch für das Vertrauen, zahlreiche organisatorische Aufgaben außerhalb der Arbeiten zur Dissertation übernehmen zu dürfen. Diese Erfahrungen haben mir den Einstieg ins Berufsleben sehr erleichtert.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 7. Oktober 2003

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Inhalt

1	<i>Einleitung und Problemstellung</i>	1
2	<i>Literaturübersicht</i>	3
2.1	Struktur und Eigenschaften von Zeolithen	3
2.1.1	Zeolithe mit Faujasit-Struktur – Zeolith Y	5
2.1.2	Zeolith ZSM-25	6
2.1.3	Zeolith NU-87	7
2.1.4	Zeolith ZSM-12	8
2.1.5	Zeolith SSZ-24	10
2.1.6	Molekularsiebe mit IFR-Topologie	11
2.1.7	Zeolith UTD-1	12
2.1.8	Borhaltiger Zeolith [B]-Beta	14
2.2	Erzeugung und Charakterisierung saurer Zentren in Zeolithen	15
2.2.1	Allgemeines	15
2.2.2	Isomorphe Substitution	18
2.2.3	Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin	19
2.3	Katalytische Testreaktionen zur Charakterisierung von Molekularsieben	20
2.3.1	Die Disproportionierung von Ethylbenzol	21
2.3.2	Das Isomerisieren von <i>n</i> -Decan	31
3	<i>Experimenteller Teil</i>	37
3.1	Synthese der eingesetzten Zeolithe	37
3.1.1	Zeolith ZSM-25	37
3.1.2	Zeolith NU-87 (NES)	37
3.1.3	Zeolith ZSM-12 (MTW)	38
3.1.4	Zeolith SSZ-24 (AFI)	38
3.1.5	Molekularsiebe des Strukturtyps IFR	39
3.1.6	Zeolith UTD-1	42
3.2	Kristallisationskurven	46
3.3	Calcination	46
3.4	Ionenaustausch mit Ammoniumionen	47
3.5	Einbringen von Platin in die Molekularsiebe	47
3.6	Physikalisch-chemische Charakterisierung	47

3.6.1	Röntgenbeugung	47
3.6.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	48
3.6.3	UV/VIS-Spektroskopie in Lösung und in diffuser Reflexion	48
3.6.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie	48
3.6.5	Atomabsorptionsspektroskopie	49
3.6.6	Thermische Analyse / Massenspektrometrie	50
3.6.7	Stickstoff-Adsorption	50
3.6.8	Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Pyridin	50
3.7	Durchführung der katalytischen Testreaktionen	51
3.7.1	Versuchsapparaturen	51
3.7.2	Ethylbenzol-Disproportionierung	54
3.7.3	Isomerisierung von <i>n</i> -Decan	62
4	Synthese und Charakterisierung der Zeolithe	65
4.1	Zeolith ZSM-25	65
4.2	Zeolith NU-87	67
4.3	Zeolith ZSM-12	71
4.4	Zeolith SSZ-24	75
4.5	Molekularsiebe mit IFR-Topologie	77
4.5.1	Versuche zur Synthese von Molekularsieben mit IFR-Topologie	77
4.5.2	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	83
4.5.3	Festkörper-NMR-Spektroskopie	87
4.5.4	Kristallisationskurven	90
4.5.5	Thermische Analyse / Massenspektrometrie	96
4.5.6	Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin	100
4.6	Der 14-Ring-Zeolith UTD-1	102
4.6.1	Herstellung der Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung	103
4.6.2	Molekularsieb [B]-Beta	105
4.6.3	Synthese von [B]-UTD-1	106
4.6.4	Modifizierung von [B]-UTD-1	107
5	Katalytische Testreaktionen	115
5.1	Die Ethylbenzol-Disproportionierung	115
5.1.1	Zeolith LaNaY-72	117
5.1.2	Zeolith HZSM-25	121
5.1.3	Zeolith HNU-87	121
5.1.4	Zeolith HZSM-12	124

5.1.5	Zeolith HSSZ-24	127
5.1.6	Molekularsiebe mit IFR-Topologie	128
5.1.7	[Al]-HUTD-1 und [Ga]-HUTD-1	135
5.2	Die Isomerisierung von <i>n</i>-Decan	139
5.2.1	Bifunktionelle Katalysatoren mit IFR-Topologie	140
5.2.2	<i>n</i> -Decan Umsetzung an 0,5 Pt/HNU-87	147
5.2.3	<i>n</i> -Decan Umsetzung an Katalysatoren mit UTD-1-Struktur	149
6	Zusammenfassung	153
7	Abkürzungen, Formelzeichen, Indizes	156
8	Literatur	160

Dank

Lebenslauf

1 Einleitung und Problemstellung

Über den Einsatz von Zeolithen als Katalysatoren wurde erstmals in den 60er Jahren berichtet [1]. Sehr bald zeigte sich, dass sie neben ihren eigentlichen heterogenkatalytischen auch formselektive Eigenschaften besitzen [2]. Damit erlangten sie eine große Bedeutung in der Katalyse, bei der Stofftrennung und bei Reinigungsprozessen. So werden Zeolithe beispielsweise in der Raffinerietechnik bei Verfahren wie dem katalytischen Cracken und Hydrocracken von Vakuumgasöl, der Isomerisierung von Leichtbenzin und der Umwandlung von Methanol in Benzin bzw. Olefine (Methanol-to-Gasoline-, MTG- bzw. Methanol-to-Olefins, MTO-Verfahren) eingesetzt [3].

Oftmals gehen die Verbesserungen und Weiterentwicklungen von chemischen Prozessen auf die Synthese völlig neuer Katalysatoren oder Adsorbentien zurück. Das wohl bekannteste Beispiel hierfür ist der Zeolith ZSM-5, der sowohl aufgrund seiner hohen Aktivität und guten Adsorptionseigenschaften als auch der formselektiven Einflüsse auf die Katalyse gleich in mehreren wichtigen petrochemischen Verfahren Anwendung findet.

Vierzig Jahre nach dem ersten industriellen Einsatz von Zeolithen als Katalysatoren bietet die Forschung an mikro- und mesoporösen Alumosilikaten sowie an mit ihnen verwandten Molekularsieben weiterhin ein vielversprechendes Betätigungsfeld. Durch die Entwicklung verschiedener Modifikationsmethoden sowie die Entdeckung neuer Molekularsiebe mit interessanten Porenarchitekturen finden Zeolithe heute auch in der basischen und stereoselektiven Katalyse sowie der Wirt-/Gast-Chemie Verwendung und dienen als Katalysatoren bei der Herstellung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Produkten [4].

Zur Charakterisierung von Zeolithen und ihren Eigenschaften reicht die rein kristallographische Bestimmung der Struktur und die physikalisch-chemische Untersuchung jedoch nicht aus. Daher werden sowohl die schon seit einigen Jahren bekannten als auch erst kürzlich synthetisierte Zeolithe häufig mit sogenannten Testreaktionen charakterisiert. Diese liefern Informationen über Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren unter industriell relevanten Bedingungen. Durch

routinemäßigen Einsatz können Testreaktionen weiterhin hervorragende Dienste bei der Optimierung von Syntheseparametern, Vorbehandlungsmethoden oder Regenerationsversuchen leisten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, der physikalisch-chemischen Charakterisierung und der katalytischen Erprobung von Zeolithen mit ungewöhnlicher Porenarchitektur. Im Mittelpunkt stehen dabei vor allem neue vielversprechende Strukturen wie beispielsweise MCM-58 oder UTD-1. Aber auch schon länger bekannte, bisher aber kaum untersuchte, Zeolithe wie ZSM-12 oder ZSM-25, dessen Struktur bis heute unbekannt ist, wurden untersucht. Allen Materialien gemeinsam ist eine Porenweite im Bereich der weit- bis superweitporigen Molekularsiebe, d.h. das Vorhandensein von 12- oder 14-Ring-Poren.

Die ausgewählten Alumosilikate wurden zunächst anhand bekannter bzw. optimierter Synthesevorschriften hergestellt. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auch auf der eventuell möglichen Synthese der strukturgleichen Gallo- und Borosilikate sowie in der Variation des Aluminiumgehalts. Die erhaltenen Feststoffe wurden anschließend mittels Röntgenbeugung, FT-IR- und UV/VIS-Spektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie, Thermoanalyse und Stickstoff-Adsorption charakterisiert.

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften wurden die Molekularsiebe mit der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin, der Disproportionierung von Ethylbenzol sowie dem Isomerisieren und Hydrocracken von *n*-Decan charakterisiert. Die dabei erhaltenen Aussagen über Acidität und Porengeometrie wurden im Zusammenhang mit den Ergebnissen der physikalisch-chemischen Untersuchung und - soweit bekannt - der kristallographischen Struktur diskutiert.

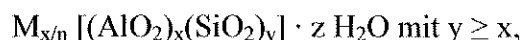
2 Literaturübersicht

2.1 Struktur und Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate. Sie sind aus einem dreidimensionalen Kristallgitter von $(\text{AlO}_{4/2})^-$ - und $(\text{SiO}_{4/2})$ -Tetraedern aufgebaut, die untereinander über gemeinsame Sauerstoffionen verbunden sind. So entsteht ein streng regelmäßiges Raumnetzwerk von Kanälen und Hohlräumen, dessen Abmessungen und räumliche Anordnung für jeden Zeolithtyp charakteristisch sind.

Jedes $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder bringt eine negative Elementarladung in das Zeolithgitter ein, die durch ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Kation kompensiert wird, welches sich in den intrakristallinen Hohlräumen befindet. Die Kationen können durch Ionenaustausch durch andere Kationen ersetzt werden, was eine Beeinflussung der sauren bzw. basischen Eigenschaften des Zeoliths erlaubt. In den Hohlräumen der Struktur befinden sich zusätzlich Wassermoleküle, die bei höherer Temperatur unter Erhalt des kristallinen Zeolithgerüsts desorbiert werden können.

Die Zusammensetzung der kristallographischen Einheitszelle von Zeolithen wird in der folgenden Form angegeben:



wobei n die Ladung des Kations M^{n+} ist. Da nach der empirisch gefundenen Löwensteinregel [5] niemals zwei $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Einheiten direkt benachbart sein dürfen, muss y stets größer oder gleich x sein.

Aus der Anzahl der Tetraederatome, die die Porenöffnungen bilden, resultiert die Einteilung der Zeolithe nach ihrer Porenweite. Man unterscheidet Zeolithe je nachdem, ob die Porenöffnungen von 8-, 10-, 12- oder von Ringen mit noch mehr Tetraedern gebildet werden (Tabelle 2.1).

Tab. 2.1: Einteilung von Molekularsieben nach der Größe ihrer Porenöffnungen.

Bezeichnung	Porengröße
Engporig	6- bis 8-Ring
Mittelporig	10-Ring
Weitporig	12-Ring
Superweitporig	> 12-Ring

In der Natur kommen Zeolithe als Mineralien vor. Natürliche Lagerstätten finden sich beispielsweise in Italien, Ungarn oder den USA [6]. Für die technischen Anwendungen werden Zeolithe jedoch meist mittels Hydrothermalsynthese gezielt künstlich hergestellt.

Zeolithe vereinen in sich eine Anzahl von Eigenschaften, die sie attraktiv als Katalysator oder Katalysatorträger machen:

- Auf der großen intrakristallinen Oberfläche können Moleküle adsorbiert werden. Die Adsorptionsfähigkeit ist dabei nicht nur von der Zeolith-Topologie, von der Art und Anzahl der Kationen und vom n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis, sondern auch von der Temperatur, dem Grad der Hydratisierung etc. abhängig. Sie kann also individuell variiert werden.
- Sie haben Mikroporen von einheitlicher, definierter Größe. Diese liegen im Bereich vieler technisch interessanter Moleküle, d.h. von ca. 0,5 nm bis 1,3 nm. Aufgrund dessen können Moleküle unterschiedlicher Größe voneinander getrennt werden (sogenannter Molekularsiebeffekt).
- Die definierte Porengröße hat beim Einsatz von Zeolithen als feste Katalysatoren oder Katalysatorträger auch Auswirkungen auf die mögliche Zugänglichkeit der aktiven Zentren im Innern des Zeoliths für Reaktanden oder auf die Diffusion von

Edukten oder Reaktionsprodukten in das Porensystem hinein bzw. aus dem Porensystem heraus (Edukt- bzw. Produkt-Formselektivität).

- Ebenso werden auch Form und Größe von Übergangszuständen einer Reaktion durch die Abmessungen der intrakristallinen Poren und Hohlräume limitiert (Formselektivität bezüglich des Übergangszustands).
- Das anorganische Zeolith-Gerüst ist thermisch sehr stabil. Dadurch sind Zeolithe gut als feste Katalysatoren für Reaktionen bei höheren Temperaturen geeignet. Außerdem erlaubt die thermische Stabilität eine Regenerierung des deaktivierten Katalysators z.B. durch Verbrennung von Koksablagerungen oder das thermische Austreiben von adsorbierten Stoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden weit- und superweitporige Zeolithe synthetisiert, deren Porenarchitektur ungewöhnlich und deren Katalysepotential bisher kaum bekannt ist. Der gut untersuchte Zeolith Y diente bei der katalytischen Charakterisierung zu Vergleichszwecken. Die Strukturen der untersuchten Zeolithe werden im Folgenden vorgestellt.

2.1.1 Zeolithe mit Faujasit-Struktur – Zeolith Y

Der Aufbau der Faujasit-Struktur lässt sich anhand von Abbildung 2.1 beschreiben. Sie ist vor allem durch die Sodalith-Einheit - auch β -Käfig genannt - geprägt, einem aus 24 Tetraedereinheiten bestehenden abgestumpften Kubooktaeder. Die Verknüpfung der β -Käfige über hexagonale Prismen führt zur Struktur der Zeolithe Faujasit und EMT. Der Unterschied liegt in der Art der Verknüpfung: Im Fall des Faujasits bilden die tetraedrisch über Doppelsechsringe verknüpften Sodalith-Käfige eine kubische Packung mit der Stapelfolge ABCABC. Bei Zeolith EMT dagegen liegt eine hexagonale Packung mit ABAB-Stapelfolge vor. Beide Strukturen besitzen ein dreidimensionales Porensystem.

Wie in Abbildung 2.1 weiterhin zu erkennen ist, bilden bei Zeolith Faujasit jeweils zehn Sodalith-Einheiten einen sogenannten Superkäfig aus, der über tetraedrisch angeordnete 12-Ring-Fenster, die aus 12 $(\text{SiO}_{4/2})^-$ - bzw. $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern bestehen, mit vier weiteren Superkäfigen verbunden ist. Der Durchmesser dieser 12-Ring-Fenster beträgt ca. 0,74 nm, der Innendurchmesser der Superkäfige beträgt 1,3 nm. Bei Zeolith EMT bilden jeweils zwölf Sodalith-Einheiten den Superkäfig aus, der an fünf weitere angrenzt.

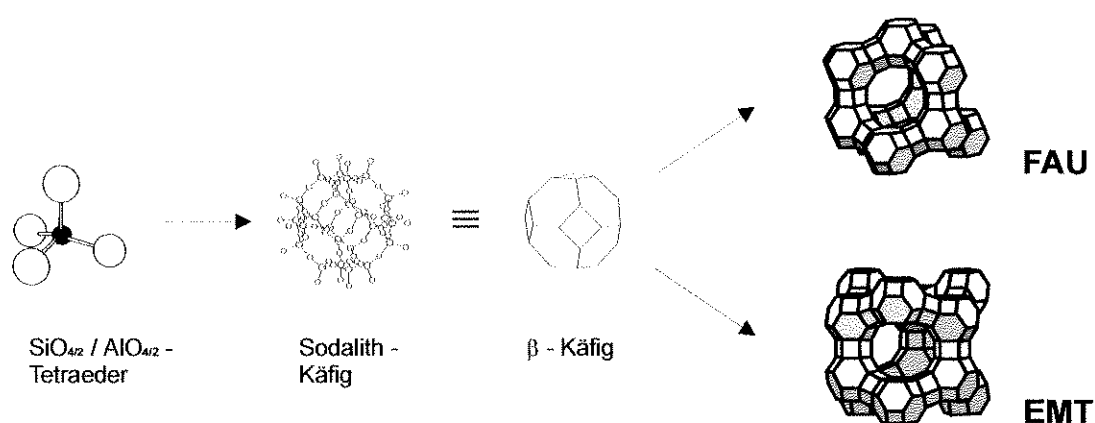


Abb. 2.1: Aufbau der Strukturen von Zeolith Faujasit und dem strukturell verwandten Zeolith EMT.

Bei synthetisch hergestellten Zeolithen mit Faujasit-Struktur wird zusätzlich unterschieden, ob eine Form mit höherem oder niedrigerem Aluminiumanteil vorliegt. Bei einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis größer als 1,5 wird von Zeolith Y gesprochen, ist $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ kleiner als 1,5, so wird der Faujasit Zeolith X genannt. Der Strukturcode der IZA (International Zeolite Association) für Zeolith X bzw. Y ist FAU.

2.1.2 Zeolith ZSM-25

Obwohl Zeolith ZSM-25 erstmals in einer Patentschrift von 1981 vorgestellt wurde [7], ist seine Struktur bis heute unbekannt. Aus diesem Grund existiert für ZSM-25 bislang auch kein IZA-Strukturcode. Katalytische Testreaktionen wie die Disproportionierung

von Ethylbenzol [8] sowie das Hydrocracken von *n*-Decan [9] gaben jedoch Hinweise auf das Vorhandensein eines eindimensionalen 12-Ring-Kanalsystems ähnlich dem von Zeolith ZSM-12. Eine neuere Untersuchung [10], die sich jedoch allein auf FT-IR-spektroskopische Daten sowie Stickstoff- und Argon-Adsorptions-Experimente stützt, kommt zu dem Schluss, dass ZSM-25 8-Ring-Porenöffnungen, höchstens aber verzerrte 10-Ring-Porenöffnungen besitzt, und der Zeolith als kleinste Struktureinheit 4-Ringe enthält.

Als Templat für eine erfolgreiche Synthese ist bisher nur das Tetraethylammonium-Kation bekannt. In einer eingehenden Studie der Syntheseparameter von Totktaev et al. [11] zeigte sich, dass ZSM-25 nur in einem sehr engen Fenster hinsichtlich der Gelzusammensetzung sowie des Wasser-Gehalts hergestellt werden kann. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis muss zwischen 3 und 4,5 liegen. Die Natur der Siliciumquelle scheint hingegen nicht entscheidend zu sein.

2.1.3 Zeolith NU-87

Zeolith NU-87 (IZA-Strukturcode NES) gehört prinzipiell zu den mittelporigen Zeolithen. Seine Topologie lässt sich durch parallele 10-Ring-Poren mit einer Größe von 0,48 x 0,57 nm beschreiben, die untereinander durch kurze 12-Ring-Kanäle verbunden sind. Dies wird in Abbildung 2.2 verdeutlicht. Der weitaus größte Teil der inneren Oberfläche bzw. des Porensystems besteht jedoch aus 10-Ring-Kanälen.

In der Brønsted-sauren Form wurde Zeolith NU-87 bereits in einer Reihe von katalytischen Reaktionen wie der Toluol-Disproportionierung, der Alkylierung von Benzol mit Ethylen oder der Darstellung von Methylaminen aus Methanol und Ammoniak [12] erprobt. Bei der Disproportionierung von *meta*-Xylol [13], der Umsetzung von 1- bzw. 2-Methylnaphthalin [14] sowie 1,2,4-Trimethylbenzol [15] und bei Adsorptions- und Diffusionsexperimenten [16] zeigten sich Formselektivitätseffekte, die auf die ungewöhnliche Porenstruktur zurückgeführt werden können.

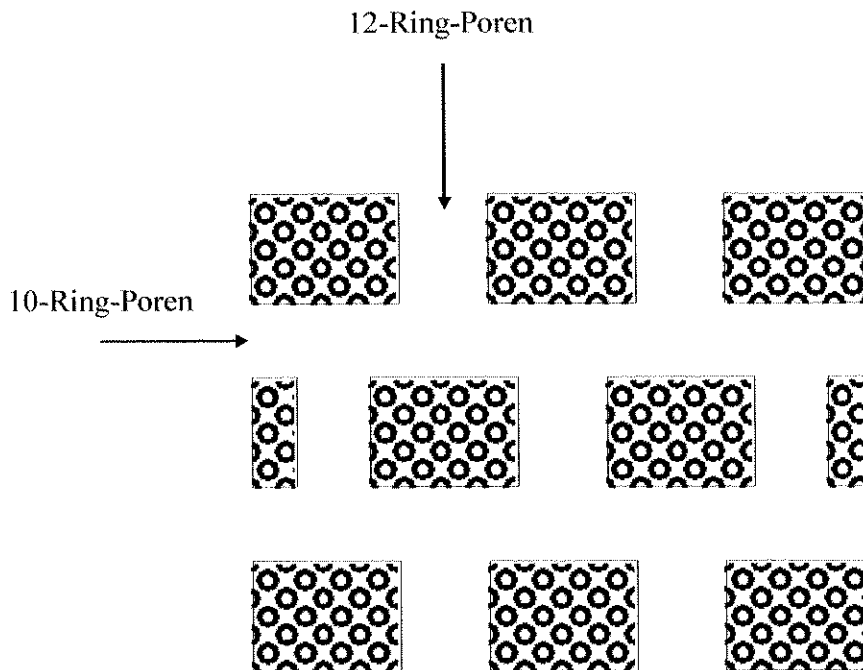


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Porenstruktur von NU-87.

Die Synthese von NU-87 wurde erstmals im Jahr 1990 berichtet [17]. Das hierbei eingesetzte Templat, ein an beiden Enden der Kette mit Trimethylammoniumionen-substituiertes *n*-Alkylbromid, wurde in der Kettenlänge von C_8 bis C_{12} variiert. Schon damals fanden Casci und Stewart heraus, dass die bevorzugte Kettenlänge C_{10} , das strukturdirigierende Agens also das Decamethoniumbromid ist. In umfangreichen Studien wurde dies von Moini et al. [18, 19] bestätigt. In Computer-Berechnungen konnte zudem als die wahrscheinliche Lokalisierung des Templats die kurzen 12-Ring-Brücken zwischen den 10-Ring-Kanälen bestimmt werden. Dies ist prinzipiell im Einklang mit der starken Abhängigkeit einer phasenreinen Kristallisation von NU-87 von der Kettenlänge des Templats.

2.1.4 Zeolith ZSM-12

Zeolith ZSM-12 ist schon seit dem Jahr 1974 bekannt [20] und wurde zunächst mit Tetraethylammonium-Kationen oder einem Reaktionsgemisch aus Triethylamin und Diethylsulfat als Templat hergestellt. Im Laufe der Jahre kamen noch weitere

strukturdirigierende Agenzien [21] wie verschiedene stickstoffhaltige Polymere [22], das Triethylmethyl- [23] und Diethyldimethylammonium-Kation [24], substituierte Piperidine und Pyrrolidine [25] sowie Diquat-Salze [26] hinzu. Diese Bandbreite von Templaten, die innerhalb weniger Jahre entdeckt bzw. entwickelt wurden, spiegelt die intensive Beschäftigung mit Zeolith ZSM-12 wider. Die Struktur konnte jedoch erst 1985 gelöst werden [27]. Es handelt sich hierbei um ein System aus parallel angeordneten eindimensionalen Kanälen mit nicht planaren 12-Ring-Porenöffnungen und einem Durchmesser von 0,56 x 0,60 nm. In Abbildung 2.3 ist schematisch der Blick in eine Porenöffnung dargestellt. Sie wird von 4-, 5- und 6-gliedrigen Ringen begrenzt. Die Kanäle untereinander sind nur durch 6-Ring-Porenöffnungen mit einem Durchmesser von ca. 0,28 nm verbunden, so dass eine Diffusion von Kohlenwasserstoffen durch diese Fenster nicht zu erwarten ist [28].

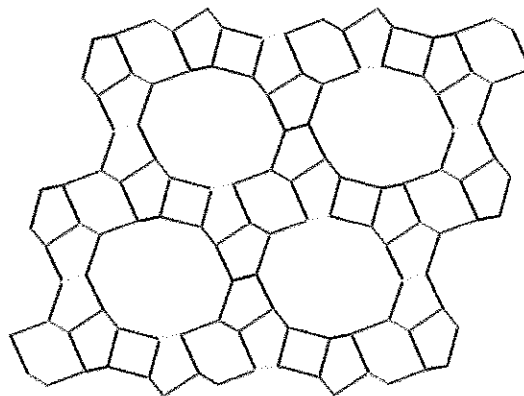


Abb. 2.3: Porenstruktur von Zeolith ZSM-12.

Beispiele für katalytische Umsetzungen an Zeolith ZSM-12 sind vor allem in der Patent-Literatur gegeben. In der offenen Literatur hingegen ist relativ wenig bekannt. Als Beispiele seien hier nur die Bestimmung des Constraint Indexes (CI, Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beim Cracken eines äquimolaren Gemischs von *n*-Hexan und 3-Methylpentan unter definierten Bedingungen) [29], das Isomerisieren von *n*-Decan [30], die Ethylbenzol-Disproportionierung [8] sowie die Bestimmung des Spaciousness Indexes (SI, Verhältnis der gebildeten Mengen von *iso*- und *n*-Butan beim Hydrocracken von Butylcyclohexan) [31] genannt.

2.1.5 Zeolith SSZ-24

Das Silikat bzw. Alumosilikat SSZ-24 ist isostrukturell zum bekannten mikroporösen Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Strukturcode AFI) und den Silicium- bzw. metallsubstituierten Alumophosphaten SAPO-5, MeAPO-5 etc. [32]. Die vielfältigen Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung dieser Struktur legen vergleichende katalytische Tests nahe. Bislang wurde SSZ-24 in der Katalyse jedoch nur wenig beachtet. Es wurden lediglich Untersuchungen zur Isomerisierung und Disproportionierung von *meta*-Xylol [33] sowie zum Cracken bzw. Hydroisomerisieren von *n*-Decan, Triisopropylbenzol und Vakuumgasöl [34] durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Stärke der Brønsted-sauren Zentren nicht so groß ist, wie beispielsweise in HZSM-5 oder H-Mordenit, jedoch immerhin vergleichbar mit derjenigen von sauren Y-Zeolithen ist.

Zeolithe mit AFI-Topologie (Abbildung 2.4) sind aus linearen, parallelen 12-Ring-Kanälen mit einem Porendurchmesser von 0,73 nm aufgebaut. In Abbildung 2.4 ist zum einen eine einzelne Pore, die ausschließlich von 6-gliedrigen Ringen umgeben ist, und zum anderen ein Ausschnitt aus dem Porensystem dargestellt.

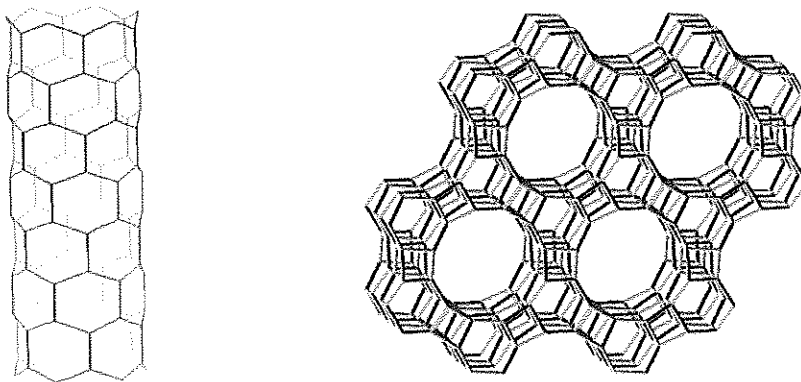


Abb. 2.4: Porensystem der AFI-Struktur.

Die erste Synthese des (aluminiumfreien) Silikatpolymorphs SSZ-24 gelang mit *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantylammonium-Kationen als Templat [32, 35]. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Herstellung eines Alumosilikats, welches dann nach Erzeugung von Brønsted-sauren Zentren in der Katalyse eingesetzt werden könnte, sehr schwierig war.

Im Jahre 1992 wurde eine neue Methode zur Erzeugung von borhaltigen Molekularsieben entwickelt [36, 37], bei der calcinierter Zeolith [B]-Beta als Bor- bzw. kombinierte Bor-/Siliciumquelle eingesetzt wird, um borhaltige Molekularsiebe zu synthetisieren. Über diese „Schiene“ gelang auch die Herstellung von borhaltigem Silikat [B]-SSZ-24. Dieses kann mit Aluminiumnitrat-Lösung behandelt werden, wodurch Bor durch tetraedrisch koordiniertes Aluminium isomorph ersetzt wird. Kurze Zeit später gelang auch die direkte Synthese von [B]-SSZ-24 mit Natriumtetraborat als Borquelle anstelle von Zeolith [B]-Beta [38]. Allerdings wurde hierzu ein anderes strukturdirigierendes Agens, das *N*(16)-Methylsparteiniumhydroxid eingesetzt. Dieses wurde auch in dieser Arbeit zur Synthese von SSZ-24 verwendet.

2.1.6 Molekularsiebe mit IFR-Topologie

Zu den Molekularsieben mit IFR-Struktur gehören das 1994 erstmals patentierte Alumosilikat MCM-58 [39-43], das Borosilikat SSZ-42 [44-46] sowie das rein silikatische Polymorph ITQ-4 [47, 48], aufgrund dessen erfolgreicher Strukturbestimmung 1997 der IZA-Code IFR vergeben wurde.

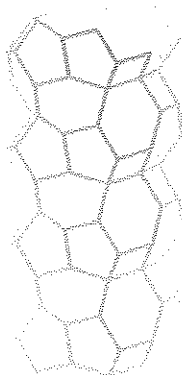


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Pore von Zeolithen mit IFR-Topologie.

Das Porensystem ist aus eindimensionalen 12-Ring-Kanälen aufgebaut, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt sind. Die strukturelle Basiseinheit ist ein Polyeder, welches aus 16 Tetraedern gebildet wird. Diese Tetraedern formen fünf 4-gliedrige,

vier 5-gliedrige und zwei 6-gliedrige Ringe. Die Einheitszelle der IFR-Topologie besteht aus zwei dieser sogenannten T16-Einheiten. Die einzelnen Kanäle besitzen sich peristaltisch verändernde Porenweiten. Der kleinste periodisch auftretende Durchmesser liegt bei nur 0,64 nm, der maximale Durchmesser bei 1,0 nm, so dass die Kanäle quasi aus einer Aneinanderreihung von größeren Hohlräumen bestehen, die z.B. für die Aufnahme großer Übergangszustände bei katalytischen Reaktionen geeignet sein könnten.

Trotz dieser interessanten Porenarchitektur wurden Zeolithe mit IFR-Struktur in der Katalyse bisher kaum beachtet. In der allgemein zugänglichen Literatur wurde lediglich über Versuche zur Ethylbenzol-Disproportionierung an isomorph mit Aluminium substituiertem SSZ-42 und über die Bestimmung des Spaciousness Indexes SI dieses Zeoliths [46] berichtet. In einer erst kürzlich vorgestellten Untersuchung wurde auch aluminiumhaltiger ITQ-4 in der Isomerisierung von C₅-C₇ *n*-Alkanen eingesetzt [49].

In der Patentliteratur [39, 40, 44] konnten MCM-58 bzw. SSZ-42 sowohl mit Benzyltroponium-Salzen (MCM-58), als auch dem *N*-Benzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-Kation (SSZ-42) und dem Benzylchinuklidinium-Kation (*N*-Benzyl-1-azabicyclo[2.2.2]octan-Kation) (MCM-58, SSZ-42) als strukturdirigierenden Agenzien synthetisiert werden. Das Benzylchinuklidinium-Kation hat sich jedoch heute zur Synthese der drei Molekularsiebe durchgesetzt und wird für MCM-58 meist als Bromid, für SSZ-42 als Hydroxid und für ITQ-4 als Hydroxid [50] oder Fluorid [47] eingesetzt.

2.1.7 Zeolith UTD-1

Im Jahre 1986 wurde erstmals eine Publikation veröffentlicht, in der ein Metallocen, das Bis(cyclopentadienyl)cobalt(III)-Kation, als Templat zur Synthese eines Molekularsiebs, in diesem Fall Zeolith ZSM-51 (Nonasil), diente [51]. In der folgenden Zeit beschäftigten sich im Wesentlichen nur die Gruppen um *Balkus* in den USA und *Behrens* in Deutschland mit dieser neuen Klasse von strukturdirigierenden Agenzien. Es stellte sich heraus, dass mit dem unsubstituierten Cobaltocenium-Kation nur Alumosilikate des Clathrasil-Typs, also nur solche mit kleinen Porenöffnungen und größeren Käfigen im Innern, hergestellt werden konnten [52-54]. Aber auch eine Synthese der Alumophosphate AlPO₄-5 und AlPO₄-16 [55] sowie von SAPO-16 und

CoAPO-16 [56] ist mit diesem Metallocen möglich. Aufgrund des nach der Synthese in den Käfigen lokalisierten Metallocen-Komplexes entstand die Idee, durch größere Sandwich-Komplexe die entstehende Struktur quasi aufzuweiten. Es dauerte bis zum Jahr 1995, bis es Balkus et al. schließlich gelang, mit dem 10-fach Methyl-substituierten Cobaltocenium-Kation ein neues Molekularsieb mit den bis dahin für Zeolithe nicht erreichten 14-Ring-Porenöffnungen zu synthetisieren: UTD-1 (University of Texas at Dallas, No. One) [56]. Dieser Zeolith ist somit ein gutes Beispiel dafür, wie eine neue Klasse von Templaten zu neuen Strukturen führen kann. Allerdings ist die Handhabung der Metallocene nicht unproblematisch. Sollen sie als Template in der Hydrothermalsynthese eingesetzt werden, so müssen sie sowohl unempfindlich gegenüber Luft und Wasser als auch temperaturbeständig sein. Bei den oft sehr empfindlichen Organometall-Komplexen bieten sich daher insbesondere die Cobalt- und Eisen-Sandwich-Komplexe an. Die Wasserlöslichkeit ist ein weiteres Kriterium: Diese hängt sehr stark vom Gegenion des Metallocenium-Kations ab. Während die leicht zugänglichen und auch käuflich erhältlichen Hexafluorophosphate bei Raumtemperatur eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen, sind die leichter löslichen Hydroxide oder Chloride nur über Umwege zu synthetisieren. Ebenso ist zu bedenken, dass gerade auch die Anionen eine wichtige Rolle bei der Synthese spielen.

Es lassen sich rein silikatische und auch aluminium- sowie bor-, titan-, vanadium- und chromhaltige Molekularsiebe mit UTD-1-Struktur herstellen. Nach der etwa zwei bis viertägigen Synthese erhält man aufgrund des eingebauten Bis(decamethylcyclopentadienyl)cobaltocenium-Komplexes einen gelb gefärbten Feststoff. Durch die Calcination können die organischen Komponenten des Metallocens, also die Cyclopentadienyl-Ringe des Sandwich-Komplexes, abgebrannt werden. Zur Entfernung des danach noch in den Poren verbliebenen Cobalts, welches wahrscheinlich in oxidischer Form vorliegt, wird der calcinierte Feststoff mit Salzsäure behandelt [57].

Die Struktur von UTD-1 (Abbildung 2.6) wird durch elliptisch geformte, eindimensionale 14-Ring-Kanäle mit einem Porendurchmesser von ca. 0,75 x 1,0 nm bestimmt. Zum Aufbau dienen zwei 6-gliedrige-Ringe, die die sogenannte Schmetterlingskörperachse darstellen, sowie acht 5- und vier 4-gliedrige-Ringe, die die Flügel des Schmetterlings bilden [58].

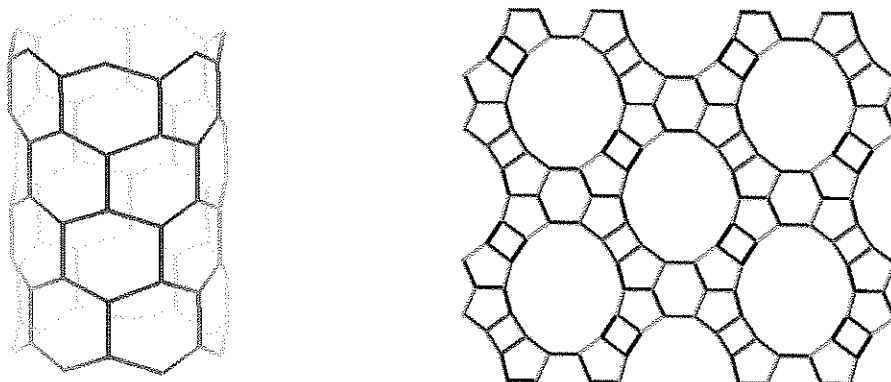


Abb. 2.6: Porensystem von UTD-1 (links: einzelne Pore; rechts: Blick in eine Pore).

In der Katalyse wurde UTD-1 bislang zum Cracken bzw. Hydroisomerisieren von *n*-Decan, Triisopropylbenzol und Vakuumpgasöl [34] sowie in der Isomerisierung und Disproportionierung von *meta*-Xylol [33] eingesetzt. Dabei stellte sich wie auch schon für SSZ-24 heraus, dass die aciden Zentren in HUTD-1 bzw. Pt/HUTD-1 nur wenig aktiv sind. [Ti]-UTD-1 wurde erfolgreich in der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon getestet [59]. Weiterhin entwickelten Balkus et al. am Beispiel von UTD-1 eine Methode, um mit Hilfe von gepulsten Laserstrahlen Trägermaterialien mit Molekularsieben zu beschichten [60]. Mit einer Schicht orientierter Zeolith-Kristalle auf einem porösen Silikonträger können auf diese Weise Zeolithmembranen hergestellt werden.

2.1.8 Borhaltiger Zeolith [B]-Beta

Zeolith [B]-Beta wird in dieser Arbeit lediglich als Bor- und Siliciumquelle in der Synthese von UTD-1 eingesetzt. Trotzdem soll hier kurz seine Struktur erläutert werden. Es handelt sich um ein weitporiges Borosilikat mit 12-Ring-Porenöffnungen und einem dreidimensional verzweigten Porensystem (Abbildung 2.7). Dabei treten Kanäle mit zwei unterschiedlich großen Öffnungen auf, zum einen mit einem Porendurchmesser von $0,55 \times 0,55$ nm und zum anderen mit $0,76 \times 0,64$ nm.

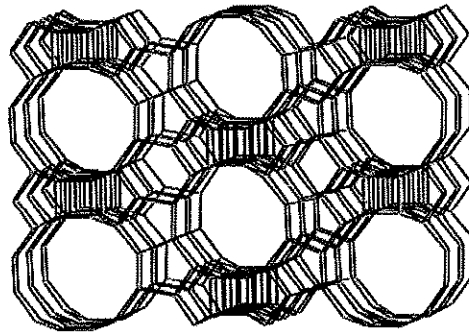


Abb. 2.7: Struktur von Zeolith Beta.

2.2 Erzeugung und Charakterisierung saurer Zentren in Zeolithen

2.2.1 Allgemeines

Eine der wichtigsten Eigenschaften, die den Einsatz von Zeolithen in katalytischen Umsetzungen ermöglicht, ist ihre Acidität. Zur Charakterisierung der Acidität wird unterschieden zwischen Art (Brønsted- und Lewis-acide-Zentren), Anzahl, Stärke und Verteilung der sauren Zentren [61].

Bei der Katalyse spielen hauptsächlich die Brønsted-Säurezentren eine Rolle. Direkt nach der Synthese besitzen Zeolithe jedoch meist noch keine Brønsted-Säurezentren. Diese können im Nachhinein durch verschiedene Modifizierungsmethoden erzeugt werden. Dabei werden die in den Poren des Zeoliths befindlichen Kationen, die die negative Ladung des Gerüstaluminiums zunächst ausgleichen, durch Protonen ersetzt. Die beiden wichtigsten Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit auch eingesetzt wurden, sind:

- Austausch der nach der Synthese enthaltenen Alkaliionen über einen Ionenaustausch mit Ammoniumsalzen in wässriger Suspension und anschließender thermischer Zersetzung der Ammoniumionen zu Ammoniak und Protonen (Abbildung 2.9).

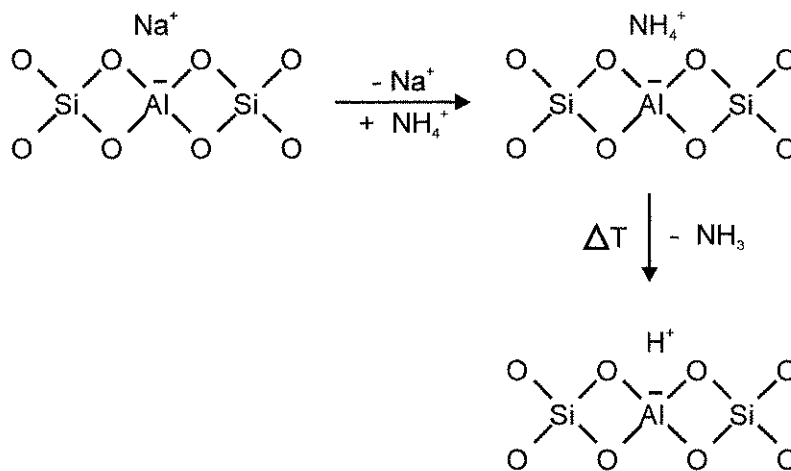


Abb. 2.9: Erzeugung Brønsted-saurer Zentren durch Austausch mit Ammonium-Ionen, die anschließend thermisch zersetzt werden.

- Ionenaustausch mit mehrwertigen Kationen wie z.B. Magnesium(II), Calcium(II) oder Lanthan(III): Diese kompensieren im hydratisierten Zustand gleichzeitig die Ladung mehrerer Aluminiumatome im Gerüst. Aus der Hydrathülle des Kations spalten sich durch Erwärmung Protonen ab. Dieser nach Hirschler [62] und Plank [63] benannte Mechanismus kann bei dreiwertigen Kationen der Seltenerdmetalle, wie dem in Abbildung 2.10 dargestellten Lanthanhydrat, zweimal ablaufen. Diese Methode wird vor allem bei Zeolithen des Faujasit-Typs angewandt. Damit lassen sich selektiv die 72 % der Natriumionen in Zeolith Y ersetzen, die sich in den Superkäfigen befinden, da nur diese durch das Lanthan(III)hydrat erreicht werden können. Bei Temperaturen oberhalb 500 °C können die Lanthanionen jedoch ihre Hydrathülle abstreifen und dann sogar in die Sodalith-Käfige wandern.

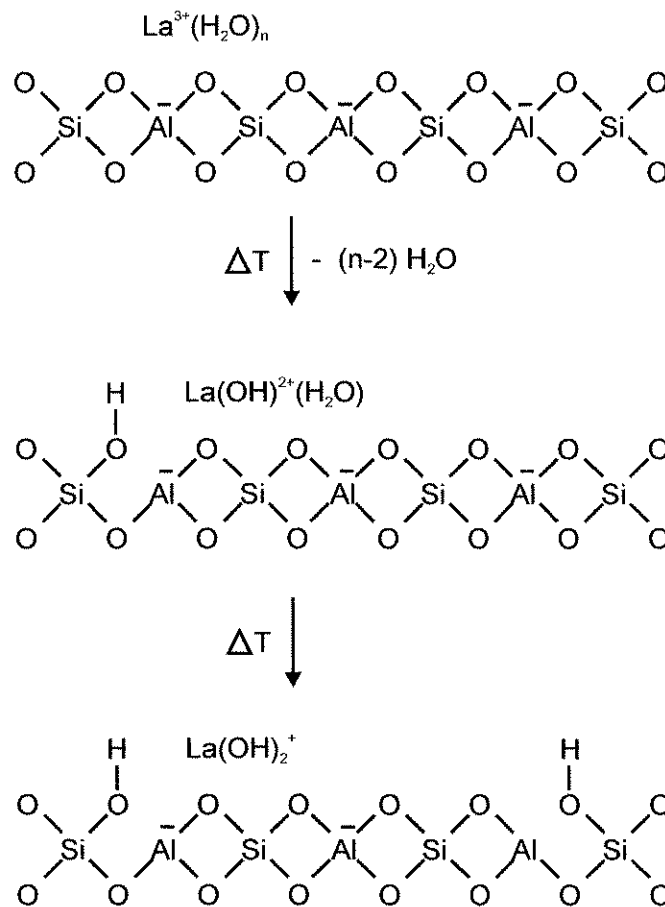


Abb. 2.10: Hirschler-Plank-Mechanismus für die Entstehung saurer Zentren bei der Dehydratisierung von Zeolithen, die mehrwertige Kationen enthalten.

Auch die Stärke der aciden Zentren hängt mit dem Aluminiumgehalt im Gerüst zusammen. Hierfür gilt, dass die mit $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern assoziierten Hydroxid-Gruppen umso stärker sauer sind, je geringer ihre Konzentration, d.h. je isolierter die $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraedern im Gerüst sind. Dies ist dann der Fall, wenn sich in der ersten und zweiten Koordinationsphäre keine weiteren Aluminiumionen mehr befinden. Die Stärke der einzelnen Zentren erreicht dann ein Maximum [64]. Dies hat zur Folge, dass die katalytische Aktivität trotz abnehmendem Aluminiumgehalt im Gitter zunächst weiter ansteigen bzw. konstant hoch bleiben kann. So wurde z.B. für einen Y-Zeolith gezeigt, dass im Bereich von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,5$ bis 10 die Zunahme der Stärke der aciden Zentren die Abnahme der Konzentration überkompensiert [61].

Ebenfalls von Bedeutung für die katalytische Aktivität von Zeolithen ist die Lage und damit die Zugänglichkeit der Brønsted-aciden Zentren für Reaktanden. Oftmals können diese aktiven Zentren an für die Edukte einer Reaktion nicht erreichbaren Stellen wie etwa in 8-Ring-Poren lokalisiert sein [61].

Zur Charakterisierung der aciden Zentren eignen sich sowohl die Protonen-Festkörper-NMR-Spektroskopie als auch die Infrarot-Spektroskopie. Zusätzlich werden oft basische Sondenmoleküle eingesetzt, die mit den sauren Zentren wechselwirken und dann ebenfalls spektroskopisch untersucht werden. Aus der Stärke der Bindung des Sondenmoleküls mit dem sauren Zentrum ergeben sich Hinweise auf die Art und Stärke der aciden Zentren im Zeolithinnern. Auch die Zugänglichkeit der einzelnen Zentren für katalytisch interessante Kohlenwasserstoffe kann im Rahmen einer Größenvariation des Sondenmoleküls überprüft werden. Eine häufig eingesetzte Methode ist die temperaturprogrammierte Desorption von basischen Sondenmolekülen wie z.B. dem in dieser Arbeit eingesetzten Pyridin. Diese Methode ist weiter unten näher beschrieben.

2.2.2 Isomorphe Substitution

In Zeolithen werden die zur Erzeugung der aciden Zentren nötigen negativen Ladungen durch Aluminium auf tetraedrisch koordinierten Gerüstpositionen erzeugt. Den Ersatz von Aluminium durch Bor oder Gallium, aber auch durch Beryllium, Eisen, Chrom, Phosphor oder Magnesium, bei der Synthese oder nachträglich, bezeichnet man als isomorphe Substitution. Die Acidität des resultierenden Alumo-, Boro- oder Gallosilikats hängt von der Länge und Stärke der Me-O-Bindung (Me = Al, B, Ga) und von der Elektronegativität des Metall-Atoms ab. Zur Beschreibung der Elektronegativität in Festkörpern hat sich das Konzept von Sanderson bewährt [65], das für eine Abnahme der Elektronegativität folgende Reihenfolge angibt: $\text{Al} > \text{Ga} > \text{B}$. Als Konsequenz daraus wird für die Stärke der sauren Zentren ebenfalls die Reihenfolge $\text{Al} > \text{Ga} > \text{B}$ erwartet, was auch durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen bestätigt werden konnte [66-68]. Experimentell werden diese Aussagen durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie Desorptionsmessungen mit basischen Sondenmolekülen bestätigt [68].

2.2.3 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Mit der Methode der temperaturprogrammierten Desorption geeigneter basischer Sondenmoleküle, die mit dem sauren Zentrum wechselwirken, ist es möglich, Stärke und Anzahl der aciden Zentren zu bestimmen. Die zur Desorption notwendige Temperatur ist dabei ein Maß für die Stärke, die Menge der desorbierten Sondenmoleküle ein Maß für die Anzahl der aciden Zentren.

Bei der Wahl des Sondenmoleküls müssen einige Punkte beachtet werden: Das Sondenmolekül sollte in der Größe zum einen so gewählt sein, dass die Diffusion der Base in den Zeolith kein Hindernis darstellt. Zum anderen sollte die Größe jedoch auch mit der von relevanten Edukten für spätere Katalysereaktionen vergleichbar sein, so dass Aussagen über die Zugänglichkeit der aktiven Zentren für die Reaktanden gemacht werden können. Die Basizität sollte in einem Bereich liegen, der es erlaubt, acide Zentren hinsichtlich ihrer Art (Brønsted- oder Lewis-acide) und Stärke zu unterscheiden. Ferner sollte gewährleistet sein, dass die Sondenmoleküle nicht mit sich selbst reagieren. Da in dieser Arbeit die hergestellten Molekularsiebe in der Disproportionierung von Ethylbenzol eingesetzt werden sollten, wurde Pyridin, welches von der Größe vergleichbar mit Ethylbenzol ist, als Sondenmolekül gewählt.

Auch die experimentellen Bedingungen spielen bei der Beurteilung der Desorptionsexperimente eine entscheidende Rolle. Das Molekularsieb wird zuerst mit einem Strom des Sondenmoleküls in Kontakt gebracht. Dann werden bei niedrigeren Temperaturen die in den Poren verbliebenen, nicht an den sauren Zentren adsorbierten Sondenmoleküle mit einem Inertgasstrom ausgespült. Hier kann z.B. eine zu hoch gewählte Spültemperatur dazu führen, dass bereits während des Spülvorgangs auch die an den sauren Zentren adsorbierten Sondenmoleküle desorbiert werden. Anschließend wird der Zeolith aufgeheizt, was zu einer Desorption der Sondenmoleküle von den sauren Zentren führt. Die jeweilige Desorptionstemperatur gibt Auskunft über die Stärke der aktiven Zentren; die Menge der desorbierten Sondenmoleküle zeigt dagegen die Anzahl der aktiven Zentren an. Zu kurze Desorptionszeiten bzw. eine zu geringe Endtemperatur können somit dazu führen, dass nicht alle Moleküle auch wieder desorbiert werden, was zu Fehlinterpretationen führen kann. Zum Einstellen dieser Parameter wurden in der vorliegenden Arbeit außer an den Molekularsieben mit

IFR-Topologie auch Messungen an LaNaY-72 durchgeführt, dessen Verhalten in der Literatur bereits beschrieben wurde [69, 70].

2.3 Katalytische Testreaktionen zur Charakterisierung von Molekularsieben

Katalytische Testreaktionen wurden schon früh in der Zeolith-Forschung angewandt. Sie bieten - neben der kristallographischen Bestimmung der Zeolithstruktur - die Möglichkeit, Näheres über die Eigenschaften, wie effektiver Porendurchmesser, Porenstruktur oder auch die Zugänglichkeit und Stärke der aktiven Zentren eines Molekularsiebs, zu erfahren.

Da Zeolithe acide Eigenschaften besitzen und auf einfache Weise in ihre Brønsted-saure Form überführt werden können, bieten sich vor allem säure-katalysierte Testreaktionen an. Häufig eingesetzte Testreaktionen sind das Dehydrieren von Alkoholen, das Isomerisieren von Alkenen, das Isomerisieren, Disproportionieren und Cracken von Alkylaromaten oder das Cracken von Alkanen. Wird ein Edelmetall auf den Brønsted-sauren Zeolith imprägniert, so wird dieser zum bifunktionellen Katalysator, der sich für das Isomerisieren und Hydrocracken von z.B. *n*-Alkanen und Naphthenen eignet [71].

Geeignete Testreaktionen sollten sich durch ein in genügender Reinheit leicht verfügbares Edukt, ein einfach zu analysierendes Produktspektrum und das Auftreten von möglichst wenig Nebenreaktionen auszeichnen. Darüber hinaus sollte die katalytische Reaktion nicht zu einer Desaktivierung des eingesetzten Katalysators führen. Die grundlegenden Reaktionsmechanismen müssen bekannt sein und der reaktionstechnische Aufwand für einen Routinebetrieb sollte nicht zu groß sein.

Vor allem die formselektiven Eigenschaften eines Zeoliths werden genutzt, um die Abmessungen des Porensystems genauer zu studieren. Idealerweise erhält man mit der Ausführung einer einzigen Testreaktion gleich mehrere Informationen über die Porenarchitektur, wie z.B. eine Einteilung in mittel- oder weitporige Zeolithe, Informationen ob ein ein- oder ein mehrdimensionales Porensystem vorliegt sowie über die Verteilung und Stärke der aktiven Zentren im Zeolith.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung der sauren Zentren die temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin sowie die Disproportionierung von Ethylbenzol und die Isomerisierung bzw. das Hydrocracken von *n*-Decan durchgeführt. Die beiden letzteren Testreaktionen dienten darüber hinaus zur Charakterisierung des Porensystems.

2.3.1 Die Disproportionierung von Ethylbenzol

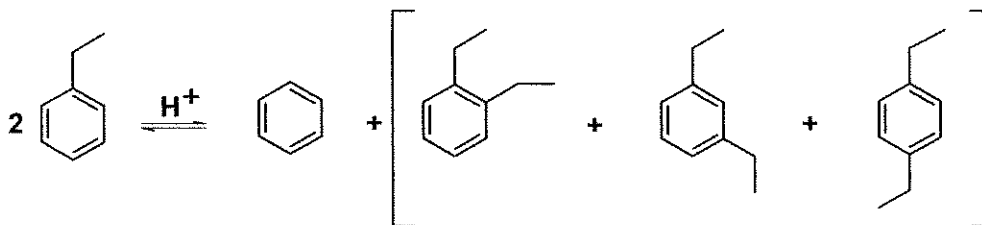
Die Ethylbenzol-Disproportionierung wurde 1982/1983 von Karge et al. zur Bestimmung der Brønsted-Acidität von Mordeniten und Faujasiten eingeführt, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit als proportional zur Anzahl der stark sauren Brønsted-Zentren erwiesen hatte [72, 73]. Im Jahre 1986 zeigten Weitkamp et al., dass die Disproportionierung von Ethylbenzol auch zur Unterscheidung von mittel- und weitporigen Zeolithen geeignet ist, d.h. Zeolithe unbekannter Struktur können hinsichtlich ihres Porensystems charakterisiert werden [8]. Aufgrund der dort beschriebenen Ergebnisse bemüht sich die Katalyse-Kommission der IZA seit 1994 um die Einführung der Disproportionierung von Ethylbenzol als offizielle Testreaktion für Zeolithe [74].

Bei der Ethylbenzol-Disproportionierung handelt es sich prinzipiell um die Umsetzung eines Alkylaromaten an sauren Katalysatoren. Diese kann grundsätzlich nach folgenden drei Reaktionstypen, zu denen es jeweils unterschiedliche mechanistische Vorstellungen gibt, ablaufen:

- Transalkylierung;
- Isomerisierung der Seitenketten am aromatischen Kern;
- Dealkylierung der Seitenketten und Alkylierung des Reaktionspartners.

Die Disproportionierung stellt dabei einen Sonderfall der Transalkylierung dar, da es sich bei den beiden Reaktionspartnern um zwei gleiche Moleküle handelt.

Als Produkte liefert die Disporportionierung von Ethylbenzol Benzol und die drei Isomeren 1,2-, 1,3- und 1,4-Diethylbenzol.



Aufgrund der unterschiedlichen sterischen Abmessung der drei Diethylbenzol-Isomeren ist bei einer Reaktion an bzw. in einem sauren Zeolith mit kleineren Porenöffnungen eine vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichende Selektivität für die einzelnen Diethylbenzol-Isomeren zu erwarten. Die Moleküldurchmesser der Isomeren sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Sie wurden mit dem Programm PCMODEL 4.0 (kommerziell erhältliches Programm zur Ermittlung von Molekülgeometrien) errechnet [75].

Tab. 2.2: Kritische Moleküldurchmesser der Diethylbenzol-Isomeren.

Diethylbenzol-Isomere	Moleküldurchmesser / nm
1,2-DE-Bz (<i>ortho</i>)	0,63
1,3-DE-Bz (<i>meta</i>)	0,64
1,4-DE-Bz (<i>para</i>)	0,55

Das *meta*-Isomere besitzt den größten Moleküldurchmesser. Jedoch ist es durch die Anordnung der Ethyl-Substituenten in 1,3-Position von länglicher Form und somit im Gegensatz zum *ortho*-Isomeren mit den direkt benachbarten Substituenten am Benzolring in der Lage, durch hinreichend große Zeolithporen zu diffundieren. Mit Abstand

das schmalste Isomer ist das 1,4-Diethylbenzol. Dieses kann sich auch in 10-Ring-Poren relativ ungehindert bewegen.

Bei einer Diskussion über Formselektivitätseffekte in Molekularsieben sollte aber auch die Formselektivität hinsichtlich der Übergangszustände einer Reaktion beachtet werden. Für die Disproportionierung von Ethylbenzol werden im wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert, zum einen der nach Streitwieser und Reif benannte Mechanismus [76], der über den sperrigen Übergangszustand eines Biphenylethan-Kations verläuft, und zum andern der Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus [77, 78].

Der Mechanismus über Biphenylethan-Kationen nach Streitwieser und Reif

Im Jahr 1960 führten Streitwieser und Reif kinetische Untersuchungen zur Ethylbenzol-Disproportionierung in flüssiger Phase mit Aluminiumchlorid in Salzsäure als Katalysator durch. Aufgrund von Experimenten mit isotopenmarkiertem Ethylbenzol konnten sie einen über Biphenylethan-Kationen verlaufenden Mechanismus als Carbeniumion-Kettenreaktion vorschlagen, der in Abbildung 2.11 dargestellt ist [79].

Ausgehend von einer Protonierung von Styrol, welches auch nach einer chromatographischen Säuberung immer in Spuren im Ethylbenzol enthalten ist, wird zunächst ein Phenylethyl-Kation **1** erzeugt, das mit Ethylbenzol **2** zu dem sperrigen Biphenylethan-Kation **3** reagiert. Dieses lagert sich in einem Deprotonierungs-Protonierungs-Schritt zum Kation **4** um, welches unter Abspaltung von Benzol **5** das Diethylbenzol-Kation **6** bildet. Dieses Kation überträgt seine Ethylgruppe auf ein neues Molekül Ethylbenzol **7**. Gleichzeitig entsteht dadurch Diethylbenzol **8** und liefert das zur Aufrechterhaltung des Reaktionszyklus notwendige Phenylethyl-Kation **1**.

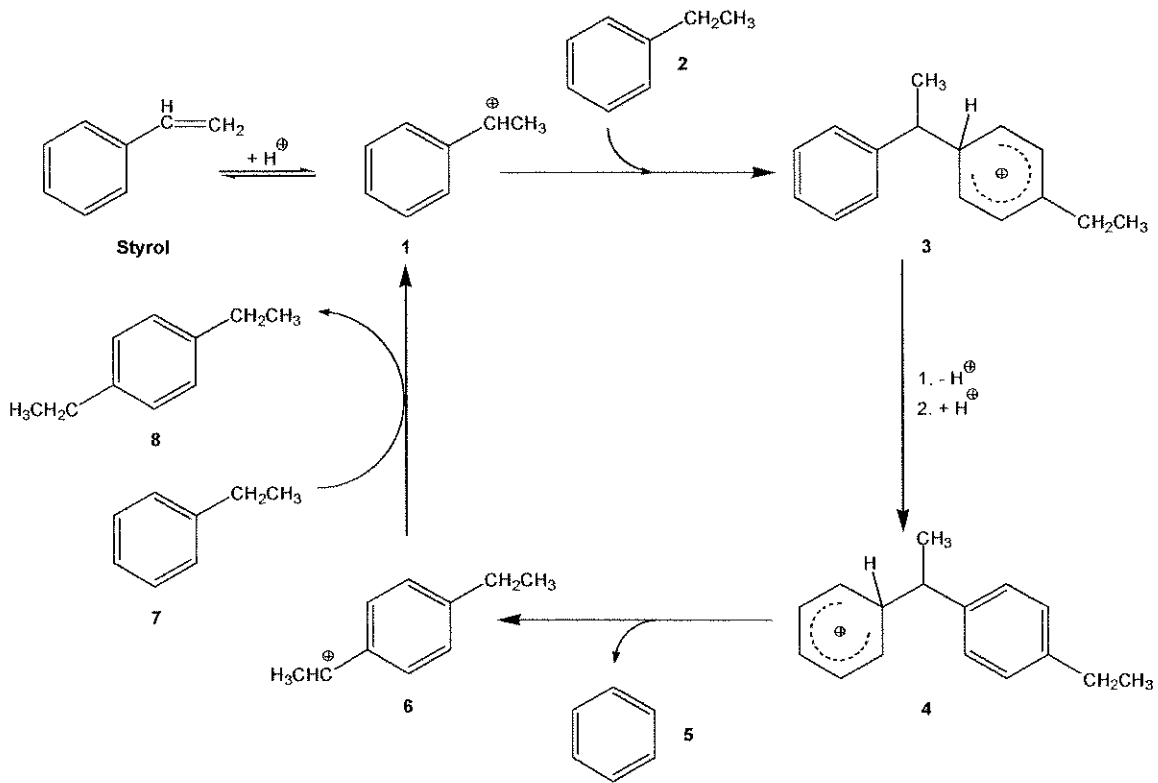


Abb. 2.11: Die Disproportionierung von Ethylbenzol nach dem Streitwieser-Reif-Mechanismus.

Der Mechanismus der Dealkylierung/Alkylierung

Erst sehr viel später wurde für die heterogene Katalyse an Zeolithen in der Gasphase ein Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus vorgeschlagen [77, 78].

Bei diesem (Abbildung 2.12) wird zunächst Ethylbenzol **1** zum Phenylethankation **2** protoniert. In einem zweiten Schritt wird dieses unter Bildung von Benzol **3** und eines Ethyl-Kations **4** dealkyliert. Dieses Ethyl-Kation **4** kann im darauffolgenden Alkylierungsschritt an ein weiteres Ethylbenzol **5** anlagern. Nach der Deprotonierung des Carbokations **6** liegt dann Diethylbenzol **7** vor.

Als häufig beobachtete Nebenreaktion bei hohen Temperaturen kann bei diesem Mechanismus das intermediär gebildete Ethyl-Kation **4** zu Ethen **8** deprotoniert werden.

Dadurch wird die Reaktionsfolge unterbrochen und kein Diethylbenzol mehr gebildet. Der Umsatz an Ethylbenzol sowie die Ausbeute an Benzol steigen jedoch weiter an.

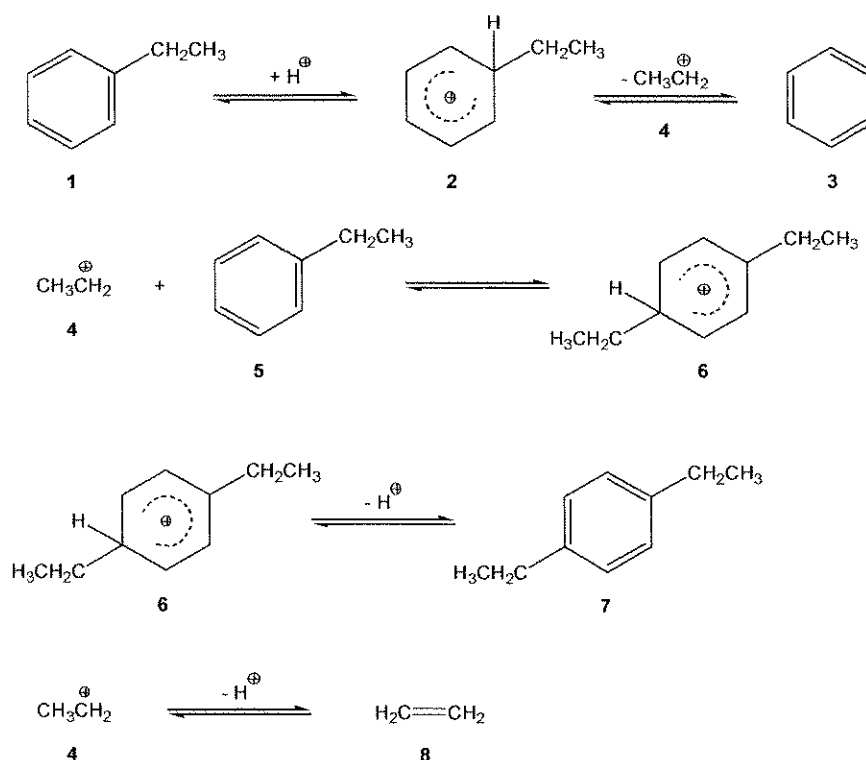


Abb. 2.12: Die Ethylbenzol-Disproportionierung nach dem Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus.

Der Reaktionsablauf in Zeolithen

Nach welchem der beiden oben beschriebenen Mechanismen die Ethylbenzol-Disproportionierung im konkreten Fall abläuft, hängt von der Zeolithstruktur und der Aktivität der Brønsted-sauren Zentren sowie von der Reaktionstemperatur ab. Die Aktivierungsenergie ist beim Streitwieser-Reif-Mechanismus durch die mögliche Resonanzstabilisierung des Biphenylethankations niedriger als beim Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus. Daher läuft in weitporigen Zeolithen bevorzugt der Streitwieser-Reif-Mechanismus ab, da sich in diesen der sperrige Übergangszustand des Biphenylethan-Kations bilden kann. In mittelporigen Zeolithen wird jedoch häufig der Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus favorisiert, da die Bildung des

Biphenylethan-Kations aus sterischen Gründen erschwert wird. Bei höheren Temperaturen kann der Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus, der im Vergleich zum Streitwieser-Reif-Mechanismus die höhere Aktivierungsenergie besitzt, auch bei weitporigen Zeolithen bevorzugt auftreten. Erkennbar wird dies an der Abnahme der Diethylbenzol-Ausbeute im Vergleich zur Benzol-Ausbeute mit steigender Temperatur und je nach experimentellen Bedingungen auch im Auftreten von Ethen im Produktspektrum.

Als charakteristisch für weitporige Zeolithe zeigte sich bisher das Auftreten einer Induktionsperiode (das Anwachsen des Umsatzes an Ethylbenzol zu Beginn der Reaktion bis zu einem Maximum) sowie eine anschließende quasi-stationäre Phase während der der Umsatz nicht oder nur langsam mit der Katalysatorlaufzeit abnimmt. Weiterhin sind die Isomeren-Selektivitäten der Diethylbenzole weitgehend unabhängig vom Umsatz und es treten Ausbeuteverhältnisse von Diethylbenzol zu Benzol Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} von ca. 0,85 bis 0,9 auf. An mittelporigen Zeolithen hingegen treten Ausbeuteverhältnisse Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} von etwa 0,7 bis 0,75 auf. Gleichzeitig sind eine deutliche Bevorzugung des 1,4-Diethylbenzols, die Abwesenheit einer Induktionsperiode sowie eine im Vergleich zu weitporigen Zeolithen schnellere Desaktivierung zu beobachten [8, 69, 70, 80].

Das thermodynamische Gleichgewicht

Bei der Disproportionierung von Ethylbenzol werden aus Ethylbenzol Benzol sowie die drei konstitutionsisomeren Diethylbenzole 1,2-DE-Bz (*ortho*), 1,3-DE-Bz (*meta*) und 1,4-DE-Bz (*para*) gebildet (Abbildung 2.13). Um den Umsatz an den eingesetzten zeolithischen Katalysatoren sowie den Einfluss von deren Formselektivität auf die Verteilung der Diethylbenzol-Isomeren beurteilen zu können, muß die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bekannt sein. Dieses wird im Folgenden berechnet (vergl. [81]).

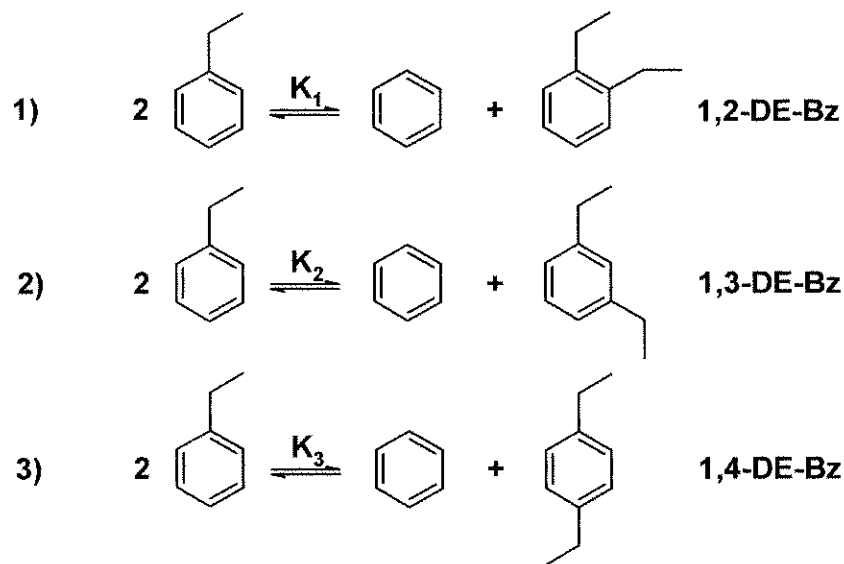


Abb. 2.13: Bildung der drei Konstitutionsisomere bei der Disproportionierung von Ethylbenzol (K_1 , K_2 und K_3 bezeichnen die Gleichgewichtskonstanten).

Der Stoffmengenbruch jeder Komponente der Reaktion ist gegeben durch:

$$x_{i,Gl} = \frac{x_i^{ein} + \frac{\nu_{i1}}{|\nu_{k1}|} x_k^{ein} (U_{k,1})_{Gl} + \frac{\nu_{i2}}{|\nu_{k2}|} x_k^{ein} (U_{k,2})_{Gl} + \frac{\nu_{i3}}{|\nu_{k3}|} x_k^{ein} (U_{k,3})_{Gl}}{1 + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)^1}{|\nu_{k1}|} x_k^{ein} (U_{k,1})_{Gl} + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)^2}{|\nu_{k2}|} x_k^{ein} (U_{k,2})_{Gl} + \frac{\left(\sum_i \nu_i\right)^3}{|\nu_{k3}|} x_k^{ein} (U_{k,3})_{Gl}} \quad (2-1)$$

wobei x_k^{ein} Stoffmengenbruch des Ethylbenzols vor der Reaktion (= 1)

$(U_{k,n})_{Gl}$ Gleichgewichtsumsatz des Ethylbenzols für Reaktion „n“

ν_i stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i

ν_k stöchiometrischer Koeffizient der Komponente k (Ethylbenzol)

Daraus ergibt sich für die Stoffmengenbrüche der Edukte und Produkte (die Indizes Gl und k werden der Einfachheit halber weggelassen):

$$x_{\text{EBz}} = \frac{1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3}{1} = 1 - \frac{1}{2}U_1 - \frac{1}{2}U_2 - \frac{1}{2}U_3 \quad (2-2)$$

$$x_{\text{Bz}} = \frac{\frac{1}{2}U_1 + \frac{1}{2}U_2 + \frac{1}{2}U_3}{1} = \frac{1}{2}U_1 + \frac{1}{2}U_2 + \frac{1}{2}U_3 \quad (2-3)$$

$$x_{1,2-\text{DE-Bz}} = \frac{\frac{1}{2}U_1}{1} = \frac{1}{2}U_1 \quad (2-4)$$

$$x_{1,3-\text{DE-Bz}} = \frac{\frac{1}{2}U_2}{1} = \frac{1}{2}U_2 \quad (2-5)$$

$$x_{1,4-\text{DE-Bz}} = \frac{\frac{1}{2}U_3}{1} = \frac{1}{2}U_3 \quad (2-6)$$

Außerdem gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_3

$$K_1 = \frac{x_{\text{Bz}} \cdot x_{1,2-\text{DE-Bz}}}{(x_{\text{EBz}})^2} \quad (2-7)$$

$$K_2 = \frac{x_{\text{Bz}} \cdot x_{1,3-\text{DE-Bz}}}{(x_{\text{EBz}})^2} \quad (2-8)$$

$$K_3 = \frac{x_{\text{Bz}} \cdot x_{1,4-\text{DE-Bz}}}{(x_{\text{EBz}})^2} \quad (2-9)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 lassen sich nach

$$\ln K_i = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \Delta G_{B,i}^{\circ} \quad (2-10)$$

aus den entsprechenden Standard-Bildungsenthalpien berechnen, die dem Tabellenwerk von Stull, Westrum und Sinke [82] entnommen werden können.

Durch Einsetzen erhält man für die Gleichgewichtskonstanten folgende Ausdrücke:

$$K_1 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2} U_1}{\left(1 - \frac{1}{2} U_1 - \frac{1}{2} U_2 - \frac{1}{2} U_3\right)^2} \quad (2-11)$$

$$K_2 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2} U_2}{\left(1 - \frac{1}{2} U_1 - \frac{1}{2} U_2 - \frac{1}{2} U_3\right)^2} \quad (2-12)$$

$$K_3 = \frac{\frac{1}{2}(U_1 + U_2 + U_3) \cdot \frac{1}{2} U_3}{\left(1 - \frac{1}{2} U_1 - \frac{1}{2} U_2 - \frac{1}{2} U_3\right)^2} \quad (2-13)$$

Diese Gleichungen können zu

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{U_1}{U_2}, \quad \frac{K_1}{K_3} = \frac{U_1}{U_3} \quad \text{und} \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{U_2}{U_3} \quad (2-14 - 2-16)$$

vereinfacht werden, müssen jedoch iterativ gelöst werden.

Für den Gleichgewichtsumsatz ergibt sich dann

$$U_{\text{ges.}} = U_1 + U_2 + U_3. \quad (2-17)$$

Die Isomeren-Selektivitäten können durch Einsetzen von U_1 bis U_3 in die Gleichungen für die Stoffmengenbrüche ermittelt werden. Die für den Temperaturbereich von 30 °C bis 320 °C berechneten Umsätze und Isomeren-Anteile sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

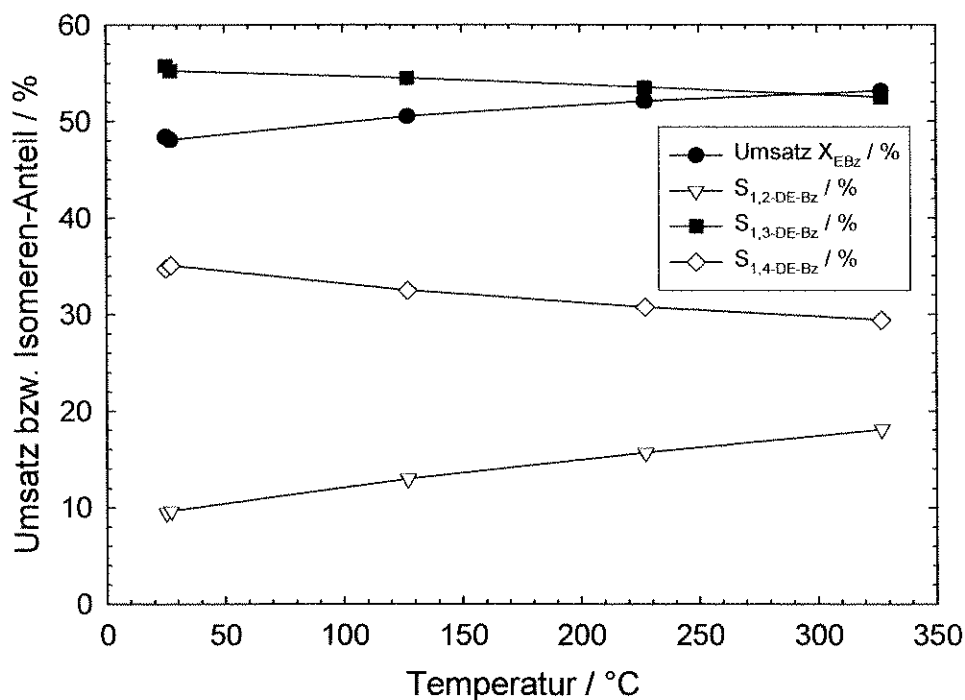


Abb. 2.14: Gleichgewichtsumsatz an Ethylbenzol sowie Gleichgewichtszusammensetzung des Isomerengemischs der Diethylbenzole in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.3.2 Das Isomerisieren von *n*-Decan

Werden bifunktionelle, d.h. Brønsted-saure und zusätzlich mit einem Edelmetall wie Platin oder Palladium beladene Zeolith-Katalysatoren unter Wasserstoff-Atmosphäre mit *n*-Alkanen in Kontakt gebracht, so erhält man Produkte, die sowohl durch Isomerisierung als auch durch Hydrocracken des Edukts entstehen. Ein großer Vorteil der Isomerisierungsreaktionen für die Charakterisierung von Molekularsieben ist, dass so gut wie keine Desaktivierung des Katalysators durch z.B. Koksbildung auftritt. Da darüber hinaus der Mechanismus heute weitgehend aufgeklärt ist, können aus dem Produktspektrum Rückschlüsse auf die Aktivität, die Acidität und die Porenstruktur der als Katalysatoren eingesetzten Molekularsiebe gezogen werden. Dabei präzisieren sich die Informationen über die formselektiven Eigenschaften der Zeolithe mit zunehmender Kettenlänge des eingesetzten *n*-Alkans. So konnte z.B. die Struktur von ZSM-12 anhand der Isomerisierung von *n*-Decan vorausgesagt werden, bevor sie kristallographisch gelöst wurde [30].

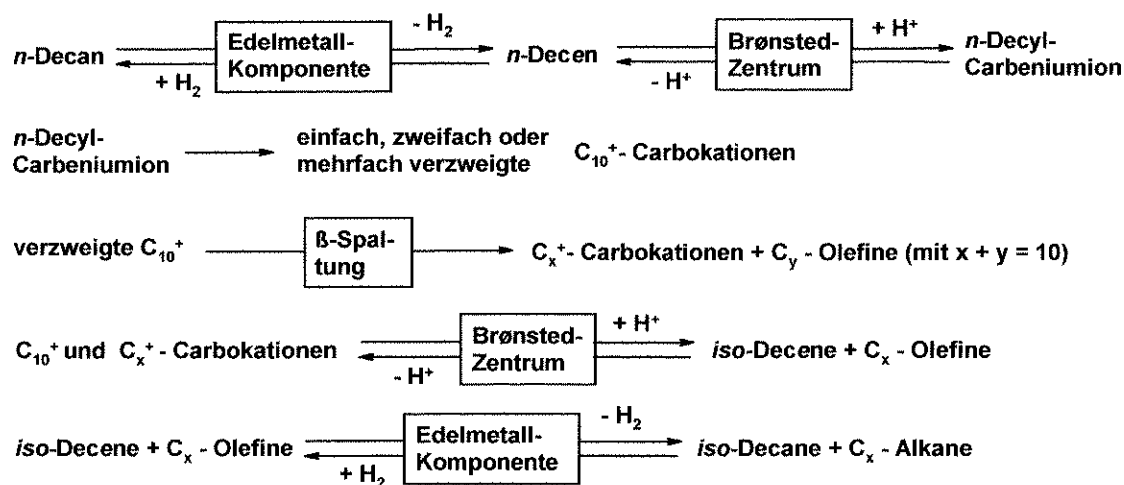


Abb. 2.14: Mechanismus der Umsetzung von *n*-Alkanen an bifunktionellen Katalysatoren (nach Coonradt und Garwood [83]).

Der Reaktionsverlauf beim Isomerisieren bzw. Hydrocracken des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten *n*-Decans nach dem klassischen Mechanismus nach Coonradt und Garwood [83] ist in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt.

Zunächst bildet sich durch Dehydrierung von *n*-Decan an der Edelmetall-Komponente *n*-Decen. Dieses wird an den Brønsted-sauren Zentren protoniert, so dass unverzweigte Decyl-Carbeniumionen entstehen. Während diese noch an den sauren Zentren adsorbiert sind, können sie sich zu einfach, zweifach oder mehrfach verzweigten Decyl-Carbeniumionen umlagern. Diese Isomerisierung zu verzweigten Kohlenwasserstoffen verläuft bei ausreichendem Platzangebot in den Zeolithporen über protonierte Cyclopropane (PCP-Mechanismus) [84]. Nun sind zwei weitere Wege denkbar: Zum einen können die *iso*-Decyl-Carbeniumionen deprotoniert werden, dann als *iso*-Decen vom sauren Zentrum desorbieren und nach Hydrierung am Metall als *iso*-Decane mit einer oder mehreren Verzweigungen vorliegen. Eine zweite Möglichkeit zur Weiterreaktion tritt dann auf, wenn sich in ausreichender Anzahl Decan-Isomere gebildet haben. Dann nämlich wird ein energetisch günstiger Weg zum Cracken der sorbierten Decyl-Carbeniumionen nach den Regeln der ionischen β -Spaltung frei. Wichtig ist dabei, dass die Geschwindigkeit der β -Spaltung mit dem Grad der Verzweigung stark zunimmt (Abbildung 2.15). Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass dreifach verzweigte Decan-Isomere beim Hydroisomerisieren von *n*-Decan an Zeolithen bislang so gut wie nicht beobachtet wurden [85]. Die Geschwindigkeit beim Cracken der dreifach verzweigten *iso*-Decyl-Carbeniumionen ist so schnell, dass die dreifach verzweigten *iso*-Decyl-Isomeren nicht mehr gebildet werden können. Die Produkte der β -Spaltung sind ein neues Alkyl-Carbeniumion mit kürzerer Kettenlänge und ein Alken, welches dann entweder zum entsprechenden Alkan hydriert oder zu einem neuen Carbeniumion deprotoniert werden kann. Die Carbeniumionen können anschließend wieder isomerisiert und/oder gecrackt werden.

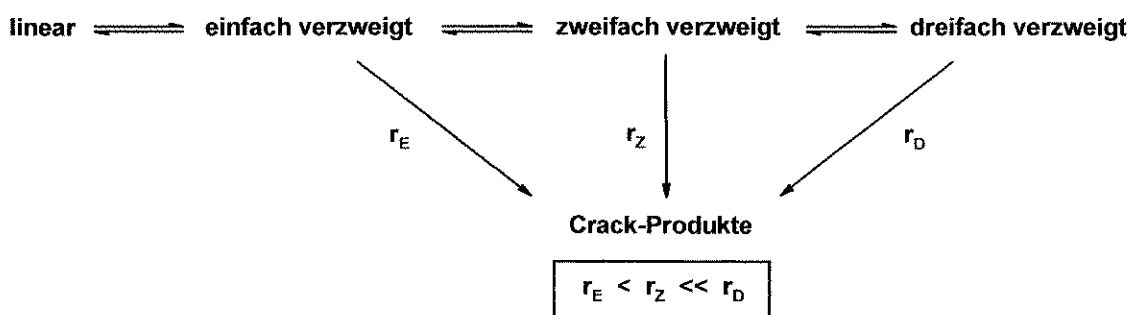


Abb. 2.15: Reaktionsschema für die Isomerisierung bzw. das Hydrocracken von *n*-Alkanen, wobei *r* die Reaktionsgeschwindigkeiten des Crackens darstellt.

Prinzipiell kann zwischen vier Formen der ionischen β -Spaltung unterschieden werden (Abbildung 2.16). Die energetisch günstigste Form ist diejenige vom Typ A. Hierbei wird ein tertiäres Alkyl-Carbeniumion mit Verzweigungen in α, α, γ -Stellung in ein neues tertiäres Alkyl-Carbeniumion sowie ein Alken gespalten. β -Spaltungen vom Typ B sind dadurch gekennzeichnet, dass aus einem sekundären ein tertiäres (B_1) bzw. aus einem tertiären ein sekundäres (B_2) Carbeniumion entsteht. Dazu muss das Ausgangs-Alkyl-Carbeniumion Verzweigungen in α, α - bzw. α, γ -Position besitzen. Bei β -Spaltungen vom Typ C bildet sich aus einem sekundären wieder ein sekundäres Carbeniumion und bei Typ D ein primäres aus einem sekundären Alkyl-Carbeniumion.

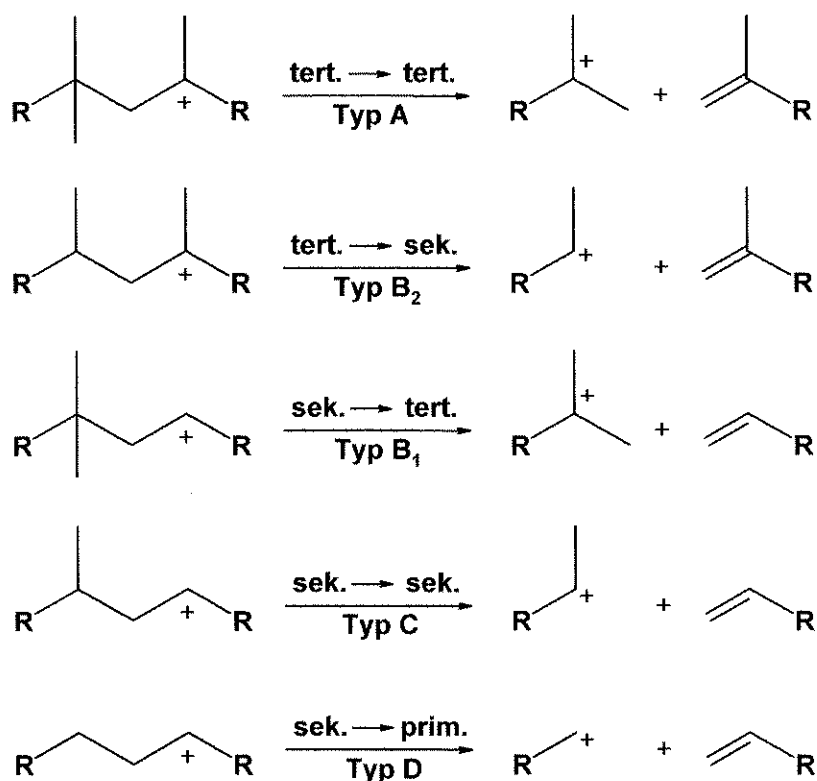


Abb. 2.16: Mögliche Formen der β -Spaltung von Alkyl-Carbeniumionen.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist:

- Die Geschwindigkeit der ionischen β -Spaltung nimmt von Typ A nach Typ D stark ab.
- Der Platzbedarf der Alkyl-Carbeniumionen steigt von Typ D nach Typ A an.
- Es ist eine Mindestanzahl an Kohlenstoff-Atomen für die verschiedenen Typen der β -Spaltung erforderlich (8 C-Atome für Typ A, 7 für Typ B, 6 für Typ C und 5 für Typ D).

Je nach Kohlenstoff-Anzahl des Ausgangs-Moleküls kann das Edukt also mehrfach isomerisieren und anschließend nach einer der Formen der β -Spaltung gecrackt werden. Es ist aber möglich, dass der energetisch bevorzugte Weg via Typ A-Spaltung in kleineren Porensystemen mangels Platzangebot nicht stattfinden kann, selbst wenn der Reaktand acht oder mehr Kohlenstoff-Atome besitzt. Das System muss dann auf β -Spaltungen vom Typ B oder sogar Typ C ausweichen. Dies hat ein geändertes Produktspektrum zur Folge [86].

Formselektivitäts-Effekte können sich auch im Bereich der Selektivitäten für die einzelnen verzweigten Isomeren zeigen. In weitporigen Molekularsieben ist beispielsweise die Bildung der vier möglichen Methylnonane 2-Methylnonan, 3-Methylnonan, 4-Methylnonan und 5-Methylnonan über den PCP-Mechanismus sterisch nicht gehindert. Bei Zeolithen mit kleineren Porenöffnungen hingegen kann die Bildung der protonierten Cyclopropane soweit gehemmt sein, dass sich die Verteilung der vier Methylnonan-Isomeren von der nach dem PCP-Mechanismus erwarteten statistischen Verteilung hin zum thermodynamischen Gleichgewicht der Methylnonane untereinander verschiebt (Tabelle 2.3).

Tab. 2.3: Verteilung der Isomeren-Selektivitäten der vier möglichen Methylnonane bei der Isomerisierung von *n*-Decan nach dem PCP-Mechanismus bzw. im thermodynamischen Gleichgewicht.

	Verteilung nach dem PCP- Mechanismus / % [9]	Thermodynamisches Gleichgewicht / % [87]
2-Methylnonan	16,7	29,4
3-Methylnonan	33,3	28,3
4-Methylnonan	33,3	28,3
5-Methylnonan	16,7	14,0

In mittelporigen Zeolithen ist jedoch die Bildung von 4- und vor allem von 5-Methylnonan stark behindert. Dies kann sowohl auf sterische Einschränkungen bei der Bildung von Übergangszuständen als auch auf mögliche sterische Einschränkungen bei der Produkt-Diffusion zurückzuführen sein. Als gutes Unterscheidungskriterium zwischen mittel- und weitporigen Katalysatoren wurde daher in der Literatur das Verhältnis der Ausbeuten von 2- zu 5-Methylnonan bei einem Umsatz von 5 % festgesetzt. Dieser als Refined Constraint Index CI° bezeichnete Wert liegt bei weitporigen Zeolithen typischerweise zwischen 1,0 und 2,1, bei mittelporigen Zeolithen deutlich darüber ($> 2,7$).

Ein weiteres wichtiges Merkmal der *n*-Decan-Isomerisierung an Zeolithen ist die Verteilung der Crackprodukte bezüglich ihrer Kohlenstoff-Anzahl. Nach dem klassischen Mechanismus nach Coonradt und Garwood mit den bevorzugten β -Spaltungen von Typ A, B oder auch C treten keine Alkane mit ein oder zwei Kohlenstoff-Atomen, also Methan oder Ethan, auf. Diese könnten erst beim energetisch sehr ungünstigen Fall einer β -Spaltung vom Typ D auftreten, dem aber die Isomerisierung zu verzweigten Carbeniumionen und anschließende Crackreaktionen zu C_3 - bis C_7 -Fragmenten zuvorkommen. Am wahrscheinlichsten (beim Einsatz von *n*-Decan) ist dabei eine Kohlenstoff-Anzahl von fünf C-Atomen. Ist jedoch das

Verhältnis zwischen Brønsted-sauren Zentren und Edelmetall-Komponente unausgeglichen, d.h. ist die Acidität im Zeolith nur schwach ausgeprägt und ist viel Platin, Palladium o.ä. in den Poren enthalten, so kann es zu Hydrogenolyse am Metall-Zentrum kommen. Hierbei werden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen unter Addition von Wasserstoff gespalten, was sich im Auftreten von Methan, Ethan sowie Octan und Nonan äußert. Ebenso ist das Vorliegen einer im Vergleich zur Anzahl der sauren Zentren zu großen Anzahl an Edelmetall-Komponenten am Verhältnis der Ausbeuten von *iso*- zu *n*-Butan bzw. der Ausbeuten von *iso*- zu *n*-Pentan erkennbar. Liegt bei mittleren bis hohen Umsätzen deutlich mehr verzweigtes Butan bzw. Pentan als das entsprechende *n*-Alkan vor, so kann davon ausgegangen werden, dass keine Hydrogenolyse stattfindet.

Das Isomerisieren bzw. Hydrocracken von *n*-Decan stellt also aufgrund seines komplexen Produktspektrums aus isomerisierten und gecrackten Produkten eine gute Testreaktion zur Charakterisierung der Porenarchitektur von Zeolithen sowie deren aktiven Komponenten dar. Dabei werden Ergebnisse, die bei Katalysereaktionen an Zeolithen mit bekannten Strukturen erzielt wurden, im Umkehrschluss auf Molekularsiebe mit unbekanntem Strukturen übertragen (Prinzip der Testreaktionen). Dieses Vorgehen setzt jedoch stets auch die Kenntnis der möglichen Reaktionswege unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichte voraus.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese der eingesetzten Zeolithe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zeolith ZSM-25 mit bislang unbekannter Struktur sowie Molekularsiebe der Strukturtypen NES (NU-87), BEA ([B]-Beta), MTW (ZSM-12), AFI (SSZ-24), IFR (ITQ-4, MCM-58, [Ga]-MCM-58 und SSZ-42) und DON (UTD-1) synthetisiert. Im Folgenden sind die Synthesevorschriften für die einzelnen Zeolithe angegeben. Sie basieren teilweise auf Literaturvorschriften mit kleineren Änderungen in Syntheszeit, Temperatur und Intensität der Durchmischung. Zeolith LaNaY-72 wurde dankenswerterweise von Herrn Dipl.-Chem. Thomas Bongers zur Verfügung gestellt.

3.1.1 Zeolith ZSM-25

Ausgehend von Literaturangaben [11] wurde die Synthese von Zeolith ZSM-25 optimiert. Zu einer Lösung von 1,08 g Natriumhydroxid in 25 g Wasser werden 2,27 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al_2O_3 , 41 Gew.-% Na_2O , Riedel-de-Haën) gegeben. Diese Lösung wird unter starkem Rühren zu einer Suspension aus 40,25 g Tetraethylammoniumbromid in 52,5 g Wasser und 6,5 g pyrogener Kieselsäure (Cabosil[®] M-5, Fluka) gegeben. Zuletzt werden 40 g Wasser hinzugefügt. Das entstandene Gel wird auf zwei 280-ml-Edelstahlautoklaven verteilt und innerhalb von 5 bis 7 Tagen bei einer Temperatur von 135°C unter ständigem Rotieren mit 57 min^{-1} kristallisiert.

3.1.2 Zeolith NU-87 (NES)

Die Synthese von Zeolith NU-87 gelang durch Zugrundelegung der Vorschrift von Casci und Stewart [17]. Zu 1,586 g Kieselsol (30 Gew.-% SiO_2 in H_2O ; Levasil VP 4038, Bayer AG) wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 0,113 g Natriumhydroxid und 0,027 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al_2O_3 , 41 Gew.-% Na_2O ,

Riedel-de-Haën) in 3,379 g Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Lösung von 0,414 g Decamethoniumbromid in 1,071 g Wasser hinzugefügt. Zuletzt wird das Gel mit 1,607 g Wasser verdünnt und in einen 23-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Zeolith NU-87 kristallisiert innerhalb von 11 Tagen bei 170 °C unter ständigem Rotieren mit 57 min⁻¹.

3.1.3 Zeolith ZSM-12 (MTW)

Analog der Literaturvorschrift [86] werden Lösungen von 12 g Triethylmethylammoniumbromid in 40 g Wasser sowie je nach gewünschtem Aluminiumgehalt des Zeoliths 0,52, 0,80 oder 1,46 g Aluminiumnitrat Nonahydrat in 10 g Wasser unter starkem Rühren zu einer Lösung von 32,6 g Natriumwasserglas (28,5 Gew.-% SiO₂, 8,8 Gew.-% Na₂O, 62,7 Gew.-% H₂O, Merck) in 40 g Wasser getropft. Anschließend wird das Gel in einen 280-ml-Edelstahlautoklaven überführt und eine Lösung von 3 g Schwefelsäure (98 Gew.-%) in 20 g Wasser unter starkem Rühren mit einem KPG-Rührer zugetropft. Die Kristallisation erfolgt innerhalb von 7 Tagen unter statischen Bedingungen bei 160 °C in einem 280-ml-Edelstahlautoklaven.

3.1.4 Zeolith SSZ-24 (AFI)

Synthese des Templats N(16)-Methylsparteiniumhydroxid

Wie in der Literatur [88] beschrieben, werden zu 50 ml einer wässrigen 3 molaren Natriumhydroxid-Lösung 21,1 g (50 mmol) (-)Sparteinsulfat Pentahydrat gegeben und so lange gerührt bis sich die Kristalle aufgelöst haben und ein Zwei-Phasen-System entstanden ist. Die organische Phase wird drei Mal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Extrakte werden über 20-30 Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das entstandene (-)Sparteinein wird in einer Lösung aus 28,3 g (75 mmol) Methyljodid in 100 ml Aceton gelöst und für 24 Stunden in der Dunkelheit gerührt. Nach der Zugabe von 50 ml Diethylether wird der ausgefallene farblose Feststoff über eine Fritte abfiltriert und zwei Mal aus 2-Propanol/Essigsäureethylester umkristallisiert. Durch

Ionenaustausch in einer mit AG 1-X8 Anionentauscher (Bio-Rad) gefüllten Säule entsteht aus einer wässrigen *N*(16)-Methylsparteiniumiodid-Lösung die entsprechende Hydroxid-Lösung. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Titration mit 0,1 molarer Salzsäure gegen Methylrot. Das Templat wird als 0,87 molare Lösung eingesetzt.

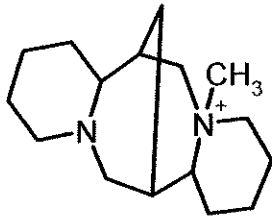


Abb. 3.1: Das *N*(16)-Methylsparteiniumkation.

Synthese des Zeoliths SSZ-24

Ausgehend von Literaturangaben [89] wurde die Synthese von Zeolith SSZ-24 modifiziert. In 9,2 ml einer wässrigen 0,87 molaren *N*(16)-Methylsparteiniumhydroxid-Lösung werden 0,166 g Lithiumhydroxid Monohydrat und 0,075 g Aluminiumnitrat Nonahydrat gelöst. Diese Lösung wird zu einer Suspension aus 2,413 g pyrogener Kieselsäure (Cab-osil® M-5, Fluka) und 28,68 g Wasser gegeben und intensiv gerührt. Nach 5 stündiger Alterung und Überführung in einen 100-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz werden dem System 7 Quarzglas-Röhrchen (Innendurchmesser 0,5 mm, Außendurchmesser 0,65 mm, Länge 50 mm) zugegeben. Die Kristallisation erfolgt innerhalb von 8 Tagen unter statischen Bedingungen bei 175 °C.

3.1.5 Molekularsiebe des Strukturtyps IFR

Herstellung des strukturdirigierenden Agens (SDA) N-Benzylchinuklidiniumbromid bzw. -hydroxid

Wie in Literaturvorschrift [41] beschrieben, werden zur Synthese von *N*-Benzylchinuklidiniumbromid (1-Benzyl-1-azabicyclo[2.2.2]-octylbromid) 38,43 g

(225 mmol) Benzylbromid und 25 g (225 mmol) Chinuklidin in 100 ml Ethanol für 16 Stunden unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach dem Abziehen eines Großteils des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer fällt *N*-Benzylchinuklidiniumbromid (SDA-Br) in quantitativer Ausbeute als farbloses Produkt aus. Schmelzpunktbestimmung (214 °C, theor. 215-216 °C [90]) und Elementaranalyse bestätigen die Produktbildung: C 59,43 % (theor. 59,58 %), H 7,17 % (theor. 7,14 %), N 4,83 % (theor. 4,96 %).

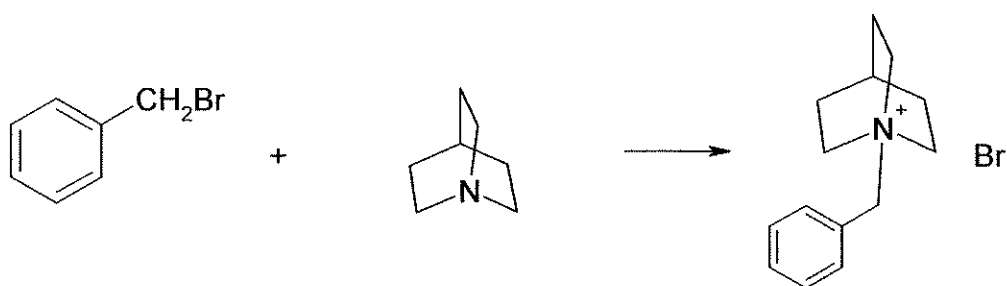


Abb. 3.2: Synthese von *N*-Benzylchinuklidiniumbromid aus Benzylbromid und Chinuklidin.

Das entsprechende *N*-Benzylchinuklidiniumhydroxid (SDA-OH) wird durch Ionenaustausch mit einem AG 1-X8 Anionentauscher (Bio-Rad) aus einer wässrigen *N*-Benzylchinuklidiniumbromid-Lösung hergestellt. Das Templat wird in der Molekularsieb-Synthese als 0,9 molare Lösung eingesetzt, die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Titration mit 0,1 molarer Salzsäure gegen Methylrot.

Synthese des aluminiumfreien Polymorphs ITQ-4

Zur Synthese des Silikat-Polymorphs werden nach [91] 9,46 g Tetraethylorthosilikat zu 25,40 g einer wässrigen Lösung von *N*-Benzylchinuklidiniumhydroxid (0,9 mol/l) gegeben. Die Mischung wird für 8 Stunden bei Raumtemperatur in einem offenen Becherglas gerührt. Nach Zugabe von 0,95 g Flußsäure (48 Gew.-%) wird das resultierende Gel in einen 23-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Die Kristallisation erfolgt innerhalb von 12,5 Tagen bei 150 °C unter ständigem Rotieren mit 57 min⁻¹.

Herstellung des Borosilikats [B]-SSZ-42

Die Herstellung von [B]-SSZ-42 erfolgt analog zur Literaturvorschrift von Chen et al. [46]. Dazu werden zu 18,11 g einer wässrigen *N*-Benzylchinuklidiniumhydroxid-Lösung (0,9 mol/l), 0,38 g Natriumtetraborat Decahydrat, 27,50 g Wasser und 3,26 g pyrogene Kieselsäure (Cab-osil[®] M-5, Fluka) gegeben. Das Synthesegel wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter statischen Bedingungen in einem 200-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz für 17 Tage auf 150 °C erhitzt.

Synthese von [Al]-MCM-58

Ausgehend von Literaturangaben [41] wurde die Synthese des Alumosilikats MCM-58 optimiert. Je nach gewünschtem Aluminiumgehalt werden $49,73 \cdot x$ g (mit $x = 0,067$ bis $0,029$) Aluminiumsulfat Octadecahydrat in 88,0 g Wasser gelöst. Anschließend werden nacheinander 3,42 g Kaliumhydroxid, 8,49 g *N*-Benzylchinuklidiniumbromid sowie 30,0 g Kieselöl (30 Gew.-% SiO₂ in H₂O; Levasil VP 4038, Bayer AG) zugegeben. Nach 2 Minuten intensiven Homogenisierens wird das Reaktionsgemisch in einen 280-ml-Edelstahlautoklaven überführt. Die Kristallisation erfolgt bei 170 °C und einer Drehzahl von 50 min⁻¹. Nach 7 Tagen wird das Reaktionsgemisch in 1,2 l heißem Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C an der Luft getrocknet.

Herstellung des Gallosilikats [Ga]-MCM-58

In 85,82 g Wasser werden nacheinander 4,81 g Galliumnitrat Hydrat (14,9 Gew.-% Ga) 3,42 g Kaliumhydroxid und 8,49 g *N*-Benzylchinuklidiniumbromid gelöst. Nach langsamer Zugabe von 30,0 g Kieselöl (30 Gew.-% SiO₂ in H₂O; Levasil VP 4038, Bayer AG) und weiteren 2 Minuten intensivem Rühren wird das Synthesegel in einem 280-ml-Edelstahlautoklaven bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ auf 170 °C erhitzt und dort für 7 Tage gehalten.

Das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 als Siliciumlieferant bei der Synthese von Molekularsieben des Strukturtyps IFR

Neben den mikroporösen Molekularsieben mit Porendurchmessern bis etwa 1 nm sind in der Literatur auch mesoporöse Feststoffe mit Porendurchmessern von etwa 1,5 nm bis 100 nm [92] bekannt. Die ersten mesoporösen Feststoffe vom Typ M41S wurden 1992 von der Mobil Oil Corp. entdeckt. Sie besitzen einen Porendurchmesser von 1,5 bis 10 nm. Die bekanntesten und am besten untersuchten Vertreter sind MCM-41 und MCM-48.

Analog zu einer Idee von Takewaki et al. [93] wurde das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 als Precursor bei der Synthese von MCM-58 eingesetzt. In einem offenen 20-ml-Becherglas werden hierzu 0,28 g Kaliumhydroxid-Plättchen in 1 ml Wasser gelöst und über Nacht gerührt, so dass die Flüssigkeit verdunstet. Das Kaliumhydroxid-Pulver wird mit 0,70 g *N*-Benzylchinuklidiniumbromid und 1,01 g MCM-41 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 23, 50$ bzw. ∞) vermischt und ohne Flüssigkeitszugabe in einen 23 -ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Die Kristallisation erfolgt innerhalb von 7 Tagen bei 150 °C bzw. 170 °C unter statischen Bedingungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Molekularsiebe vom Typ MCM-41 wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. Sven Munsch zur Verfügung gestellt.

3.1.6 Zeolith UTD-1

Herstellung von Decamethylcobaltoceniumhydroxid als Templat für UTD-1

Ausgehend von einer Reihe von Literaturvorschriften zur Synthese von Cobalt-Sandwich-Komplexen [94-97] werden in einer Apparatur bestehend aus Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührer unter Argon-Schutzatmosphäre zu einer gekühlten Lösung (-78 °C) von 22,89 g (168 mmol) Pentamethylcyclopentadien in 200 ml trockenem *n*-Hexan innerhalb von 10 Minuten 105 ml (168 mmol bei 1,6 mol/l) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung aufgetaut, für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und das ausgefallene Produkt über

eine Fritte abgetrennt. Der Rückstand wird drei Mal mit je 50 ml Petrolether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Blaues wasserfreies Cobalt(II)chlorid erhält man durch Trocknung des rosa gefärbten Cobalt(II)chlorid Hexahydrats mit Thionylchlorid. Dabei wird das Hexahydrat mindestens 12 Stunden mit einem deutlichen Überschuss an SOCl_2 unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids muss der Rückstand noch mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum unter Erwärmung auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden.

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer werden 11 g (85 mmol) des wasserfreien Cobalt(II)chlorids in 250 ml trockenem Tetrahydrofuran mit 24,5 g (172 mmol, leichter Überschuss) Pentamethylcyclopentadienyl-Lithium versetzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Dabei tritt eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemischs auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der schwarze Rückstand in Petrolether aufgenommen, abzentrifugiert und die überstehende Lösung im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung des Rückstands wird dieser an der Hochvakuumpumpe mittels eines Ölbades für drei bis vier Stunden auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich in der Kühlfalle dunkelrote Nebenprodukte niederschlagen.

Das erhaltene Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II) wird mit Silberchlorid oder Silbersulfat zum entsprechenden Cobalt(III)chlorid bzw. -sulfat oxidiert. Hierzu werden etwa 11 g des Decamethylcobaltocens in 300 ml trockenem Tetrahydrofuran mit einer äquimolaren Menge des Oxidationsmittels über Nacht bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend werden das entstandene Silber unter Inertgas abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Metalloceniumchlorid bzw. -sulfat bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Aceton umkristallisiert (Ausbeute ca. 80 %). Die erhaltenen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsstabil.

Das entsprechende Hydroxid des Übergangsmetall-Komplexes wird durch Ionentausch mit einem AG 1-X8 Anionentauscher (Bio-Rad) aus der wässrigen Decamethylcobaltoceniumchlorid-Lösung hergestellt. Alternativ kann über die Umsetzung einer wässrigen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(III)sulfat-Lösung mit einer Bariumhydroxid-Lösung das entsprechende Metalloceniumhydroxid hergestellt werden. Das schwerlösliche Bariumsulfat fällt dabei aus (Vorsicht: Gefahr des Übertitrierens). Das

Templat wird in der Synthese von UTD-1 als 0,265 molare Lösung eingesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Titration mit 0,1 molarer Salzsäure gegen Methylrot. Decamethylcobaltoceniumhydroxid ist in wässriger Lösung beständig.

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Decamethylcobaltoceniumchlorid bzw. -sulfat wurde mit Unterstützung vom Arbeitskreis von Herrn Prof. Sitzmann hergestellt. Einige Chargen wurden dankenswerterweise sogar komplett dort synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Synthese des Borosilikats [B]-Beta

Herstellung des Templats 1,4-Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octyl)butandiiodid

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 48 g (428 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 800 ml Essigsäureethylester gelöst. Unter intensivem Rühren werden innerhalb einer halben Stunde 42 g (136 mmol) 1,4-Diiodbutan zugegeben. Es bildet sich ein feiner farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen. Die Schmelzpunktbestimmung (254 °C; theor. 255 °C) bestätigt die Produktbildung.

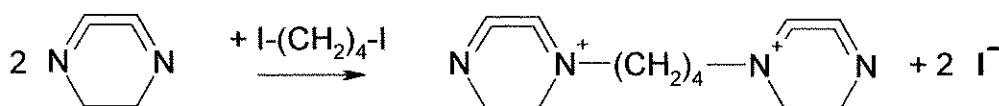


Abb. 3.3: Synthese von 1,4-Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octyl)butandiiodid.

Synthese des Borosilikats [B]-Beta

Unter Optimierung einer Patentvorschrift aus dem Jahre 1991 [98] gelingt die Herstellung des Borosilikats [B]-Beta. Zu einer Lösung aus 16,0 g des Templats 1,4-

Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octyl)butandiodid und 93,8 g Wasser werden 36,1 g einer wässrigen 35 %igen Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung gegeben. Anschließend werden 2,0 g Natriumtetraborat Decahydrat und 17,5 g pyrogene Kieselsäure (Cab-osil[®] M-5, Fluka) eingerührt. Das Synthesegel wird in einen 280-ml-Edelstahlautoklaven überführt und für 14 Tage statisch bei 150 °C gehalten. Der feste farblose Bodensatz im Autoklaven wird in heißem Wasser aufgeschlämmt, abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Synthese von [B]-UTD-1

In Anlehnung an die literaturbekannte Synthese des Silikat-Polymorphs UTD-1 [56] werden zu einer Lösung von 0,07 g Natriumhydroxid in 11,09 g Wasser 9,1 ml einer 0,27 molaren Lösung von Decamethylcobaltoceniumhydroxid in Wasser gegeben. Der gelb-braunen Lösung werden nach und nach 1,13 g des Borosilikats [B]-Beta zugefügt. Das entstandene Gel wird eine Stunde unter Rühren im Becherglas bei Raumtemperatur gealtert und anschließend in einem 23-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz bei 150 °C bis 180 °C für 2 bis 7 Tage zur Kristallisation gebracht.

Behandlung von calciniertem [B]-UTD-1 mit Salzsäure zur Entfernung von Cobaltoxiden

Zur Entfernung des nach der Calcination (s.u.) in den Hohlräumen verbliebenen Cobaltoxids wird der calcinierte Zeolith [B]-UTD-1 für 24 Stunden bei 90 °C mit 2 molarer Salzsäure (100 ml pro 1 g Molekularsieb) behandelt [57]. Dies erfolgt unter Rühren in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler. Anschließend wird über eine Fritte filtriert, mit viel heißem Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet.

Herstellung von [Al]- und [Ga]-UTD-1

Durch Behandlung von calciniertem und Cobalt-freiem UTD-1 mit jeweils 1 molarer wässriger Aluminium- bzw. Galliumnitrat-Lösung entsteht die Alumo- bzw.

Gallosilikat-Variante des Strukturtyps DON [99]. Nach sechsstündigem Rühren von 20 ml nitrathaltiger Lösung pro 1 g Molekularsieb bei 95 °C in einem Rundkolben mit Rückflusskühler wird abfiltriert, gewaschen und abschließend bei 100-120 °C getrocknet.

3.2 Kristallisationskurven

Zur Ermittlung von Kristallisationskurven wird der Fortschritt der Kristallisation in Abständen von 12 bzw. 24 Stunden beobachtet. Das Synthesegel wird hierzu in einem größeren Becherglas hergestellt und auf die erforderliche Anzahl von 23-ml-Autoklaven mit Tefloneinsatz verteilt. Alle Autoklaven werden zur gleichen Zeit auf die erforderliche Temperatur gebracht und je nach den gewählten Synthesebedingungen auch durch Rotation durchmischt. Nach jeweils 12 bzw. 24 Stunden wird ein Autoklav geöffnet, der komplette Inhalt aufgeschlämmt, im Vakuum filtriert, gewaschen, getrocknet und im Anschluss daran mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert.

3.3 Calcination

Mit Ausnahme der Borosilikate [B]-SSZ-42, [B]-Beta und [B]-UTD-1 (s.u.) werden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Molekularsiebe zur Entfernung der strukturdirigierenden Agenzien im Stickstoffstrom (ca. 100 ml/min) mit 1,5 °C/min auf 120 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur für 2 Stunden gehalten und danach weiter auf 540 °C erhitzt. Nach weiteren 2 Stunden bei 540 °C unter Stickstoff-Atmosphäre werden die Zeolithe für 36 Stunden in einem Luftstrom von ca. 100 ml/min belassen und danach unter diesen Bedingungen abgekühlt.

Die Borosilikate werden zur Entfernung der Template unter mildereren Bedingungen wie folgt calciniert: Aufheizen im Stickstoffstrom (ca. 100 ml/min) von Raumtemperatur auf 540 °C mit 1 °C/min, 2 Stunden bei dieser Temperatur halten, Beimischen von nur ca. 20 Vol.-% Luft in den Stickstoffstrom und für weitere drei Tage bei 540 °C halten.

3.4 Ionenaustausch mit Ammoniumionen

Zum Austausch der calcinierten Feststoffe mit Ammoniumionen werden diese drei Mal mit jeweils 100 ml pro 1 g Zeolith in einer 8 molaren Lösung von Ammoniumnitrat in Wasser für 3 Stunden bei 80 °C gerührt, im Vakuum filtriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet.

3.5 Einbringen von Platin in die Molekularsiebe

Zur Herstellung bifunktionaler Katalysatoren mit einem Platin-Gehalt von 0,5 Gew.-% werden die Ammonium-ausgetauschten Molekularsiebe mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ modifiziert. Hierzu wird die errechnete Menge Metall-Komplex in 30 ml Wasser gelöst und über einen Zeitraum von 2 Stunden bei Raumtemperatur in eine Suspension aus 3 g des Molekularsiebs und 30 ml Wasser getropft. Anschließend wird die Suspension auf 60 °C erhitzt und abgedeckt für weitere 24 Stunden gerührt. Danach wird das Wasser mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bei 70 °C entfernt.

3.6 Physikalisch-chemische Charakterisierung

3.6.1 Röntgenbeugung

Zur Überprüfung der Phasenreinheit und Kristallinität der Molekularsiebe nach der Synthese und den einzelnen Modifizierungsschritten werden mit einem Röntgendiffraktometer D 5005 (CuK_α -Strahlung, 40 kV, 30 mA) der Firma Bruker AXS (Siemens) routinemäßig Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich von 3 ° bis 50 ° 2Θ aufgenommen.

3.6.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Die FT-IR-Messungen werden mit Kaliumbromid-Preßlingen und einem Spektrometer vom Typ FX-1760 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

3.6.3 UV/VIS-Spektroskopie in Lösung und in diffuser Reflexion

Anhand der UV/VIS-Spektren für Zeolith UTD-1 mit dem eingeschlossenen Cobaltocen-Komplex und den Spektren für die weiteren Modifikationsschritte im Vergleich zum freiem Komplex lassen sich Aussagen über das Vorliegen der eingeschlossenen Spezies machen. Für Messungen der UV/VIS-Spektren in Lösung sowie in diffuser Reflexion stand ein Lambda 18 UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer mit einer „Praying-Mantis“-Reflexionseinheit zur Verfügung. Als Weißstandard wurde Spektralon, ein diffus reflektierender Kunststoff, eingesetzt.

3.6.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Festkörper-NMR-Spektren für ^{27}Al , ^{29}Si und ^{71}Ga wurden mit einem Bruker MSL 400 Spektrometer mit 4 mm und 7 mm Standard-Rotoren und Rotationsfrequenzen von 8 kHz für ^{27}Al , ^{71}Ga und 4 kHz für ^{29}Si aufgenommen.

Tab. 3.1: MAS-NMR-Parameter für die Messung der ^{29}Si -, ^{27}Al - und ^{71}Ga -Spektren.

Resonanz	Frequenz / MHz	Impulswinkel / rad	Wiederholungsdauer / s	Referenz
^{27}Al	104.271	$\pi / 8$	0.5	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
^{29}Si	79.4934	$\pi / 4$	15	TMS
^{71}Ga	122.04	$\pi / 8$	1	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Als Referenz dienten eine 0,1 molare Aluminiumnitrat-Lösung für ^{27}Al , Tetramethylsilan für ^{29}Si bzw. eine 0,1 molare Galliumnitrat-Lösung für ^{71}Ga . Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. habil. Martin Hartmann (Technische Universität Kaiserslautern) an der Universität Dortmund (Institut für Physikalische Chemie) durchgeführt.

3.6.5 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Silicium-, Aluminium-, Natrium-, Kalium-, Bor- und Galliumgehalte der eingesetzten Zeolithe wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Hierzu wurden jeweils 15 mg Molekularsieb in 1 ml 40 %iger Flußsäure in einem 30-ml-Polypropylen-Fläschchen gelöst, mit bidestilliertem Wasser auf 30 ml aufgefüllt und sofort dicht verschlossen. Die Analysen wurden mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 300 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Tab. 3.2: Messbedingungen für die Atomabsorptionsspektroskopie von Si, Al, Na, K, B und Ga.

Element	Flammengas	Wellenlänge / nm	Spaltbreite / nm
Si	Lachgas/Acetylen	251,6	0,20
Al	Lachgas/Acetylen	309,3	0,70
Na	Luft/Acetylen	589,0	0,20
K	Luft/Acetylen	766,5	0,70
B (Emission)	Lachgas/Acetylen	249,7	0,20
Ga (Emission)	Lachgas/Acetylen	403,3	0,20

3.6.6 Thermische Analyse / Massenspektrometrie

Die Bestimmung der Wassergehalte der bereits calcinierten Molekularsiebe erfolgte thermogravimetrisch in einer Thermogravimetrie/Differential-Thermoanalyse-Anlage (TG/DTA) Setsys 16/18 der Firma Setaram. Hierzu wurden jeweils ca. 25 mg der Probe unter Stickstoff mit 5 K/min auf 550 °C aufgeheizt und dort für 30 Minuten gehalten. Aus dem Gewichtsverlust wird der Wassergehalt berechnet.

Für die noch templathaltigen Materialien wurde mit Hilfe der TG/DTA und einem daran gekoppelten Massenspektrometer (Massenspektrometer: Balzers Thermo Star) Untersuchungen zur Zersetzung der strukturdirigierenden Agenzien und zur thermischen Stabilität der Molekularsiebe durchgeführt.

3.6.7 Stickstoff-Adsorption

Adsorptionsisothermen von Stickstoff wurden mit einem Autosorb-1-Instrument der Firma Quantachrome bei -196 °C gemessen. Die Aktivierung der Proben erfolgte im Vakuum ($p < 10^{-3}$ Pa) bei einer Temperatur von 250 °C für 10 Stunden.

3.6.8 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Pyridin

Apparatur

Die Messungen zur temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur (s. Kapitel 3.7.1) mit beheiz- und regelbarem Sättiger, Quarzglas-Adsorber und zwei separat über Nadelventile regelbaren Gasströmen durchgeführt. Der Nachweis des Pyridins im Abgas erfolgte mit einem Gaschromatographen Varian 3300 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die erhaltenen Signale wurden in Abständen von einer Minute integriert.

Durchführung

Für die TPD-Messungen wurden jeweils 100 mg (trockener) gepreßter und gesiebter Katalysator der Kornfraktion 255 µm bis 350 µm mit 3 ml Quarzsand verdünnt. Dieses Gemisch wurde auf die Glasfritte im Adsorber gefüllt und in situ nach dem in Tabelle 3.3 angegebenen Temperaturprogramm im Stickstoffstrom (40 ml/min) aktiviert. Anschließend wurde das Molekularsieb bei 180 °C für 30 Minuten im Stickstoffstrom (30 ml/min, Sättigertemperatur $T_S = 15\text{ °C}$, $p_{Py} = 1,3\text{ kPa}$) mit Pyridin beladen. Nach dreistündigem Spülen mit Helium (30 ml/min) wurde die Desorption mit einer Aufheizrate von 5 K/min im Bereich von 180 °C bis 850 °C durchgeführt.

Tab. 3.3: Temperaturprogramm zur In-situ-Aktivierung der untersuchten Katalysatoren.

Katalysator	Temperaturprogramm
LaNaY-72	RT $\xrightarrow{-2\text{ °C/min}}$ 300 °C $\xrightarrow{-12\text{ h}}$ 300 °C $\xrightarrow{-5\text{ °C/min}}$ > Reaktionstemperatur
andere Molekularsiebe	RT $\xrightarrow{-2\text{ °C/min}}$ 400 °C $\xrightarrow{-12\text{ h}}$ 400 °C $\xrightarrow{-5\text{ °C/min}}$ > Reaktionstemperatur

3.7 Durchführung der katalytischen Testreaktionen

3.7.1 Versuchsaapparaturen

Für die Durchführung der katalytischen Experimente (Disproportionierung von Ethylbenzol bzw. Isomerisierung von *n*-Decan) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Normaldruck-Strömungsapparatur mit Festbettreaktor aufgebaut. Für Messungen oberhalb des Atmosphärendrucks stand eine Hochdruck-Strömungsapparatur zur Verfügung.

Das vereinfachte Fließschema der Normaldruck-Strömungsapparatur ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Kernstücke der Anlage sind der Sättiger zur Dosierung des Edukts in den Trägergasstrom, je nach Reaktionstemperatur ein Quarz- oder ein Duranglas-Festbettreaktor, der den Katalysator enthält, ein Vier-Wege-Ventilsystem und ein Gaschromatograph mit integriertem Sechs-Wege-Ventil für die Analytik. Der Sättiger ist mit einem inerten Feststoff (Chromosorb[®]P-NAW, Partikeldurchmesser 180 μm bis 255 μm) gefüllt und wird mit dem Edukt getränkt. Das Trägergas wird somit beim Durchströmen mit dem Edukt gesättigt. Über die Einstellung der Temperatur am externen Thermostaten kann der Partialdruck des Edukts eingestellt werden. Um ein Auskondensieren des Reaktanden oder von Produkten zu vermeiden, werden sämtliche nachfolgenden Rohrleitungen und das Ventilsystem beheizt. Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus einem Glasrohr mit eingeschmolzener Glasfritte, auf der der Katalysator ruht. Das Aktivierungs- bzw. Reaktionsgas strömt von oben nach unten durch die Katalysatorschicht. Durch die Glasfritte ist gewährleistet, dass keine Festkörperpartikel in den Gasstrom mitgerissen werden und möglicherweise die Ventile verstopfen. Die Ventilbox setzt sich aus zwei Vier-Wege-Ventilen zusammen, dessen Kombinationsschaltung es ermöglicht, den Trägergasstrom wahlweise über den Reaktor oder vom Sättiger direkt in den Gaschromatographen beziehungsweise in das Abgas zu leiten. Gleichzeitig zur Analyse des Edukts kann so (mit einem anderen Gas) die Aktivierung des Katalysators erfolgen. Mit einem programmierbaren Sechs-Wege-Ventil wird dem Gaschromatographen in regelmäßigen Abständen ein konstantes Probenvolumen aus dem Produktgasstrom zugeführt.

Der Aufbau der Hochdruck-Strömungsapparatur entspricht prinzipiell dem der Normaldruck-Strömungsapparatur. Jedoch wurden sämtliche Teile aus Edelstahl gefertigt und für einen maximalen Druck von 5000 kPa bei einer Temperatur von 450 °C ausgelegt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet man in [100].

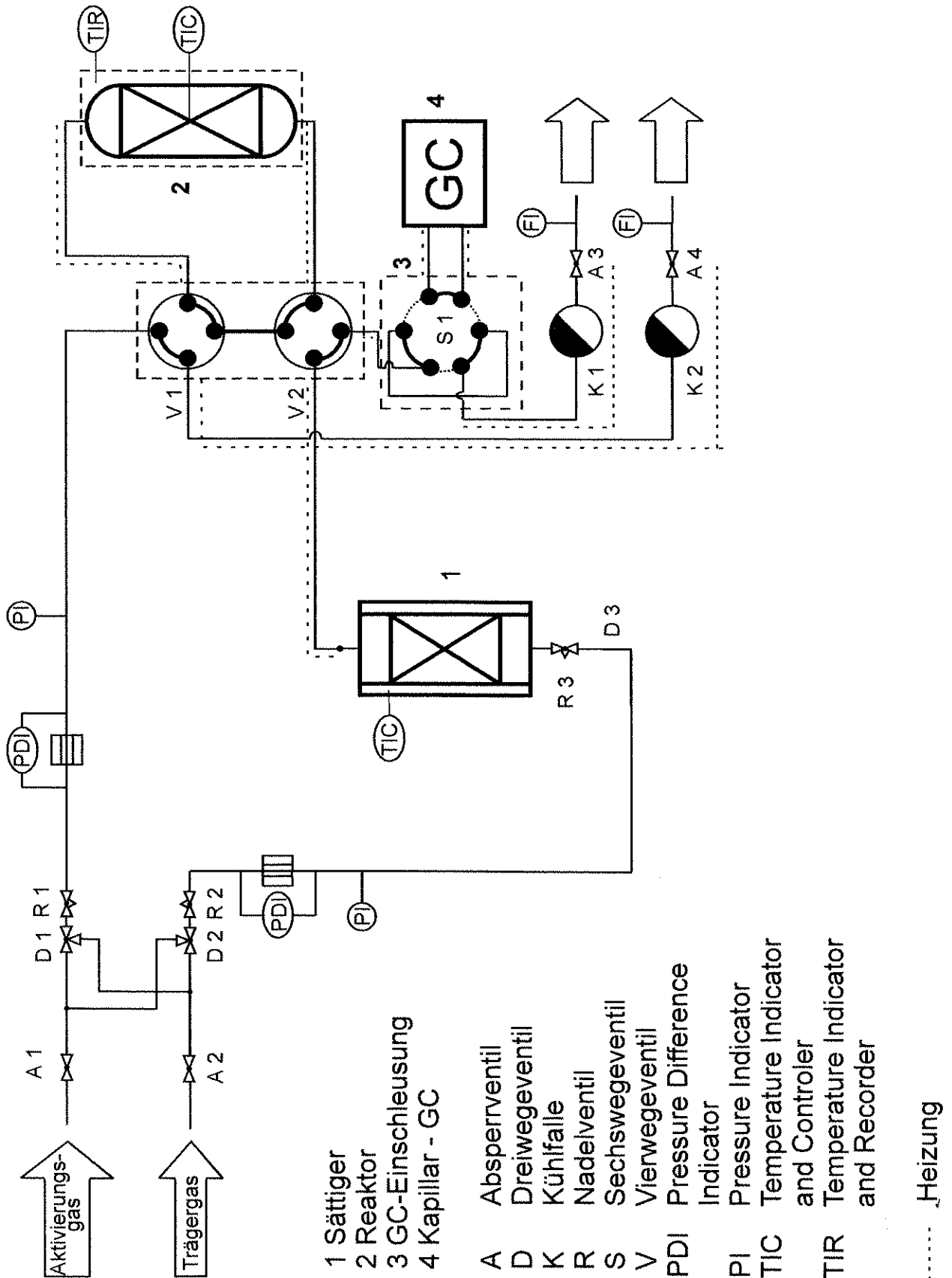


Abb. 3.4: Normaldruck-Strömungsapparatur für die Durchführung der Ethylbenzol-Disproportionierung.

3.7.2 Ethylbenzol-Disproportionierung

Durchführung

Zur Entfernung von Verunreinigungen und Oxidationsprodukten wie Peroxiden, Alkoholen oder Ketonen muss das eingesetzte Ethylbenzol (p.A., Reinheit $\geq 99\%$) gereinigt werden. Dies geschieht unter Stickstoffatmosphäre mittels einer mit frisch calciniertem Aluminiumoxid gefüllten Säule. Das so gereinigte Ethylbenzol wird unter Inertgas aufbewahrt und sollte nicht länger als eine Woche gelagert werden. Das Molekularsieb wird ohne Binder gepresst, im Mörser zerkleinert und gesiebt. Für die Katalyseexperimente wird die Kornfraktion zwischen $255\ \mu\text{m}$ und $350\ \mu\text{m}$ verwendet. Zur Verminderung von Rückvermischungseffekten werden die Katalysatorpellets mit $3\ \text{ml}$ inertem Quarzsand derselben Größe vermischt.

Die Katalysatoren werden in situ im Stickstoffstrom ($50\ \text{ml/min}$) nach den in Tabelle 3.3 aufgeführten Temperaturprogrammen aktiviert. Anschließend wird mit Stickstoff als Trägergas der Ethylbenzolstrom so eingestellt, dass eine modifizierte Verweilzeit von $W_{\text{Kat}}/F_{\text{E-Bz}} = 290\ \text{g}\cdot\text{h/mol}$ resultiert. Die Sättigertemperatur beträgt bei allen Experimenten $21,1\ ^\circ\text{C}$, der Partialdruck von Ethylbenzol bei dieser Temperatur ist $p_{\text{E-Bz}} = 1\ \text{kPa}$. Bei einer typischen Einwaage von $290\ \text{mg}$ Trockenmasse resultiert daraus ein Stickstoffstrom von $40\ \text{ml/min}$.

Reaktion und Auswertung

Die allgemeinen Formeln zur Berechnung von Umsatz X_i und Ausbeute Y_j im kontinuierlich betriebenen Reaktor lauten:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (3-1)$$

$$Y_{j,i} = \left| \frac{v_j}{v_i} \right| \cdot \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (3-2)$$

mit	ν	stöchiometrischer Koeffizient
	\dot{n}	Stoffmengenstrom
	i, j	Eduktkomponente i bzw. Produktkomponente j
	ein, aus	Reaktoreingang bzw. -ausgang.

Die modifizierte Verweilzeit W_{Kat}/F_i ist bei heterogen katalysierten Reaktionen ein Maß für die Stoffmenge des Edukts i , die pro Zeiteinheit eine bestimmte Masseneinheit des Katalysators durchströmt

$$\frac{W_{Kat}}{F_i} = \frac{m_{Kat}}{\dot{n}_i} \quad (3-3)$$

Aus dem Verhältnis der Partialdrücke des Edukts p_i und des Trägergases p_{Tr} sowie dem Stoffmengenstrom des Trägergases \dot{n}_{Tr} ergibt sich der Stoffmengenstrom des Edukts i zu

$$\dot{n}_i = \frac{p_i}{p_{Tr}} \cdot \dot{n}_{Tr} = \frac{p_i}{p_{atm} - p_i} \cdot \dot{n}_{Tr} \quad (3-4)$$

Der Partialdruck p der Komponente i lässt sich bei gegebener Temperatur mit Hilfe der Antoine-Gleichung berechnen

$$\ln p_i = A - \frac{B}{T+C}, \quad (3-5)$$

wobei die Antoine-Parameter für Ethylbenzol [101] lauten:

$$A = 16,0963$$

$$B = 3279,47 \quad (3-6)$$

$$C = -59,95$$

mit T Temperatur in K

p_i Partialdruck von Ethylbenzol in Torr.

Für den gewünschten Ethylbenzol-Partialdruck von 1 kPa muss eine Temperatur von 294,25 K (21,1 °C) gewählt werden. Der Stoffmengenstrom des Trägergases \dot{n}_{Tr} lässt sich aus dessen Volumenstrom über das ideale Gasgesetz berechnen

$$\dot{n}_{Tr} = \frac{p_{atm} \cdot \dot{V}_{Tr}}{R \cdot T} \quad (3-7)$$

Unter der Annahme folgender Stöchiometrie und von stationären Bedingungen für die Disproportionierung



ergeben sich der Umsatz an Ethylbenzol X_{E-Bz} sowie die Ausbeuten an Benzol Y_{Bz} und Diethylbenzolen Y_{DE-Bz} zu

$$X_{E-Bz} = \frac{\dot{n}_{E-Bz,ein} - \dot{n}_{E-Bz,aus}}{\dot{n}_{E-Bz,ein}} = \frac{(\dot{n}_{Bz,aus} + \dot{n}_{DE-Bz,aus} + \dot{n}_{E-Bz,aus}) - \dot{n}_{E-Bz,aus}}{\dot{n}_{Bz,aus} + \dot{n}_{DE-Bz,aus} + \dot{n}_{E-Bz,aus}} \quad (3-9)$$

$$Y_{Bz} = 2 \cdot \frac{\dot{n}_{Bz,aus} - \dot{n}_{Bz,ein}}{\dot{n}_{E-Bz,ein}} = 2 \cdot \frac{\dot{n}_{Bz,aus}}{\dot{n}_{E-Bz,ein}} \quad (3-10)$$

$$Y_{DE-Bz} = 2 \cdot \frac{\dot{n}_{DE-Bz,aus} - \dot{n}_{DE-Bz,ein}}{\dot{n}_{E-Bz,ein}} = 2 \cdot \frac{\dot{n}_{DE-Bz,aus}}{\dot{n}_{E-Bz,ein}} \quad (3-11)$$

Um diese Größen zu erhalten, werden die aus dem Gaschromatogramm erhaltenen masseabhängigen Peakflächen A_i in korrigierte (stoffmengenbezogene) Flächen a_i umgerechnet

$$a_i = \frac{A_i \cdot f_i}{M_i} \quad (3-12)$$

mit f_i FID-Faktor der Komponente i

M_i molare Masse der Komponente i .

Die FID-Faktoren für Kohlenwasserstoffe können über folgende Beziehung ermittelt werden

$$f_i = f_j \cdot \frac{Z_j \cdot M_i}{Z_i \cdot M_j} \quad (3-13)$$

mit	i	Komponente i
	j	Bezugskomponente
	M	molare Masse der jeweiligen Komponente
	Z	Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen Komponente.

Als Bezugskomponente wird Benzol gewählt, dessen FID-Faktor willkürlich gleich 1,000 gesetzt wird. Die Faktoren der übrigen bei der Ethylbenzol-Disproportionierung auftretenden Komponenten sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tab. 3.4: FID-Faktoren der Substanzen, die bei der Ethylbenzol-Disproportionierung auftraten.

Substanz	FID-Faktor
Benzol	1,000
Toluol	1,011
Ethylbenzol	1,019
Diethylbenzole	1,031
Triethylbenzole	1,039

Da stets ein konstantes Probenvolumen bei konstanter Temperatur der Probennahmeschleife in den Gaschromatographen injiziert wird, lassen sich die Stoffmengenströme in den Gleichungen für Umsatz und Ausbeuten durch die entsprechenden Stoffmengen ersetzen. Wegen

$$n_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot C}{M_i} \quad (3-14)$$

mit C Gerätespezifische Konstante,

können die korrigierten Flächen a_i direkt in die Bestimmungsgleichungen für Umsatz und Ausbeuten eingesetzt werden

$$X_{E-Bz} = \frac{(a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus}) - a_{E-Bz,aus}}{a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus}} \quad (3-15)$$

$$Y_{Bz} = 2 \cdot \frac{a_{Bz,aus}}{a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus}} \quad (3-16)$$

$$Y_{DE-Bz} = 2 \cdot \frac{a_{DE-Bz,aus}}{a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus}} \quad (3-17)$$

Oftmals treten zusätzlich zu den Diethylbenzolen noch Triethylbenzole im Produktspektrum auf. Bei der Annahme der Bildung aus Diethylbenzol und Ethylbenzol nach



ergeben sich zur Auswertung die erweiterten Bestimmungsgleichungen

$$X_{E-Bz} = \frac{(a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus} + a_{TE-Bz,aus}) - a_{E-Bz,aus}}{a_{Bz,aus} + a_{DE-Bz,aus} + a_{E-Bz,aus} + a_{TE-Bz,aus}} \quad (3-19)$$

$$Y_{\text{Bz}} = 2 \cdot \frac{a_{\text{Bz,aus}}}{a_{\text{Bz,aus}} + a_{\text{DE-Bz,aus}} + a_{\text{E-Bz,aus}} + a_{\text{TE-Bz,aus}}} \quad (3-20)$$

$$Y_{\text{DE-Bz}} = 2 \cdot \frac{a_{\text{DE-Bz,aus}}}{a_{\text{Bz,aus}} + a_{\text{DE-Bz,aus}} + a_{\text{E-Bz,aus}} + a_{\text{TE-Bz,aus}}} \quad (3-21)$$

$$Y_{\text{TE-Bz}} = \frac{a_{\text{TE-Bz,aus}}}{a_{\text{Bz,aus}} + a_{\text{DE-Bz,aus}} + a_{\text{E-Bz,aus}} + a_{\text{TE-Bz,aus}}} \quad (3-22)$$

Analytik

Die Analyse des Reaktionsgemischs erfolgte mittels Kapillargaschromatographie mit einem HP 6890 Series Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard. Die gasförmigen Proben wurden mittels eines automatischen Probenahmeventils (Sechs-Wege-Ventil) auf die Säule aufgegeben. Die Trennbedingungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

Tab. 3.5: Bedingungen für die gaschromatographische Produktanalyse bei der Ethylbenzol-Disproportionierung.

Volumen der Probenschleife	250 μ l
Beladungsdauer der Probenschleife	0,5 min
Spüldauer der Probenschleife	0,5 min
Ventilboxtemperatur	190 °C
Trärgas	N ₂ (Reinheit 3.8 \cong 99,98 %)
Säulenvordruck	140 kPa
Trennsäule	Chrompack CP-SIL 88, WCOT Fused Silica
Stationäre Phase	Cyanopropylpolysiloxan
Länge	50 m
Innendurchmesser	0,25 mm
Filmdicke	0,20 μ m
Trärgas-Volumenstrom	13,6 ml/min
Temperaturprogramm	80 °C $\xrightarrow{1,5\text{ °C/min}}$ 100 °C $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 140 °C
Splitverhältnis	5:1
Injektortemperatur	200 °C
Detektor	Flammenionisations-Detektor (FID)
Detektortemperatur	300 °C

3.7.3 Isomerisierung von *n*-Decan

Durchführung

Zur Durchführung der *n*-Decan-Isomerisierung werden etwa 500 mg des bifunktionellen trockenen Katalysators (Korngröße 255 μm bis 350 μm) mit 1 ml Glaskugeln (\varnothing 2 mm) vermischt und in den Reaktor eingefüllt. Zur Aktivierung des Katalysators wurde eine In-situ-Vorbehandlung aus Trocknung, Calcination, und Reduktion (des Edelmetalls) wie in Tabelle 3.6 beschrieben durchgeführt.

Nachdem der Katalysator die Reaktionstemperatur erreicht hatte, wurde der Druck innerhalb der Apparatur von Normaldruck auf 1000 kPa erhöht. Der Partialdruck des *n*-Decans sollte 10 kPa betragen, d.h. es sollte ein $n_{\text{H}_2}/n_{\text{n-Decan}}$ -Verhältnis von 100 vorliegen. Die Berechnung der dazu notwendigen Temperatur im Sättiger von 101,1 $^{\circ}\text{C}$ wurde analog den Berechnungen der Partialdrucks von Ethylbenzol mit der Antoine-Gleichung [101] vorgenommen. Über die jeweils eingesetzte Menge an Katalysator sowie den Gasstrom wurden modifizierte Verweilzeiten von $W_{\text{Kat}}/F_{\text{n-Decan}} = 200$ bzw. 400 $\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ einstellt.

Tab. 3.6: Bedingungen zur Aktivierung der Katalysatoren für die Isomerisierung von *n*-Decan.

Dehydratisierung	N_2	RT $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{2\text{ h}}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow RT
Calcination	Synth. Luft	RT $\xrightarrow{1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{4\text{ h}}$ 300 $^{\circ}\text{C}$
Spülen	Argon	300 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 400 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{4\text{ h}}$ 400 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow RT
Reduktion	H_2	RT $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{4\text{ h}}$ Reaktionstemperatur

Der Umsatz an *n*-Decan wurde durch die Reaktionstemperatur variiert. Sobald sich eine Temperatur stabil eingestellt hatte und ein stationärer Zustand vorlag, wurde eine gaschromatographische Analyse des Produktgemischs vorgenommen. Direkt nach der

Probenahme wurde die Reaktionstemperatur um jeweils 10 °C erhöht. Nachdem die Analyse der vorhergehenden Probe abgeschlossen war (ca. 45 Minuten), hatte sich die höhere Temperatur eingestellt und die nächste Probenahme konnte erfolgen.

Analytik

Die Analyse des Reaktionsgemischs erfolgte wie bei der Ethylbenzol-Disproportionierung mittels Gaschromatographie mit einem HP 6890 Series Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard. Die Trennbedingungen sind in Tabelle 3.7 wiedergegeben. Die Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgte durch GC/MS-Analyse und Ko-Injektion, d.h. es wurden kommerziell erhältliche Kohlenwasserstoffe einzeln und als Gemisch zum Vergleich mit den Retentionszeiten des vorliegenden Produktgemischs eingespritzt.

Tab. 3.7: Bedingungen für die gaschromatographische Analyse bei der *n*-Decan-Isomerisierung.

Volumen der Probenschleife	250 µl
Beladungsdauer der Probenschleife	0,5 min
Spüldauer der Probenschleife	0,5 min
Ventilboxtemperatur	160 °C
Trägergas	H ₂ (Reinheit 5.0 ≅ 99,999 %)
Säulenvordruck	210 kPa
Trennsäule	Chrompack CP-SIL 2CB, WCOT Fused Silica
Stationäre Phase	Mit hochmolekularen Kohlenwasserstoffen vernetztes Silikon
Länge	50 m
Innendurchmesser	0,25 mm
Filmdicke	25 µm
Trägergas-Volumenstrom	247 ml/min
Temperaturprogramm	10 °C $\xrightarrow{-5\text{ °C/min}}$ 150 °C $\xrightarrow{-5\text{ min}}$ 150 °C
Splitverhältnis	200:1
Injektortemperatur	250 °C
Detektor	Flammenionisations-Detektor (FID)
Detektortemperatur	250 °C

4 Synthese und Charakterisierung der Zeolithe

4.1 Zeolith ZSM-25

Zeolith ZSM-25 wurde bereits 1981 in einer Patentschrift beschrieben [7], wurde aber danach bis auf einige wenige weitere Patente nicht in der Literatur diskutiert. Erst im Jahr 1999 wurden die Synthesebedingungen eingehend untersucht und Zeolith ZSM-25 erstmals charakterisiert [11]. In der vorliegenden Arbeit wurde anhand dieser Studie von Totkarev et al. die optimierte Gelzusammensetzung



ausgearbeitet. Dabei wurden „pyrogenes“ Silica (reines SiO_2 , $0,007 \mu\text{m}$, Aldrich), Ludox[®] HS-40 (kolloide 40%ige SiO_2 -Suspension in Wasser, Aldrich) und Cab-osil[®] M-5 (hochdisperse pyrogene Kieselsäure, Fluka) als Siliciumquellen eingesetzt. Wie schon von Totkarev beobachtet, konnte mit „pyrogenem“ Silica unter den oben angewandten Bedingungen ($135 \text{ }^\circ\text{C}$, 5-7 Tage, 57 min^{-1}) ausschließlich Zeolith P erhalten werden. Dagegen entsteht, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, mit pyrogener Kieselsäure ebenso wie mit „kolloidem“ Siliciumdioxid phasenreiner ZSM-25. Dabei unterscheiden sich die Synthesegelte trotz gleichem Wassergehalt und langem intensiven Vermengen deutlich in ihrer Konsistenz. Während das „kolloide“ Siliciumdioxid ein sehr flüssiges Gel ergibt, liegt beim Einsatz von Cab-osil[®] M-5 stets eine zähe Paste vor. In der Röntgenbeugung (Abbildung 4.1), der FT-IR-Spektroskopie (hier nicht gezeigt) und auch in der chemischen Analyse mittels Atomabsorptionsspektroskopie sind keinerlei Unterschiede zwischen den Produkten mit unterschiedlichen Siliciumquellen zu finden. Die chemische Analyse zeigt, dass in beiden Fällen nicht die gesamte Menge des im Synthesegel vorhandenen Siliciums in das Zeolithgerüst eingebaut wird. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beträgt in beiden kristallinen Produkten 3,6 während im Gel ein Verhältnis von 4,5 vorliegt. Die ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie (Abbildung 4.2) zeigt, dass das im Zeolith vorhandene Aluminium vollständig tetraedrisch koordiniert in das Gerüst eingebaut ist. Es findet sich nur eine Resonanz bei ca. 59 ppm; in dem Bereich um 0 ppm, charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Aluminium, ist kein Signal zu erkennen.

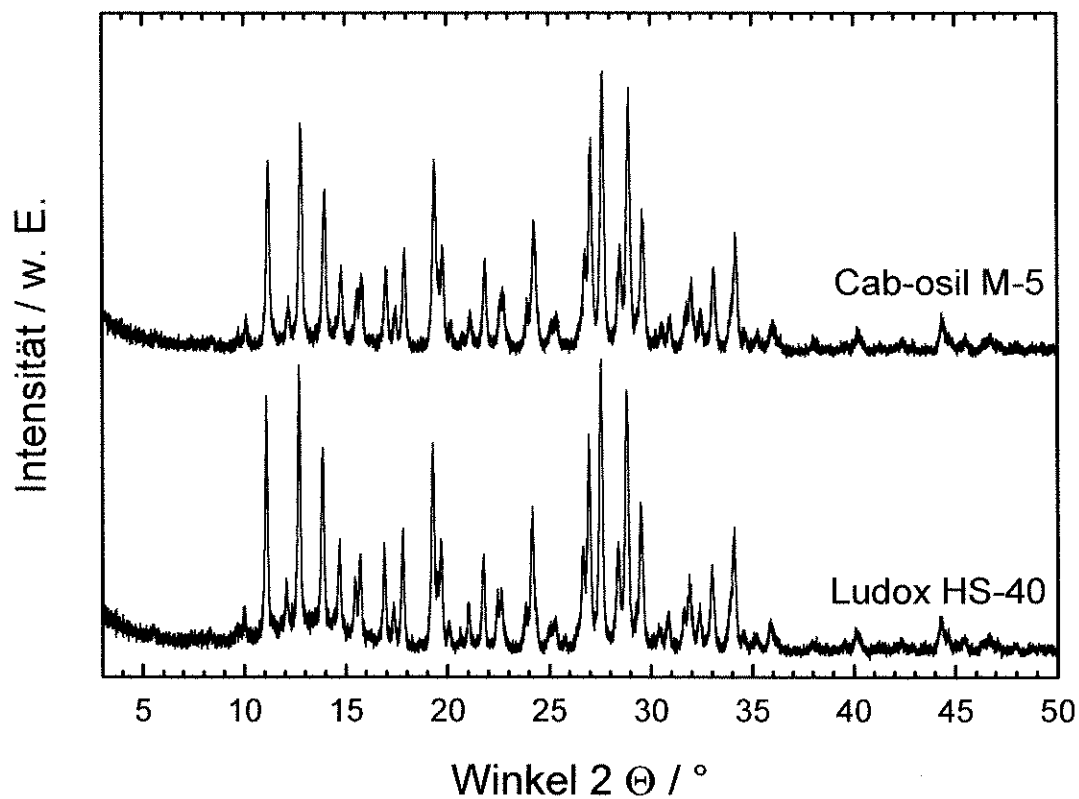


Abb. 4.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem ZSM-25 aus Syntheseansätzen mit den Siliciumquellen Ludox[®] HS-40 und Cab-osil[®] M-5.

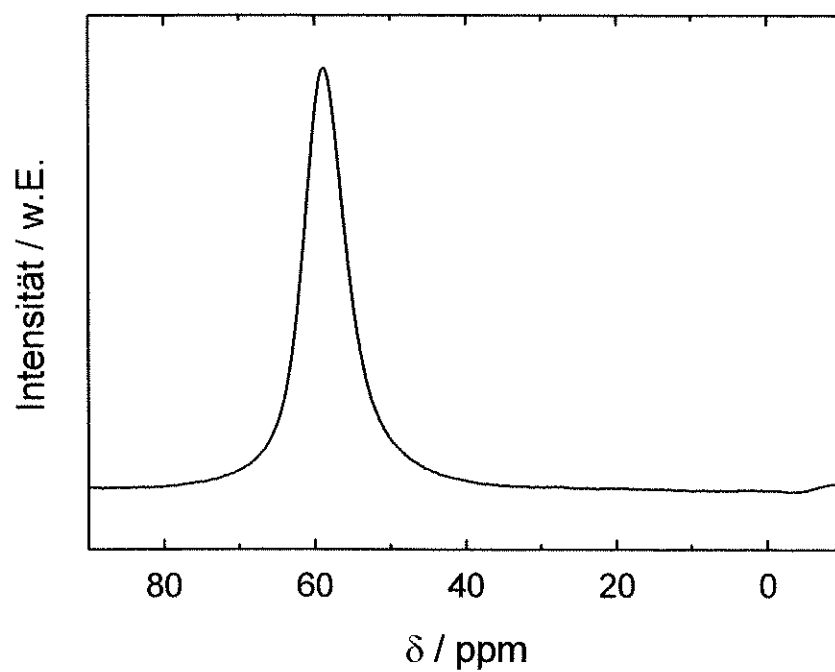


Abb. 4.2: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum von ZSM-25, hergestellt mit Ludox[®] HS-40.

Mit Hilfe der thermischen Analyse kombiniert mit einer anschließenden Röntgenbeugung wurde gefunden, dass ZSM-25 nur bis etwa 540 °C (Calcinationstemperatur) thermisch stabil ist. Schon bei einer Behandlungsdauer von einer Stunde bei 580 °C bricht die Struktur fast vollständig zusammen, d.h. im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sind keine Reflexe einer kristallinen Phase zu erkennen. Der Templatgehalt wurde von Totkarev et al. mit ca. 7 % angegeben. Dies kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch den Gewichtsverlust während der Calcination bestätigt werden. Nach der Calcination wurden die in den Hohlräumen befindlichen Kationen durch Ionenaustausch mit Ammoniumionen ersetzt. Durch eine erneute Calcination kann dann die katalytisch aktive H-Form erzeugt werden. Während der Calcination ändern sich durch das Herausbrennen des Templats die relativen Intensitäten der Signale im Röntgen-Pulverdiffraktogramm und die Kristallinität des Zeoliths ZSM-25 nimmt ab. Der Ionenaustausch hat keine weiteren Auswirkungen mehr auf die Kristallinität.

Eine Porenvolumen-Bestimmung mittels Stickstoff-Adsorption erbrachte für den ammoniumausgetauschten und erneut calcinierten HZSM-25 einen sehr kleinen Wert von 0,030 cm³/g. Die in der Literatur vorgestellten Daten liegen dagegen bei 0,020 cm³/g bis 0,025 cm³/g für den calcinierten und bei 0,130 cm³/g nach Ammoniumaustausch und erneuter Calcination (H-Form).

4.2 Zeolith NU-87

Zeolith NU-87 ist ein siliciumreiches Alumosilikat, welches im Jahr 1990 erstmalig synthetisiert wurde [17]. In Anlehnung an die Synthesevorschrift von Casci und Stewart wurde von Gläser et al. [14] die folgende optimierte Gelzusammensetzung erarbeitet

1 SiO₂ : 0,018 Al₂O₃ : 0,203 Na₂O : 0,126 Decamethoniumbromid : 50 H₂O,

mit der auch in dieser Arbeit erfolgreich NU-87 hergestellt werden konnte. Allerdings musste die Synthesetemperatur von 180 °C auf 170 °C gesenkt werden, da sonst im Syntheseprodukt α -Quarz als Verunreinigung festzustellen ist (sichtbar im Röntgen-Pulverdiffraktogramm).

Um die Kristallisation von NU-87 verfolgen zu können, wurde ein großer Syntheseansatz hergestellt, der auf elf Autoklaven verteilt wurde. Dabei wurde beachtet, dass die Füllhöhe der einzelnen Autoklaven der Füllhöhe eines einzelnen Ansatzes entsprach. Alle elf Autoklaven wurden zur selben Zeit in den Syntheseofen gebracht. Über einen Zeitraum von 11 Tagen wurde nun alle 24 Stunden die Kristallisation in einem der elf Autoklaven abgebrochen. In Abbildung 4.3 sind als Auszug die Röntgen-Pulverdiffraktogramme vom dritten bis zum achten Tag dargestellt. Während vom dritten bis zum fünften Tag nur sehr breite Signale zu erkennen sind, die sich im Wesentlichen auf die Anwesenheit von amorphem Feststoff zurückführen lassen, sind nach 144 Stunden schon deutlich einzelne Reflexe von Zeolith NU-87 zu erkennen. Interessant ist, dass das Signal bei $2\Theta = 21,5^\circ$ in dem nach 144 Stunden aufgenommenen Diffraktogramm das intensivste Signal ist, nach 168 Stunden ist das Signal im Vergleich zu anderen Reflexen nur noch sehr klein. Bei noch längerer Synthesedauer tritt es überhaupt nicht mehr auf.

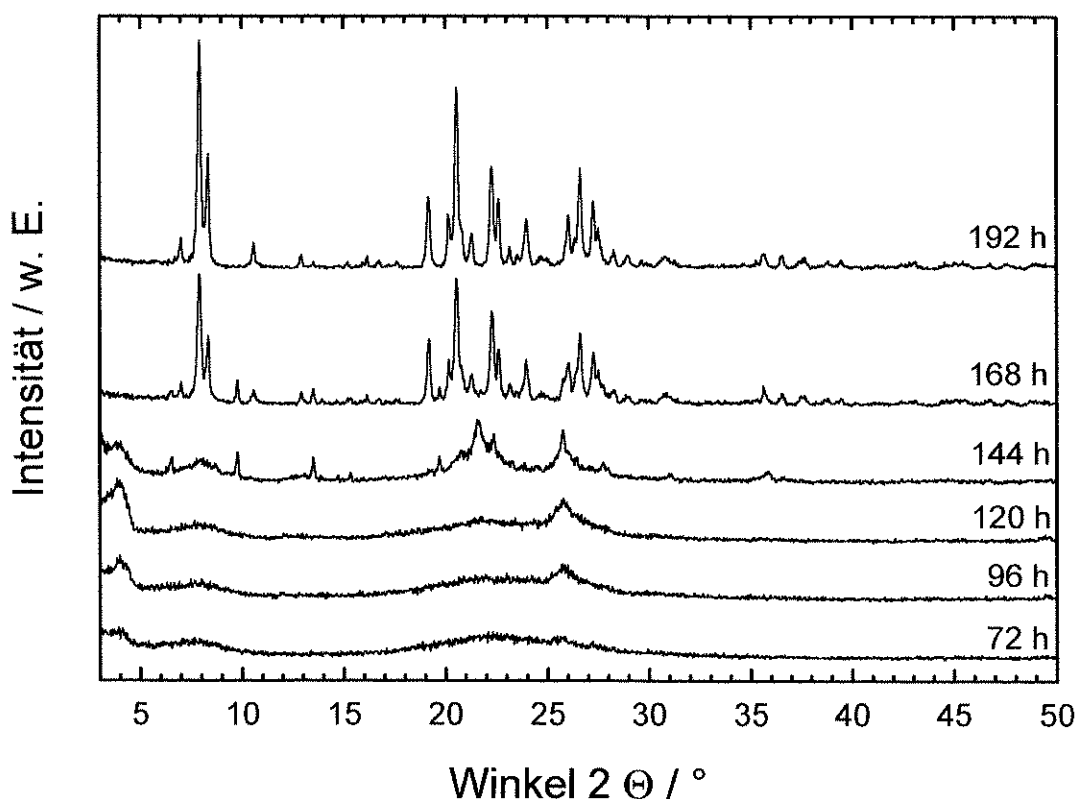


Abb. 4.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NU-87 nach einer Synthesedauer von drei bis acht Tagen.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für die kleineren Peaks im Bereich zwischen $2\Theta = 9,8^\circ$ und $2\Theta = 13,5^\circ$ beobachten. Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, findet hier zwischen dem sechsten und dem achten Tag der Kristallisation eine Phasenumwandlung statt. Nach 144 Stunden lassen sich zwei Signale bei $2\Theta = 9,8^\circ$ und $13,5^\circ$ ausmachen. Einen Tag später sind im gleichen Bereich zwei weitere Peaks bei $2\Theta = 10,6^\circ$ und $12,9^\circ$ zu beobachten. Weitere 24 Stunden später schließlich sind die Röntgenbeugungssignale bei $2\Theta = 9,8^\circ$ und $13,5^\circ$ verschwunden, während die Peaks bei $2\Theta = 10,6^\circ$ und $12,9^\circ$ weiterhin im Diffraktogramm zu finden sind und auch zum phasenreinen Endprodukt NU-87 gehören.

Tab. 4.1: Signale bei der Röntgenbeugung von NU-87 nach verschiedenen Kristallisationszeiten im Bereich von $2\Theta = 9,8^\circ$ bis $13,5^\circ$.

	Winkel 2Θ			
144 h	$9,8^\circ$	-	-	$13,5^\circ$
168 h	$9,8^\circ$	$10,6^\circ$	$12,9^\circ$	$13,5^\circ$
192 h	-	$10,6^\circ$	$12,9^\circ$	-

Während der Kristallisation lassen sich zuerst die Signale bei höheren Winkeln von $2\Theta = 18^\circ$ bis 28° beobachten. Die Peaks im Bereich von $2\Theta = 6^\circ$ bis 9° sind erst zum Ende der Synthese eindeutig zu erkennen. Da aber kleinere Winkel gleichbedeutend mit größeren Netzebenenabständen sind, scheinen sich für NU-87 zuerst kleinere Baueinheiten zu bilden, die sich zum Ende der Kristallisation zusammenfügen. Mit diesem Modell kann auch der oben erläuterte Phasenübergang verstanden werden. Nach dem achten Tag der Synthese ändert sich die Kristallinität und auch die Lage der Röntgenbeugungssignale nicht mehr, d.h. der Zeolith ist praktisch vollständig auskristallisiert. Die Gefahr bei längeren Synthesedauern liegt dann in der Bildung von Verunreinigungen oder sogar der kompletten Phasenumwandlung in α -Quarz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin versucht, das dem Strukturcode NES entsprechende Gallosilikat [Ga]-NU-87 zu synthetisieren. Dabei wurde das zur Herstellung des Alumosilikats verwendete Natriumaluminat durch eine äquimolare Menge an Galliumnitrat und Natriumhydroxid ersetzt. Die Zusammensetzung des Synthesegels blieb somit gleich, mit Ausnahme des Austauschs von Aluminium mit Gallium und der (geringen) Menge an eingebrachten Nitrat-Ionen. Bei zunächst gleichen Synthesebedingungen wie im Fall des Alumosilikats (170 °C, 8 Tage, 57 min⁻¹) entsteht zwar eine Phase, die sich im Röntgen-Pulverdiffraktogramm als NU-87 identifizieren lässt, allerdings sind große Mengen an α -Quarz entstanden. Eine Senkung der Synthesetemperatur auf 160 °C und auch eine Verkürzung der Reaktionszeit bringen keinen Erfolg. Halbiert oder verdoppelt man die Menge an Gallium, kann keine NES-Phase mehr im Diffraktogramm beobachtet werden. Es entsteht ausschließlich α -Quarz.

Durch Atomabsorptionsspektroskopie konnte festgestellt werden, dass das im Synthesegel eingestellte n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 28 im fertigen Alumosilikat mit einem Wert von 26 nicht ganz erreicht werden kann. Dieser Aluminiumgehalt im Feststoff wird bereits am dritten Synthesetag erreicht und ändert sich danach nicht mehr. Es scheint also das gesamte im Synthesegel vorhandene Aluminium von Beginn der Synthese an in den auskristallisierenden bzw. ausfallenden Feststoff eingebaut zu werden. Im ²⁷Al-Festkörper-NMR-Spektrum (hier nicht gezeigt) findet man neben einer intensiven Resonanz bei 57 ppm, die tetraedrisch koordiniertem, also auf Gerüstplätzen befindlichem Aluminium zuzuordnen ist, auch ein weiteres, wenn auch kleines Signal bei 0 ppm. Dieses ist kennzeichnend für oktaedrisch koordiniertes, also vermutlich nicht im Gitter eingebautes Aluminium.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge bei der Calcination wurde Zeolith NU-87 einer thermischen Analyse mit gekoppelter Massenspektrometrie unterzogen. Das im Zeolith eingeschlossene Templat Decamethoniumbromid (1,10-Bis(trimethylammonium)decan-dibromid) zersetzt sich im Stickstoffstrom endotherm bei einer Temperatur von ca. 430 °C, wobei ein Massenverlust von 10,2 % auftritt. Wie aus dem simultan aufgenommenen Massenspektrum hervorgeht, spalten sich bei der Zersetzung die endständigen Trimethylammoniumionen ab. Gleichzeitig trennen sich von der C₁₀-Kohlenwasserstoffkette einzelne Alkylgruppen ab, die als kleinere Alkaneinheiten

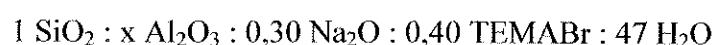
(Methan und Ethan) im Abgas auftreten und im Massenspektrometer identifiziert werden können. Wird bei einer Temperatur von 540 °C nach einer Stunde die Gasströmung von Stickstoff auf Luft umgeschaltet, so verliert das Molekularsieb noch einmal ca. 0,7 % an Gewicht. Dieser Gewichtsverlust geht im Wesentlichen mit der Verbrennung von Koks zu Kohlendioxid einher. Der Koks stammt wahrscheinlich aus einem kleinen Anteil des Templats oder Templat-Bruchstücken, die während der Zersetzung im Zeolithgerüst eingeschlossen wurden und nun unter Luftatmosphäre verbrannt werden. Heizt man den Zeolith weiter auf, so ist ein weiterer kleiner Masseverlust von ca. 0,7 % bei 850 °C zu erkennen, der möglicherweise auf eine Dehydroxylierung zurückgeführt werden kann, da hier kleine Gasmoleküle mit einer Molmasse unter 30 freigesetzt werden. Gleichzeitig bricht bei dieser Temperatur die Struktur des Zeoliths zusammen, denn nach einer Temperaturbehandlung bis 900 °C und anschließender Untersuchung mittels Röntgenbeugung können im Diffraktogramm nur noch Reflexe für α -Quarz gefunden werden.

Bei den zur Katalyse nötigen Modifikationsschritten der Calcination und des Ionenaustauschs mit Ammoniumionen behält der Zeolith Kristallinität und Struktur bei. Im Zuge der Verbrennung des Templats aus den Poren steigert sich lediglich die Intensität der Röntgenbeugungssignale bei kleinen Winkeln.

Das Porenvolumen des mit Ammoniumionen ausgetauschten Zeoliths NU-87 konnte in der Stickstoff-Adsorption zu 0,16 cm³/g bestimmt werden, was sehr gut mit dem Literaturwert von 0,17 cm³/g übereinstimmt [16].

4.3 Zeolith ZSM-12

Die Synthese von ZSM-12 gelang nach einer Literaturvorschrift von Ernst et al. [86, 102] mit Triethylmethylammoniumbromid (TEMABr) als strukturdirigierendem Agens. Die Zusammensetzung des Synthesegels kann wie folgt angegeben werden:



mit $x = 0,0045$ bzw. $0,0069$ bzw. $0,0125$.

Dabei wurde das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Zeolith ausgehend von der Originalvorschrift auch erhöht bzw. erniedrigt, so dass drei Molekularsiebe mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt resultierten (s.o.). Die Daten der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Man erkennt, dass nicht das gesamte im Synthesegel vorhandene Aluminium in den Zeolith eingebaut wird. Vielmehr wird bei höheren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen immer weniger des zur Verfügung gestellten Aluminiums zum Aufbau des Zeolithen genutzt.

Tab. 4.2: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse in den Synthesegelen sowie in den kristallinen Produkten.

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Gel)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Prod.)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Prod.)/ $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Gel)
ZSM-12 (43)	40	43	1,08
ZSM-12 (85)	75	85	1,13
ZSM-12 (157)	110	157	1,43

In Abbildung 4.4 ist das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von ZSM-12 (43) dargestellt. Es zeigt eine Resonanz bei etwa 58 ppm, welche tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen zuzuordnen ist, jedoch kein Signal im Bereich von 0 ppm, wo oktaedrisch umgebenes und damit wahrscheinlich nicht im Zeolithgerüst eingebautes Aluminium zu beobachten wäre. Folglich liegt das gesamte im Feststoff vorhandene Aluminium auf Gerüstpositionen vor. Nicht beim Aufbau des Molekularsieb verwendetes Aluminium bleibt unter den Synthesebedingungen anscheinend vollständig in Lösung und wird beim Waschen des Feststoffs ausgespült.

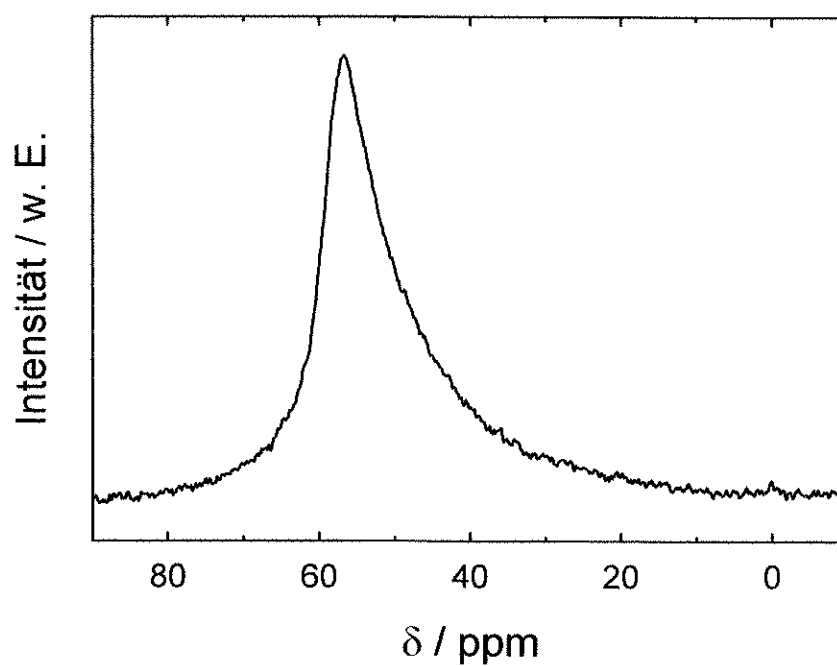


Abb. 4.4: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von ZSM-12 (43).

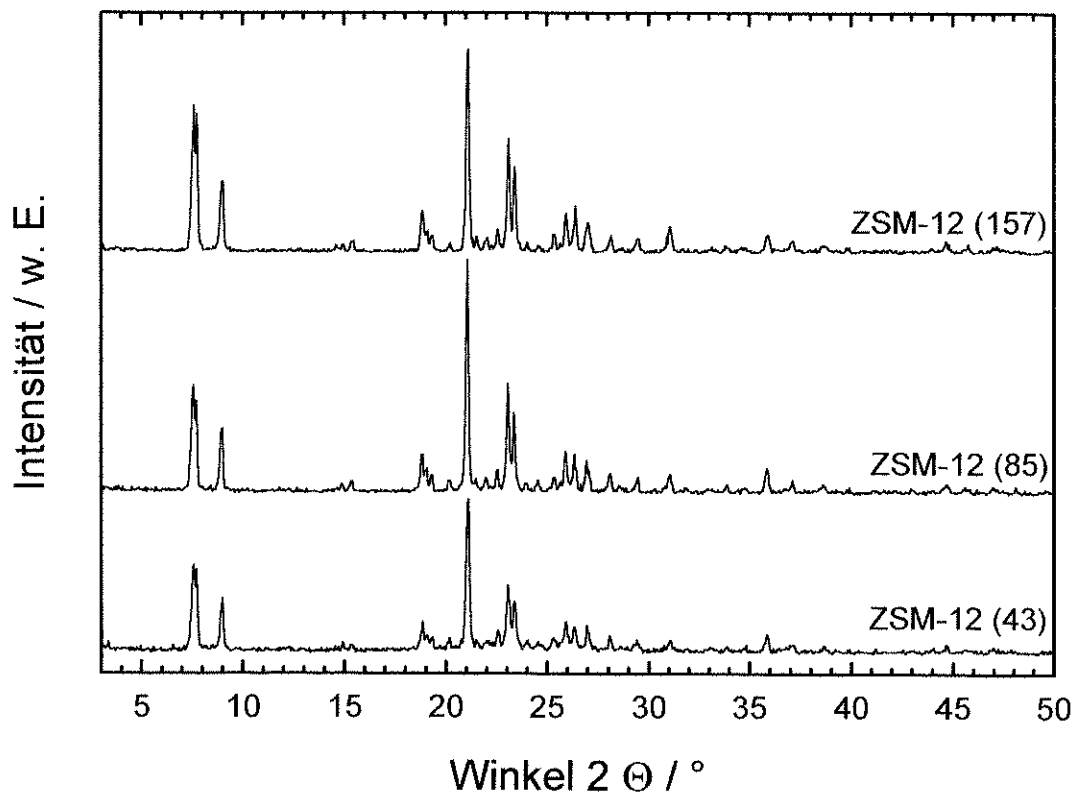


Abb. 4.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem ZSM-12 mit verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der drei Alumosilikate sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Es lässt sich eine mit ansteigendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis leicht verbesserte Kristallinität erkennen, wie es auch schon in einer Arbeit von Wang et al. [103] festgestellt werden konnte.

Zur weiteren Charakterisierung wurde nach der Calcination exemplarisch das Mikroporenvolumen von ZSM-12 (85) mittels Stickstoff-Adsorption bestimmt. Der ermittelte Wert von $0,114 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegt im Bereich von Literaturangaben mit $0,108 \text{ cm}^3/\text{g}$ (N_2) [104], $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ (N_2) [103] bzw. $0,125 \text{ cm}^3/\text{g}$ (mit Sauerstoff ermittelt) [105].

Wie aus Abbildung 4.6 erkennbar ist, bleiben die Struktur und die Kristallinität der Zeolithe durch die Calcination und den Ionenaustausch mit Ammoniumionen erhalten.

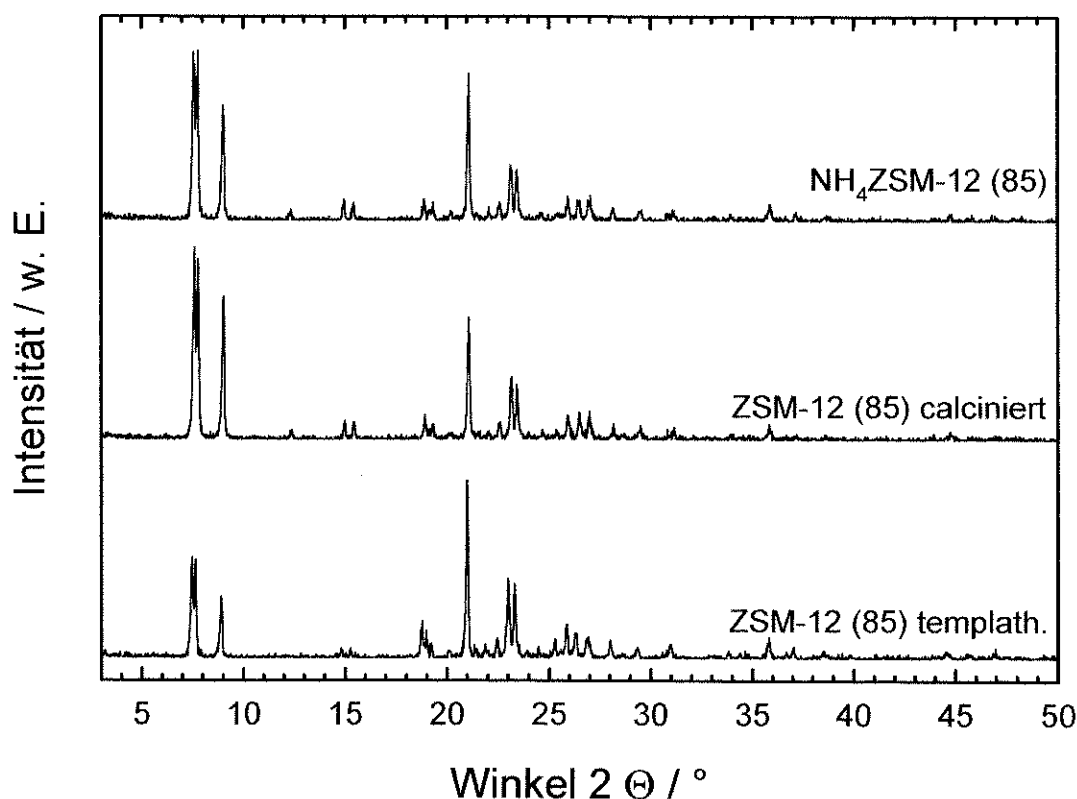


Abb. 4.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem und calciniertem ZSM-12 (85) sowie von ZSM-12 in der Ammoniumform ($\text{NH}_4\text{ZSM-12}$).

4.4 Zeolith SSZ-24

Das Alumosilikat SSZ-24 besitzt dieselbe Gerüsttopologie wie das Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (Strukturcode AFI) und ist aufgrund seiner aus sehr weiten eindimensionalen Kanälen mit einem Porendurchmesser von 0,73 nm aufgebauten Struktur ein für die Katalyse besonders interessanter Zeolith. Bisher gelang jedoch eine direkte Synthese des Alumosilikats nicht. Es musste stets der „Umweg“ über das Borosilikat mit post-synthetischem Ersatz von Bor durch Aluminium gewählt werden [36, 37]. Ausgehend von einer Synthesevorschrift für den strukturell verwandten superweitporigen Zeolith CIT-5 [89] konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch erstmals ein Alumosilikat mit einem der AFI-Topologie [106] entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 4.7) über direkte Hydrothermalsynthese hergestellt werden.

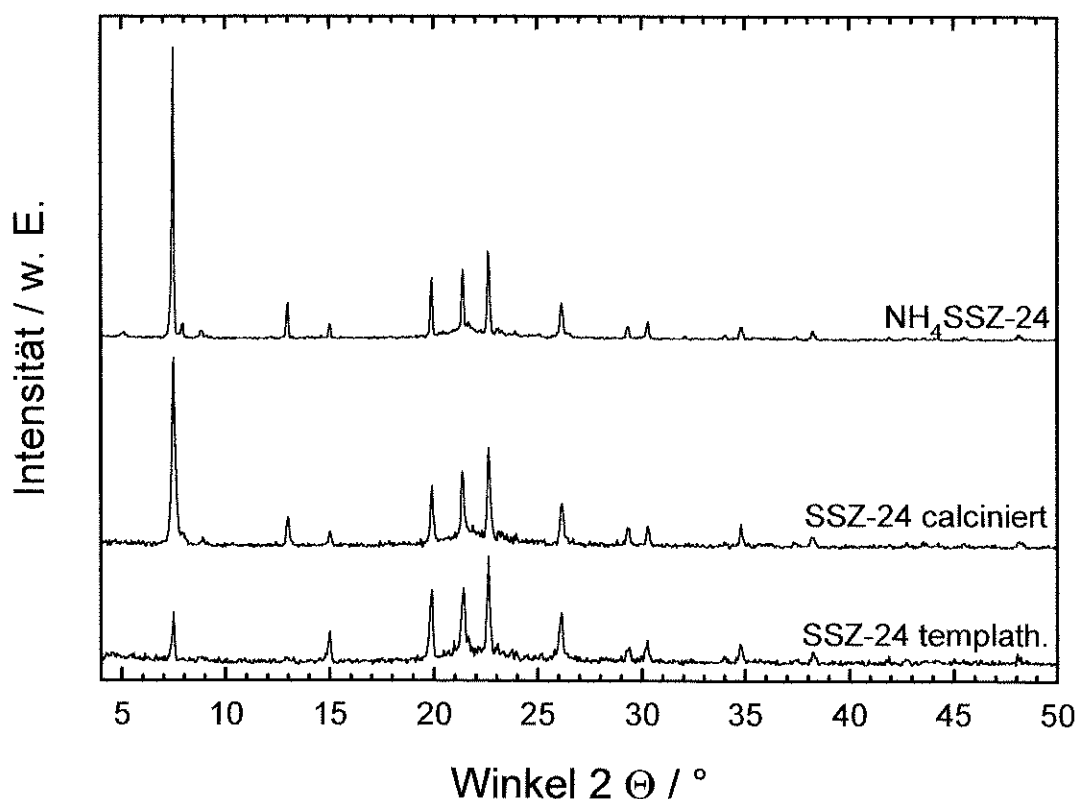


Abb. 4.7: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem und calciniertem SSZ-24 sowie von SSZ-24 in der Ammoniumform ($\text{NH}_4\text{SSZ-24}$).

Als Templat für die Synthese wurde *N*(16)-Methylsparteiniumhydroxid eingesetzt. Das Synthesegel entsprach der folgenden Zusammensetzung:

1 SiO₂ : 0,0025 Al₂O₃ : 0,05 Li₂O : 0,20 SDA-OH : 52 H₂O.

Das Gel weist ein sehr hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 200 auf. Das im Gel vorhandene Aluminium wird jedoch, wie die Ergebnisse der Atomabsorptions-Spektroskopie zeigen, vollständig in das kristalline Produkt ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 204$) eingebaut. Das ²⁷Al-Festkörper-NMR-Spektrum der Ammonium-Form von SSZ-24 ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es weist mit der Resonanz bei 53 ppm und der Abwesenheit einer Resonanz bei 0 ppm darauf hin, dass ausschließlich tetraedrisch umgebenes Aluminium vorhanden ist. Dies bedeutet, dass das Aluminium tatsächlich in das Zeolithgitter eingebaut wurde.

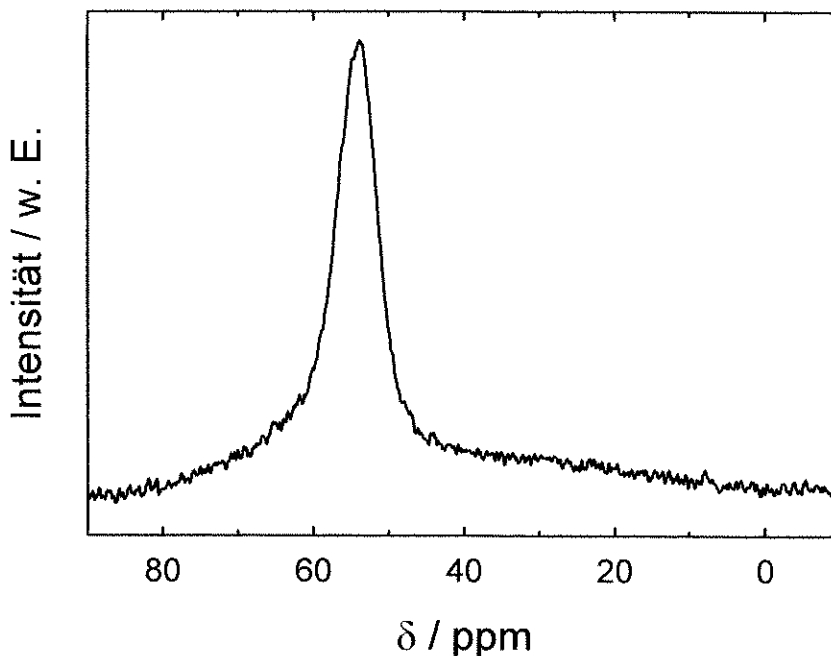


Abb. 4.8: ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum von NH₄SSZ-24.

4.5 Molekularsiebe mit IFR-Topologie

Molekularsiebe des Strukturtyps IFR wurden erstmals in den 90er Jahren synthetisiert. So wurden Synthesen für das Alumosilikat MCM-58 [39, 40], das Silikat-Polymorph ITQ-4 [47] sowie das Borosilikat SSZ-42 [45] veröffentlicht, die Molekularsiebe selbst wurden jedoch kaum näher untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, ausgehend von den literaturbekannten Synthesevorschriften das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis in Zeolith MCM-58 zu variieren sowie das rein silikatische Polymorph, das Boro- und erstmals auch das Gallosilikat direkt herzustellen. Die drei metallhaltigen Molekularsiebe MCM-58, [Ga]-MCM-58 sowie SSZ-42 sollten dabei möglichst so synthetisiert werden, dass Feststoffe mit vergleichbaren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnissen zur Verfügung standen, um in anschließenden katalytischen Experimenten mögliche Effekte der Natur des eingebauten dreiwertigen Metalls (B, Al, Ga) untersuchen zu können. Eine weitere Aufgabe bei der Synthese von Molekularsieben mit IFR-Topologie lag in Untersuchungen zum verbesserten Verständnis des Kristallisationsvorgangs.

4.5.1 Versuche zur Synthese von Molekularsieben mit IFR-Topologie

Die Synthesegele der in der Direktsynthese erfolgreich hergestellten Alumosilikate wiesen folgende Zusammensetzung auf:



wobei zwischen $x = 0,067$ und $x = 0,029$ variiert wurde. Dies ist gleichbedeutend mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 15 bis 35. Ebenso konnte MCM-58 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Gehalt von 40 synthetisiert werden, allerdings ist hierbei die Zugabe von Impfkristallen (0,03 Gew.-% bezogen auf den Siliciumgehalt der Gele) und eine Reduzierung der Synthesetemperatur und -dauer notwendig (165 °C, 7 Tage). Eine weitere Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf 50 führte mit dieser Methode zwar weiterhin zur Kristallisation von MCM-58, jedoch konnte die gleichzeitige Bildung von α -Quarz trotz Variation von Synthesetemperatur und -dauer nicht verhindert werden.

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses wurde allerdings auf anderem Wege erreicht. Takewaki et al. konnten vor kurzem Molekularsiebe des Typs BEA aus dem mit dem entsprechenden Templat imprägnierten mesoporösen Molekularsieb MCM-41 synthetisieren [93]. Analog hierzu wurde MCM-41 mit verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen (∞ , 53 und 23) in der folgenden Zusammensetzung

1 SiO_2 : 0,5·x Al_2O_3 : 0,15 K_2O : 0,15 SDA-Br,

mit $x = 0,044$, 0,019 bzw. 0, im Autoklaven zur Kristallisation gebracht. Wie die Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.9 zeigen, konnte aus dem trockenen Gemisch von AIMCM-41, Kaliumhydroxid und *N*-Benzylchinuklidiniumbromid nach 7 Tagen MCM-58 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 22 bzw. 50 gewonnen werden. Im Falle des Syntheseversuchs mit dem aluminiumfreien MCM-41 wurde jedoch kein phasenreines Produkt mit IFR-Topologie erhalten. Der Feststoff enthielt Reste von MCM-41 sowie von α -Quarz.

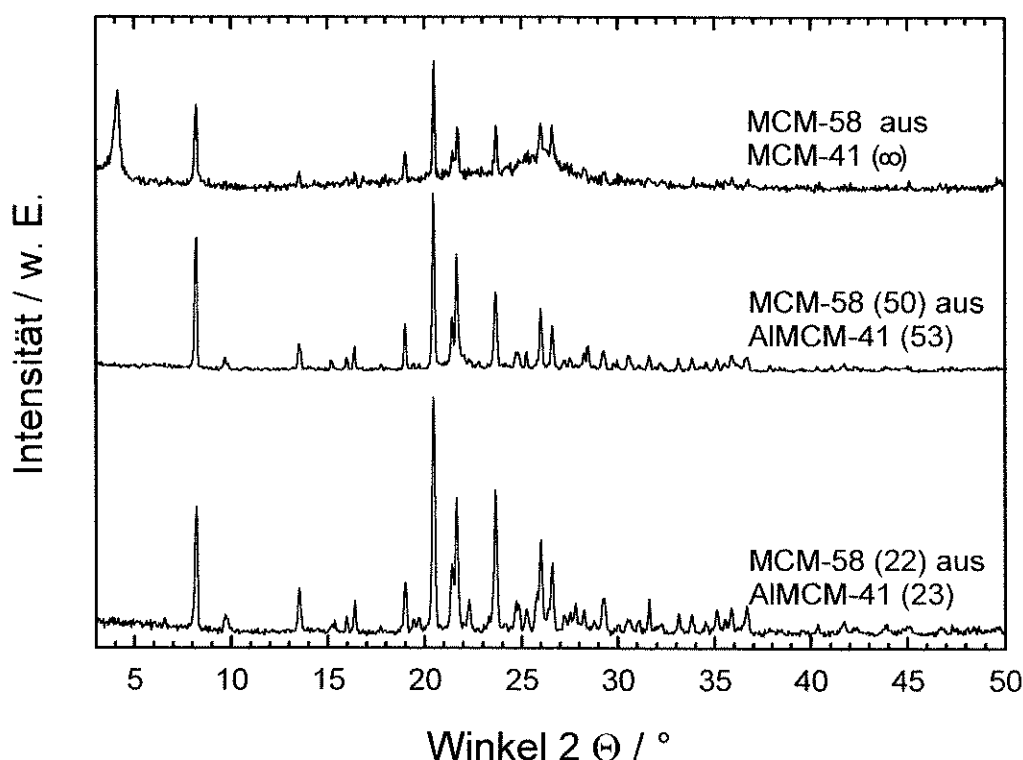


Abb. 4.9: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigem MCM-58 mit verschiedenen Aluminiumgehalten (synthetisiert mit MCM-41 als Si- bzw. Al-Quelle).

Die mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnisse (Me = Al, B, Ga) der synthetisierten Molekularsiebe mit IFR-Struktur sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Daten für MCM-58 zeigen, dass die im Synthesegel eingestellten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse im Zeolith nicht vollständig erreicht werden können. Es wurde wie auch bei Ernst et al. [41] gefunden, dass etwa 10-20 % des Siliciums in der Mutterlauge verbleiben. Wird jedoch keine Direktsynthese sondern die Umwandlung von MCM-41 in MCM-58 bzw. die Verwendung von Impfkristallen zur Synthese von MCM-58 (40) verwandt, so bleibt das Verhältnis von Silicium zu Aluminium im Synthesegel und im Produkt annähernd gleich.

Tab. 4.3: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnisse in den Synthesegelen und im kristallinen Produkt.

Probe	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ (Gel)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ (Prod.)	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ (Prod.)/ $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ (Gel)	$n_{\text{K}}/n_{\text{Me}}$ (Gel)	$n_{\text{K}}/n_{\text{Me}}$ (Prod.)
MCM-58 (15)	15	14,6	0,96	7,5	0,17
MCM-58 (19)	20	18,8	0,94	10,0	0,18
MCM-58 (22)	25	21,6	0,86	12,5	0,22
MCM-58 (26)	30	25,5	0,85	15,1	0,23
MCM-58 (30)	35	29,5	0,84	17,6	0,26
MCM-58 (38)*	40	37,8	0,95	19,8	0,34
MCM-58 (22)**	23	22	0,96	3,4	n.d.
MCM-58 (50)**	53	50	0,94	7,9	n.d.
[Ga]-MCM-58	13	12,5	0,83	7,5	0,22
SSZ-42	14	16,4	1,18	-	-

*) Synthese mit Impfkristallen und niedrigerer Reaktionstemperatur

***) Herstellung mit MCM-41 als Si-Quelle

Das Gallosilikat [Ga]-MCM-58 konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt werden. Bei der Synthese wurde nach der gleichen Methode vorgegangen, wie sie auch erfolgreich zur Herstellung der Alumosilikate vom Typ MCM-58 eingesetzt wurde. Dabei wurde lediglich die Aluminiumquelle durch eine Galliumquelle ersetzt.

Auch im Fall von Gallium konnte beobachtet werden, dass zwar das gesamte vorhandene Gallium, nicht aber das im Synthesegel zur Verfügung stehende Silicium in den kristallinen Feststoff eingebaut wurde. Allerdings wurde es bei vergleichbarem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnis etwas besser eingebaut als Aluminium. Lediglich beim ebenfalls hergestellten Borosilikat SSZ-42 wurde weniger Bor eingebaut, als dem Anteil im Synthesegel entsprach. Die Zusammensetzung des Synthesegels lautete hier

1 SiO₂ : 0,037 B₂O₃ : 0,037 Na₂O : 0,30 SDA-OH : 47 H₂O.

Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Synthese von SSZ-42 nach einer anderen Methode erfolgte als diejenige von MCM-58 bzw. [Ga]-MCM-58: Das als strukturdirigierende Agens fungierende *N*-Benzylchinuklidiniumion wurde bei der Synthese des Borosilikats als Hydroxid eingesetzt, während bei MCM-58 bzw. [Ga]-MCM-58 die Bromid-Form zur Verwendung kam. Auch erfolgten die Synthesen bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Kristallisationszeiten. Aufgrund der von Bor über Aluminium zum Gallium anwachsenden Ionenradien ist es jedoch wahrscheinlich, dass die isomorphe Substitution von Aluminium durch Gallium besser gelingt als die von Aluminium durch Bor und daher sehr wahrscheinlich neben den Synthesebedingungen auch die Ionenradien eine Rolle beim unterschiedlichen Einbauverhalten spielen.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigen und aufgearbeiteten Proben von MCM-58, [Ga]-MCM-58 und SSZ-42 werden in Abbildung 4.10 gezeigt. Sie entsprechen den in der Literatur veröffentlichten Daten. Im Pulverdiffraktogramm des Gallosilikats [Ga]-MCM-58 fällt allerdings eine Schulter am ersten Peak bei ca. $2\Theta = 8^\circ$ zu kleineren Winkeln hin auf. Diese Schulter ist weder beim Alumosilikat MCM-58 noch beim Borosilikat SSZ-42 und auch nicht beim (hier nicht gezeigten) Silikatpolymorph ITQ-4 zu erkennen. Zunächst bedeutet dies, dass die Struktur von [Ga]-MCM-58, trotz Übereinstimmung in der Topologie, nicht vollkommen identisch mit der von MCM-58 bzw. SSZ-42 und ITQ-4 ist. Da kleinere Winkel im

Diffraktogramm von größeren Netzebenenabständen verursacht werden, weist das Auftauchen einer Schulter bei kleineren Winkeln darauf hin, dass in der Struktur von [Ga]-MCM-58 größere Netzebenenabstände als im Alumo- oder Borosilikat bzw. Silikat-Polymorph vorhanden sind. Dies lässt sich durch die Zunahme der Ionenradien für die tetraedrisch koordinierten Metalle in der Reihenfolge B – Si – Al – Ga (B^{3+} 25 pm, Si^{4+} 40 pm, Al^{3+} 53 pm, Ga^{3+} 61 pm) [107] verstehen und wird auch bei anderen Strukturen gefunden [108, 109].

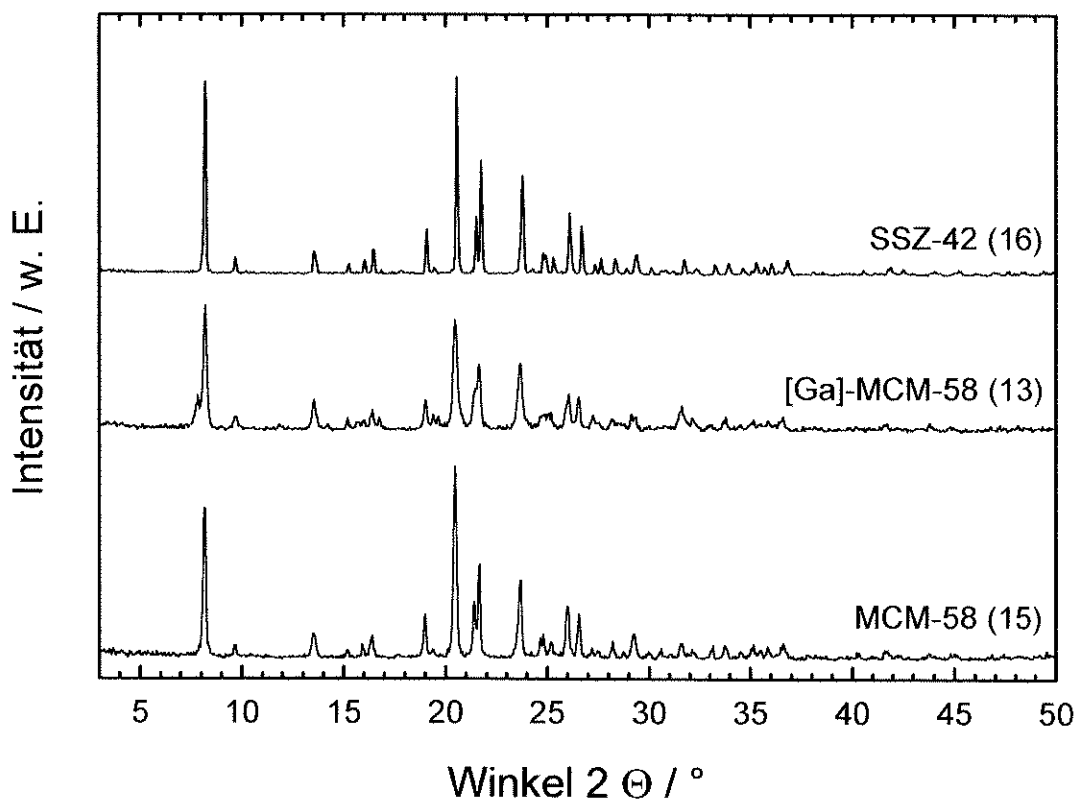


Abb. 4.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von templathaltigen Syntheseprodukten mit IFR-Topologie.

Nach der Untersuchung auf Phasenreinheit und Kristallinität wurden die aufgearbeiteten Molekularsieve zur Entfernung des Templats einer Calcination unterworfen. Anschließend wurden die Zeolithe durch Ionenaustausch der in den Hohlräumen befindlichen Kalium-Kationen mit Ammoniumionen in die NH_4 -Form überführt. Durch erneute Calcination kann dann die H-Form erzeugt werden. All diese

Modifikationsschritte wurden routinemäßig mittels Röntgenbeugung verfolgt, um eine Strukturveränderung bzw. einen Zusammenbruch der Struktur auszuschließen. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-58 (15) nach den einzelnen Modifikationsschritten, dass die Struktur unverändert bleibt.

Die Stickstoff-Adsorptionskapazität von calciniertem MCM-58 (30) besitzt einen sehr hohen Wert von $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dies stimmt gut mit den angegebenen Werten von $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ für SSZ-42 [45] und $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ für ITQ-4 [48] überein und kann auf die relativ großen Poren und Hohlräume in Zeolithen mit IFR-Topologie zurückgeführt werden.

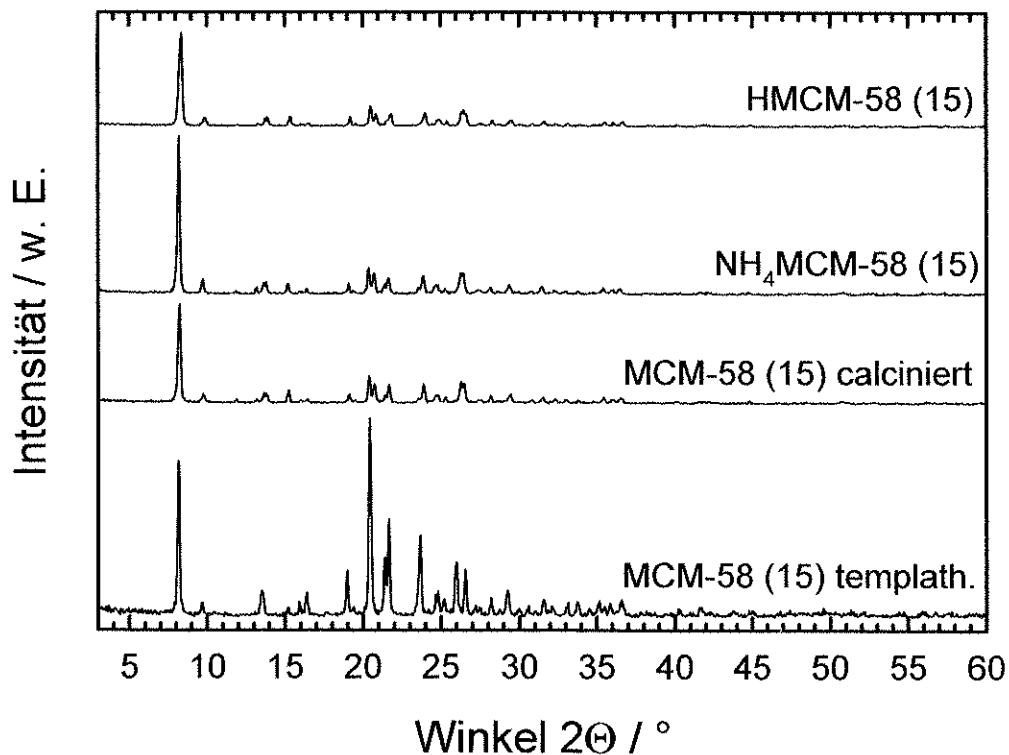


Abb. 4.11: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-58 (15) in der templathaltigen Form, calciniert, mit Ammoniumionen ausgetauscht und in der H-Form.

4.5.2 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Neben Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wurden auch FT-Infrarot-Spektren der hergestellten Molekularsiebe sowie der Modifikationsstufen aufgenommen. Die Spektren eignen sich prinzipiell sowohl zur Identifikation durch Vergleich mit Literaturdaten als auch zur Überprüfung von Calcination und Ammoniumaustausch. Sind beispielsweise im Anschluß an die Calcination noch charakteristische Banden der organischen Templatmoleküle im Spektrum zu erkennen, so deutet dies auf ein unvollständiges Abbrennen des Templats hin. Lassen sich im Spektrum hingegen nach der Calcination keine durch organische Moleküle hervorgerufenen Signale mehr identifizieren, kann von einer vollständigen Calcination ausgegangen werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, im IR-Spektrum Absorptionsbanden der nach dem Ionenaustausch vorhandenen Ammoniumionen zu erkennen. In Abbildung 4.12 sind die FT-IR-Spektren für Zeolith MCM-58 (15) in der templathaltigen, der calcinierten, der mit Ammoniumionen ausgetauschten sowie in der H-Form dargestellt. Die in der templathaltigen Form vorhandenen C-H-Deformationsschwingungen des organischen Templats bei 1490 cm^{-1} (*) sind nach der Calcination des Feststoffs nicht mehr vorhanden. In der Ammoniumform treten bei 1400 cm^{-1} (**) N-H-Deformationsschwingungen auf, die durch Ammoniumionen verursacht werden. Nach erneutem Calcinieren zur Erzeugung der H-Form sind diese, wie erwartet, nicht mehr zu erkennen. Die durch Si-O-Gerüstschwingungen verursachte intensive Bande bei ca. 1070 cm^{-1} verschiebt sich von der templathaltigen über die calcinierte und die Ammoniumform zur sauren Form stetig zu höheren Wellenzahlen (Tabelle 4.4).

Auch bei [Ga]-MCM-58, dessen IR-Spektren in Abbildung 4.13 dargestellt sind, lassen sich die charakteristischen Banden für Templat (*) und Ammoniumionen (**) erkennen. Das Gallosilikat zeigt gegenüber dem Alumosilikat MCM-58 (15) Verschiebungen der Si-O-Bande zu höheren Wellenzahlen um etwa 10 cm^{-1} . Der Trend der ansteigenden Wellenzahlen für die Si-O-Bande von der templathaltigen bis zur H-Form ist ebenso wie bei MCM-58 (15) zu erkennen (siehe Tabelle 4.4).

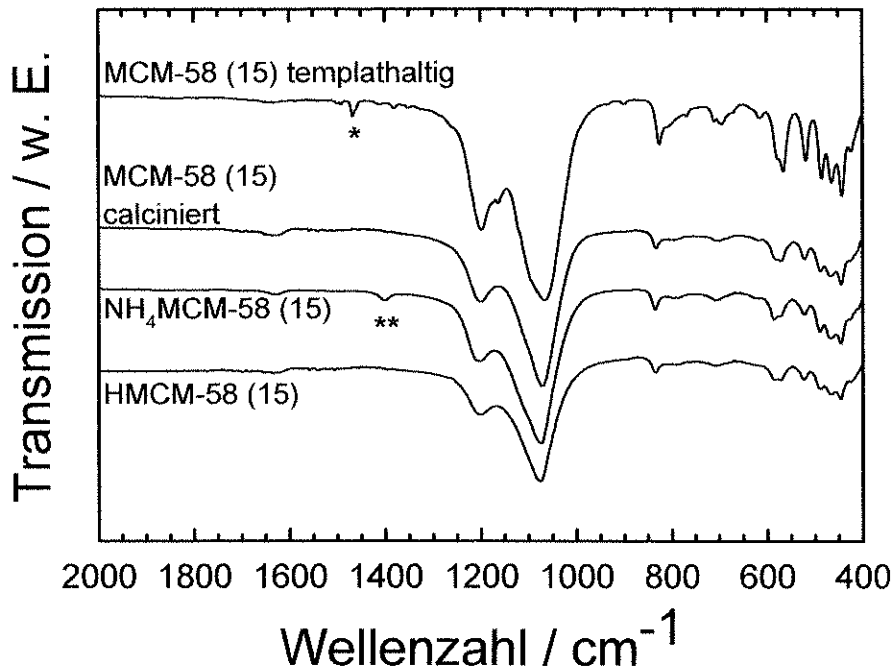


Abb. 4.12: FT-IR-Spektren von MCM-58 (15) in der templathaltigen Form sowie in der calcinierten, in der mit Ammoniumionen ausgetauschten und in der H-Form.

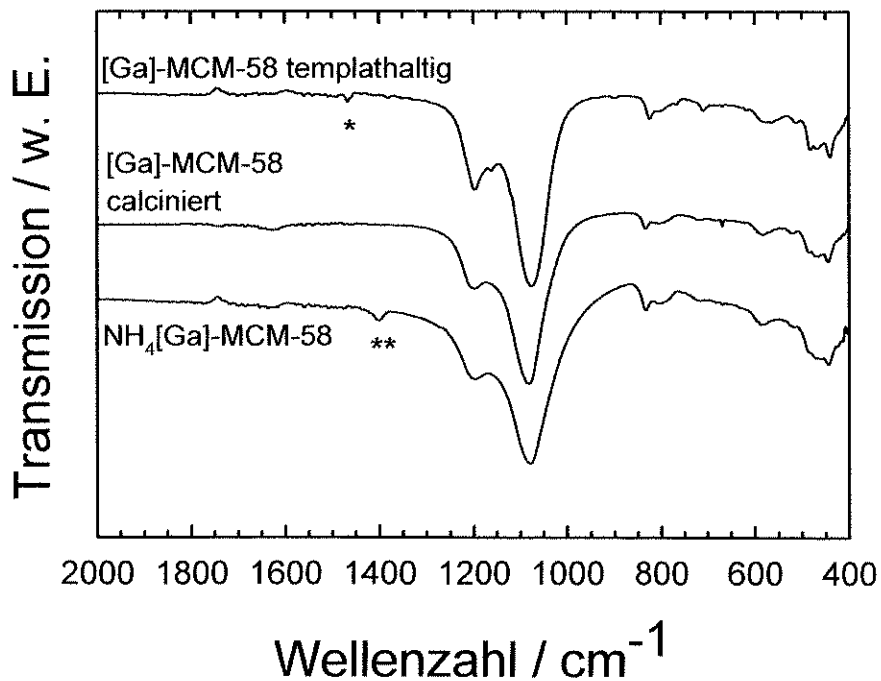


Abb. 4.13: FT-IR-Spektren von [Ga]-MCM-58 in der templathaltigen Form sowie in der calcinierten und in der mit Ammoniumionen ausgetauschten Form.

Aus den in Abbildung 4.14 gezeigten Spektren kann geschlossen werden, dass die Struktur von SSZ-42 nach der Calcination und dem Eintausch von Ammoniumionen ebenfalls erhalten blieb. Allerdings ist schon im templathaltigen Zeolith eine bei Wellenzahlen von ca. 1020 cm^{-1} liegende Schulter der Si-O-Bande zu erkennen. Diese Schulter spaltet sich dann während der Calcination zu einem separaten Peak auf, ist aber nach dem Ammoniumionen-Austausch wieder etwas kleiner geworden. Auch für SSZ-42 steigen die Wellenzahlen der Si-O-Gerüstschwingung nach der Calcination und nochmals nach dem Kationen-Austausch an. Eine weitere wichtige Beobachtung lässt die Analyse der in Abbildung 4.14 mit Pfeilen markierten Signale zu: Die in der templathaltigen Form gut zu erkennende Bande bei ca. 930 cm^{-1} weist auf tetraedrisch koordiniertes, also im Gerüst eingebautes, Bor hin [38]. In der calcinierten Form ist diese Bande nur noch schwach ausgeprägt. Dafür beobachtet man bei der calcinierten Form ein breites Signal bei ca. 1400 cm^{-1} . Dieses ist trigonal koordiniertem Bor zuzuschreiben, welches nun nicht mehr im Gerüst eingebaut zu sein scheint und damit die mögliche Anzahl der sauren Zentren limitiert. Daraus lässt sich schließen, dass das Borosilikat trotz vorsichtiger Calcination Gerüst-Boratome verliert. Dies kann somit zu einer geringeren Aktivität des Katalysators führen.

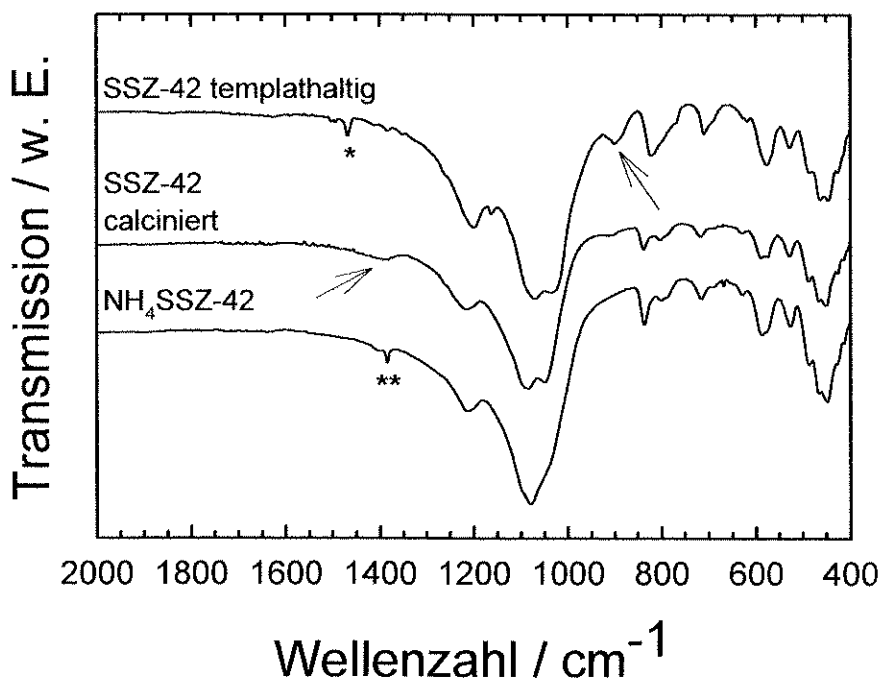


Abb. 4.14: FT-IR-Spektren von SSZ-42 in der templathaltigen Form sowie in der calcinierten und in der ammoniumausgetauschten Form.

Der bei allen drei Molekularsieben zu beobachtende Trend der Zunahme der Wellenzahl der Si-O-Bande nach der Calcination, dem Eintausch von NH_4 und nach der Umwandlung in die saure Form ist klar erkennbar. Die Ursachen hierfür konnten allerdings nicht geklärt werden. Auch die Beobachtung, dass das Gallosilikat in allen Formen jeweils um etwa 10 cm^{-1} höhere Wellenzahlen für die Si-O-Bande als das Alumo- bzw. Borosilikat aufweist, ist zunächst nicht verständlich. Diese Beobachtung korreliert jedoch mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, in denen die Diffraktogramme der Galliumvariante in allen Formen eine Schulter des Peaks bei $2\Theta = 8^\circ$ zu kleineren Winkeln hin aufweisen. Die Struktur scheint hier, wahrscheinlich aufgrund des größeren Ionenradius von Gallium im Vergleich zu Bor und Aluminium, aufgeweitet, was die Verschiebung der Si-O-Gerüstschwingung zur Folge hat. Das gleiche Phänomen wurde auch schon an Molekularsieben des Beta-Typs gefunden und mit einer gegenüber dem Alumosilikat schwächeren Si-O-Ga-Bindung erklärt [110].

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.4 die Wellenzahlen für das Auftreten der Si-O-Gerüstschwingung in den untersuchten Zeolithen dargestellt. Der Aluminiumgehalt im Zeolith spielt für die Lage der Si-O-Bande keine Rolle, es ergeben sich für alle templathaltigen MCM-58-Strukturen jeweils Werte für $\tilde{\nu}_{\text{Si-O}}$ von $1066 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 4.4: Wellenzahlen der Si-O-Gerüstschwingungen für die Zeolithe MCM-58 (15), [Ga]-MCM-58 und SSZ-42 in verschiedenen Modifikationen.

Molekularsieb	templathaltig $\tilde{\nu}_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	calciniert $\tilde{\nu}_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	NH_4 -Form $\tilde{\nu}_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	H-Form $\tilde{\nu}_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$
[Ga]-MCM-58	1077	1080	1084	-
SSZ-42	1065	1073	1076	-
MCM-58 (15)	1067	1072	1075	1076

4.5.3 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung wurden von den Molekularsieben ITQ-4, [Ga]-MCM-58 (15) sowie MCM-58 mit verschiedenen Aluminiumgehalten, ^{27}Al , ^{29}Si und ^{71}Ga -Festkörper-NMR Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.15 sind beispielhaft die Al-MAS-NMR-Spektren von MCM-58 für Proben mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 15, 19, 26 und 30 dargestellt.

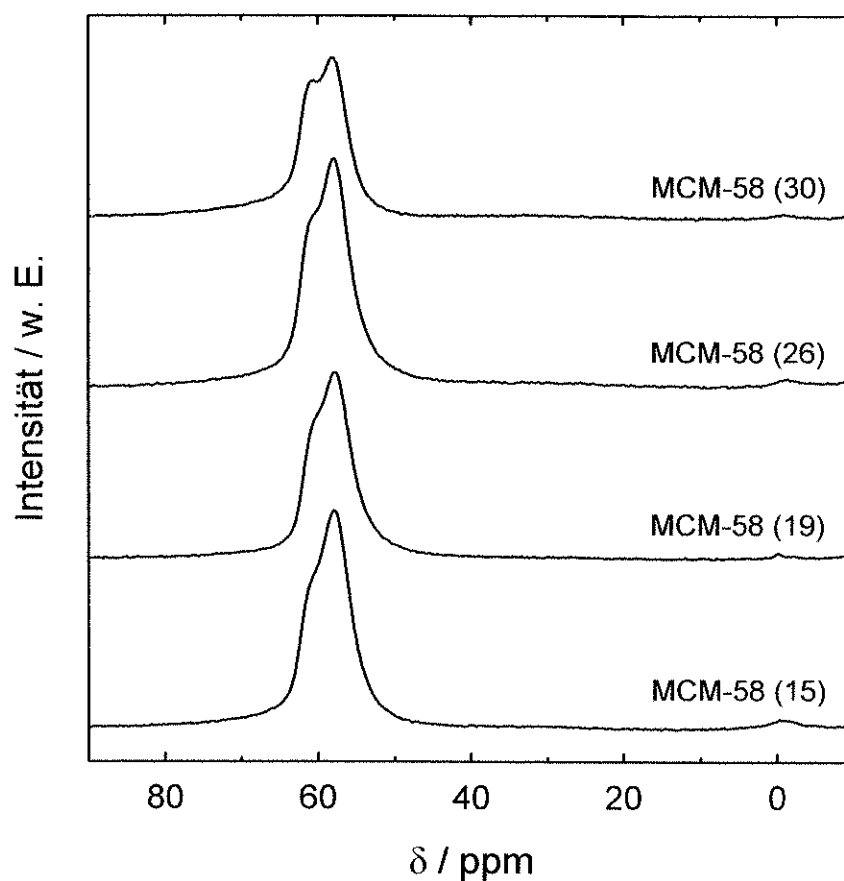


Abb. 4.15: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von MCM-58-Proben mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten.

Alle Zeolithe weisen ein Hauptsignal bei 58 ppm mit einer Schulter bei ca. 60 ppm auf, die beide tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeschrieben werden können. Sowohl eine andere chemische Natur wie auch eine veränderte kristallographische Umgebung, d.h. unterschiedliche Gerüstpositionen, können prinzipiell die isotrope chemische

Verschiebung wie auch die Quadrupol-Parameter beeinflussen und damit die Lage des Signals verschieben [111], so dass eine Schulter im Spektrum entsteht. Ähnliche Effekte wurden bereits für die Zeolithe MCM-22 und Omega [112-114] gefunden. Im Bereich um 0 ppm, der für oktaedrisch koordiniertes Aluminium charakteristisch ist, lassen sich bei allen untersuchten Alumosilikaten nur sehr schwache Resonanzen detektieren. Dies zeigt, dass nahezu das gesamte im Feststoff vorhandene Aluminium in Gitterpositionen in das Molekularsieb eingebaut ist und sich nicht auf Extra-Gerüstpositionen in den Hohlräumen oder an der äußeren Oberfläche der Zeolithkristallite befindet.

In den ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren (Abbildung 4.16) sind für alle Alumosilikate breite Resonanzen von etwa -108 ppm bis -112 ppm zu erkennen, wohingegen das Silikat-Polymorph ITQ-4 vier einzelne Signale bei -107,7 ppm, -109,5 ppm, -110,59 ppm und -112,34 ppm aufweist. All diese Peaks liegen im Bereich von Si(0Al)-Spezies, d.h. tetraedrisch koordiniertem Silicium im Gerüst, das von weiteren vier Siliciumatomen als nächsten Nachbarn umgeben ist. Die vier einzelnen Signale in ITQ-4 zeigen, dass es vier verschiedene kristallographische Positionen im Gitter gibt. Dies steht auch im Einklang mit der beschriebenen Struktur [46, 47]. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt im Gitter gehen diese kristallographischen Informationen jedoch verloren. Während bei MCM-58 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 vier Schultern an den entsprechenden Positionen noch gut zu erkennen sind, lassen sich diese beim noch höheren Aluminiumgehalt in MCM-58 (15) praktisch nicht mehr erkennen.

Die Resonanzen in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Alumosilikate im Bereich von -103 ppm werden wahrscheinlich durch eine Überlagerung der möglichen Signale der Si(1Al)-Spezies, d.h. Silicium mit einem Aluminium- und drei Siliciumatomen als tetraedrisch umgebende Nachbarn, sowie von endständigen Silanolgruppen hervorgerufen. Dies steht im Einklang mit einer Arbeit von Ernst et al. [41], in der für MCM-58 mit Hilfe von ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen eine große Anzahl an Silanolgruppen ermittelt wurde.

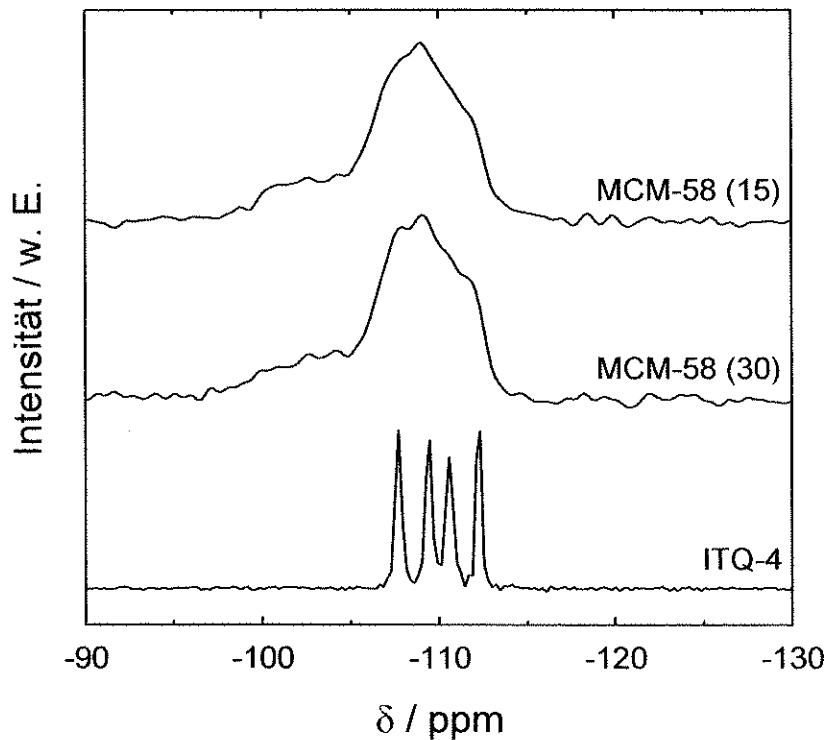


Abb. 4.16: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von MCM-58 (15), MCM-58 (30) und für das aluminiumfreie Silicat ITQ-4.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von MCM-58 und ITQ-4 mit ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR zeigt somit, dass in der IFR-Topologie vier kristallographisch unterscheidbare Silicium-Positionen vorliegen. Des Weiteren können auch mindestens zwei Aluminium-Gerüstpositionen unterschieden werden. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Strukturmodellen für ITQ-4 bzw. SSZ-42 und legen den Schluss nahe, dass alle drei Molekularsiebe dieselbe Gerüststruktur aufweisen.

Wie in Abbildung 4.17 dargestellt, weist das ^{71}Ga -MAS-NMR-Spektrum von [Ga]-MCM-58 (13) nur ein sehr breites Signal bei etwa +170 ppm auf. Resonanzen bei diesen Feldstärken werden vierfach koordinierten Galliumionen in Gerüstpositionen zugeordnet [115, 116]. Oktaedrisch von Sauerstoff umgebenes Gallium hingegen müsste einen Peak bei ca. 0 ppm aufweisen. Wie aus einer Arbeit von Bayense et al. [117] hervorgeht, sind diese Signale im Festkörper aber oft so stark verbreitert, dass sie nicht detektiert werden können. Es kann also gefolgert werden, dass die meisten der Galliumatome im Molekularsieb [Ga]-MCM-58 (13) auf tetraedrischen Gerüst-

positionen vorliegen. Jedoch verliert das Signal nach der Calcination etwas an Intensität, was am Signal/Rausch-Verhältnis erkennbar ist. Dies deutet wahrscheinlich darauf hin, dass durch die Calcination ein Teil der Galliumatome aus Gerüstpositionen heraus in oktaedrisch koordinierte Positionen wandert [118], was aber aus den oben beschriebenen Gründen nicht unbedingt zum Auftreten einer messbaren Resonanz bei 0 ppm führt.

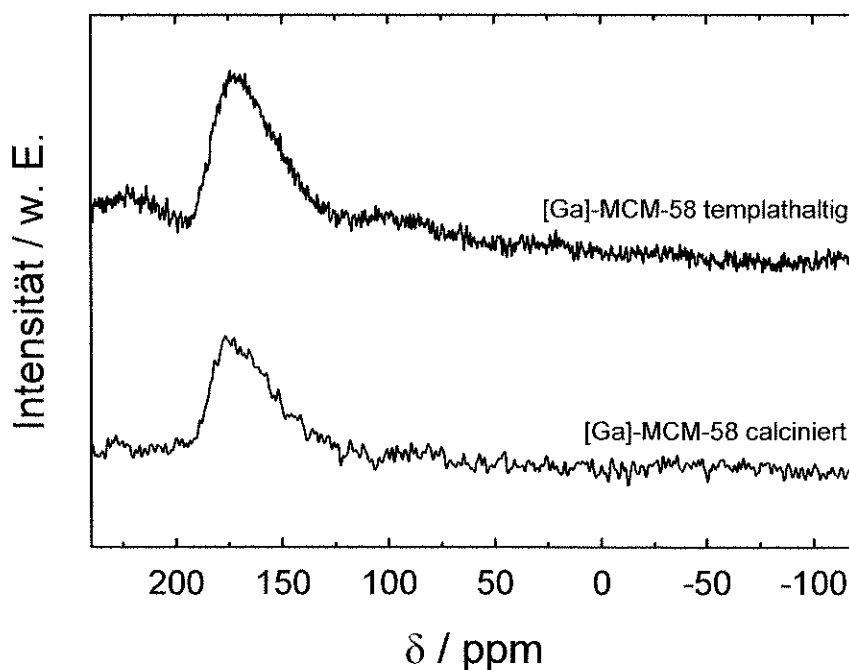


Abb. 4.17: ^{71}Ga -Festkörper-NMR-Spektren von [Ga]-MCM-58 (13) in der templathaltigen und in der calcinierten Form.

4.5.4 Kristallisationskurven

Zur Optimierung der Synthesebedingungen der Zeolithe mit IFR-Topologie wurden Kristallisationskurven von MCM-58 (15), MCM-58 (26) sowie [Ga]-MCM-58 (13) aufgenommen. In Abbildung 4.18 sind beispielhaft die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von MCM-58 (15) nach 48 h bis 168 h Kristallisationsdauer gezeigt. Bereits nach zwei Tagen lässt sich bei $2\Theta = 8^\circ$ ein kleines Signal erkennen. Nach vier bis fünf Tagen ist die Kristallisation abgeschlossen.

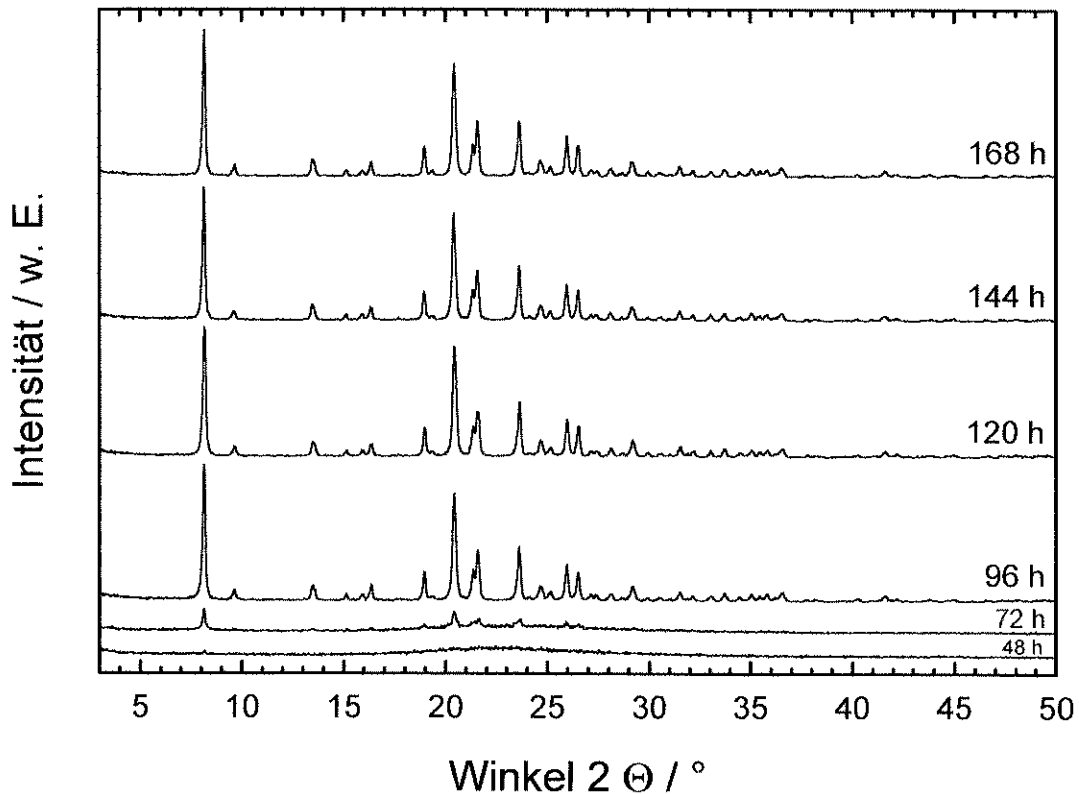


Abb. 4.18: Verlauf der Kristallisation von MCM-58 (15), beobachtet anhand von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen.

In Abbildung 4.19 ist die Kristallinität, bestimmt über die Höhe des Peaks bei $2\Theta = 20,3^\circ$, in Abhängigkeit von der Synthesedauer aufgetragen. Während die Kristallisation des Gallosilikats mit annähernd gleichem Metallgehalt wie MCM-58 (15) dieselbe Kinetik zeigt (nicht abgebildet), ist die Synthesedauer bis zur vollständigen Kristallisation bei niedrigerem Metallgehalt (MCM-58 (26)) um 12 bis 24 Stunden verzögert. Eine Synthesedauer von acht Tagen, wie in der Literatur angegeben, scheint also nicht erforderlich zu sein. Diese Vermutung wird zusätzlich durch die chemische Analyse untermauert, welche zeigt, dass das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des abfiltrierten und gewaschenen Feststoffs während des gesamten Kristallisationsvorgangs gleich bleibt und schon bei der ersten Probe den Wert des voll auskristallisierten Produkts aufweist. Das gilt für MCM-58 (15) ebenso wie für [Ga]-MCM-58 (13) und MCM-58 (26). Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich bei der Betrachtung der in den Feststoffen enthaltenen Kalium-Konzentrationen (vergl. Abbildung 4.19). Das $n_{\text{K}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnis

nimmt während der Kristallisation genau in dem Maße ab, in dem die Kristallinität des Molekularsiebs zunimmt. Überraschend dabei ist, dass die n_K/n_{Al} -Verhältnisse im Feststoff mit Werten von 0,95 bis 0,2 sehr weit unter dem Kalium-Gehalt im Synthesegel liegen. Wie aus Tabelle 4.3 ersichtlich ist, werden im Gel in Abhängigkeit vom Metall-Gehalt n_K/n_{Me} -Verhältnisse von 7 bis 20 eingesetzt. In diesem Zusammenhang stellt sich nun die Frage, welche Rolle die hohen Kalium-Überschüsse während der Kristallisation spielen, da sie ja auch nicht vollständig zur Kompensation der negativen Ladungen der MO_4^- -Tetraeder beitragen bzw. benötigt werden. Versuche zur Reduzierung der eingesetzten Menge an Kaliumhydroxid im Synthesegel führen zu amorphen Feststoffen. Dies ist verständlich, da hierbei gleichzeitig auch der pH-Wert abgesenkt und somit die Synthesebedingungen drastisch verändert werden. Der Einfluss der Variation des Kations wurde bereits von Chen et al. untersucht [119]. Beim Borosilikat SSZ-42 führen sowohl der Einsatz der verschiedenen Alkali-Kationen (Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+) sowie des Ammoniumions zum phasenreinen kristallinen Produkt. Auch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten ein und dieselbe Kristall-Morphologie für verschiedene Kationen. Im Gegensatz dazu stehen die Untersuchungen für das Alumosilikat MCM-58: Mit Ammonium-, Natrium- und Cäsiumionen gelang es den Autoren nicht, kristalline Phasen zu synthetisieren.

Zu sehr viel längeren Synthesezeiten führten die Kristallisationsversuche mit Lithiumhydroxid (12 Tage), während beim Einsatz von Rubidiumhydroxid schon zu Anfang der Kristallisation in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen neben der IFR- auch eine Mordenit-Phase zu erkennen ist. Eigene Versuche zielten nun darauf ab, zu klären, inwieweit der pH-Wert und die Kalium-Konzentration im Synthesegel für eine erfolgreiche phasenreine Kristallisation von MCM-58 verantwortlich sind.

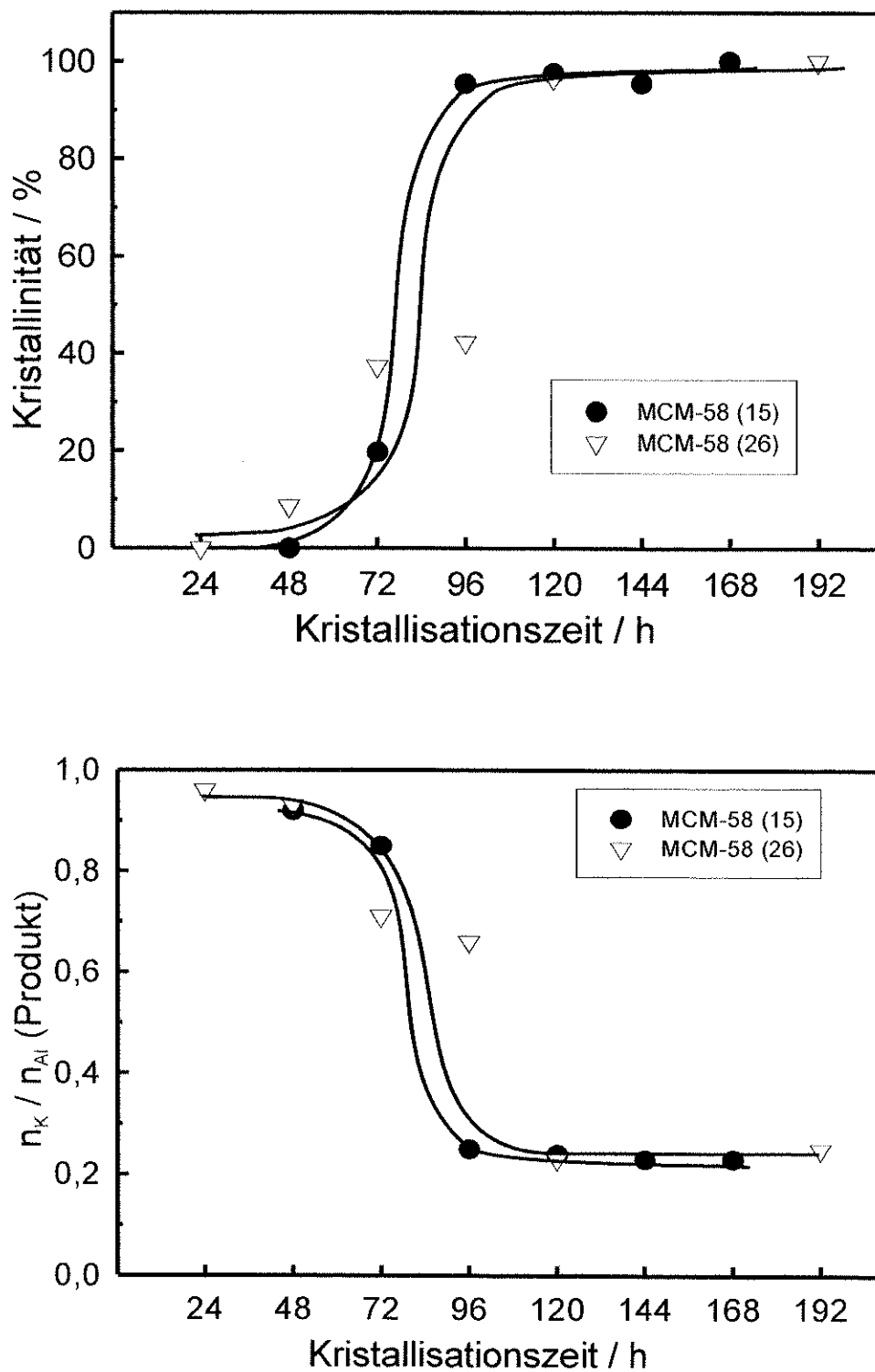


Abb. 4.19: Kristallinität von MCM-58 in Abhängigkeit von der Synthesedauer und dem Aluminiumgehalt des Synthesegels (oben); n_K/n_{Al} im Feststoff nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten (unten).

In Abbildung 4.20 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von verschiedenen Syntheseansätzen für MCM-58 (15) dargestellt, bei denen sukzessive die eingesetzten Stoffmengen von Kaliumhydroxid durch gleiche Mengen an Natriumhydroxid ersetzt wurden. Die Gesamtmenge an Alkali-Hydroxid blieb dabei jedoch konstant, so dass sich der pH-Wert nicht änderte.

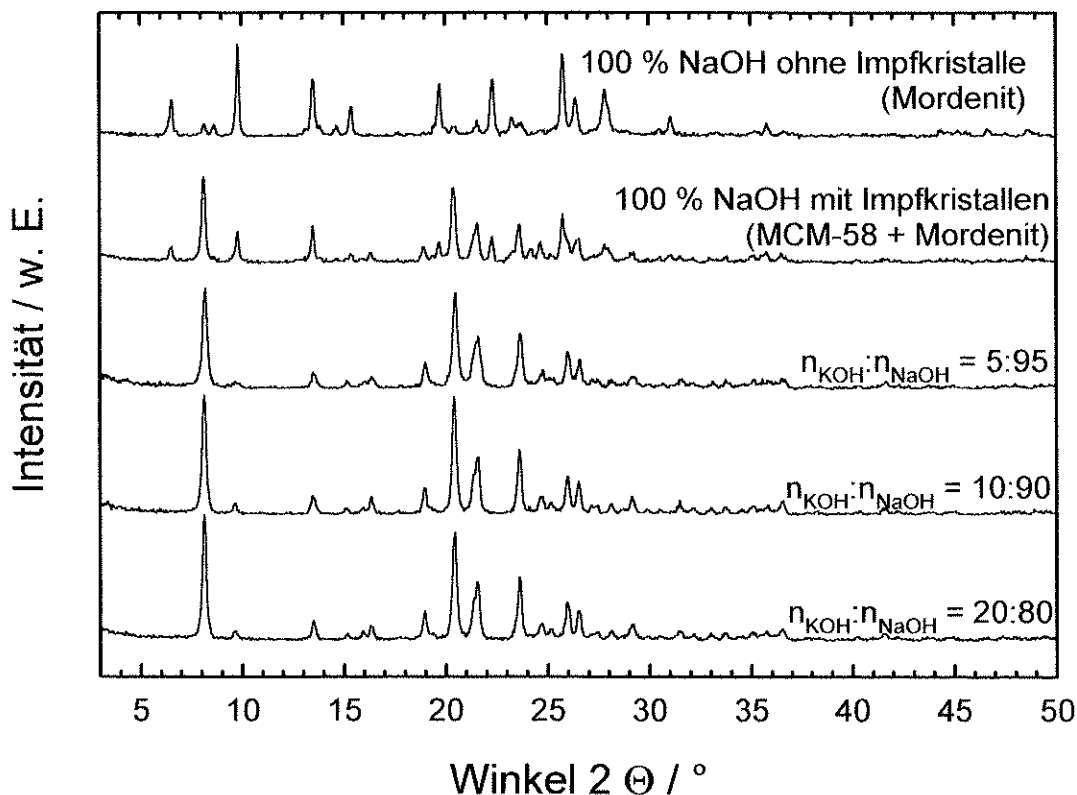


Abb. 4.20: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Kristallisationsansätzen für MCM-58 (15) mit unterschiedlichen $n_{\text{K}}/n_{\text{Na}}$ -Verhältnissen bei gleichbleibender Alkali-Gesamtkonzentration.

Es zeigt sich, dass MCM-58 auch bei einem Anteil von nur 5 % Kaliumhydroxid an der Alkali-Gesamtkonzentration noch phasenrein kristallisiert. Erst bei einem Einsatz von 100 % Natriumhydroxid entsteht Mordenit, der auch in der Publikation von Ernst et al. [41] als mögliches Nebenprodukt genannt wird. Wird jedoch mit etwa 0,03 Gew.-% (bezogen auf den Gesamt-SiO₂-Gehalt) an MCM-58-Kristalliten aus vorhergehenden Synthesen geimpft, so entsteht auch bei ausschließlicher Verwendung von Natriumhydroxid immerhin noch ein Gemisch aus Mordenit und MCM-58. Ein

Vergleich mit den Daten der chemischen Analyse aus Tabelle 4.3 (Seite 79) zeigt, dass von dem im Synthesegel vorhandenen Kalium tatsächlich nur 1,5 % bis 2,5 % im kristallinen Feststoff zu finden sind. Dies stimmt mit dem Wert von $\leq 5\%$ aus den Versuchen zum Kalium/Natrium-Austausch überein. Der Einsatz von Kalium ist folglich entscheidend für die Synthese von MCM-58, wenn auch nur sehr viel geringere Kalium-Stoffmengenanteile an der Gesamt-Alkali-Stoffmenge vorhanden sein müssen, als es die Zusammensetzung der in der Literatur berichteten Synthesegele vermuten lässt. Weitere Analysen zeigen, dass Natriumionen in keinem der Zeolithe zu finden sind, woraus geschlossen werden kann, dass die hohe Gesamtkonzentration an Alkali-Hydroxid lediglich zur Einstellung des für die Synthese optimalen pH-Werts notwendig ist. Eine mögliche Rolle des Kalium-Ions während der Kristallisation könnte die Stabilisierung der T16-Einheiten der IFR-Struktur sein, wie sie in Abbildung 4.21 dargestellt ist.

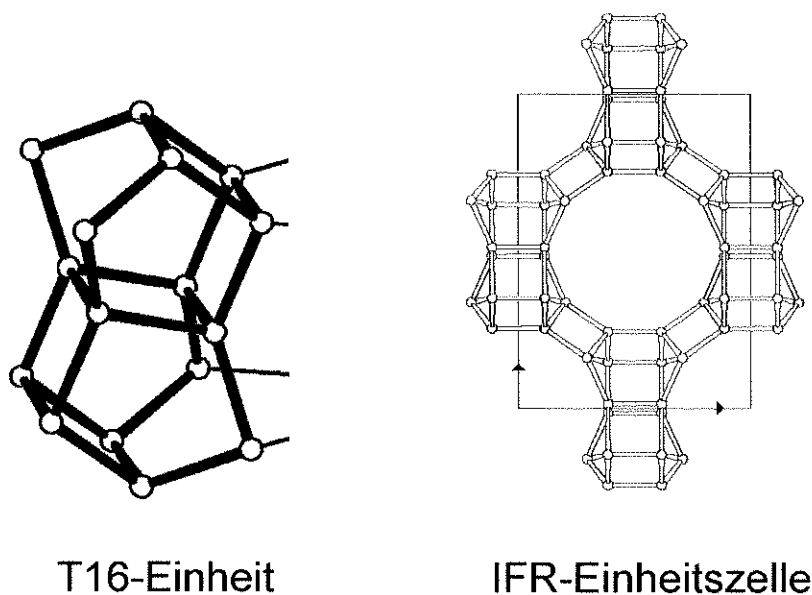


Abb. 4.21: T16-Einheit als Baueinheit der IFR-Struktur

Bei weiteren Überlegungen fällt auf, dass durch das geringe n_K/n_{Al} -Verhältnis von ca. 0,2 im kristallisierten Zeolith die Kaliumionen allein nicht zum vollständigen Ausgleich der negativen Ladungen der MO_4^- -Tetraeder verantwortlich sein können. Als weitere positiv geladene Ionen stehen in der gegebenen Synthesemischung nur die als

strukturdirigierende Agenzien wirkenden *N*-Benzylchinuklidinium-Kationen zur Verfügung.

4.5.5 Thermische Analyse / Massenspektrometrie

Das Verhalten organischer Verbindungen, die in Zeolithen eingeschlossen oder adsorbiert sind, lässt sich mittels simultaner Thermogravimetrie/Differential-Thermoanalyse untersuchen. Wie in Abbildung 4.22 dargestellt, können für das Aufheizen von MCM-58 (15) im Stickstoffstrom drei unterschiedliche Stufen des Gewichtsverlusts beobachtet werden. In einem ersten (endothermen) Schritt wird bei 100 °C bis 250 °C ca. 1 Gew.-% an Wasser desorbiert. Bei etwa 480 °C zersetzt sich das *N*-Benzylchinuklidinium-Ion (ebenfalls endotherm) nach dem Hofmann-Abbau, wie mittels Analyse der Abbauprodukte mit dem an die Thermoanalyse gekoppelten Massenspektrometer aufgeklärt werden konnte. Der dritte Gewichtsverlust von etwa 2,6 Gew.-% zieht sich über den gesamten Bereich von 600 °C bis 900 °C. Bei diesem endothermen Vorgang wird Kohlendioxid frei, welches sich möglicherweise aus nicht desorbierten Wassermolekülen und organischem Templat gebildet hat und nach der Zersetzung des Templats in den Käfigen des Molekularsiebs eingeschlossen war. Bei Temperaturen oberhalb von 900 °C findet schließlich eine exotherme Phasenumwandlung ohne Gewichtsverlust statt. Untersucht man den temperaturbehandelten Feststoff mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie so erhält man ein Diffraktogramm, welches dem des dichten Silikats Cristobalit entspricht. Für das Silikat-Polymorph ITQ-4 finden sich dieselben Gewichtsverluste und auch die Phasenumwandlung mit dem Unterschied, dass der Haupt-Gewichtsverlust von der Zersetzung des Templats schon bei 450 °C mit einer Schulter bei 520 °C eintritt. Dies deutet darauf hin, dass in dem rein silikatischen ITQ-4 das Templat leichter abgebaut wird.

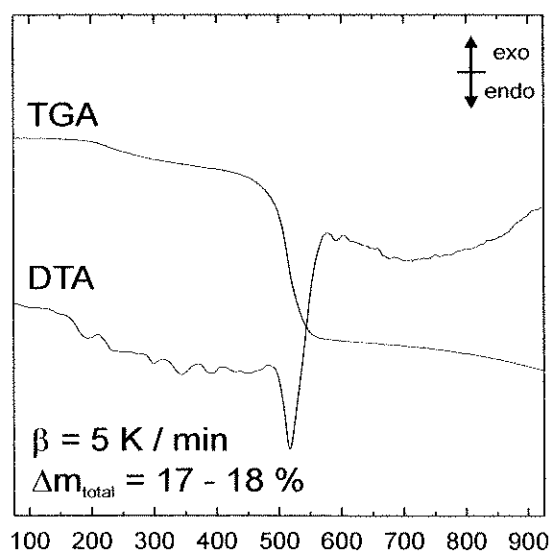


Abb. 4.22: Thermogravimetrie/Differential-Thermoanalyse (in Stickstoffatmosphäre) von MCM-58 (15) (β : Aufheizrate, Δm_{total} : Gesamtmassenverlust).

In einer zweiten Versuchsreihe zur thermischen Stabilität von Templat und Molekularsieb wurden nun die üblicherweise zur Entstehung des templatfreien Zeoliths benutzten Calcinationsbedingungen eingestellt: Mit einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ wurde in Stickstoff auf $540 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nach einer Stunde bei $540 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde von Stickstoff auf Luft umgeschaltet und weitere drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde mit $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ weiter auf $950 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Wie bei den Untersuchungen in reinem Stickstoff wird bei MCM-58 mit verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen in einem Temperaturbereich von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $250 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasser desorbiert, während sich bei ca. $480 \text{ }^\circ\text{C}$ das Templat zersetzt. Beim Gas-Wechsel von Stickstoff auf Luft bei $540 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt ein exothermer Gewichtsverlust auf. Dieser kann Kohlendioxid zugeschrieben werden, wie sich durch massenspektrometrische Analyse zeigen lässt. Hier werden also Verbrennungsprodukte des Templats desorbiert. Oberhalb von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich ein weiterer geringer exothermer Gewichtsverlust, bei dem mit Hilfe des Massenspektrometers wiederum Kohlendioxid detektiert werden kann. Eine Übersicht über die beobachteten Gewichtsverluste der Molekularsiebe sowie des freien Templats ist in Tabelle 4.5 gegeben.

Tab. 4.5: Gewichtsverluste von MCM-58 bei thermischer Behandlung unter Standard-Calcinationsbedingungen (siehe Text).

Probe	$\Delta m_{270\text{ °C}} /$ Gew.-% endoth.	$\Delta m_{480\text{ °C}} /$ Gew.-% endoth.	$\Delta m_{540\text{ °C}} /$ Gew.-% exoth.	$\Delta m_{> 650\text{ °C}} /$ Gew.-% exoth.	$\Delta m_{\text{total}} /$ Gew.-%
MCM-58 (15)	-	9,2	7,7	0,7	17,6
MCM-58 (19)	-	9,8	7,7	1,0	18,5
MCM-58 (22)	-	10,4	6,3	0,9	17,6
MCM-58 (26)	-	11,8	4,8	0,7	17,3
MCM-58 (30)	-	14,6	2,8	0,8	18,2
MCM-58 (40)	-	12,4	5,2	0,8	18,4
[Ga]-MCM-58	-	6,7	8,7	1,0	16,4
SSZ-42	-	10,4 (520 °C)	9,1	1,0	20,5
ITQ-4	-	15,4 (450 °C)	1,7	1,4	18,5
Templat	98,7	-	-	-	-

Während sich das freie Templat *N*-Benzylchinuklidiniumbromid in einem endothermen Schritt bei 270 °C (im Stickstoffstrom) zersetzt, findet die Zersetzung des im Molekularsieb eingeschlossenen Templats bei wesentlich höheren Temperaturen von 450 °C (ITQ-4) bis 480 °C (MCM-58 und [Ga]-MCM-58) und mit SSZ-42 sogar erst bei 520 °C statt. Jedoch ist zu beachten, dass für die Synthese des Silikatpolymorphs sowie des Borosilikats das Templat als Hydroxid-Ion eingesetzt wurde, wobei für die aluminium- bzw. galliumhaltige Variante das Bromid Verwendung fand. Wie schon erwähnt, lässt sich anhand der parallel zur Zersetzung aufgenommenen Massenspektren

ein thermischer Abbau über Hofmann-Eliminierung erkennen, der das Templat in Benzylbromid und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan spaltet. Weiterhin fällt auf, dass sich die prozentualen Gewichtsverluste in den unterschiedlichen Stufen in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt ändern, während der Gesamtverlust näherungsweise gleich bleibt. Bei 480 °C steigt der Massenverlust durch Templat-Zersetzung mit sinkendem Aluminiumgehalt von 9,2 Gew.-% bei MCM-58 (15) bis zu 15,4 Gew.-% beim aluminiumfreien ITQ-4. Ein umgekehrter Trend zeigt sich beim Umschalten von Stickstoff auf Luft bei 540 °C. Hier fallen die exothermen Gewichtsverluste, die auf die Verbrennung von Koks zurückzuführen sind, mit steigenden $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen. Die Bildung von Koks bei der Zersetzung des Templats in Stickstoff bei 480 °C ist also abhängig von der Anzahl und/oder Stärke der sauren Zentren bzw. der Natur des dreiwertigen Metalls (Aluminium oder Gallium) im Molekularsieb. Je mehr Metall im Zeolith vorhanden, desto geringer sind die Gewichtsverluste durch Desorption bei der Zersetzung des Templats und je mehr Koks entsteht, der dann bei 540 °C in Luft abgebrannt wird. Bei einem zweiten exothermen Gewichtsverlust von ca. 1 Gew.-% bei 650 °C (MCM-58 (15)), 670 °C ([Ga]-MCM-58 (15)) bzw. 740 °C (MCM-58 (30 und 38) und ITQ-4) werden nochmals kleine Gasmoleküle wie Kohlendioxid und Stickstoff frei. Gleichzeitig findet eine teilweise Phasenumwandlung statt, so dass im Röntgen-Pulverdiffraktogramm eine Mischung aus IFR- und Cristobalit-Struktur sowie amorphe Anteile erkennbar sind [120]. Offensichtlich steigt die thermische Stabilität der IFR-Struktur mit sinkendem Aluminiumgehalt ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ von 15 bis 30, 38 bzw. unendlich) um etwa 100 °C an. Der Gesamtgewichtsverlust für alle MCM-58-Proben liegt in einem Bereich von 17,2 Gew.-% bis 18,5 Gew.-% und ist damit nahezu unabhängig vom Aluminiumgehalt. Lediglich [Ga]-MCM-58 (15) zeigt einen Gewichtsverlust von nur 16,4 Gew.-%. Das Borosilikat SSZ-42 zeigt in der thermischen Analyse ein vergleichbares Verhalten wie die Alumosilikate. Jedoch ist der Gesamtverlust mit 20,5 Gew.-% größer als bei allen anderen Molekularsieben. Auch die Zersetzung des Templats liegt mit 520 °C bei einer höheren Temperatur als für MCM-58. Ein Blick auf die Gelzusammensetzung zeigt jedoch, dass der Templatgehalt beim SSZ-42 um das 1,5-fache höher ist als bei den übrigen MCM-58-Strukturtypen und auch beim Silikat-Polymorph ITQ-4, welches ja auch mit einer im Vergleich zu MCM-58 anderen Gelzusammensetzung hergestellt wurde. Die thermische Stabilität von SSZ-42 liegt mit 630 °C nur leicht unter dem des MCM-58 (15) und ist damit für ein Borosilikat relativ

hoch. Insgesamt lässt sich feststellen, dass in den Poren der Molekularsiebe trotz intensiven Waschens vor der Calcination mehr Templat enthalten ist, als zu einem Ladungsausgleich der negativ geladenen MO_4^- -Tetraeder erforderlich wäre. Das Templat wird folglich während der Kristallisation nicht nur zum Ladungsausgleich benötigt, sondern die Füllung der Poren mit dem strukturdirigierenden Agens scheint für den Strukturaufbau ebenfalls notwendig.

4.5.6 Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Mittels temperaturprogrammierter Desorption von Pyridin von Molekularsieben mit IFR-Topologie sollten Anzahl und Stärke der aciden Zentren dieser Zeolithe charakterisiert sowie vor allem mögliche Unterschiede, die durch die Natur des in das Gerüst eingebauten Metallions entstehen, untersucht werden. Zum Einstellen der Parameter wie Temperatur, Spüldauer etc. wurden in der vorliegenden Arbeit außer an den Molekularsieben mit IFR-Topologie auch Messungen an LaNaY-72 durchgeführt, dessen Verhalten in der Literatur bereits beschrieben wurde [69, 70]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelte Desorptionskurve von Zeolith LaNaY-72 ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

Man erkennt das Auftreten von drei charakteristischen Maxima: Ein erstes Maximum wird bei etwa 350 °C beobachtet, zwei weitere bei 550 °C bzw. bei 650 °C. Das bei 350 °C auftretende Maximum kann Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Natriumionen des Zeoliths und Pyridin zugeordnet werden. Die Maxima bei höheren Temperaturen zeigen die Desorption von an Brønsted-Zentren adsorbiertem Pyridin an. Weiß [70] geht davon aus, dass die katalytisch aktiven Zentren für das Desorptionsmaximum bei 550 °C verantwortlich sind. Für eine Desorption bei noch höheren Temperaturen (über 600 °C) wird als Erklärung die Bildung „nackter“ Lanthanionen oder Lanthanoxide herangezogen, die möglicherweise durch das Aufheizen während der Desorption entstanden sind und die als Adsorptionsplätze für Pyridin wirken können.

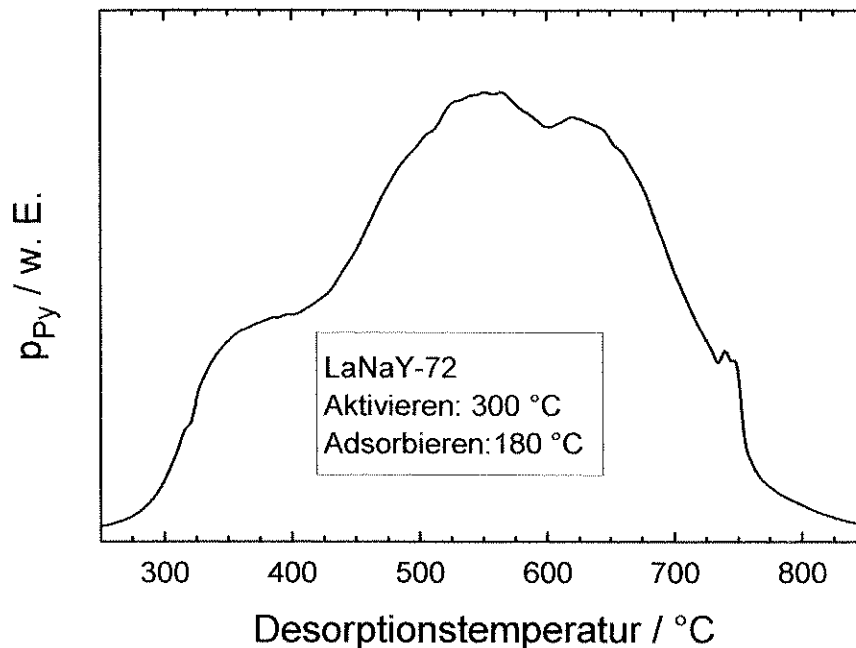


Abb. 4.23: TPD von Pyridin für LaNaY-72 ($F_{H_2} = 30$ ml/min, $W = 100$ mg, Heizrate 5 K/min).

Alle untersuchten Zeolithe mit IFR-Topologie zeigen ein erstes Desorptionsmaximum bei 290 °C, welches an schwach sauren Lewis-Zentren adsorbiertem Pyridin zugeschrieben wird [70]. Im Falle siliciumreicher Zeolithe wird vermutet, dass diese Zentren durch Silanolgruppen gebildet werden [70].

Desorptionsmaxima, die bei Temperaturen über 500 °C auftreten, werden verschiedenen Arten von Brønsted-sauren Zentren zugeordnet. Bei allen sauren Zeolithen mit IFR-Struktur treten zwei solcher Maxima auf, eines bei etwa 500 °C und ein zweites bei höheren Temperaturen. Die Maxima bei 500 °C treten unabhängig vom Aluminiumgehalt und von der Natur des eingebauten Metalls auf. Bei etwa 620 °C wird für HMCM-58 (15) und [Ga]-HMCM-58 (13) ein drittes Desorptionsmaximum beobachtet. Dieses verschiebt sich mit abnehmendem Aluminiumgehalt von 620 °C (HMCM-58 (19)) bis zu 750 °C (HMCM-58 (30)). Für den untersuchten n_{Si}/n_{Al} -Bereich kann daraus geschlossen werden, dass bei abnehmendem Gehalt an Aluminium die Stärke der sauren Zentren ansteigt. Nimmt man die Elektronegativität nach Sanderson [65] als Mass für die Acidität, so sollte diese ein vom Aluminiumanteil im Zeolith abhängiges Maximum durchlaufen, das jedoch je nach Struktur des Zeoliths bei

verschiedenen Temperaturen liegen kann. Für HMCM-58 ist das Maximum in der Stärke der aciden Zentren bei $n_{Si}/n_{Al} = 30$ also wahrscheinlich noch nicht erreicht [121].

Das Gallosilikat [Ga]-HMCM-58 (13) zeigt nahezu die gleichen Desorptionstemperaturen wie das entsprechende Alumosilikat HMCM-58 (15). Dies deutet auf eine vergleichbare Stärke der sauren Zentren in beiden Molekularsieben hin. Für die Borosilikatvariante HSSZ-42 wurden ebenfalls die beiden ersten Maxima bei 290 °C und 500 °C beobachtet. Ein drittes Maximum tritt schon bei etwa 550 °C auf.

Aus den Ergebnissen der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin ergibt sich somit für die Stärke der aciden Zentren in Abhängigkeit von dem in das Kristallgitter eingebauten Metallion die Reihenfolge

HSSZ-42 (16) \ll [Ga]-HMCM-58 (13) \leq HMCM-58 (15),

und in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

HMCM-58 (15) $<$ HMCM-58 (19) $<$ HMCM-58 (22) $<$ HMCM-58 (26) $<$ HMCM-58 (30).

4.6 Der 14-Ring-Zeolith UTD-1

Über die erste Erprobung von Metallocenen als Template für die Zeolithsynthese wurde im Jahr 1986 berichtet [51]. Allerdings dauerte es bis zum Jahr 1995, bis mit dieser neuen Klasse von Templaten auch erstmals eine neue Zeolithstruktur synthetisiert wurde. Die Gruppe um *Balkus* war für mehrere Jahre die einzige, die dieses neue Molekularsieb mit den bis dahin für Zeolithe unbekanntem 14-Ring-Poren zu synthetisieren vermochte [56,122-125]. Die Gründe dafür sind sicherlich auch in den Kosten für das zwar kommerziell erhältliche, aber sehr teure Edukt für die Templatsynthese, das 10fach Methyl-substituierte Cobaltocen, zu suchen. Von Herrn Prof. Sitzmann, Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, wurde daher für die vorliegende Arbeit eine kostengünstigere Alternative für die Synthese des Templats erarbeitet.

4.6.1 Herstellung der Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung

Die Herstellung einer Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich. Die in der überwiegenden Zahl der Literaturstellen beschriebene Methode geht vom kommerziell erhältlichen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt(III)hexafluorophosphat aus, welches durch Ionenaustausch in einer Ionenaustauschersäule direkt in das entsprechende Hydroxid überführt wird. Dabei fallen durch die geringe Löslichkeit des Cobaltoceniumhexafluorophosphats in Wasser jedoch sehr große Mengen an Lösung an, die dann aufwändig eingengt werden müssen.

Eine effizientere Methode konnte von Herrn Prof. Sitzmann ausgearbeitet werden. Hierbei wird wie in Abbildung 4.24 gezeigt das Cyclopentadienyl-Lithium hergestellt [94]. Dieses wird zusammen mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid, welches durch Behandlung von kommerziell erhältlichem wasserhaltigen Cobalt(II)chlorid und Thionylchlorid gewonnen werden kann, zum Decamethylcobaltocen umgesetzt [95]. Dieses kann anschließend mit Silber(I)sulfat oder Silber(I)chlorid zum Decamethylcobaltocenium-Ion oxidiert werden.

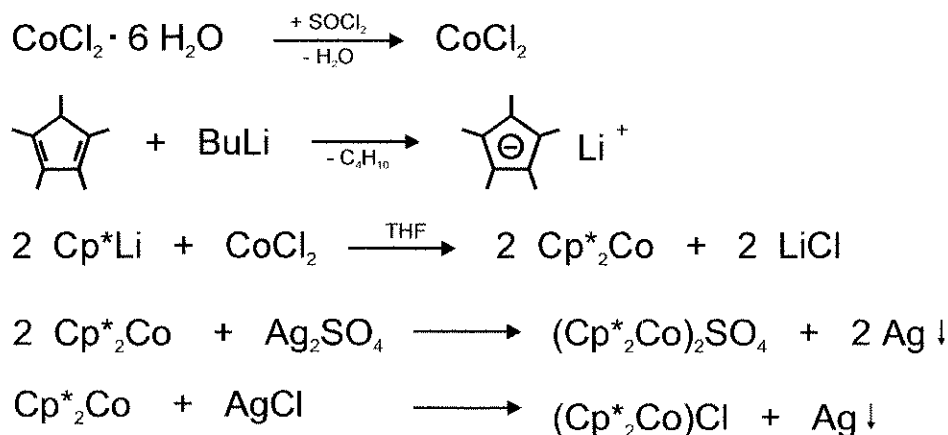


Abb. 4.24: Synthese des Decamethylcobaltoceniumions.

Zur Gewinnung des Hydroxids bieten sich nun wiederum zwei Wege an (Abbildung 4.25). Für die ersten Syntheseversuche zu UTD-1 wurde Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobaltsulfat in Wasser gelöst und mit Bariumhydroxid-Lösung so lange titriert bis kein neues schwerlösliches Bariumsulfat mehr ausfiel. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und zurück blieb die wässrige Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung, die annähernd die erforderliche Konzentration an Metallocen-Kationen aufwies. Bei dieser Methode besteht allerdings die Gefahr eines Überschusses an Bariumhydroxid in der Lösung, welches dann nicht mehr entfernt werden kann.

Für die späteren Zeolithsynthesen wurde aufgrund des störenden „Barium-Effekts“ Decamethylcobaltoceniumhydroxid durch Ionenaustausch über einen Anionentauscher aus wässriger Decamethylcobaltoceniumchlorid-Lösung hergestellt. Diese musste anschließend im Rotationsverdampfer noch eingeeengt werden. Durch Titration mit 0,1 molarer Salzsäure und Methylorange als Indikator wurde die Konzentration des Hydroxids in der Lösung bestimmt.

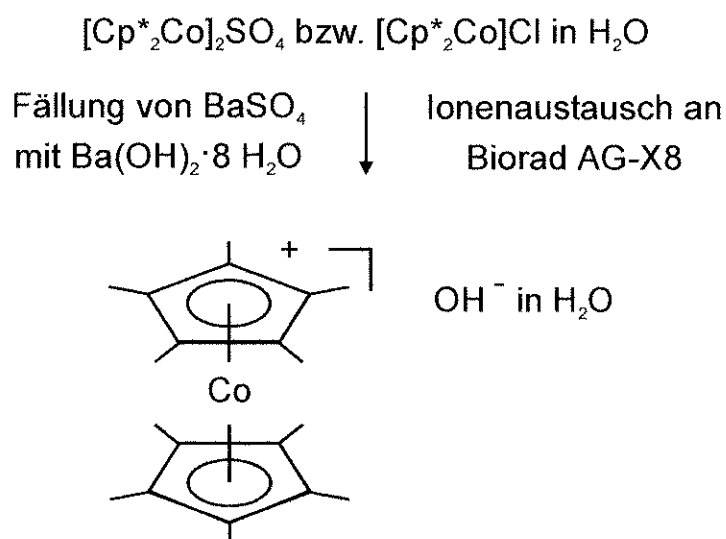


Abb. 4.25: Umsetzung des Decamethylcobaltoceniumsulfats bzw. -chlorids zum entsprechenden Hydroxid.

Aufgrund von Farbveränderungen des luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffs wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen des frischen und des einige Tage gelagerten Feststoffs sowie des in Wasser gelösten Templats durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass Decamethylcobaltoceniumhydroxid nur in Lösung beständig ist. Die NMR-Spektren legten die Vermutung nahe, dass im Feststoff eine der Methylgruppen durch das Hydroxid-Ion angegriffen wird. Ob dies allerdings intermolekular oder bedingt durch die hohe Konzentration im Feststoff intramolekular geschieht, wurde nicht weiter verfolgt.

4.6.2 Molekularsieb [B]-Beta

Schon seit einigen Jahren ist bekannt, dass sich Borosilikate und hier speziell das Borosilikat [B]-Beta gut als Ausgangsmaterialien insbesondere für die Synthese von weitporigen Zeolithen eignen, die auf anderem Wege nur schwer synthetisiert werden können [126]. Als Beispiel sei hier das Molekularsieb SSZ-24 genannt, das mit Hilfe von [B]-Beta als Borosilikat hergestellt [37] und dann durch Substitution des Bors im Gerüst in ein Alumosilikat überführt werden kann [38]. Andere beobachtete Vorteile beim Einsatz von [B]-Beta als Silicium- und Borquelle sind kürzere Kristallisationszeiten und kleinere Kristallite. Auch ist für die Synthese einiger Zeolithe auf dem Umweg über das Borosilikat eine größere Zahl an verschiedenen Templatmolekülen möglich. Wichtig für den erfolgreichen Einsatz in der Zeolithsynthese ist die vorsichtige Calcination von [B]-Beta unter Erhaltung der Struktur und dem Verbleiben eines Großteils von Bor auf Gerüstplätzen. Das templatfreie Molekularsieb verliert dann durch die hydrothermalen Bedingungen einer erneuten Synthese seine Kristallinität und erzeugt dabei wahrscheinlich sehr aktive Silicium- und Bor-Spezies in Lösung, die für die Kristallisation des neuen Molekularsiebs bereit stehen (siehe auch der Einsatz von MCM-41 in der Synthese von MCM-58) [93].

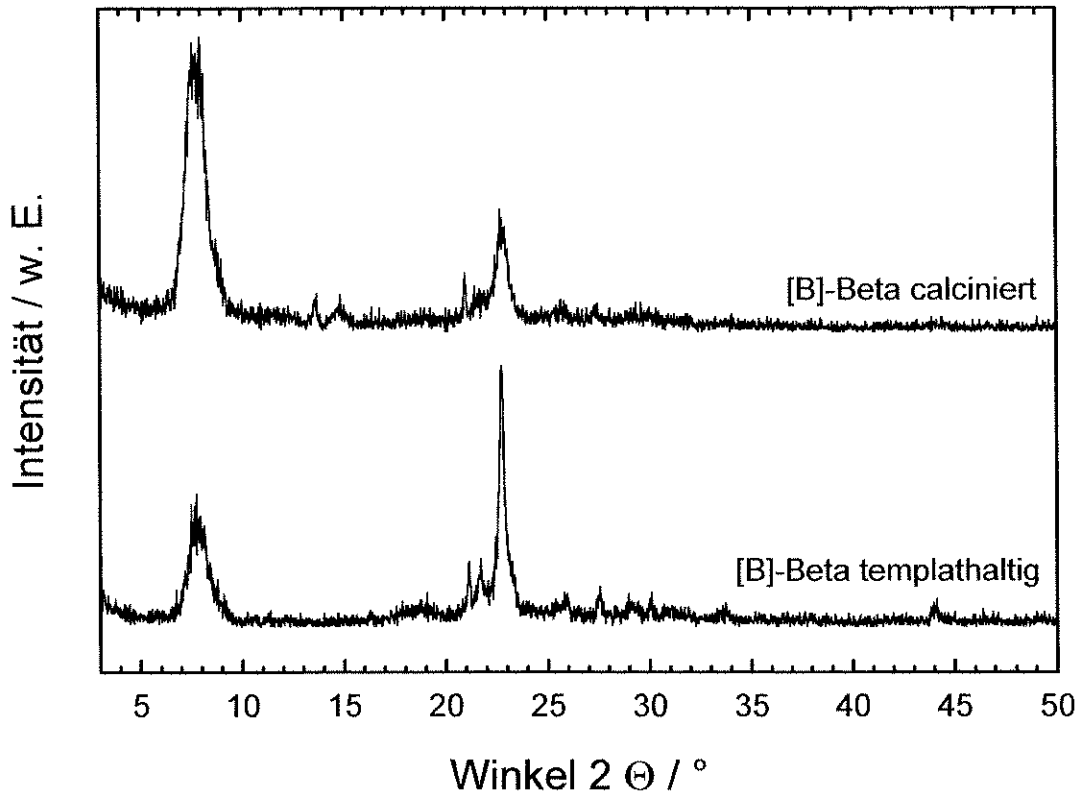


Abb. 4.26: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Molekularsiebs [B]-Beta in der templathaltigen sowie in der calcinierten Form.

In der vorliegenden Arbeit wurde [B]-Beta in der Synthese des Molekularsiebs UTD-1 eingesetzt. Er fungiert auch hier als Silicium- und Bor-Quelle und wurde, wie auch das erforderliche Templat 1,4-Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octyl)butandiiodid, nach Patent-Vorschrift synthetisiert [98]. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des templathaltigen sowie des calcinierten Feststoffs sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{B}}$ -Verhältnis für das so synthetisierte Borosilikat beträgt ca. 30.

4.6.3 Synthese von [B]-UTD-1

Für die Herstellung des Borosilikats [B]-UTD-1 wurde in Anlehnung an die Literaturvorschriften zur Synthese des aluminiumfreien Molekularsiebs von Balkus et al. ein Synthesegel der folgenden Zusammensetzung zur Reaktion gebracht:

1 SiO₂ : 0,017 B₂O₃ : 0,13 [Cp*₂Co]OH : 0,05 Na₂O : 60 H₂O.

Der Unterschied zu früheren Arbeiten liegt hier in der gleichzeitigen Verwendung von [B]-Beta als Silicium- und als Borquelle. Zur späteren Erzeugung einer größeren Anzahl an sauren Zentren fügen andere Autoren dem Synthesegel neben [B]-Beta als weitere Borquelle zusätzlich Borsäure zu [34, 99, 127], was zu einer Erhöhung des n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisses (nach der Substitution von Bor durch Aluminium) führen soll.

Wie schon bei der Beschreibung der Herstellung der Templatlösung erwähnt, zeigten sich Probleme bei der Verwendung der durch Fällung mit Bariumhydroxid-Lösung gewonnenen Decamethylcobaltoceniumhydroxid-Lösung. Es entstand zwar zum großen Teil UTD-1, allerdings konnte als weitere Phase das Bariumsilikat Sanbornit mit der chemischen Formel BaSi₂O₅ im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Diese Verunreinigung wurde auf überschüssiges Bariumhydroxid in der Templat-Lösung zurückgeführt. Daher wurde für alle weiteren Syntheseansätze das Templat-Ion in der Chlorid-Form eingesetzt. Anschließend wurden die Chlorid-Ionen in einer Ionenaustauschersäule durch Hydroxid-Ionen ersetzt. Des Weiteren wurde in dem erhaltenen Feststoff stets auch eine geringe Menge an Cristobalit gefunden. Das Entstehen dieser Phase konnte trotz aller Maßnahmen zur Variation der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Zeit, Rühren und pH-Wert nie vollständig unterdrückt werden. Mit einer Reaktionszeit von 4 Tagen bei 165 °C wurde jedoch das bislang beste Ergebnis erzielt.

4.6.4 Modifizierung von [B]-UTD-1

Eine Übersicht über die weitere Modifikation des Borosilikats [B]-UTD-1 ist in Abbildung 4.27 gegeben.

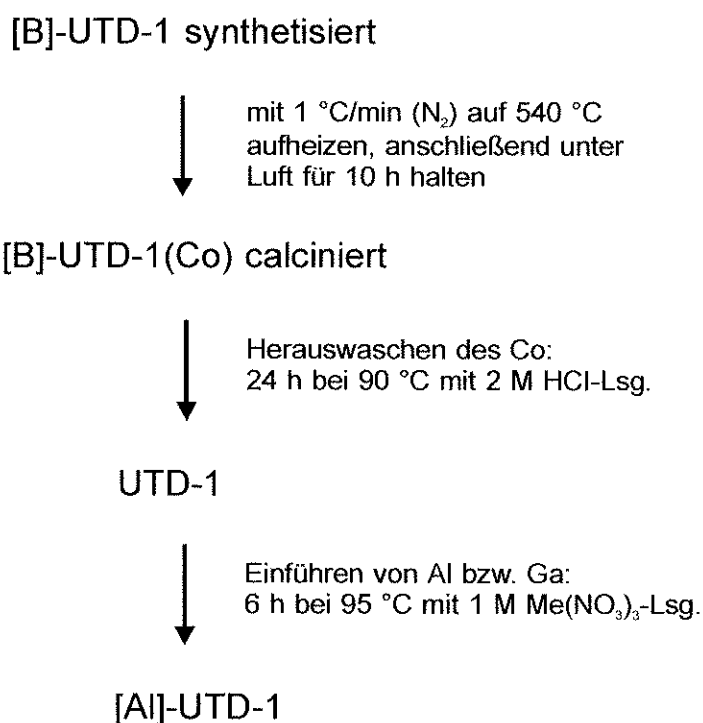


Abb. 4.27: Modifikation des Molekularsiebs UTD-1.

In einem ersten Schritt zur Erzeugung katalytisch aktiver Brønsted-Säurezentren wurde das erhaltene Borosilikat einer Calcination unterzogen. Hierbei werden die Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe des Cobaltocens abgebrannt und ein Teil der tetraedrisch koordinierten Bor-Ionen auf Gerüstpositionen lösen sich aus dem Gerüst heraus und liegen anschließend wahrscheinlich als Boroxide vor. In einer unter Calcinationsbedingungen durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchung zeigt sich, dass das Templat beim Aufheizen in Stickstoff in vier Stufen von 120 °C bis 540 °C abgebaut wird. Der Zeolith verliert dabei insgesamt etwa 2 % seiner Masse. Wird dann bei 540 °C auf Luft als Spülgas umgeschaltet, so tritt in einem einzigen (exothermen) Schritt ein weiterer Masseverlust von 4,5 % bis 5 % auf. Dies geht mit der Entstehung von Kohlendioxid einher, was auf die Verbrennung von Kohlenstoffatomen des Templats zurückzuführen ist. Oberhalb von 800 °C zersetzt sich die Struktur. Ein nach dieser Temperaturbehandlung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm des nun leuchtend blau gefärbten Feststoffs zeigt die Anwesenheit von Cristobalit und, bei Verwendung einer bariumhaltigen Templatlösung, auch des Bariumsilikats Sanbornit. Die oben genannte Farbveränderung ist ein weiteres Indiz für die gelungene

Calcination. Durch den Einbau des gelben Cobaltocen-Komplexes weist zunächst auch das templathaltige Molekularsieb eine intensiv gelbe Farbe auf. Nach der Calcination ist der Zeolith grün-gräulich gefärbt, was auf die Entstehung von Cobaltoxiden wie dem olivgrünen Cobaltmonoxid CoO und dem schwarzen Spinell Co_3O_4 (Cobalt(II,III)-Oxid) hindeutet. Die intensiv leuchtende blaue Farbe des auf über $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzten Feststoffs ist wahrscheinlich auf die Bildung von Cobaltborat $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$ zurückzuführen, welches bei diesen Temperaturen aus den Cobaltoxiden und dem im Feststoff vorhandenen Bor entsteht (Analogie zur blauen Boraxperle).

Die UV-spektroskopische Untersuchung der Feststoffe sowie des freien Komplexes (Abbildung 4.28) legen den Schluss nahe, dass die Decamethylcobaltocenium-Kationen tatsächlich in das Gitter des Molekularsiebs eingebaut sind: Der freie Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Co}]\text{OH}$ weist zwei Resonanzen bei Wellenlängen von 284 nm und 308 nm auf. Diese können einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden und sind beim in den Zeolith eingebauten Metallocen-Kation nur um 14 nm nach 302 nm bzw. um 4 nm nach 312 nm verschoben. Bei 340 nm und 410 nm sind beim freien Komplex Schultern zu beobachten, die wiederum mit einer Rotverschiebung von ca. 15 nm auch im templathaltigen Zeolith zu finden sind. Interessant ist auch das UV-Spektrum des Filtrats, das bei der Aufarbeitung nach der Synthese gewonnen wurde. Hier zeigt sich, dass das Cobaltocenium-Kation den hydrothermalen Bedingungen bei $165\text{ }^\circ\text{C}$ und einem pH-Wert von ca. 13 offensichtlich standhält.

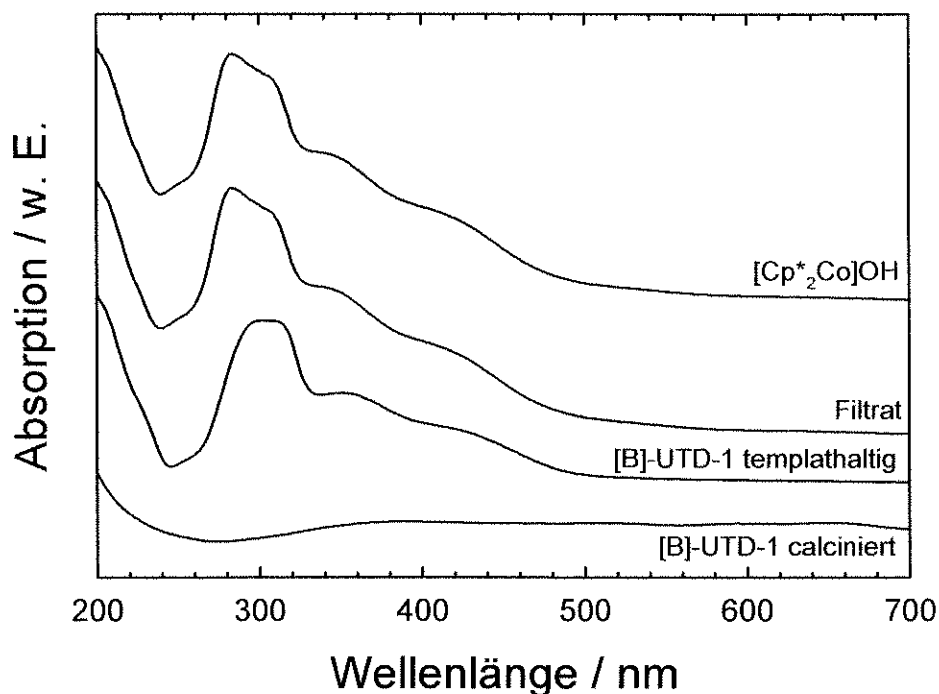


Abb. 4.28: UV-Spektren von freiem [Cp*₂Co]OH-Komplex in Lösung, vom Filtrat des Syntheseansatzes sowie von templathaltigem und calciniertem [B]-UTD-1.

Die Auswertung der FT-IR-Spektren (Abbildung 4.29) der verschiedenen Modifikationsstufen des Zeoliths ergibt ebenfalls, dass durch die Calcination die organischen Komponenten vollständig aus dem Molekularsieb herausgebrannt wurden: Die für aromatische Ringe charakteristischen IR-Banden im Bereich von 1400 bis 1500 cm⁻¹ sind nach der Calcination nicht mehr vorhanden, ebenso die Banden zwischen 3000 bis 3100 cm⁻¹ (in Abbildung 4.29 nicht dargestellt). Es wird auch deutlich, dass die Struktur des Molekularsiebs, soweit durch IR-Spektroskopie erfassbar, durch die verschiedenen Behandlungsschritte hindurch erhalten bleibt. Des Weiteren stimmen die Ergebnisse der UV- sowie der FT-IR-Spektroskopie an [B]-UTD-1 mit den Beobachtungen von Balkus et al. [124] an [Al]-UTD-1 überein.

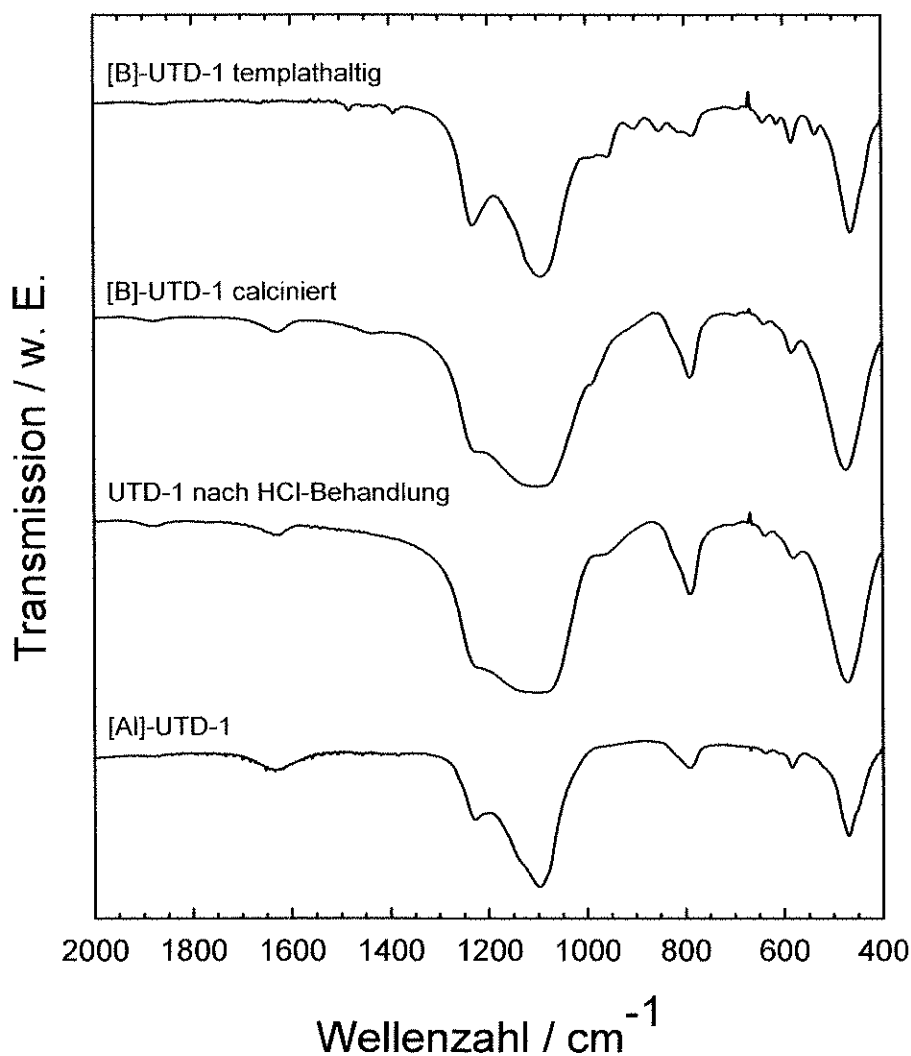


Abb. 4.29: FT-IR-Spektren von [B]-UTD-1 in der templathaltigen und calcinierten Form, sowie nach der Salzsäure-Behandlung und nach der abschließenden Substitution von Bor mit Aluminium.

Zur Entfernung des nach der Calcination in den Hohlräumen verbliebenen Cobalts wird der Zeolith über 24 Stunden bei 90 °C mit einer 2 molaren Salzsäure-Lösung behandelt. Dabei verliert der Feststoff die grün-gräuliche Färbung und wird farblos. Gleichzeitig bilden sich weitere (zusätzlich zu den bei der Calcination entstandenen) Fehlstellen im Gerüst, da bei diesem Vorgang auch das noch verbliebene Bor aus der Struktur extrahiert wird, wie durch Atomabsorptionsspektroskopie nachgewiesen werden kann. Das ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum (Abbildung 4.30) dieser Zwischenstufe zeigt eine breite Resonanz von -107 ppm bis -118 ppm. Peaks in diesem Bereich werden

Siliciumatomen zugeschrieben, die tetraedrisch von vier weiteren Siliciumatomen umgeben sind. Das kleinere breite Signal von -100 ppm bis -105 ppm weist auf Defektstellen oder Silanolgruppen in der Struktur hin, da hier die Resonanzen der $\text{Si}(3\text{SiIX})$ -Spezies, d.h. Silicium mit drei Siliciumatomen und einem anderen Atom bzw. einer Fehlstelle als tetraedrisch umgebende Nachbarn, auftreten. Diese könnte im Prinzip jedoch auch von den Defektstellen im Zeolithgerüst durch ausgewaschenes Bor entstehen.

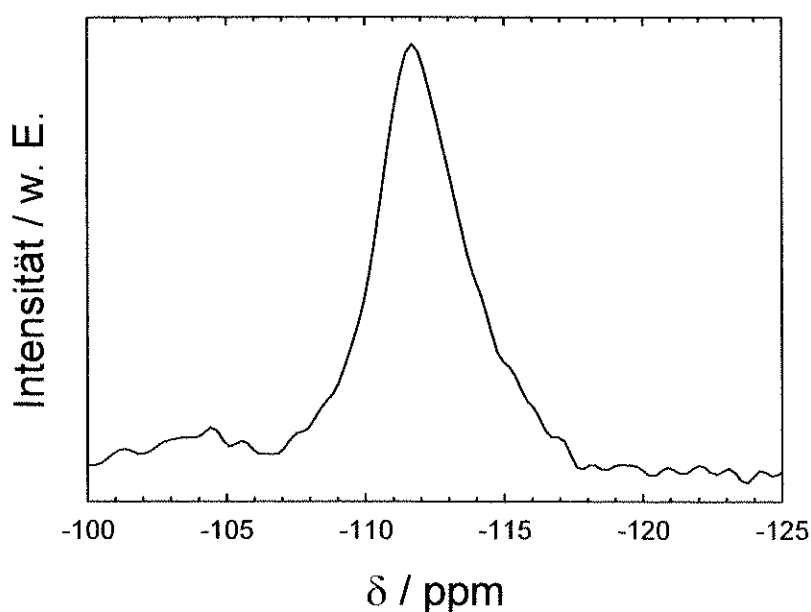


Abb. 4.30: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von UTD-1 nach der Behandlung mit Salzsäure.

Zur Einführung von Aluminium- bzw. Gallium-Ionen auf tetraedrische Gerüstpositionen wird der Zeolith anschließend mit einer Aluminium- bzw. Galliumnitrat-Lösung in Kontakt gebracht. Die Kationen besetzen zumindest einen Teil der Fehlstellen im Gerüst und bilden so die Basis für die Einführung saurer Zentren für die Katalyse. In Abbildung 4.31 ist das ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektrum von [Al]-UTD-1 dargestellt. Das intensive Signal bei 55 ppm und das schwächere bei ca. 0 ppm zeigen, dass der größte Teil des in den Feststoff eingebrachten Aluminiums tetraedrisch koordiniert vorliegt, also auf Gerüstpositionen, die vorher durch Bor besetzt waren.

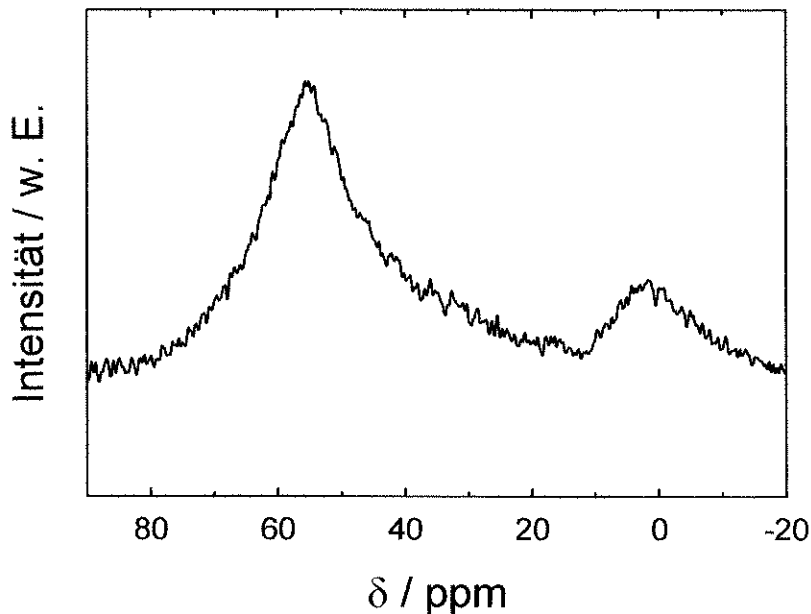


Abb. 4.31: ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektrum von [Al]-UTD-1.

Wie durch Atomabsorptionsspektroskopie nachgewiesen werden konnte, werden bei der Behandlung mit Salzsäure gleichzeitig sämtliche in den Hohlräumen des Zeoliths vorhandenen Natrium-Kationen durch Protonen ersetzt. Um sicher zu gehen, dass für die spätere Katalyse auch tatsächlich alle negativen Ladungen im Zeolith durch Protonen oder Ammoniumionen ausgeglichen werden, wurde der Zeolith nachfolgend noch einmal mit Ammoniumnitrat-Lösung behandelt. Die chemische Zusammensetzung des Gerüsts beträgt nach dieser Behandlung $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 85$ bzw. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ga}} = 80$.

Das ermittelte spezifische Porenvolumen des [Al]-UTD-1 liegt bei $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$. In der Literatur wird für das Silikat-Polymorph ebenfalls ein Wert von $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ angegeben [123]. Das nach den Strukturdaten berechnete Mikroporenvolumen liegt mit $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ nicht wesentlich darüber. Es zeigt sich, dass trotz der Anwesenheit geringer Mengen an Cristobalit im Feststoff immer noch ein großes spezifisches Porenvolumen erreicht wird.

In Abbildung 4.32 sind die Röntgenbeugungsdiffraktogramme der unterschiedlichen Modifikationsstufen für UTD-1 dargestellt. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben [57] lässt sich erkennen, dass die Struktur des Zeoliths durch die Behandlungsschritte nicht erkennbar beeinflusst wird.

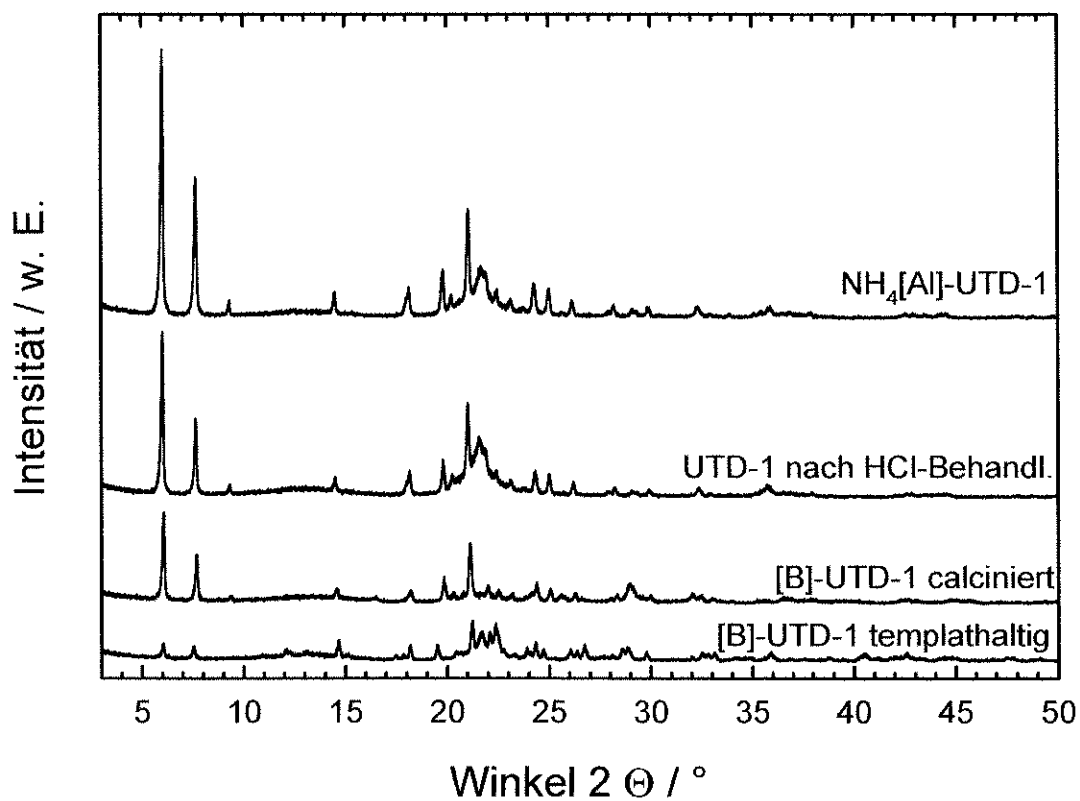


Abb. 4.32: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von UTD-1 nach den verschiedenen Modifikationsschritten.

5 Katalytische Testreaktionen

5.1 Die Ethylbenzol-Disproportionierung

Die sauer katalysierte Disproportionierung von Ethylbenzol zu Benzol und Diethylbenzolen wurde erstmals von *Karge et al.* zur katalytischen Charakterisierung von Zeolithen mit Mordenit- [72] und mit Faujasit-Struktur [73] eingesetzt. Primär ging es dabei um die Ermittlung der Anzahl der sauren Zentren. An den genannten weitporigen Zeolithen stellten die Autoren zu Beginn der Katalysatorlaufzeit eine Induktionsperiode fest, nach der der Umsatz in einen stationären bzw. quasi-stationären Bereich übergeht. Später wurde die Ethylbenzol-Disproportionierung auch zur Charakterisierung der mittelporigen Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 eingesetzt [128]. Dabei zeigte sich, dass mit diesen Katalysatoren keine Induktionsperiode auftritt, sondern von Beginn an eine (mehr oder weniger) starke Desaktivierung zu beobachten ist. Nach neueren Erkenntnissen scheint die Induktionsperiode an weitporigen Zeolithen auf eine gegenüber mittelporigen Zeolithen größere Adsorptionskonstante des Diethylbenzols zurückzuführen zu sein [129]. Das bedeutet, dass zu Beginn der Katalysatorlaufzeit bevorzugt die in der Disproportionierung gebildeten Diethylbenzole vom Zeolith adsorbiert werden und nicht das Edukt Ethylbenzol. Erst wenn die Adsorptionskapazität des Zeoliths erreicht ist, gehen der Umsatz von Ethylbenzol sowie die Ausbeuten von Diethylbenzolen und Benzol in einen stationären bzw. quasi-stationären Zustand über. Des Weiteren können sich bei der Ethylbenzol-Disproportionierung Formselektivitätseffekte im Hinblick auf die Verteilung der drei in ihren Abmessungen unterschiedlichen Diethylbenzol-Isomere zeigen. Welche Isomere in welcher Anzahl gebildet werden können, hängt vom Raumangebot und damit vom Porendurchmesser des als Katalysators eingesetzten Molekularsiebs ab. Im Jahre 1986 wurden in einer Studie von Weitkamp et al. verschiedene mittel- und weitporige Zeolithe hinsichtlich ihres katalytischen Verhaltens bei der Ethylbenzol-Disproportionierung untersucht [8]. Es zeigte sich, dass die Disproportionierung von Ethylbenzol eine gute Methode zur Charakterisierung und zur Unterteilung in weit- und mittelporige Zeolithe darstellt. Die Merkmale zur Unterscheidung im Einzelnen sind:

Weitporige Zeolithe:

- Auftreten einer Induktionsperiode;
- Auftreten eines quasi-stationären Bereichs mit nur geringer Desaktivierung bei dreidimensionalen Porensystemen bzw. mit stärkerer Desaktivierung bei eindimensionalen Porensystemen,
- Auftreten eines laufzeitunabhängigen DE-Bz-Isomerenverhältnisses im quasi-stationären Bereich mit Selektivitäten für die Isomere nahe am thermodynamischen Gleichgewicht,
- $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} \approx 0,9-1,0$.

Mittelporige Zeolithe:

- Kein Auftreten einer Induktionsperiode,
- Auftreten einer relativ schnellen Desaktivierung,
- Auftreten eines laufzeitabhängigen DE-Bz-Isomerenverhältnisses mit ansteigender *para*-Selektivität,
- $Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} \approx 0,75$.

Im Folgenden wurde nun versucht, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Molekularsiebe mit Hilfe der Disproportionierung von Ethylbenzol hinsichtlich ihrer Porenarchitektur und ihrer katalytischen Eigenschaften zu charakterisieren. Der schon zuvor in der Ethylbenzol-Disproportionierung eingehend untersuchte Zeolith LaNaY-72 diente hierbei als Vergleichs-Katalysator. In Tabelle 5.1 sind alle eingesetzten Katalysatoren unter Angabe ihres Silicium- zu (Gerüst)metall-Verhältnisses (n_{Si}/n_{Me}) aufgeführt.

Tab. 5.1: Verwendete Katalysatoren und ihr n_{Si}/n_{Me} -Verhältnis

Katalysator	n_{Si} / n_{Me}
LaNaY-72	2,6
HZSM-25	3,6
HNU-87	26
HZSM-12	43, 85 und 157
HSSZ-24	200
HMCM-58	15, 19, 22, 26 und 30
[Ga]-HMCM-58	13
HSSZ-42	16
[Al]-HUTD-1	85
[Ga]-HUTD-1	80

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen mit einer Katalysatormasse von $W = 290$ mg und einem Partialdruck von $p_{E-Bz} = 1,0$ kPa durchgeführt. Die modifizierte Verweilzeit wurde auf $W/F_{E-Bz} = 290$ g·h/mol eingestellt.

5.1.1 Zeolith LaNaY-72

Der in der Disproportionierung von Ethylbenzol eingehend untersuchte Zeolith LaNaY-72 [69, 70, 130] wurde in der vorliegenden Arbeit zu Vergleichszwecken, wie z.B. bei ersten Tests in der Normaldruck-Strömungsapparatur und im Rahmen eines Ringversuchs der Katalyse-Kommission der International Zeolite Association (IZA), getestet. Er zählt aufgrund seiner 12-Ring-Porenöffnungen zu den weitporigen

Zeolithen. Wie erwartet tritt zunächst eine Induktionsperiode auf, auf die ein quasi-stationärer Bereich folgt. In Abbildung 5.1 sind die Ethylbenzol-Umsätze an LaNaY-72 in Abhängigkeit von der Katalysatorlaufzeit für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Daraus geht hervor, dass die Länge der auftretenden Induktionsperiode bei einer Erhöhung der Temperatur von 180 °C auf 250 °C abnimmt. Bei 250 °C und 320 °C beträgt die Länge der Induktionsperiode jeweils etwa 2 Stunden, bei 180 °C über 10 Stunden. Übereinstimmend mit Literaturangaben für weitporige Zeolithe verkürzt sich die Induktionszeit mit dem erzielten Umsatz in der quasi-stationären Phase. Das Phänomen der Induktionsperiode bei grossporigen Zeolithen wird auf die stärkere Adsorption der Diethylbenzol-Produkte im Vergleich zur Adsorption des Edukts Ethylbenzol zurückgeführt [70, 130]. Wie aus Abbildung 5.1 weiterhin deutlich wird, nimmt der Umsatz in der quasi-stationären Phase stetig ab, so dass auf Vorschlag der IZA zum Vergleich der verschiedenen Katalysatoren der quasi-stationäre Umsatz X_{QS} nach 20 h gewählt wurde. Die Ausbeuteverhältnisse Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} nehmen mit zunehmender Temperatur etwas ab, liegen aber alle im für weitporige Zeolithe typischen Bereich um 0,9. Die Werte für die Umsätze im quasi-stationären Bereich X_{QS} sowie für die auf die Reaktionsdauer Null X_0 extrapolierten Umsätze sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

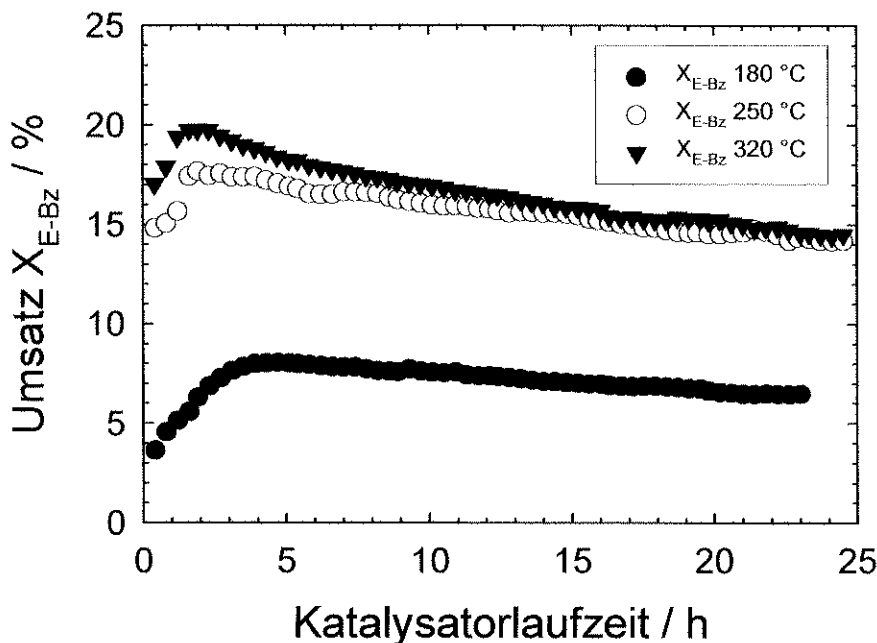


Abb. 5.1: Verlauf des Umsatzes bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an Zeolith LaNaY-72 bei 180 °C, 250 °C und 320 °C Reaktionstemperatur.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Disproportionierung von Ethylbenzol an LaNaY-72.

Reaktionstemperatur $T_R / ^\circ\text{C}$	$X_0 / \%$	$X_{QS} / \%$ (nach 20 h)	Y_{DE-Bz} / Y_{Bz} (nach 20 h)
180	8,7	6,8	0,95
250	17,7	14,5	0,93
320	19,8	15,2	0,88

Die Selektivitäten der Diethylbenzol-Isomere sind in Abbildung 5.2 exemplarisch für eine Reaktionstemperatur von 180 °C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass während der Induktionszeit der Anteil an 1,3-Diethylbenzol stark ansteigt, während der Anteil an 1,4-Diethylbenzol abnimmt. Der Anteil an 1,2-Diethylbenzol steigt während der Induktionsperiode ebenfalls leicht an. Im quasi-stationären Bereich ändern sich die Selektivitäten der Diethylbenzol-Isomere nur noch wenig.

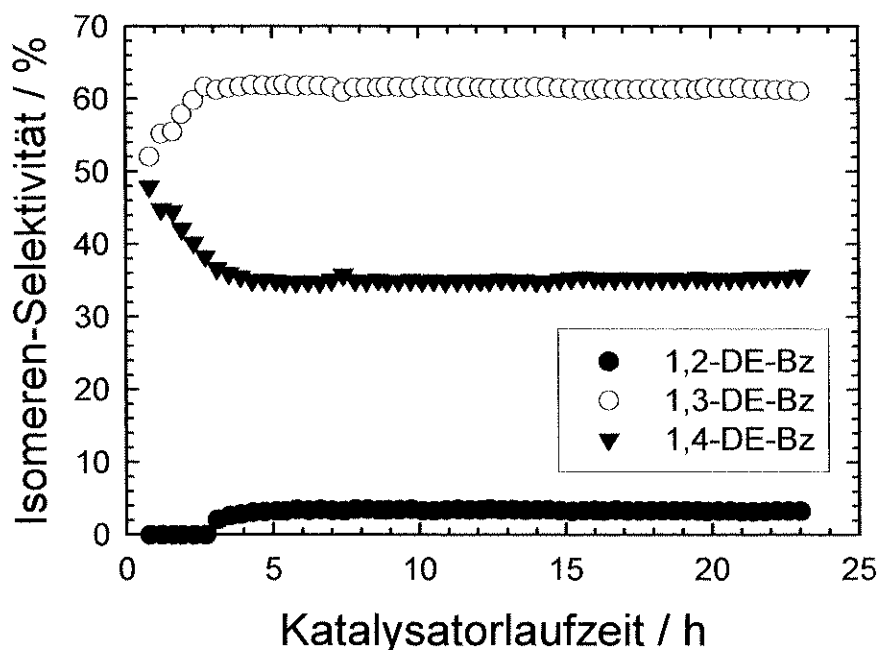


Abb. 5.2: Isomeren-Anteile für die drei Diethylbenzolisomeren bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an LaNaY-72 bei 180 °C Reaktionstemperatur.

Beim Vergleich der Selektivitäten der Diethylbenzol-Isomeren im quasi-stationären Bereich bei Reaktionstemperaturen von 180 °C, 250 °C und 320 °C (Tabelle 5.3) zeigt sich, dass das thermodynamisch stabilste *meta*-Isomer bei allen drei Temperaturen auf Kosten des *ortho*-Isomeren mit einem höherem Anteil auftritt als im (berechneten) thermodynamischen Gleichgewicht. Der Anteil des *para*-Isomeren entspricht in etwa dem im berechneten Gleichgewicht. Es ist jedoch zu beobachten, dass der Anteil des *ortho*- wie auch des *meta*-Isomeren von 180 °C auf 250 ° und 320 °C zunimmt, während der Anteil des *para*-Isomeren bei Temperaturerhöhung abnimmt. Am deutlichsten zeigen sich diese Verschiebungen in der Isomerenverteilung zwischen 180 °C und 250 °C. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 320 °C ändert sich gegenüber der Verteilung bei 250 ° nur noch wenig.

Tab. 5.3: Verteilung der Diethylbenzol-Isomeren bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an LaNaY-72 (nach 20 Stunden Katalysatorlaufzeit) im Vergleich zu den Werten für das thermodynamische Gleichgewicht (GG).

T / °C	S _{1,2-DE-Bz} / %		S _{1,3-DE-Bz} / %		S _{1,4-DE-Bz} / %	
	Katalyse	GG	Katalyse	GG	Katalyse	GG
180	3,3	14,2	61,5	54,0	35,2	31,8
250	5,4	15,9	63,3	53,4	31,3	30,5
320	5,6	17,8	63,4	52,6	31,0	29,6

Aus dem Verlauf der Selektivitäten der Diethylbenzol-Isomeren während der Induktionsphase und dem Vergleich der Isomeren-Verteilung im quasi-stationären Bereich bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von 180 °C, 250 °C und 320 °C an LaNaY-72 zeigt sich, dass die Isomeren-Selektivität bei der Ethylbenzol-Disproportionierung allein vom Umsatz abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird auch durch die Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts (vergl. Kap. 2.3.1) und experimentelle Beobachtungen von Weiß gestützt [70].

Der Mechanismus der elektrophilen Substitution erklärt, dass kinetisch gesteuert zuerst das 1,4- bzw. das 1,2-Diethylbenzol-Isomere gebildet werden. Für die erschwerte Bildung des *ortho*-Isomeren bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an sauren Zeolith-Katalysatoren muss jedoch als hemmender Faktor neben des sterisch ungünstigen Angriffs der Ethylgruppe in 2-Position auch das begrenzte Raumangebot des Zeolith-Porensystems in Betracht gezogen werden. Mit steigendem Umsatz entsteht dann durch Isomerisierung des *para*-Isomeren mehr und mehr auch das thermodynamisch stabilste *meta*-Isomere. Bei der Diskussion um die Vorgänge im Innern des Zeoliths sollte jedoch die äußere Oberfläche der Kristallite nicht völlig außer Acht gelassen werden. Auch hier können Disproportionierungs- und Isomerisierungsreaktionen ablaufen, deren Einflüsse auf die Selektivitätsverhältnisse allerdings kaum zu erfassen sind.

5.1.2 Zeolith HZSM-25

Zeolith HZSM-25 erwies sich in der Disproportionierung von Ethylbenzol als inaktiv. Weder eine im Vergleich zu den Standardbedingungen erhöhte Reaktionstemperatur noch eine längere modifizierte Verweilzeit führten zu detektierbaren Umsätzen an Ethylbenzol. Aufgrund des experimentell durch Stickstoff-Adsorption bestimmten sehr kleinen Mikroporenvolumens von $0,030 \text{ cm}^3/\text{g}$ ist es jedoch auch unwahrscheinlich, dass eine Diffusion des im Vergleich zum Stickstoff-Molekül wesentlich größeren Ethylbenzols in die Kanäle des Zeoliths hinein stattfinden kann. Aber auch an der äußeren Oberfläche des Zeoliths scheint sich Ethylbenzol nicht umzusetzen. Der Grund für das kleine Porenvolumen konnte nicht ermittelt werden. Der Feststoff wies im Röntgenpulver-Diffraktogramm eine intakte Struktur auf.

5.1.3 Zeolith HNU-87

Der aus einem System von 10- und 12-Ring-Poren aufgebaute Zeolith HNU-87 wurde ebenfalls in der Disproportionierung von Ethylbenzol getestet. Interessant bei diesem Molekularsieb ist, dass die beiden unterschiedlich großen 10- und 12-Ring-Poren zwar

vernetzt sind, das Innere des Porensystem von außen jedoch nur durch die Öffnungen der 10-Ring-Poren erreichbar ist. Mit einem Porendurchmesser von $0,48 \times 0,57$ nm liegt NU-87 im Bereich mittelporiger Zeolithe, allerdings sind an den Kreuzungsstellen der 10- mit den 12-Ring-Poren größere Hohlräume vorhanden.

Bei einer Reaktionstemperatur von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt HNU-87 einen hohen Umsatz von 31 %, der sich im Laufe von 25 Stunden nur langsam auf 25 % verringert (Abbildung 5.3). Wird die Reaktionstemperatur auf $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ erniedrigt, so zeigt sich hingegen nur eine sehr schwache Desaktivierung. Es tritt zu Beginn der Reaktion nur eine sehr kurze Induktionsphase und ein kleines Diethylbenzol-Defizit auf. Das $Y_{\text{DE-Bz}}/Y_{\text{Bz}}$ -Verhältnis ist für die beiden untersuchten Reaktionstemperaturen von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ von Beginn an konstant und liegt bei ca. 0,95, einem Wert, wie er für weitporige Zeolithe typisch ist.

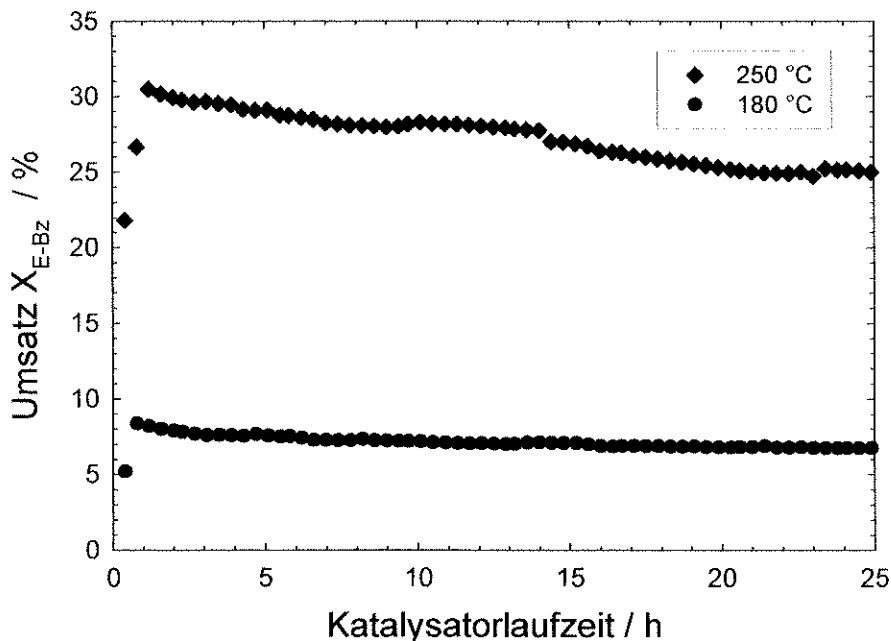


Abb. 5.3: Umsätze für die Disproportionierung von Ethylbenzol an Zeolith HNU-87 bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reaktionstemperatur.

Die Isomeren-Selektivität wird durch den Umsatz und die Laufzeit nicht beeinflusst. Sowohl bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 5.4) als auch bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt sie über die gesamte Laufzeit konstant. Erstaunlich ist das Auftreten von 5 % 1,2-Diethylbenzol sowie von

knapp 1 % Triethylbenzol-Isomeren bei 250 °C, da diese aufgrund ihrer Größe vermutlich nicht durch die 10-Ring-Poren des Zeoliths diffundieren können. Es muss daher angenommen werden, dass sich aktive Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche befinden. Auch der gleichbleibend hohe Isomeren-Anteil des thermodynamisch bevorzugten *meta*-Isomeren von ca. 65 % bei 180 °C und 250 °C deutet auf eine hohe Isomerisierungsrate hin. Ob nun die hohe Aktivität der sauren Zentren oder strukturelle Eigenschaften des Zeoliths NU-87 für die hohe Isomeren-Selektivität von 1,3-Diethylbenzol verantwortlich sind, kann wie schon in einer früheren Untersuchung von Weiß [70] nicht geklärt werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei Reaktionen an der äußeren Oberfläche der Zeolithe auch die Kristallitgröße und damit das Verhältnis aus innerer zu äußerer Oberfläche eine Rolle spielen kann. Je kleiner die Kristallite umso größer ist die äußere Oberfläche, die zur Verfügung steht [131].

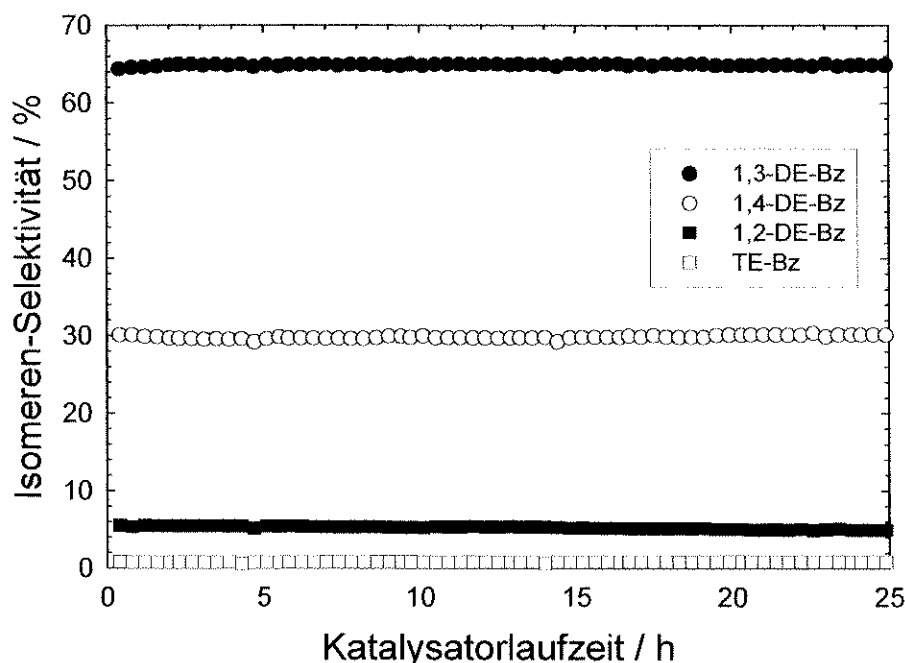


Abb. 5.4: Isomeren-Verteilung für die Disproportionierung von Ethylbenzol an Zeolith HNU-87 bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C.

Eine Möglichkeit zur Aufklärung des Wechselspiels aus Disproportionierung und Isomerisierung könnte eventuell in der Vergiftung bzw. Blockade der aktiven Zentren auf der äußeren Oberfläche des Zeoliths liegen, wie sie in einer Untersuchung zur

Umsetzung von 1,2,4-Trimethylbenzol an HNU-87 von Park und Rhee durchgeführt wurde [15]. Dabei konnten die Autoren feststellen, dass die Disproportionierung (zu Xylol und Tetramethylbenzol) vorrangig im Porensystem von Zeolith NU-87 geschieht, während die Isomerisierung (zu 1,2,3- bzw. 1,2,5-Trimethylbenzol) bevorzugt an der äußeren Oberfläche stattfindet.

5.1.4 Zeolith HZSM-12

Zeolith HZSM-12 besitzt ein eindimensionales Porensystem mit einem Porendurchmesser von $0,56 \times 0,60$ nm. In der vorliegenden Arbeit wurden HZSM-12-Zeolithe mit drei unterschiedlichen Aluminiumgehalten synthetisiert ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 43, 85$ und 157) und in der Disproportionierung von Ethylbenzol eingesetzt. Dabei bestätigte sich in Übereinstimmung mit einer früheren Publikation von Weitkamp et al. [8], dass an diesem Molekularsieb für Ethylbenzol-Umsätze über 10 % sehr lange Verweilzeiten von $W/F_{\text{E-Bz}} = 4000$ g·h/mol (HZSM-12 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 139$) erforderlich sind. In Abbildung 5.5 sind die Umsätze an Ethylbenzol sowie die Isomeren-Verteilungen mit den drei in dieser Arbeit untersuchten HZSM-12-Katalysatoren dargestellt. Es zeigt sich, dass die Umsätze nur wenig vom Aluminiumgehalt des Zeoliths abhängen. Nach einer Einlaufphase von 2 Stunden Katalysatorlaufzeit werden Umsätze von ca. 20 % erreicht (19 % an HZSM-12 (43), 25 % an HZSM-12 (85) und 16 % an HZSM-12 (157)). Jedoch ist eine starke Desaktivierung zu beobachten, so dass der Umsatz nach 24 Stunden nur noch zwischen 3 und 7 % liegt. Vor allem HZSM-12 mit dem kleinsten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 43 verliert stark an Aktivität, während HZSM-12 (157) nach 24 Stunden noch 5 % Umsatz und HZSM-12 (85) noch 7 % Umsatz zeigt. Dieses Verhalten deutet auf ein Wechselspiel aus Stärke und Dichte der sauren Zentren hin. Während bei den zwar eng beieinander liegenden Zentren des HZSM-12 (43) die Säurestärke jedes einzelnen sauren Zentrums nicht so hoch ist, ist bei HZSM-12 (85) eine durch die Isolierung der Zentren höhere Aktivität jedes einzelnen Zentrums gegeben, d.h. wenn sich in der ersten und der zweiten Koordinationsphäre keine weiteren Aluminiumionen mehr befinden. Die Stärke der einzelnen Zentren erreicht dann ein Maximum [64]. Bei dem geringen Aluminiumgehalt

von nur einem Aluminiumatom pro 157 Siliciumatomen im Gerüst von HZSM-12 (157) ist die Aktivität dann schließlich durch die insgesamt kleine Zahl der Zentren limitiert.

Die rasche Desaktivierung der Katalysatoren spiegelt sich auch in der Isomeren-Verteilung wieder. Zu Beginn der Katalysatorlaufzeit liegen die Anteile der Isomeren in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts. Das thermodynamisch stabilste *meta*-Isomere tritt mit Selektivitäten von 65-70 % auf, während das kinetisch begünstigte *para*-Isomere zu Beginn der Laufzeit nur mit ca. 20-30 % Selektivität gebildet wird. Das *ortho*-Isomere tritt mit Selektivitäten von ca. 1 % nur an HZSM-12 (43) und HZSM-12 (85) auf. Dies ändert sich jedoch mit der Laufzeit des Katalysators. Die Selektivität für 1,4-Diethylbenzol steigt immer weiter bis auf Werte um 80 % an; die Werte für das 1,3-Isomere nehmen entsprechend ab. 1,2-Diethylbenzol, ebenso wie die ganz geringen Anteile an Triethylbenzolen (< 1%), die zu Beginn der Laufzeit an den beiden aktivsten Katalysatoren gebildet werden, verschwinden ganz. Die beobachtete Abnahme der Bildung der größeren Disproportionierungs-Produkte wird durch eine zunehmende Blockade der Poren mit Koks verursacht, die zu einer Verkleinerung des für die Diffusion zur Verfügung stehenden Porendurchmessers führt. Als Folge dessen kann dann nur noch das schlanke *para*-Isomere durch die Poren hindurchdiffundieren. Die Lage des Kreuzungspunktes zwischen den Anteilen an *meta*- und *para*-Isomerem ist vom Umsatz abhängig. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen kann die Überschneidung bei allen drei Katalysatoren genau dann beobachtet werden, wenn der Umsatz auf etwa 6 % abgefallen ist.

Das Verhältnis der Ausbeuten an Diethylbenzol und Benzol Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} erreicht nach einer Einlaufzeit für alle drei Katalysatoren Werte von 0,8 bis 0,82. Dies spricht zusammen mit den Beobachtungen von Umsatz und Isomeren-Selektivität für einen weitporigen Zeolith mit eindimensionalem Kanalsystem. Durch die zunehmende Verkokung verringert sich der Porendurchmesser des 12-Ring-Zeoliths so sehr, dass die Bildung und Diffusion der sperrigeren *ortho*- und *meta*-Isomere in zunehmendem Maße erschwert wird. Frühere Untersuchungen bestätigen diese Schlussfolgerungen [8, 30, 86].

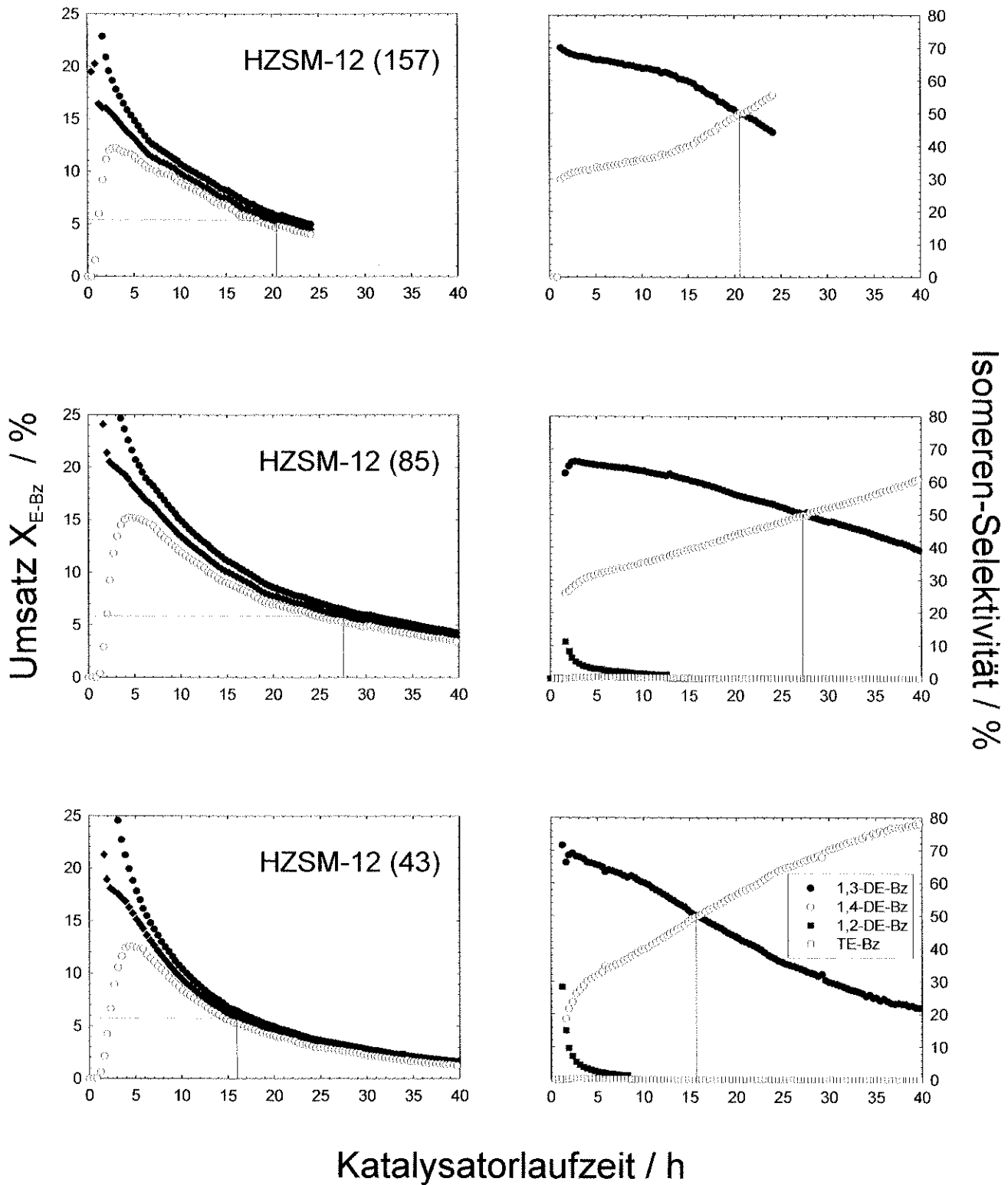


Abb. 5.5: Umsätze und Isomeren-Selektivitäten bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an HZSM-12 mit $n_{Si}/n_{Al} = 43, 85$ bzw. 157 bei 250 °C Reaktionstemperatur ($W = 290$ mg; $W/F_{E-Bz} = 4000$ g·h/mol).

5.1.5 Zeolith HSSZ-24

Das Alumosilikat HSSZ-24 (200) zeigt, wie in Abbildung 5.6 dargestellt ist, in der Disproportionierung von Ethylbenzol nur eine sehr geringe Aktivität: Der Umsatz beträgt zu Beginn der Katalysatorlaufzeit nur ca. 3 %; innerhalb von 24 Stunden fällt er dann auf 1 % ab. In Bezug auf den Umsatz an Ethylbenzol ist keine Induktionsperiode zu beobachten, jedoch tritt in den ersten zwei Stunden der Katalysatorlaufzeit ein deutliches Diethylbenzol-Defizit auf. Nach dieser Einlaufphase liegt das Verhältnis der Ausbeuten an Diethylbenzolen und Benzol Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} konstant bei 0,9.

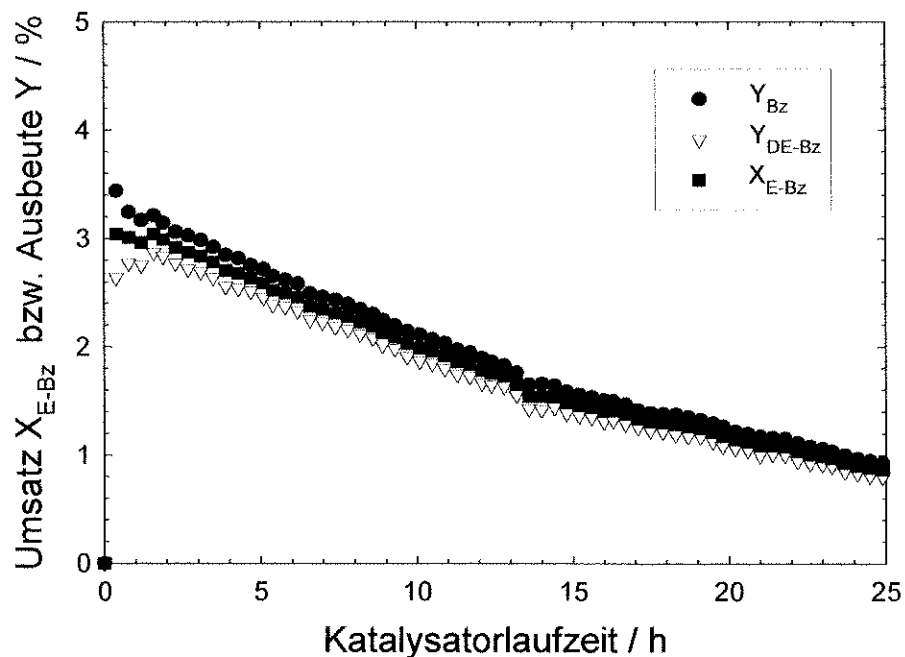


Abb. 5.6: Umsatz an Ethylbenzol und Ausbeuten an Diethylbenzolen und Benzol bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an Zeolith HSSZ-24 bei 250 °C Reaktionstemperatur ($W = 145$ mg, $W/F_{E-Bz} = 290$ g·h/mol).

Interessant ist ein Blick auf die Verteilung der Diethylbenzol-Isomeren (Abbildung 5.7): Es bilden sich ausschließlich das 1,3- bzw. das 1,4-Isomere. Auffallend dabei ist, dass sich in hohem Maße das kinetisch bevorzugte *para*-Diethylbenzol bildet, während das thermodynamisch stabilere *meta*-Isomere anfangs mit 40 % und nach 24 Stunden nur noch mit 28 % Isomeren-Anteil auftritt.

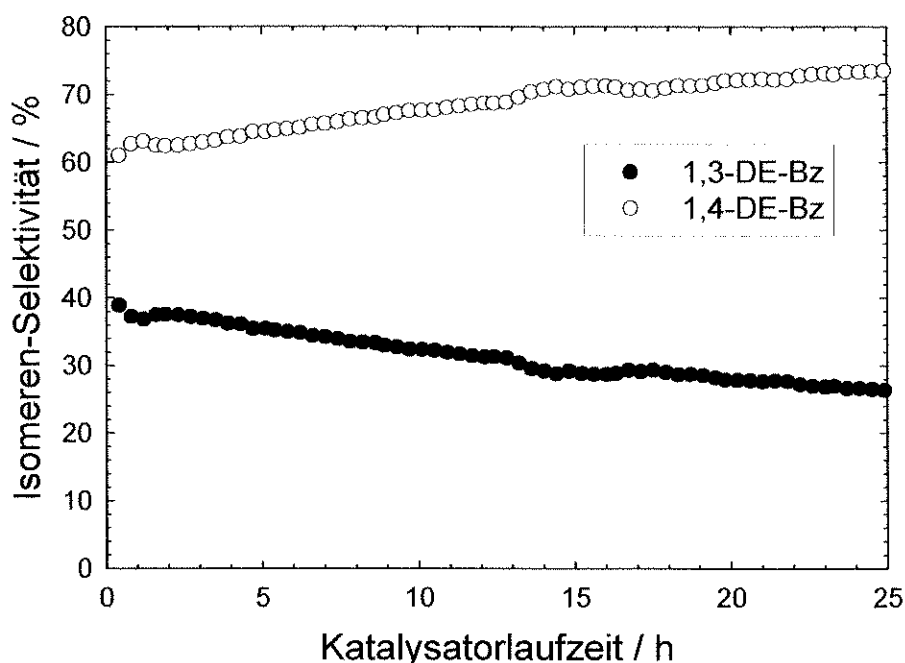


Abb. 5.7: Isomeren-Verteilung für die Disproportionierung von Ethylbenzol an Zeolith HSSZ-24 bei 250 °C Reaktionstemperatur ($W = 145$ mg, $W/F_{E-Bz} = 290$ g·h/mol).

Eine mögliche Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten eines weitporigen Zeoliths liegt in dem sehr hohen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 200. Zunächst sind wahrscheinlich die geringe Dichte und die geringe Stärke der sauren Zentren [34] für den insgesamt niedrigen Umsatz verantwortlich. Darüber hinaus ist denkbar, dass das primär gebildete, kinetisch begünstigte 1,4-Diethylbenzol ohne Isomerisierung zum *meta*-Produkt aus dem Porensystem des Molekularsiebs hinaus diffundiert.

5.1.6 Molekularsiebe mit IFR-Topologie

Nach der weiter oben berichteten eingehenden physikalisch-chemischen Charakterisierung der Molekularsiebe mit IFR-Topologie sollen in diesem Abschnitt nun die katalytischen Eigenschaften näher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden das Silikatpolymorph ITQ-4, das Borosilikat SSZ-42, das erstmals synthetisierte Gallosilikat [Ga]-MCM-58 sowie die entsprechenden Alumosilikate mit n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen von 15 bis 30 bei verschiedenen Reaktionstemperaturen auf ihr katalytisches Verhalten hin untersucht.

In Abbildung 5.8 sind der Umsatz und die Ausbeuten der Ethylbenzol-Disproportionierung an HMCM-58 (15) bei 250 °C Reaktionstemperatur dargestellt. Der Katalysator zeigt einen für alle IFR-Strukturtypen charakteristischen Reaktionsverlauf. Anders als für einen 12-Ring-Zeolith mit dreidimensionalem Porensystem zu erwarten, scheint keine Induktionsperiode aufzutreten. Die Induktionsphase ist vermutlich bei der hohen katalytischen Aktivität dieses Molekularsiebs mit Umsätzen um 50 % so stark verkürzt, dass sie nicht mehr zu beobachten ist. Über die gesamte Laufzeit ist nur eine sehr schwache Desaktivierung zu beobachten, so dass das Verhalten auch nicht als typisch für einen 10-Ring-Zeolithen bezeichnen werden kann.

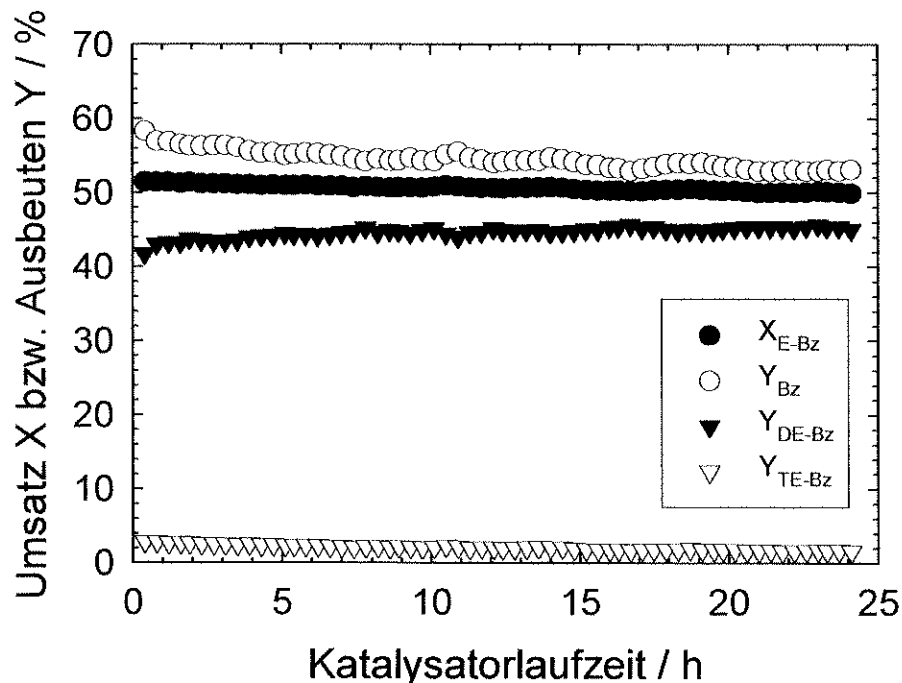


Abb. 5.8: Disproportionierung von Ethylbenzol an HMCM-58 (15) bei 250 °C Reaktionstemperatur.

Das Verhältnis der Ausbeuten an den Produkten Diethylbenzol und Benzol Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} beträgt bei 250 °C Reaktionstemperatur ca. 0,8. Damit zeigt sich auch bei diesem Kriterium, dass es sich bei MCM-58 um einen Grenzfall zwischen 10- und 12-Ring-Porenöffnungen handelt. Diese Beobachtungen stimmen mit der kristallographischen Struktur des Zeoliths überein, die ein eindimensionales Kanalsystem mit sich

peristaltisch verändernden Porenweiten der einzelnen Kanäle zeigt. Der kleinste periodisch auftretende Durchmesser liegt bei nur 0,64 nm, der maximale Durchmesser bei 1,0 nm.

Ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung der Porenarchitektur ist die Selektivität zu den drei Diethylbenzol-Isomeren. In Abbildung 5.9 ist exemplarisch der Verlauf der Isomeren-Anteile in Abhängigkeit von der Katalysatorlaufzeit für HMCM-58 (15) dargestellt. Unabhängig vom Aluminiumgehalt ergeben sich mit HMCM-58 als Katalysator stets über die gesamte Reaktionszeit konstante Isomeren-Anteile von etwa 65 % 1,3-, 30 % 1,4- und 5 % 1,2-Diethylbenzol. Damit tritt das *meta*-Isomere wie im Fall anderer weitporiger Zeolithe mit Werten leicht über dem berechneten thermodynamischen Gleichgewichtsanteil auf. Der Anteil an *para*-Diethylbenzol entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht, während der des sterisch und thermodynamisch ungünstigen *ortho*-Isomeren vermindert ist.

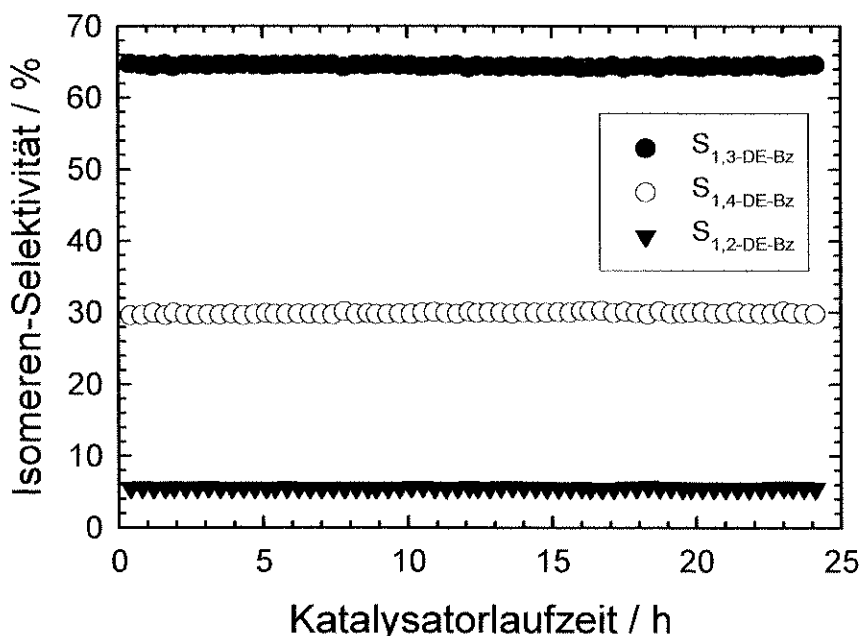


Abb. 5.9: Isomeren-Selektivität bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an HMCM-58 (15) bei 250 °C Reaktionstemperatur.

Des Weiteren kann bei Temperaturen ab 250 °C bei allen aluminium- und galliumhaltigen HMCM-58-Katalysatoren das Auftreten von Triethylbenzolen

beobachtet werden, die mit einer Ausbeute von 2 - 3 % im Produktspektrum vorliegen und sich im Verhältnis 3:2 auf das 1,3,5-Triethylbenzol- bzw. 1,2,4-Triethylbenzol-Isomere verteilen. Das sterisch aufwändige 1,2,3-Triethylbenzol war im Produktgemisch nicht nachweisbar. Eine Hemmung der Bildung von Triethylbenzolen wie sie bei mittelporigen Zeolithen beobachtet wird, tritt demnach bei den IFR-Strukturtypen nicht auf.

In Abbildung 5.10 sind die Ethylbenzol-Umsätze an den drei sauren Katalysatoren mit etwa gleichem Gehalt an Metallionen im Gerüst, nämlich HMCM-58 (15), [Ga]-HMCM-58 (13) und HSSZ-42 (16), nach einer Katalysatorlaufzeit von 20 Stunden dargestellt. An dem ebenfalls untersuchten Silikat-Polymorph ITQ-4 tritt wie erwartet keine Umsetzung von Ethylbenzol auf.

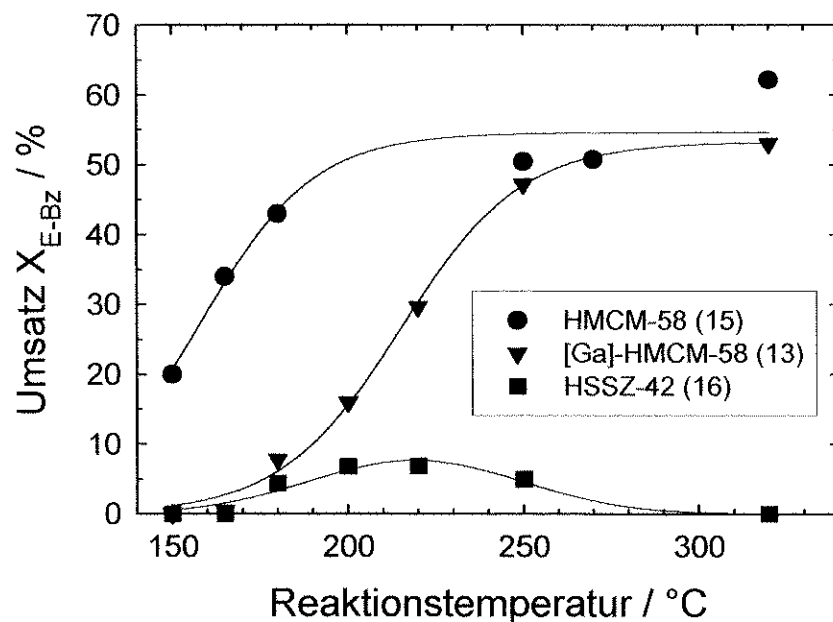


Abb. 5.10: Umsätze bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an HMCM-58 (15), [Ga]-HMCM-58 (13) und HSSZ-42 (16) nach einer Katalysatorlaufzeit von 20 Stunden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Der mit HMCM-58 (15) erzielte Umsatz an Ethylbenzol steigt im Bereich von 150 °C bis 200 °C bis auf ca. 50 % relativ stark an, und wächst dann nur noch langsam. Die erreichten Umsätze liegen damit im Bereich der in Kapitel 2.3.1 berechneten thermodynamischen Gleichgewichtsumsätze (vergl. Seite 30).

An [Ga]-HMCM-58 (13) wird bei niedrigen Temperaturen nur wenig Ethylbenzol umgesetzt. Ab etwa 180 °C erfolgt aber auch hier ein rascher Anstieg bis auf etwa 50 %. Bei 250 °C schließlich liegen die Werte nur noch knapp unterhalb von denjenigen, die an HMCM-58 (15) erzielt werden. Dies lässt sich auf die im Vergleich zu der entsprechenden Aluminiumvariante geringere Stärke der sauren Zentren bei galliumhaltigen Zeolithen zurückführen [66-68, 121, 132, 133]. Oberhalb von 250 °C wird auch hier der Umsatz wahrscheinlich durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert.

Deutlich weniger aktiv als das Alumo- und das Gallosilikat erweist sich das Borosilikat. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen für andere Molekularsiebe, bei denen sich die sauren Zentren der Bor-Variante im Vergleich zu den entsprechenden Alumo- oder Gallosilikaten als deutlich schwächer erwiesen [67, 132]. Allerdings muss auch davon ausgegangen werden, dass in HSSZ-42 (16) weit weniger tetraedrisch koordiniertes Bor vorliegt als aufgrund des n_{Si}/n_B -Verhältnisses von 16 zu erwarten wäre: Bei der Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie wurde gefunden (s.o.), dass auch trigonal koordiniertes Bor vorhanden ist, welches nicht zu den Brønsted-sauren Eigenschaften des Katalysators beiträgt. Der höchste Umsatz wurde mit $X_{E-Bz} = 4,5 \%$ bei 250 °C erzielt. Die Abnahme der Umsätze bei höheren Temperaturen ist wahrscheinlich auf eine weiter fortschreitende Zerstörung der sauren Zentren durch Herauswandern des Bors aus tetraedrisch koordinierten Gerüstpositionen zurückzuführen [132, 133].

Die Abfolge der Umsätze $X_{E-Bz, HMCM-58 (15)} \geq X_{E-Bz, [Ga]-HMCM-58 (13)} \gg X_{E-Bz, HSSZ-42 (16)}$ zeigt sich bei allen Reaktionstemperaturen im untersuchten Bereich von 150 °C bis 320 °C. Die katalytische Aktivität hängt jedoch sowohl von der Stärke als auch von der Anzahl der sauren Zentren im jeweiligen Molekularsieb ab. Da im vorliegenden Fall die Zahl der in das Gerüst eingebauten Metallionen gleich sein sollte, sinkt also die Stärke der sauren Zentren in Abhängigkeit von der Natur des Metallions in der Reihenfolge $Al > Ga \gg B$. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen zur isomorphen Substitution in Zeolith ZSM-5 [67, 132, 133].

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Anzahl der sauren Zentren in Zeolith MCM-58 wurden Molekularsiebe mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten untersucht (Tabelle 5.4).

Tab. 5.4: Umsätze an Ethylbenzol sowie Verhältnisse der Ausbeuten an Diethylbenzolen und Benzol bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an Katalysatoren des IFR-Strukturtyps mit n_{Si}/n_{Me} -Verhältnissen von 15 bis 30 nach 20 h Katalysatorlaufzeit im Vergleich zu ITQ-4.

Katalysator	180 °C		250 °C	
	$X_{E-Bz} / \%$	Y_{DE-Bz} / Y_{Bz}	$X_{E-Bz} / \%$	Y_{DE-Bz} / Y_{Bz}
HMCM-58 (15)	18,5	1,01	50,3	0,85
HMCM-58 (19)	43,7	0,96	51,6	0,76
HMCM-58 (22)	45,9	0,97	51,6	0,78
HMCM-58 (30)	34,0	1,00	50,2	0,78
[Ga]-HMCM-58 (13)	4,9	0,94	48,5	0,86
HSSZ-42 (16)	4,1	1,03	4,5	0,97
ITQ-4	-	-	-	-

(-): nicht bestimmbar

Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C zeigen alle Alumosilikate einen vergleichbar hohen Umsatz im Bereich um 50 %, der sehr wahrscheinlich durch den thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz von 52 % bei dieser Temperatur limitiert wird. Um die katalytische Aktivität dieser Materialien dennoch vergleichen zu können, wurde die Reaktionstemperatur auf 180 °C herabgesetzt. Bei dieser Temperatur steigt der erzielte Umsatz zunächst von der Probe mit $n_{Si}/n_{Al} = 15$ (18,5 %) bis zu den Katalysatoren mit $n_{Si}/n_{Al} = 19$ (43,7 %) bzw. 22 (45,9 %) an. Nach dem Durchlaufen dieses Maximums nimmt der Umsatz mit weiter steigendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis wieder

ab. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass der abnehmende Aluminiumgehalt zunächst durch die ansteigende Stärke der sauren Zentren (entsprechend den TPD-Messungen) überkompensiert wird, woraus eine Zunahme der katalytischen Aktivität resultiert. Erst bei einer weiter reduzierten Anzahl der sauren Zentren (HMCM-58 (30)) tritt dann ein deutlicher Aktivitätsverlust auf.

Der Umsatz bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an sauren Zeolithen wird folglich primär von der Zahl bzw. Dichte der sauren Zentren bestimmt. Wie auch anhand der Ergebnisse der TPD von Pyridin ersichtlich ist, steigt die Stärke der einzelnen sauren Zentren von HMCM-58 wie erwartet mit abnehmendem Aluminiumanteil im Gitter an.

Beim Vergleich des Verhältnisses der Ausbeuten an Diethylbenzolen und Benzol Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} an den verschiedenen Katalysatoren fallen folgende Einzelheiten auf: In Abbildung 5.11 ist das Ausbeute-Verhältnis für HMCM-58 (15), [Ga]-HMCM-58 (13) und HSSZ-42 (16) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Man erkennt, dass die Werte für Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} im Falle von HMCM-58 (15) ab etwa 250 °C stark abnehmen: Während unterhalb von 250 °C Ausbeuteverhältnisse von etwa 1,0 auftreten, sinken diese zwischen 250 und 290 °C auf etwa 0,8 ab um bei 320 °C einen Wert von 0,2 zu erreichen. Die beobachtete starke Abnahme des Ausbeuteverhältnisses wird wahrscheinlich durch einen Wechsel des Reaktionsmechanismus verursacht. Während bei relativ milden Reaktionstemperaturen in weitporigen Zeolithen die Disproportionierung praktisch ausschließlich über den Streitwieser-Reif-Mechanismus abläuft, kann bei höheren Temperaturen eine Favorisierung des Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus erwartet werden [129]. In diesem Fall entstehen aus einem protonierten Ethylbenzol unter Deprotonierung Ethen und Benzol. Diese Reaktion trägt zum Umsatz an Ethylbenzol und zur Ausbeute an Benzol bei, nicht jedoch zur Ausbeute an Diethylbenzol und verursacht somit eine Abnahme des Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} -Verhältnisses. Beim Gallosilikat [Ga]-HMCM-58 ist ebenfalls eine Abnahme des Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} -Verhältnisses zu beobachten.

Auch mit dem Borosilikat HSSZ-24 wird ein für 12-Ring-Zeolithe typisches Y_{DE-Bz}/Y_{Bz} -Verhältnis beobachtet. Ein Übergang vom Streitwieser-Reif- auf den Dealkylierungs-Alkylierungs-Mechanismus ist bei Temperaturen bis 250 °C nicht zu

beobachten. Bei höheren Temperaturen zeigt HSSZ-42 praktisch keine katalytische Aktivität mehr. Dies liegt sehr wahrscheinlich an einer Zerstörung der sauren Zentren durch Herauswandern von tetraedrisch koordiniertem Bor aus dem Kristallgerüst.

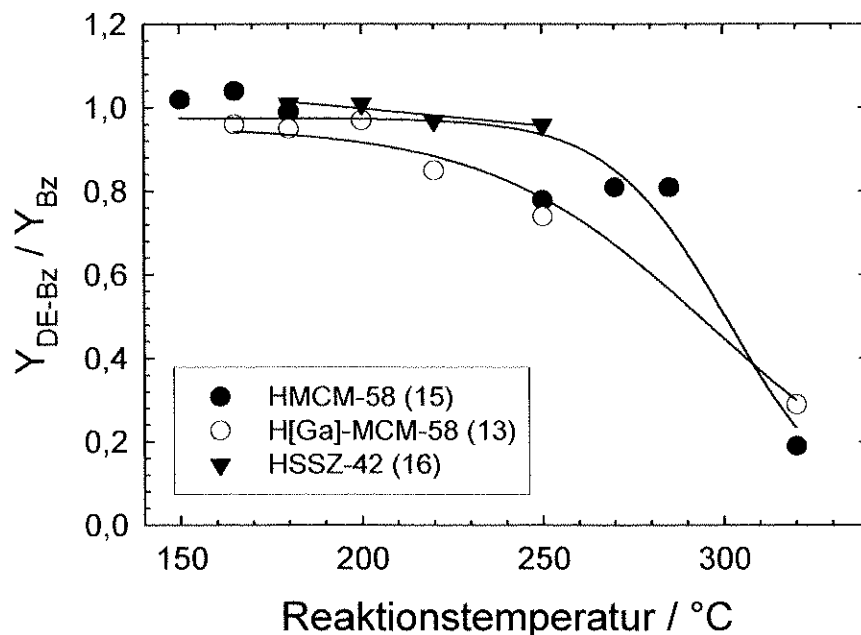


Abb. 5.11: Verhältnis der Ausbeuten von Diethylbenzolen und Benzol bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an HMCM-58 (15), [Ga]-HMCM-58 (13) und HSSZ-42 (16) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur nach 20 Stunden Katalysatorstandzeit.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der Disproportionierung von Ethylbenzol in Zeolithen mit IFR-Struktur mit den bisher vorliegenden Kenntnissen über die IFR-Topologie übereinstimmen. Die aluminium- bzw. galliumhaltigen Molekularsiebe zeigen eine sehr hohe katalytische Aktivität, die durch die Stärke der sauren Zentren sowie deren Dichte bestimmt wird.

5.1.7 [Al]-HUTD-1 und [Ga]-HUTD-1

Der 14-Ring-Zeolith UTD-1 wurde in der Disproportionierung von Ethylbenzol bislang nicht auf seine Brønsted-sauren Eigenschaften hin untersucht. In der vorliegenden

Arbeit wurden sowohl das Alumosilikat [Al]-HUTD-1 als auch die Gallosilikat-Variante [Ga]-HUTD-1 mit dieser Testreaktion charakterisiert.

In Abbildung 5.12 sind die Ethylbenzol-Umsätze an [Al]-HUTD-1 und [Ga]-HUTD-1 bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C dargestellt. Wie aufgrund einer Studie zur Acidität von [Al]-HUTD-1 von Martinez-Triguero et al. [34] und den hohen n_{Si}/n_{Me} -Verhältnissen der hier verwendeten Materialien von 85 bzw. 80 erwartet, zeigen diese Molekularsiebe unter den Standardbedingungen nur geringe Umsätze. Bei der aluminiumhaltigen Variante lässt sich zudem eine stärkere Desaktivierung als beim Gallosilikat beobachten.

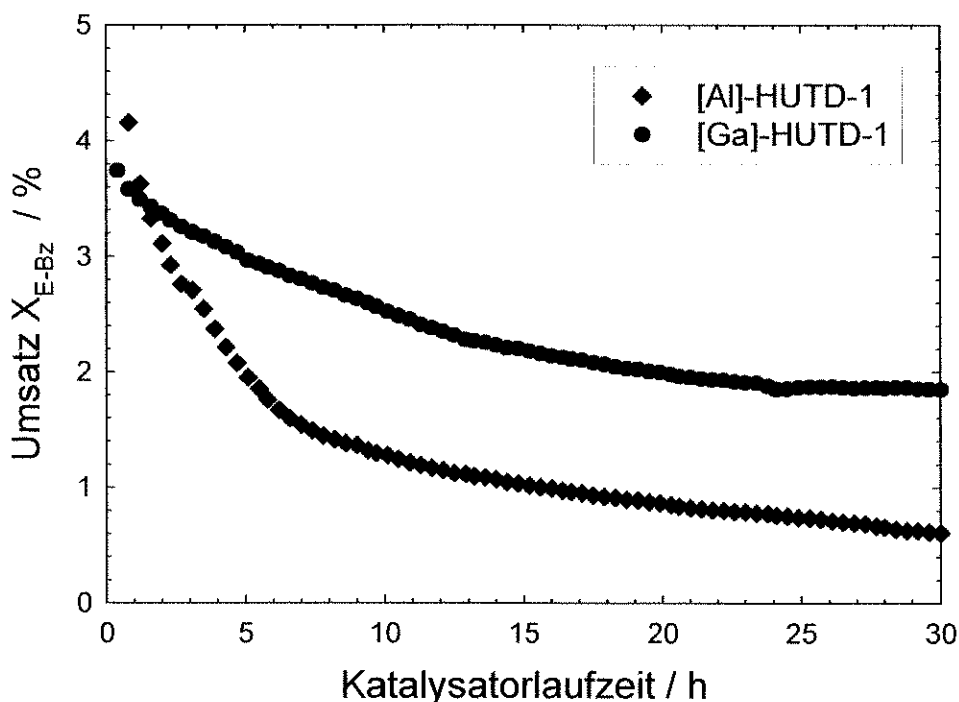


Abb. 5.12: Umsätze bei der Ethylbenzol-Disproportionierung an [Al]-HUTD-1 und [Ga]-HUTD-1 bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C ($W = 145$ mg, $W/F_{E-Bz} = 290$ g·h/mol).

Der Verlauf der Ausbeuten an Benzol und Diethylbenzol mit der Katalysatorlaufzeit an [Al]-HUTD-1 ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Es fällt auf, dass offenbar zu Beginn der Katalysatorlaufzeit über 6 bis 7 Stunden hinweg Diethylbenzol im Zeolith adsorbiert

wird. Dieses Verhalten ist auch mit dem Gallosilikat zu beobachten und lässt auf ein großes spezifisches Porenvolumen schließen, wie es ja auch durch die Bestimmung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen experimentell ermittelt werden konnte ($0,113 \text{ cm}^3/\text{g}$). Das Verhältnis der Ausbeuten $Y_{\text{DE-Bz}}/Y_{\text{Bz}}$ bleibt nach der Einlaufzeit konstant bei 0,8.

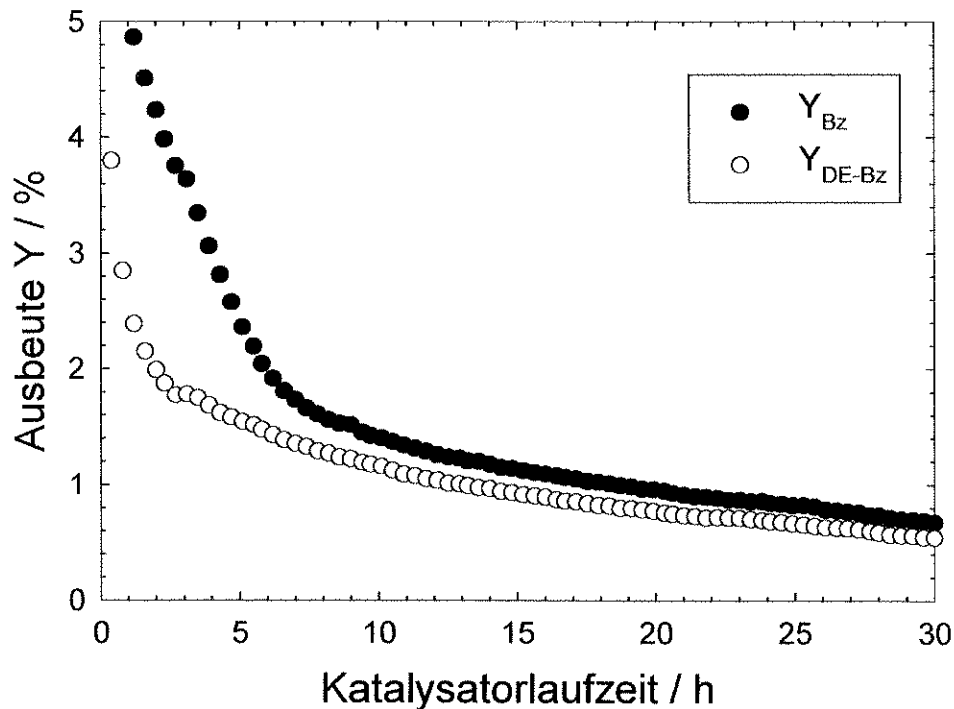


Abb. 5.13: Ausbeuten an Diethylbenzolen und an Benzol bei der Disproportionierung von Ethylbenzol an [Al]-HUTD-1 bei 250 °C Reaktionstemperatur ($W = 145 \text{ mg}$, $W/F_{\text{E-Bz}} = 290 \text{ g-h/mol}$).

Ein interessantes Verhalten der UTD-1-Katalysatoren zeigt sich auch hinsichtlich der Isomeren-Selektivitäten. *Ortho*-Diethylbenzol sowie Triethylbenzole werden nur in den ersten zwei Stunden der Laufzeit und in Isomeren-Anteilen von jeweils nur rund 0,1 % im Produktspektrum gefunden und sind daher in Abbildung 5.14 nicht mit dargestellt. Der Anteil des *meta*-Isomeren, der zu Beginn mit ca. 60 % im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichtswerts liegt, geht im Laufe der Zeit auf ca. 50 % zurück, während das *para*-Isomere ein entgegengesetztes Verhalten zeigt, indem sein Anteil innerhalb von 30 Stunden Katalysatorlaufzeit von ca. 39 % auf 50 % ansteigt. Dies ist vergleichbar mit dem Verlauf der Isomeren-Selektivitäten bei Zeolith ZSM-12:

Hier steigt mit der Katalysatorlaufzeit der Anteil des schlanken *para*-Isomeren über den des thermodynamisch stabileren *meta*-Isomeren an; nach 30 Stunden sind etwa gleich viel *para*- und *meta*-Isomer im Reaktionsgemisch zu finden. Bei Zeolith ZSM-12 mit einem Porendurchmesser von $0,56 \times 0,60$ nm kann dieses Verhalten mit der zunehmenden Verkokung des eindimensionalen Porensystems erklärt werden. Der superweitporige UTD-1 mit einem wesentlich größeren Porendurchmesser von $0,75 \times 1,0$ nm sollte gegenüber einer Verstopfung der Poren jedoch weniger anfällig sein.

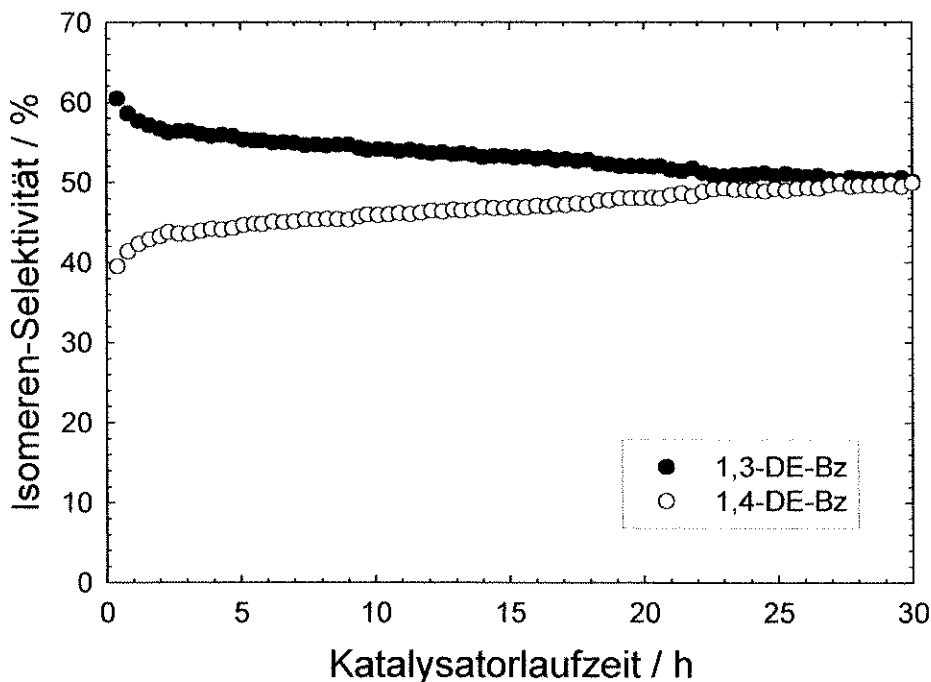


Abb. 5.14: Isomeren-Verteilung für die Disproportionierung von Ethylbenzol an Zeolith [Al]-HUTD-1 bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C ($W = 145$ mg, $W/F_{E\text{-}Bz} = 290$ g·h/mol).

Das Alumo- bzw. das Gallosilikat mit DON-Topologie (IZA-Strukturcode für UTD-1) zeigen folglich ein katalytisches Verhalten, wie es für einen superweitporigen Zeolithen nicht unbedingt zu erwarten wäre: Zwar wird zu Beginn der Katalysatorlaufzeit wie in weitporigen Zeolithen ein ausgeprägtes Diethylbenzol-Defizit beobachtet. Jedoch zeigt sich mit der Katalysatorlaufzeit eine für Molekularsiebe mit großen 14-Ring-Poren ungewöhnliche Isomeren-Selektivität.

Eine mögliche Erklärung ist hier nicht in einer Blockade der Poren sondern in der mit der Laufzeit stark abnehmenden Katalysatoraktivität zu finden. Bei der Ethylbenzol-Disproportionierung wird kinetisch primär die Bildung von 1,4-Diethylbenzol begünstigt, welches in einem zweiten Schritt konsekutiv zu 1,3-Diethylbenzol isomerisiert wird. Mit sinkender Katalysatoraktivität nimmt jedoch der Anteil der Isomerisierung von 1,4-Diethylbenzol zu 1,3-Diethylbenzol gegenüber der eigentlichen Disproportionierung ab, so dass die Produktselektivität des 1,4-Isomeren ansteigt. Von Interesse wäre somit vor allem auch eine Steigerung des Aluminium- und Galliumgehalts zur Erhöhung der katalytischen Aktivität.

5.2 Die Isomerisierung von *n*-Decan

Die Umsetzung von *n*-Decan an bifunktionellen Katalysatoren kann, ebenso wie die Disproportionierung von Ethylbenzol an sauren Zeolithen, als katalytische Testreaktion zur Charakterisierung der Porenstruktur von Molekularsieben herangezogen werden [9, 30]. Die Katalysator-Aktivität ist dabei aber nicht nur von der Porenstruktur des Zeoliths, sondern ebenso wie die Ethylbenzol-Disproportionierung auch von der Natur und der Konzentration ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}}$ -Verhältnis) des dreiwertigen Gerüstmetall-Ions im Molekularsieb abhängig. Eine weitere wichtige Rolle bei der Untersuchung bifunktioneller Katalysatoren kommt dem Verhältnis von saurer zu Hydrier-Komponente zu. Die im Einleitungsteil (Kapitel 2.3.3) näher erläuterten Kriterien wurden auf ausgewählte Strukturen aus den bisher vorgestellten Molekularsieben angewandt.

Für die katalytischen Experimente zur *n*-Decan-Umsetzung wurden folgende Reaktionsparameter eingestellt: $p_{\text{Reaktion}} = 1,0 \text{ MPa}$, $n_{\text{H}_2}/n_{n\text{-De}} = 100$, $W \approx 500 \text{ mg}$ sowie $W/F_{n\text{-De}} = 400 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ für die Katalysatoren mit IFR-Topologie bzw. $200 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ für 0,5 Pt/HNU-87 sowie die bifunktionellen Katalysatoren auf UTD-1-Basis. Die Beladung mit Platin betrug in allen Fällen 0,5 Gewichtsprozent.

5.2.1 Bifunktionelle Katalysatoren mit IFR-Topologie

Aus Versuchen zum Isomerisieren bzw. Hydrocracken von *n*-Decan an den bifunktionellen Molekularsieben des Strukturtyps IFR sollen in Ergänzung zur Ethylbenzol-Disproportionierung vor allem weitere Informationen über den Einfluss der Natur der Gerüstmetall-Ionen sowie das n_{Si}/n_{Mc} -Verhältnis gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurden die Katalysatoren 0,5 Pt/HMCM-58 (15) und 0,5 Pt/HMCM-58 (26) sowie 0,5 Pt/[Ga]-HMCM-58 (13) und 0,5 Pt/HSSZ-42 (16) mit Hilfe der *n*-Decan-Isomerisierung charakterisiert.

Die Ergebnisse von Umsatz und Ausbeuten für Produkte des Isomerisierens und Hydrocrackens in der Umsetzung von *n*-Decan an 0,5 Pt/HMCM-58 (15) sind in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Abbildung 5.15 dargestellt. Bis zu einem Umsatz von ca. 5 % (bei ca. 220°C) ist die Isomerisierung die Hauptreaktion. Mit weiter zunehmendem Umsatz (d.h. bei höheren Temperaturen) gewinnt dann das Hydrocracken an Bedeutung, so dass die Ausbeute an Crackprodukten steigt. Die Ausbeute an Decan-Isomeren durchläuft bei 250 °C ein Maximum von ca. 25 % und fällt danach wieder ab. Diese Beobachtungen stimmen mit dem literaturbekannten Reaktionsmechanismus zum Isomerisieren und Hydrocracken von *n*-Alkanen überein [83, 87, 134]: Das eingesetzte *n*-Alkan wird so lange isomerisiert bis ein energetisch günstiger Weg zum Hydrocracken über ionische β -Spaltung möglich ist. Dies ist dann der Fall, wenn sich mehrfach verzweigte Alkane bzw. Alkene gebildet haben, da diese leichter als die entsprechenden linearen Verbindungen β -Spaltungen durchlaufen können. Im rechten Teil der Abbildung 5.15 sind die Isomeren-Selektivitäten gegen den Umsatz an *n*-Decan aufgetragen. Bei kleinen Umsätzen entstehen zunächst einfach verzweigte Isomere wie Methylnonane und Ethyloctane. Mit steigendem Umsatz werden diese dann mehr und mehr zu zweifach verzweigten Decanen isomerisiert. Dreifach verzweigte Decan-Isomere wurden wie auch beim Hydroisomerisieren von *n*-Decan an anderen Molekularsieben bislang nicht bzw. nur in äußerst geringen Konzentrationen beobachtet. Eine Erklärung dafür ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die dreifach verzweigten Isomeren gecrackt werden.

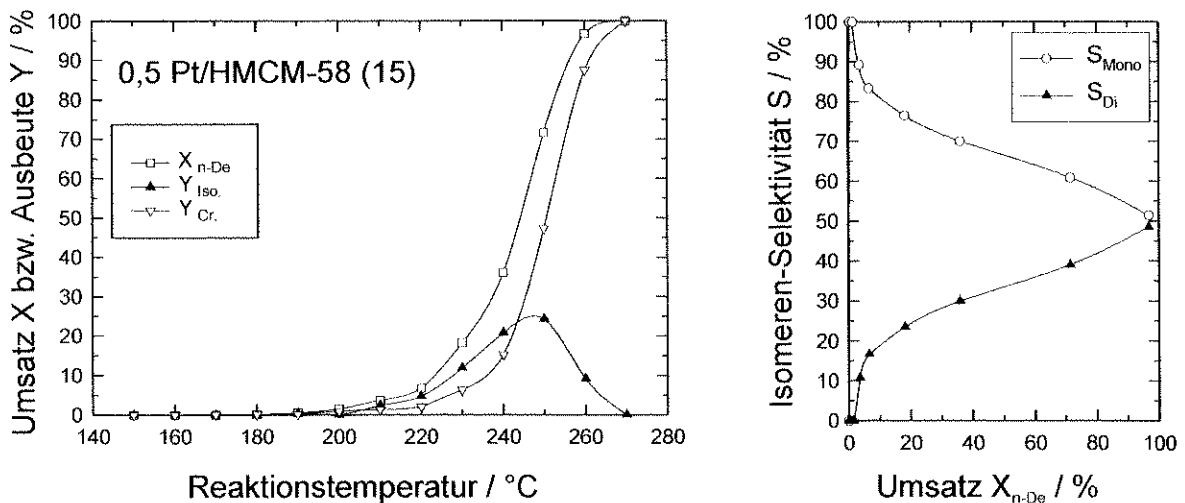


Abb. 5.15: Katalysator 0,5 Pt/HMCM-58 (15): Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten als Funktion der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Die Ergebnisse der *n*-Decan-Umsetzung an Zeolith 0,5 Pt/HMCM-58 (26) sind denjenigen, die mit dem Katalysator mit höherem Aluminiumgehalt (0,5 Pt/HMCM-58 (15)) beobachtet wurden, sehr ähnlich (Abbildung 5.16). Jedoch liegt die maximale Isomeren-Ausbeute hier bei einer Temperatur von 235 °C um 20 %. Ebenso ist der Anteil an zweifach verzweigten Isomeren niedriger. Im Einklang mit den Resultaten der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin und der Ethylbenzol-Disproportionierung kann dieses Verhalten durch eine von 0,5 Pt/HMCM-58 (15) nach 0,5 Pt/HMCM-58 (26) zunehmende Stärke der sauren Zentren und damit einer höheren Neigung zum Hydrocracken erklärt werden. Die Dehydrier-Aktivität der sauren Komponente des Katalysators überwiegt hier die der metallischen Hydrier-Komponente. Die Ausbeute an zweifach verzweigten Alkanen bleibt ab einem *n*-Decan-Umsatz von 70 % konstant. Alle weiteren aus den zweifach verzweigten Spezies entstehenden mehrfach verzweigten Alkane, werden aufgrund der hohen Säurestärke von 0,5 Pt/HMCM-58 (26) sofort gespalten.

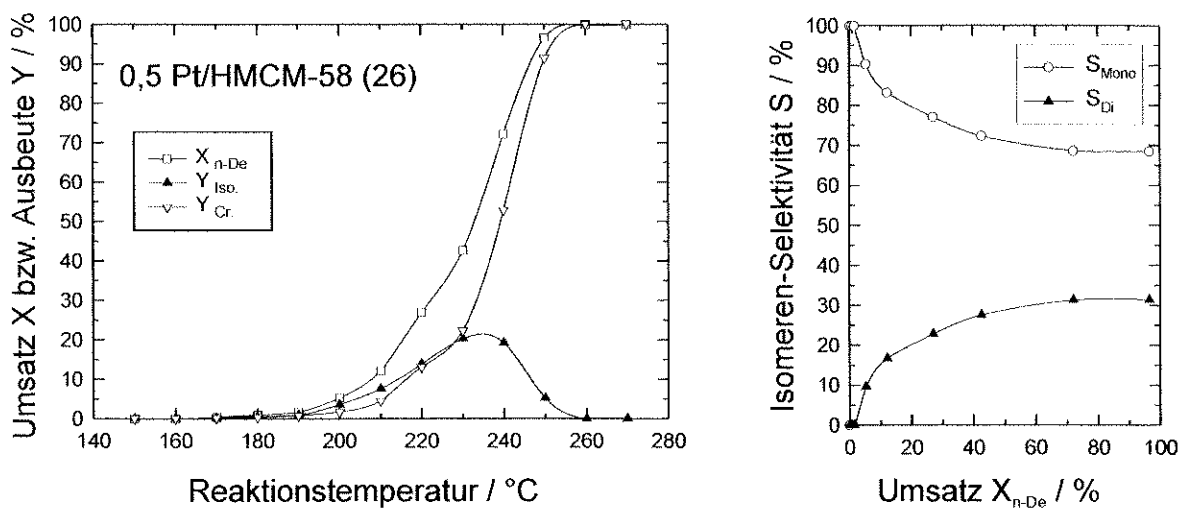


Abb. 5.16: Katalysator 0,5 Pt/HMCM-58 (26): Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Mit dem Gallosilikat 0,5 Pt/[Ga]-HMCM-58 (13) als Katalysator sinkt die maximale Ausbeute an Decan-Isomeren, wie in Abbildung 5.17 gezeigt, infolge der verminderten Aktivität des Katalysators auf 10 % ab. Die maximale Ausbeute an Isomeren tritt wie beim Alumosilikat 0,5 Pt/HMCM-58 (15) bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C auf. Schon bei niedrigen Umsätzen werden für die zweifach verzweigten Decan-Isomeren hohe Selektivitäten von knapp 30 % erreicht. Bei *n*-Decan-Umsätzen über 60% sinkt der Anteil an zweifach verzweigten Isomeren jedoch wieder ab. Dies kann auf die hohe Crack-Geschwindigkeit zurückgeführt werden. Die Ausbeute der Crack-Produkte liegen nahe dem *n*-Decan-Umsatz (vergl. Abb. 5.17 linke Seite)

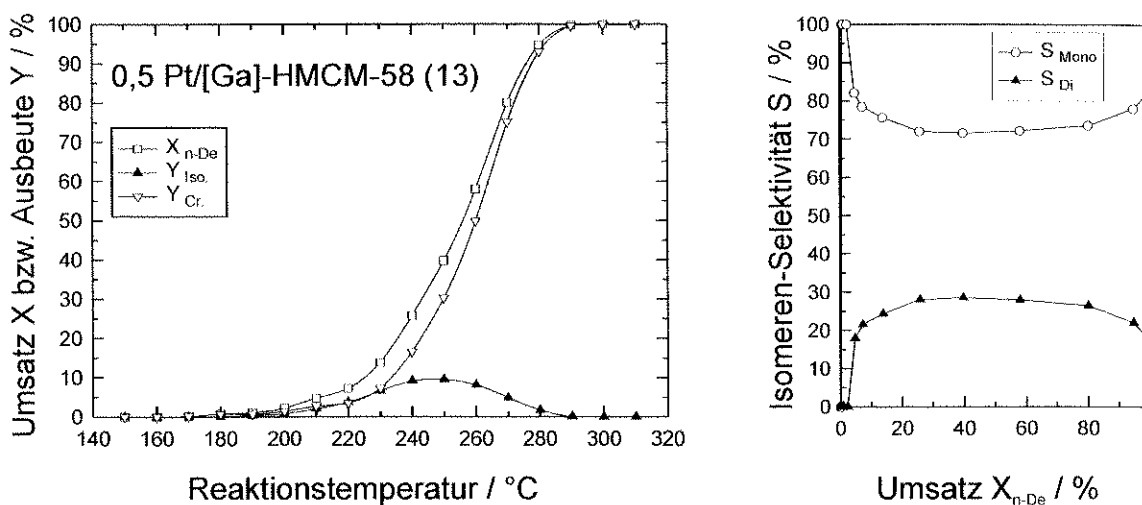


Abb. 5.17: Katalysator 0,5 Pt/[Ga]-HMCM-58 (13): Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Abbildung 5.18 zeigt das Verhalten des Borosilikats 0,5 Pt/HSSZ-42 (16). Das Maximum der Isomeren-Ausbeute liegt bei 22 %. Es tritt allerdings im Vergleich zu den strukturverwandten Molekularsieben erst bei einer um 30 °C bzw. 45 °C höheren Reaktionstemperatur auf. Die Selektivität für zweifach verzweigte Decane nimmt mit dem Umsatz kontinuierlich zu und erreicht schließlich einen Wert von 32 %, was vergleichbar ist mit den Ergebnissen für 0,5 Pt/HMCM-58 (26) und 0,5 Pt/[Ga]-HMCM-58 (13).

Bei allen vier Katalysatoren liegt der Anteil der einfach verzweigten Decan-Isomeren im Maximum der Isomerisierung unter 75 %. Damit erfüllen diese Zeolithe eines der Kriterien, welches nach Literaturangaben [9] für einen 12-Ring-Zeolithen spezifisch ist. Des Weiteren wurden im Reaktionsprodukt mit allen vier Katalysatoren Ethyloctane detektiert, die aufgrund der sterischen Gegebenheiten in mittelporigen Zeolithen ohne größere intrakristalline Käfige nicht gebildet würden. Ebenso sind an allen untersuchten Katalysatoren des IFR-Strukturtyps die Methylnonan-Selektivitäten bei Umsätzen unter 20 % unabhängig vom *n*-Decan-Umsatz.

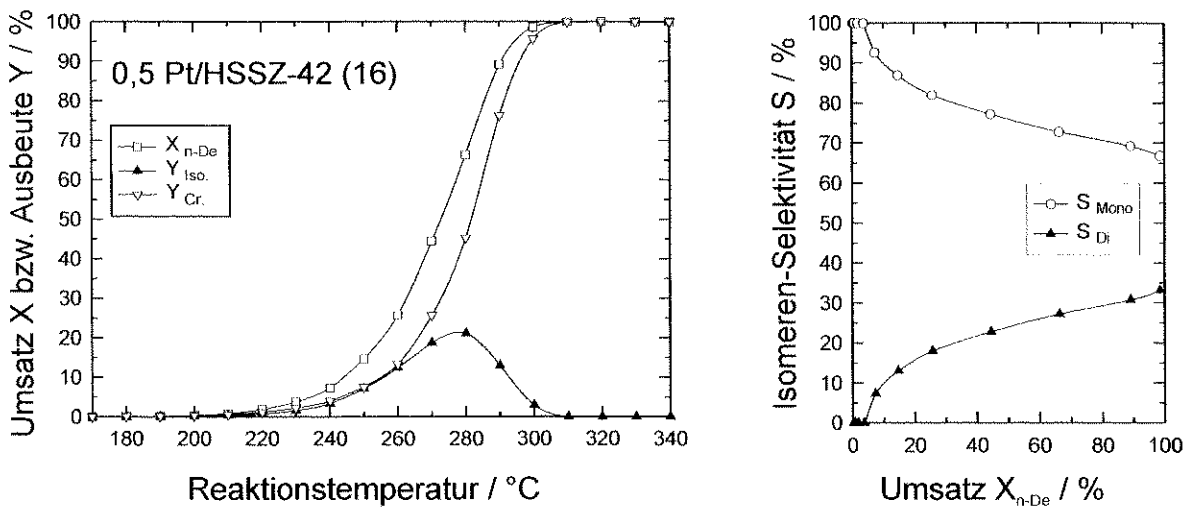


Abb. 5.18: Katalysator 0,5 Pt/HSSZ-42 (16): Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Dies ist in Abbildung 5.19 am Beispiel von 0,5 Pt/HSSZ-42 (16) dargestellt. Das Verhältnis der Ausbeuten von 2-Methylnonan und 5-Methylnonan bei 5 % Umsatz, der sogenannte Refined Constraint Index CI° , gibt Auskunft über den Verlauf der Isomerisierung im Zeolith: Ein Wert für den Refined Constraint Index CI° um 1,0 zeigt eine statistische Verteilung der Methylnonane nach einem Mechanismus über protonierte Cyclopropane (PCP-Mechanismus) an. Dagegen würde man bei Vorliegen des thermodynamischen Gleichgewichts der Methylnonane einen CI° von ca. 2,1 erwarten [87]. Eine stärkere Unterdrückung der Bildung von 5-Methylnonan (d.h. $CI^{\circ} > 2,1$), wie sie mit den meisten 10-Ring-Zeolithen zu beobachten ist, wurde mit einer sterischen Behinderung für die Bildung der entsprechenden PCP-Intermediate erklärt [9].

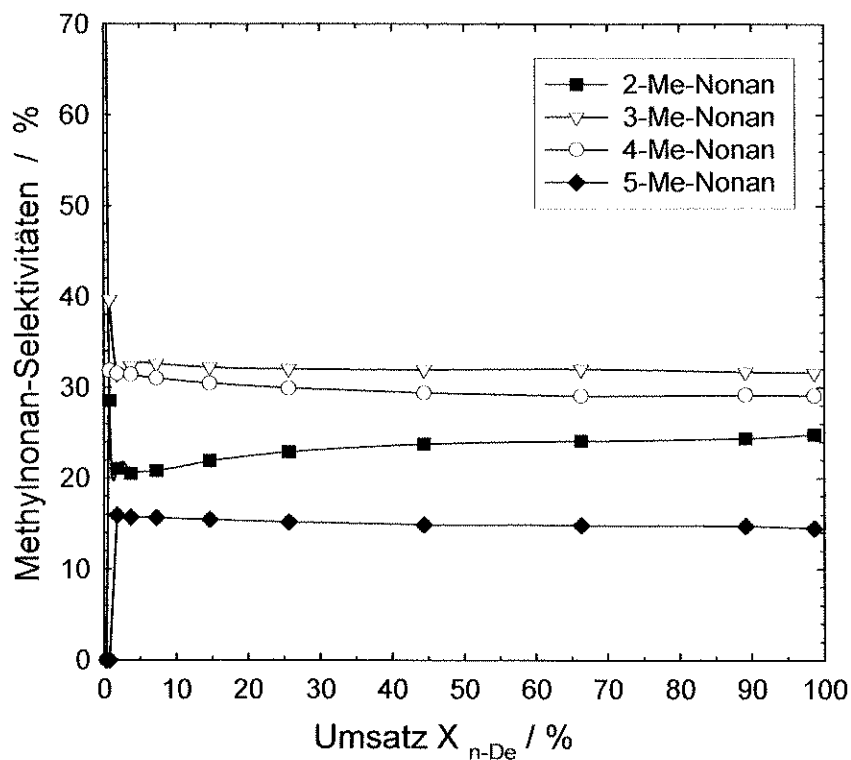


Abb. 5.19: Verteilung der Methylnonan-Isomeren in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz an 0,5 Pt/HSSZ-42 (16).

Tab. 5.5: Refined Constraint Indices CI° (ermittelt bei 5 % *n*-Decan-Umsatz) für bifunktionelle Katalysatoren mit IFR-Typologie.

Katalysator	CI° (5 %)
0,5 Pt/HMCM-58 (15)	1,3
0,5 Pt/HMCM-58 (26)	1,4
0,5 Pt/[Ga]-HMCM-58 (13)	1,6
0,5 Pt/HSSZ-42 (16)	1,3

Im Fall der Katalysatoren mit IFR-Struktur tritt nur eine schwache Unterdrückung der Bildung von 5-Methylnonan auf, was sich in Refined Constraint Indices CI° von 1,3 bis 1,6 äußert (Tabelle 5.5). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der bekannten Porenarchitektur der untersuchten Katalysatoren.

Auch die Kohlenstoffatom-Anzahl der Spaltprodukte im Bereich für Ausbeuten an Crackprodukten (Y_{Cr}) um 50 % gibt Auskunft über die Porenstruktur [9]. Die Verteilung der C-Atom-Anzahl ist bei allen vier eingesetzten Katalysatoren ähnlich. Es tritt ein Verlauf mit einem Maximum für die C_5 -Fragmente (Abbildung 5.20) auf, d.h. die Bildung von tertiären Carbeniumionen und anschließende Typ A- β -Spaltung ist sterisch nicht gehindert. Allerdings zeigt sich in der Verteilung der C-Atom-Fragmente, dass deutlich mehr C_4 - als C_6 -Spaltprodukte auftreten. Dies kann damit erklärt werden, dass im Zeolith auch Sekundärspaltungen, wie zum Beispiel die Spaltung eines C_6 -Crackprodukts in zwei C_3 -Fragmente, auftreten.

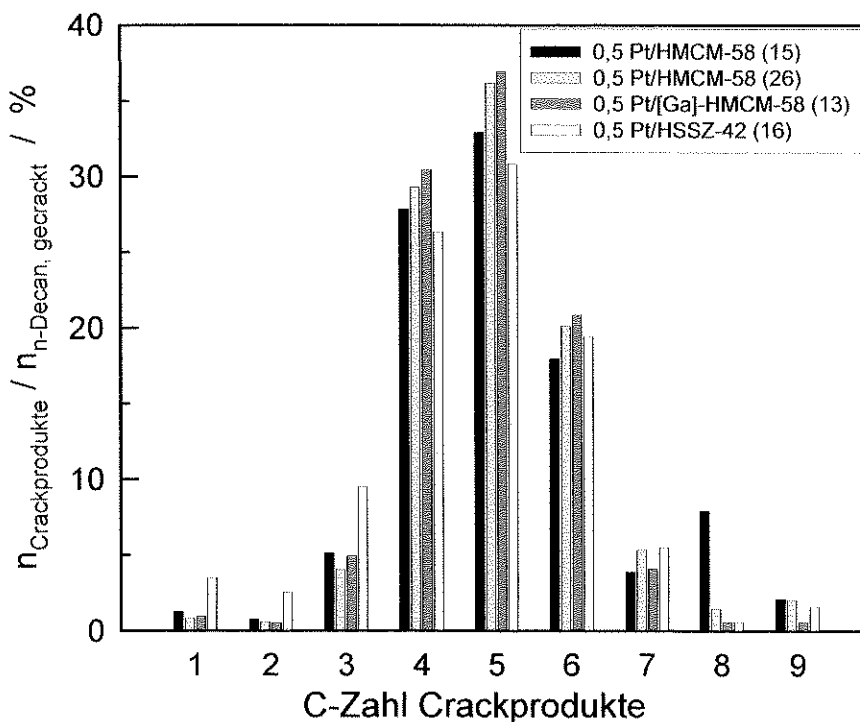


Abb. 5.20: Verteilung der Spaltprodukte beim Hydrocracken von n -Decan an Katalysatoren mit IFR-Struktur bei Crack-Ausbeuten Y_{Cr} von ca. 50 %.

Die Verhältnisse $n_{\text{iso-Butan}}/n_{\text{n-Butan}}$ und $n_{\text{iso-Pentan}}/n_{\text{n-Pentan}}$ nehmen bei mittleren bis hohen Umsätzen Werte um fünf an. Dies legt den Schluss nahe, dass an den bifunktionellen IFR-Katalysatoren Hydrogenolyse, d.h. Spaltung von C-C-Bindungen an der Edelmetall-Komponente, nur eine geringe Rolle spielt. Lediglich am Borosilikat 0,5 Pt/HSSZ-42 (16) treten erhöhte Mengen an Methan, Ethan sowie Octan und Nonan auf. Die Acidität des zeolithischen Trägers ist hier im Vergleich zur Hydrier- bzw. Hydrogenolyse-Aktivität der Edelmetall-Komponente nur schwach ausgeprägt. Dies ist plausibel, wenn man die in der Ethylbenzol-Disproportionierung ermittelte geringe Säurestärke und die geringe thermische Stabilität der sauren Zentren des Borosilikats bei den angewandten Reaktionstemperaturen berücksichtigt. Bei kleinen Umsätzen ist jedoch auch bei den Alumo- und Gallosilikaten ein geringer Anteil an kurzkettingen *n*-Alkanen zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass neben der β -Spaltung über Carbeniumionen auch Hydrogenolyse auftritt.

5.2.2 *n*-Decan Umsetzung an 0,5 Pt/HNU-87

Zeolith NU-87 in der bifunktionellen Form (d.h. 0,5 Pt/HNU-87) wurde aufgrund seiner interessanten Porenarchitektur aus miteinander verknüpften 10- und 12-Ring-Poren, wobei die inneren Hohlräume jedoch nur durch die 10-Ring-Poren erreichbar sind, ebenfalls als Katalysator zur *n*-Decan-Hydroisomerisierung ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Das Isomerisierungsmaximum tritt mit diesem Katalysator schon bei Temperaturen um 200 °C auf und beträgt maximal nur ca. 4,5 %. Dieses Verhalten kann möglicherweise auf die große Stärke der Brønsted-Säurezentren von Zeolith HNU-87 zurückgeführt werden, wie sie auch schon die Ergebnisse der Ethylbenzol-Disproportionierung nahelegt. Auf der rechten Seite von Abbildung 5.21 sind die Selektivitäten für die einfach bzw. zweifach verzweigten Decan-Isomere gegen den *n*-Decan-Umsatz aufgetragen. Wie schon bei den bifunktionellen Katalysatoren vom IFR-Typ, treten auch hier bis zu ca. 30 % an zweifach verzweigten Isomeren im Produktstrom auf. Des Weiteren werden im Isomerisierungsmaximum (bei 200 °C) Ethyloctane mit einer Selektivität von fast 6 % der einfach verzweigten Isomeren gebildet. Diese werden aber wahrscheinlich auf der äußeren Oberfläche des Katalysators gebildet, da Ethyl-verzweigte Alkane zwar in den Hohlräumen von NU-87

gebildet werden können, das Porensystem vermutlich aber nicht über die 10-Ring-Poren verlassen können.

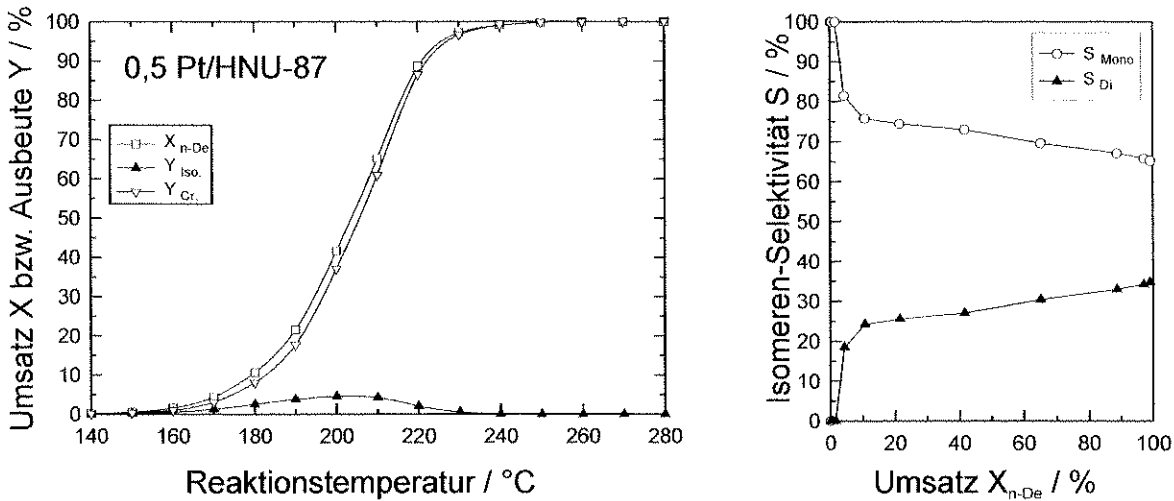


Abb. 5.21: Katalysator 0,5 Pt/HNU-87: Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Der Refined Constraint Index CI° (berechnet bei 5 % *n*-Decan-Umsatz) weist im Gegensatz zu den Katalysatoren vom IFR-Strukturtyp einen höheren Wert auf, nämlich 2,8 gegenüber 1,3 bis 1,6. Die Ausbildung des nach dem PCP-Mechanismus erforderlichen Übergangszustandes zur Bildung des 5-Methylnonan (Methylgruppe in der Mitte der Nonan-Kette), ist möglicherweise durch die sterische Einschränkung des Porensystems von NU-87 unterdrückt. Daher kann sich wahrscheinlich auch das thermodynamische Gleichgewicht (CI° -Wert $\approx 2,1$) nicht einstellen.

Bei der Umsetzung von *n*-Decan an 0,5 Pt/HNU-87 tritt, wie aus der Zusammensetzung der Crackprodukte hervorgeht (Abbildung 5.22), keine Hydrogenolyse auf (Abwesenheit von C_1 - und C_2 -Fragmenten). Die saure Komponente des Katalysators ist im Vergleich zur Edelmetall-Hydrierkomponente so stark, dass der größte Teil der Carbokationen an sauren Zentren gecrackt wird und nur eine geringe Isomerisierungsausbeute erzielt werden kann. Es kann jedoch ein geringer Anteil an

Sekundärspaltung beobachtet werden, der sich im gegenüber den C_6 - und C_7 -Fragmenten erhöhten Anteil an C_3 - und C_4 -Fragmenten widerspiegelt.

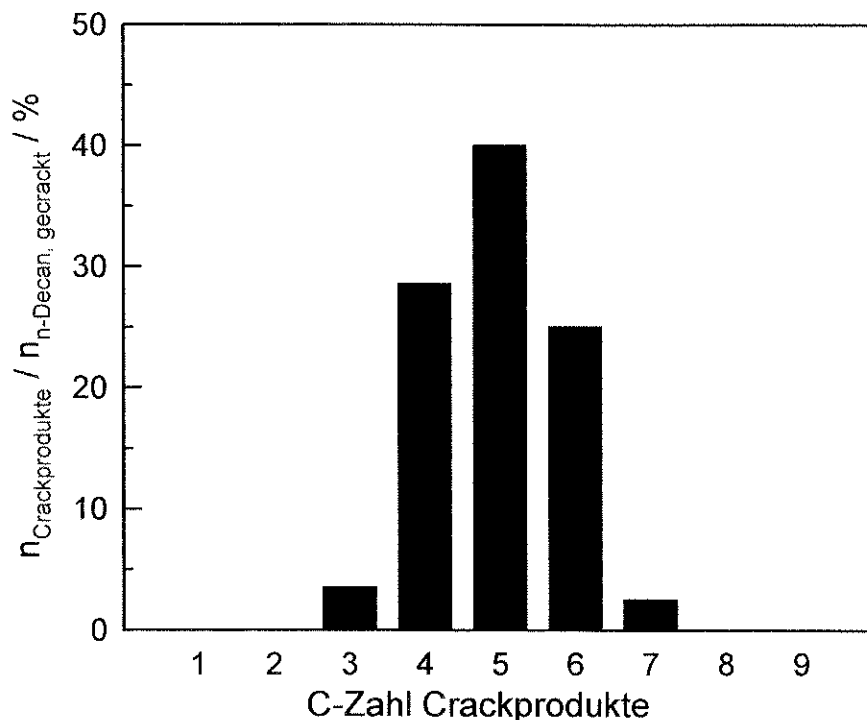


Abb. 5.22: Verteilung der Spaltprodukte beim Hydrocracken von *n*-Decan an Katalysator 0,5 Pt/HNU-87 bei Crack-Ausbeuten Y_{Cr} von ca. 42 %.

In Übereinstimmung mit der kristallographischen Struktur zeigt die Analyse des Produktspektrums der *n*-Decan-Hydroisomerisierung, dass es sich bei NU-87 um ein 10-Ring-Porensystem handelt, welches im Innern größere Hohlräume aufweist, die an den gemeinsamen Kreuzungsstellen der 10-Ring- und der 12-Ring-Kanäle gebildet werden.

5.2.3 *n*-Decan Umsetzung an Katalysatoren mit UTD-1-Struktur

Die Ergebnisse der *n*-Decan-Umsetzung an den Katalysatoren 0,5 Pt/[Al]-HUTD-1 und 0,5 Pt/[Ga]-HUTD-1 sind in Abbildung 5.23 zusammengefasst.

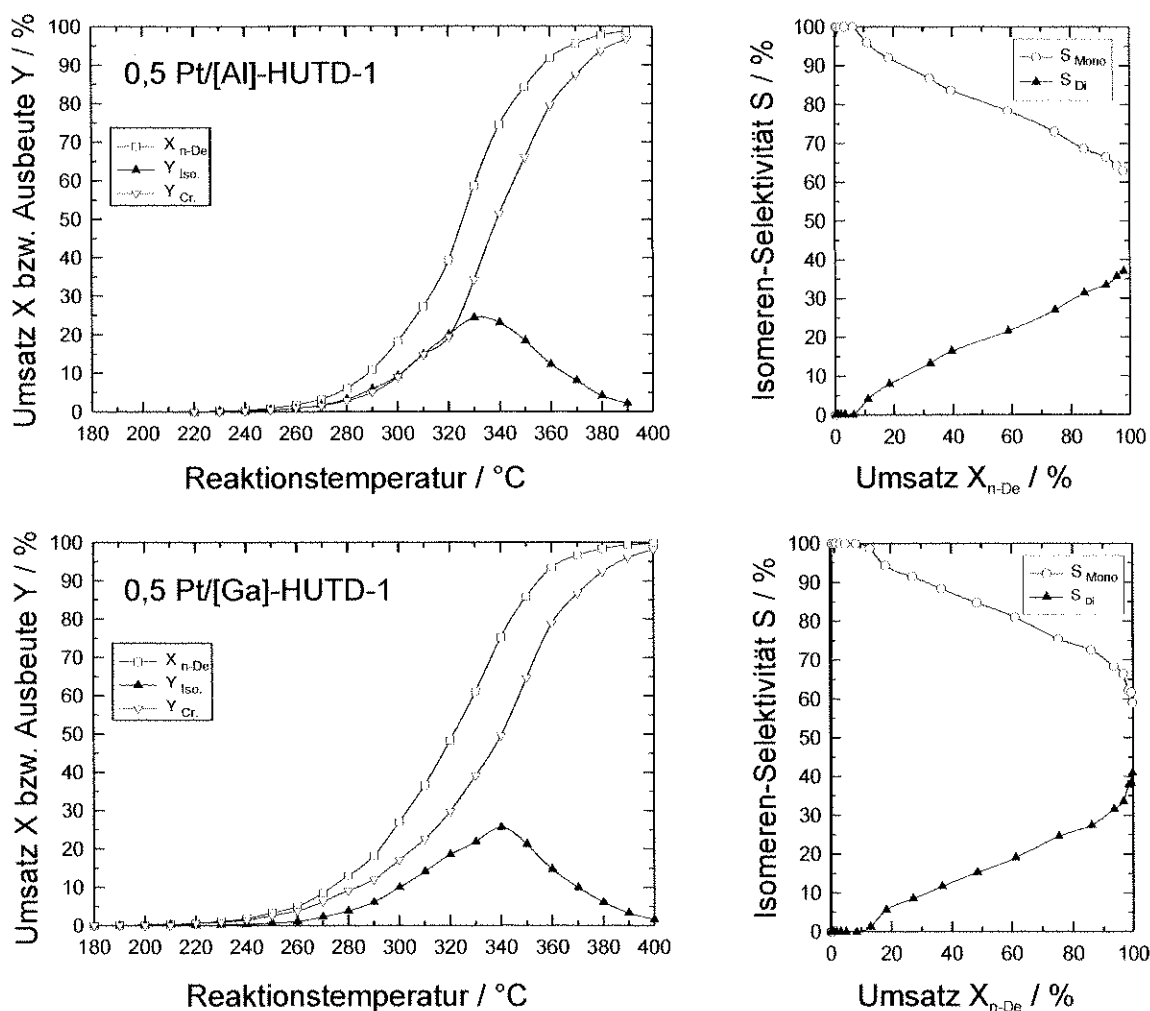


Abb. 5.23: Katalysatoren 0,5 Pt[Al]-HUTD-1 und 0,5 Pt[Ga]-HUTD-1: Umsätze X an *n*-Decan und Ausbeuten Y an Isomerisierungs- bzw. Crackprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (links); Selektivitäten für einfach bzw. zweifach verzweigte Decane in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz (rechts).

Beide Katalysatoren zeigen erst bei relativ hohen Temperaturen (über 300 °C) Ausbeuten an Isomerisierungsprodukten von 10 % und darüber. Die maximale Isomerisierungs-Ausbeute von knapp 25 % tritt bei einer Temperatur von 330 °C für das Alumo- bzw. 340 °C für das Gallosilikat auf. Betrachtet man die Isomeren-Selektivitäten für die einfach und zweifach verzweigten Decan-Isomere, so zeigt sich bei beiden Katalysatoren eine mit dem Umsatz relativ stark ansteigende Selektivität zu den zweifach verzweigten Isomeren. Dabei treten bis zu 13 % bzw. 14 % Ethyloctane sowie erstmalig auch cyclische Isomere wie 4-fach methylierte Benzolderivate (0,2 %)

im Produktstrom auf. Dies weist auf ein großes Platzangebot in den Kanälen des Zeoliths hin und ist damit in Übereinstimmung mit der bekannten Porenarchitektur. Auch der ermittelte Refined Constraint Index CI° von 1,5 für 0,5 Pt/[Al]-HUTD-1 bzw. 1,7 für 0,5 Pt/[Ga]-HUTD-1 bestätigt, dass es sich bei UTD-1 um ein sehr weitporiges Molekularsieb handeln muss.

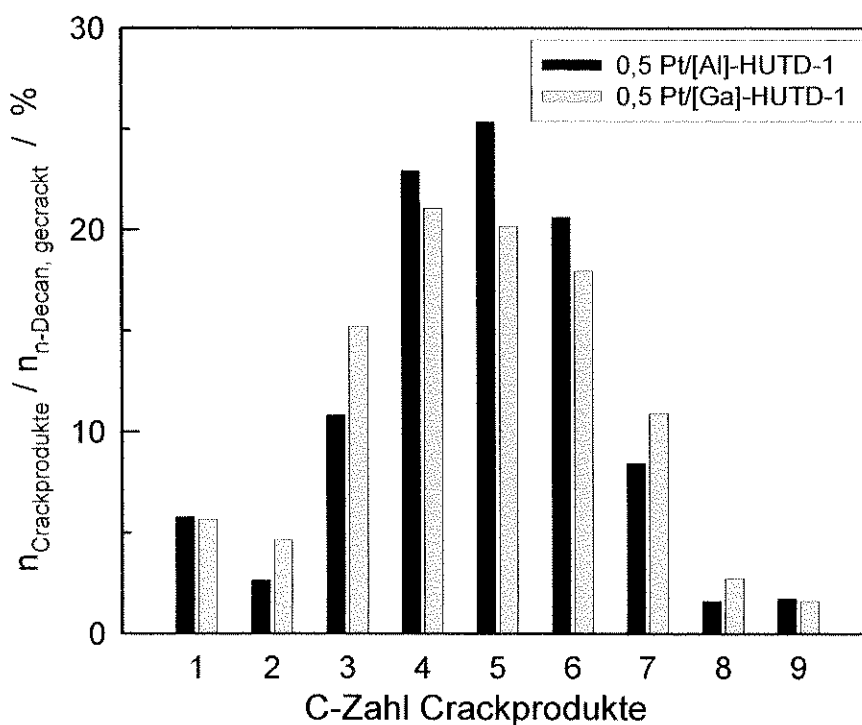


Abb. 5.24: Verteilung der Crackprodukte beim Hydrocracken von *n*-Decan an bifunktionellen UTD-1-Katalysatoren für Crack-Ausbeuten Y_{Cr} von ca. 50 %.

Hinsichtlich der Verteilung der Crackprodukte (vergl. Abbildung 5.24) fällt auf, dass an beiden bifunktionellen Katalysatoren bei mittleren Umsätzen bis zu 10 % Methan und Ethan gebildet werden. Dies deutet auf Hydrogenolyse an der Edelmetall-Komponente hin, die durch eine im Vergleich zur sauren Komponente stärkere Aktivität bzw. durch die höhere erforderliche Reaktionstemperatur hervorgerufen wird. Bezieht man die bei der Ethylbenzol-Disproportionierung beobachteten geringen Umsätze und die hohen n_{Si}/n_{Me} -Verhältnisse von 80 bzw. 85 in die Überlegungen mit ein, so erscheint dieses Verhalten aufgrund der relativ geringen Anzahl der Brønsted-Zentren und auch ihrer geringen Stärke plausibel. Ebenso lassen die am Beispiel von 0,5 Pt/[Al]-HUTD-1 in

Abbildung 5.25 dargestellten Isomeren-Selektivitäten der Crackprodukte mit fünf C-Atomen (*n*-Pentan, *iso*-Pentan und 2,2-Dimethylpropan) auf Hydrogenolyse schließen. Insbesondere können die bei niedrigen Umsätzen auftretenden Isomeren-Selektivitäten nicht durch ideales Hydrocracken erklärt werden. Die hohen Selektivitäten für *n*-Pentan lassen vermuten, dass auch Hydrogenolyse an den Metallzentren auftritt.

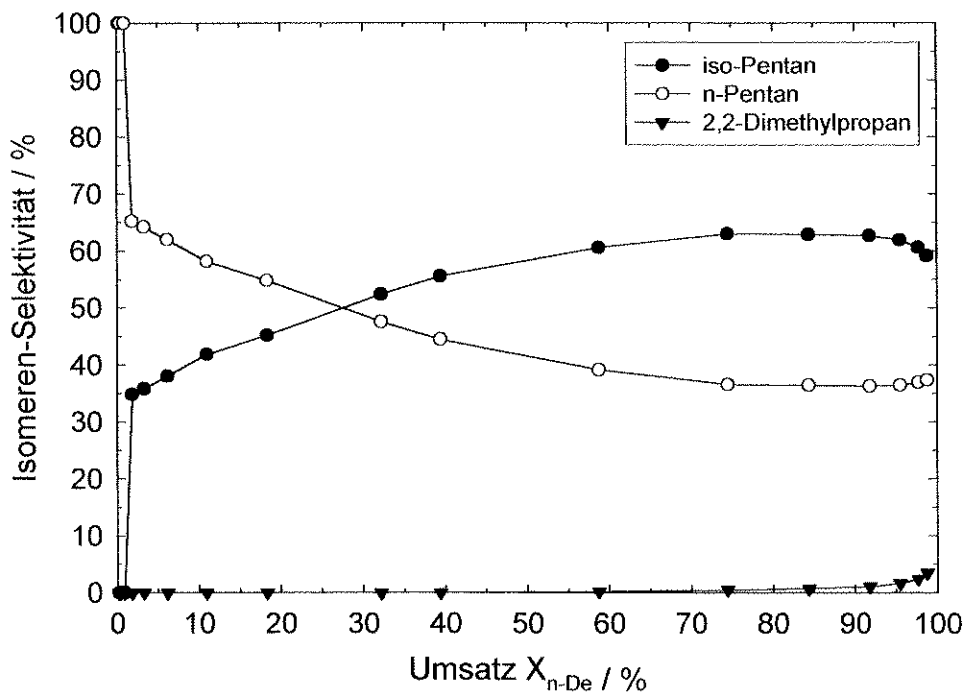


Abb. 5.25: Verhältnis der Pentan-Isomere in Abhängigkeit vom *n*-Decan-Umsatz an 0,5 Pt/[Al]-HUTD-1.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte weit- bis superweitporige Molekularsiebe mit unbekannter bzw. ungewöhnlicher Porenarchitektur hergestellt, chemisch-physikalisch charakterisiert und in sauer sowie bifunktionell katalysierten Testreaktionen erprobt.

Untersucht wurde Zeolith ZSM-25, der zu den 12-Ring-Molekularsieben gezählt wird, dessen genaue Struktur aber bis heute unbekannt ist. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Molekularsieb nur eine sehr kleine innere spezifische Oberfläche besitzt und nur bis ca. 540 °C temperaturstabil ist. Dies steht im Einklang mit der nicht vorhandenen Aktivität von HZSM-25 in der säurekatalysierten Disproportionierung von Ethylbenzol.

Weiterhin wurden die Synthese und die Eigenschaften von Zeolith NU-87 (NES-Topologie), der aus einem Porensystem von sich kreuzenden 10- und 12-Ring-Kanälen aufgebaut ist, die von außen jedoch nur über die 10-Ring-Porenöffnungen zugänglich sind, untersucht. Sowohl im Produktspektrum der Ethylbenzol-Disproportionierung als auch bei der bifunktionell katalysierten *n*-Decan-Isomerisierung konnten Bestätigungen für die ungewöhnliche Porenarchitektur gefunden werden. Die Synthese des Gallosilikats mit NES-Struktur [Ga]-NU-87 gelang bislang nicht. Bei den durchgeführten Versuchen sind zwar im Röntgen-Pulverdiffraktogramm Anhaltspunkte für die Bildung der Struktur zu erkennen, es entsteht jedoch hauptsächlich α -Quarz.

Für Zeolith ZSM-12 wurde der Aluminiumgehalt im Bereich des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von 43 bis 157 variiert und die erhaltenen Katalysatoren in der Ethylbenzol-Disproportionierung getestet. Dabei konnte anhand der Veränderungen in den Selektivitäten für die drei Diethylbenzol-Isomere gezeigt werden, dass das eindimensionale Porensystem dieses Zeoliths mit zunehmender Katalysators-Laufzeit immer stärker verkockt.

Zeolith SSZ-24 ist isostrukturell zum Alumophosphat $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI-Topologie) und wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals direkt (d.h. über Hydrothermalsynthese) mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 200 hergestellt. Das gesamte im Feststoff enthaltene Aluminium liegt, wie durch Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden

konnte, tetraedrisch koordiniert im Zeolithgerüst vor. Der Zeolith zeigt in der Disproportionierung von Ethylbenzol nur eine geringe katalytische Aktivität, was vor allem auf den relativ geringen Gehalt an Aluminium und die dadurch bedingte geringe Anzahl an sauren Zentren zurückgeführt werden kann.

Einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellte die Synthese und Charakterisierung von Molekularsieben mit IFR-Topologie dar. Hierzu zählt das in der offenen Literatur bisher kaum untersuchten Silikat-Polymorph ITQ-4, das Alumosilikat MCM-58 sowie das Borosilikat SSZ-42. Das Porensystem der IFR-Topologie ist aus eindimensionalen 12-Ring-Kanälen mit sich peristaltisch veränderndem Porendurchmesser aufgebaut. Das Alumosilikat MCM-58 konnte auf direktem Wege mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 15 bis 30 hergestellt werden. Ebenso gelang die Synthese der bislang unbekannt galliumhaltigen Variante [Ga]-MCM-58 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Ga}}$ -Verhältnis von 16. Die synthetisierten Molekularsiebe wurden mittels Röntgenbeugung, FT-IR- und UV/VIS-Spektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie, Thermoanalyse und Stickstoff-Adsorption detailliert charakterisiert. Zum besseren Verständnis des Kristallisationsvorgangs wurde die Kristallisationskinetik verfolgt. Bei Versuchen, die in der ursprünglichen Synthese eingesetzten Kaliumionen sukzessive durch Natriumionen zu ersetzen, konnte festgestellt werden, dass zur phasenreinen Kristallisation der IFR-Topologie ein Stoffmengenanteil von mindestens 5 Mol.-% Kaliumionen im Gesamt-Alkaliionen-Gehalt notwendig ist. Eine mögliche Erklärung für die Rolle des Kalium-Ions während der Kristallisation könnte die Stabilisierung der T16-Einheiten der IFR-Struktur sein.

In der Disproportionierung von Ethylbenzol erwiesen sich HMCM-58 (mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen) und [Ga]-HMCM-58 als hochaktive Katalysatoren mit Umsätzen nahe dem berechneten thermodynamischen Gleichgewicht. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin kann angenommen werden, dass die von HMCM-58 (15) zu HMCM-58 (30) abnehmende Anzahl der sauren Zentren durch die ansteigende Säurestärke der einzelnen sauren Zentren überkompensiert wird. Die sauren Zentren des Gallosilikats [Ga]-HMCM-58 erwiesen sich als nur geringfügig schwächer als diejenigen des Alumosilikats mit gleichem Metallgehalt. Das ebenfalls synthetisierte Borosilikat SSZ-42 ist deutlich weniger aktiv. Bifunktionelle Katalysatoren mit IFR-Struktur

wurden in der Isomerisierung von *n*-Decan untersucht. Aufgrund der großen Aktivität der Säure-Komponente im Vergleich zur Edelmetall-Komponente weisen die in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren eine hohe Aktivität für die Spaltung von C-C-Bindungen (verglichen mit der Isomerisierungs-Aktivität) auf.

Der superweitporige Zeolith UTD-1 (DON-Topologie) konnte mit einer modifizierten Literaturvorschrift als Borosilikat hergestellt werden. Dieses wurde anschließend in das entsprechende Alumo- bzw. Gallosilikat überführt. In der Disproportionierung von Ethylbenzol zeigten das Alumo- und das Gallosilikat nur eine sehr geringe katalytische Aktivität. Dies wurde auf die geringe Anzahl an sauren Zentren ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Me}} = 85$ bzw. 80) zurückgeführt. Bei der Isomerisierung von *n*-Decan an den bifunktionellen UTD-1-Katalysatoren 0,5 Pt/[Al]-HUTD-1 bzw. 0,5 Pt/[Ga]-HUTD-1 zeigt sich am vermehrten Auftreten von Hydrogenolyseprodukten, dass bei diesen Katalysatoren die Edelmetall-Komponente eine stärkere Aktivität als die saure Komponente aufweist.

7 Abkürzungen, Formelzeichen, Indizes

A	massenabhängige Peakfläche
a	stoffmengenbezogene Peakfläche
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
A, B, C	Konstanten in der Antoine-Gleichung
aus	am Rektorausgang
BET	Brunauer, Emmet und Teller
Bz	Benzol
C	gerätespezifische Konstante
calc.	calciniert
Cp*	Decamethylcyclopentadienyl
Cr.	gecrackt
DE-Bz	Diethylbenzol
di	di-branched (zweifach verzweigt)
E-Bz	Ethylbenzol
ein	am Rektoreingang
f_i	FID-Faktor der Komponente i
F_i	Stoffmengenstrom der Einsatz-Komponente i in mol/h
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot

ΔG_R^0	freie Standard-Reaktionsenthalpie in kJ/mol
$\Delta G_{B,i}^0$	freie Standard-Bildungsenthalpie für die Komponente i
GC	Gaschromatograph
GG	Gleichgewicht
Iso.	isomerisiert
IZA	International Zeolite Association
K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
M	Molare Masse bzw. molar
MAS	Magic Angle Spinning
Me	Metall (hier: Al, Bor und/oder Ga)
mono	mono-branched (einfach verzweigt)
MS	Massenspektrometer
n	Stoffmenge in mol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanz)
n-De	<i>n</i> -Decan
R	ideale Gaskonstante (8,314 J/mol·K)
min ⁻¹	Umdrehungen pro Minute, gemeint ist die Drehgeschwindigkeit der Autoklaven im Syntheseofen
RT	Raumtemperatur
S	Isomeren-Selektivität in %
SDA	strukturdirigierendes Agens

T	Temperatur
TE-Bz	Triethylbenzol
TEAOH	Tetraethylammoniumhydroxid
TEMABr	Triethylmethylammoniumbromid
TMS	Tetramethylsilan
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TG/DTA	Thermogravimetrie/Differential-Thermoanalyse
UV/VIS	Ultraviolett/visible (ultraviolett/sichtbar)
\dot{V}	Volumenstrom
w.E.	willkürliche Einheiten
W	Masse des wasserfreien Katalysators
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
X_i	Umsatz der Komponente i in %
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgen-Pulverdiffraktometrie)
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase
Y_i	Ausbeute der Komponente i in %
Z	Anzahl der Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoff (für die Berechnung der FID-Faktoren) bzw. „Zeolith“
β	Aufheizrate
Θ	Winkel in Grad
ν	stöchiometrischer Koeffizient

IZA-Strukturcodes und Abkürzungen der Molekularsiebe:

AFI	Strukturcode AlPO_4 -Five
DON	Strukturcode Dallas One
FAU	Strukturcode Faujasit
IFR	Strukturcode Instituto de Tecnologia Quimica-Four
MTW	Strukturcode Mobil Twelve
NES	Strukturcode New (ICI) Eighty Seven
ITQ-4	Instituto de Tecnologia Quimica, No. 4
MCM-58	Mobil Composition of Matter, No. 58
NU-87	New (ICI), No. 87
SSZ-24	Standard Oil Synthetic Zeolite, No. 24
SSZ-42	Standard Oil Synthetic Zeolite, No. 42
UTD-1	University of Texas at Dallas, No. 1
Y	Zeolith Y
ZSM-12	Zeolite Socony Mobil, No. 12
ZSM-25	Zeolite Socony Mobil, No. 25

8 Literatur

- [1] P.B. Weisz, V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.* 64 (1960), 382.
- [2] P.B. Weisz, V.J. Frilette, R.W. Maatman, E.B. Mower, *J. Catal.* 1 (1962), 307-312.
- [3] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, in "Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications", J. Weitkamp, L. Puppe, (eds.), Springer Verlag, New York, 1999, S. 437-538.
- [4] G. Schulz-Ekloff, S. Ernst, in "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, (eds.), Bd. 1, VCH Verlagsges., Weinheim, 1997, S. 374-387.
- [5] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954), 92-96.
- [6] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 1988, S. 4-11.
- [7] US Patent 4 247 416, H.G. Doherty, C.J. Plank, E.J. Rosinski, Mobil Oil Corporation, USA, 1981.
- [8] J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs, H.G. Karge, *Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem.* 39 (1986), 13-18.
- [9] J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Zeolites* 6 (1986), 334-348.
- [10] S.B. Hong, W.C. Paik, W.M. Lee, S.P. Kwon, C.-H. Shin, I.-S. Nam, B.-H. Ha, in "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 2001, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine, (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 135 (2001), 02-P-10, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 2001.

- [11] A.V. Totktarev, T.V. Harris, C.L. Kibby, K.G. Ione, D.J. O'Rear, in "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins, (eds.), Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, S. 2023-2031.
- [12] US Patent 5 041 402, J.L. Casci, I.J.S. Lake, T.R. Maberly, Imperial Chemical Industries PLC, UK, 1991.
- [13] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 7 (1996), 261-270.
- [14] R. Gläser, R. Li, M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Catal. Lett.* 50 (1998), 141-148.
- [15] S.-H. Park, H.-K. Rhee, *Catal. Today* 63 (2000), 267-273.
- [16] A. Corma, *Microporous and Mesoporous Mater.* 21 (1998), 487-495.
- [17] Eur. Pat. Appl. 377 291, J.L. Casci, A. Stewart, Imperial Chemical Industries PLC, UK, 1990.
- [18] A. Moini, K.D. Schmitt, E.W. Valyosik, R.F. Polomski, *Zeolites* 14 (1994), 504-511.
- [19] A. Moini, K.D. Schmitt, E.W. Valyosik, R.F. Polomski, in "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 84 (1994), 23-28.
- [20] US Patent 3 832 449, E.J. Rosinski, M.K. Rubin, Mobil Oil Corporation, USA, 1974.
- [21] P.A. Jacobs, M.A. Martens, "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", *Studies in Surface Science and Catalysis* 33 (1987), S. 297-320.
- [22] US Patent 4 061 717, G.T. Kerr, L.D. Rollmann, Mobil Oil Corporation, USA, 1977.

- [23] Eur. Pat. Appl. 018 089, P. Chu, G.H. Kuehl, Mobil Oil Corporation, USA, 1980.
- [24] US Patent 4 482 531, G.H. Kuehl, Mobil Oil Corporation, USA, 1984.
- [25] US Patent 4 391 785, E.J. Rosinski, M.K. Rubin, Mobil Oil Corporation, USA, 1983.
- [26] Eur. Pat. Appl. 147 952, G.H. Kuehl, Mobil Oil Corporation, USA, 1984.
- [27] R.B. La Pierre, A.C. Rohrman Jr., J.L. Schlenker, J.D. Wood, M.K. Rubin, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 5 (1985), 346-348.
- [28] C.A. Fyfe, H. Gies, G.T. Kokotailo, B. Marler, D.E. Cox, *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 3718-3751.
- [29] V.J. Frilette, W.O. Haag, R.M. Lago, *J. Catal.* 67 (1981), 218-222.
- [30] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites* 4 (1984), 98-107.
- [31] J. Weitkamp, S. Ernst, R. Kumar, *Appl. Catal.* 27 (1986), 207-210.
- [32] R.A. van Nordstrand, D.S. Santilli, S.I. Zones, in "Perspectives in Molecular Sieve Science", W.H. Flank, T.E. Whyte Jr., (eds.), Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 368, American Chemical Society, Washington DC, 1988, S. 236-245.
- [33] C.W. Jones, S.I. Zones, M.E. Davis, *Appl. Catal. A* 181 (1999), 289-303.
- [34] J. Martinez-Triguero, M.J. Diaz-Cabañas, M.A. Camblor, V. Fornés, Th.L.M. Maesen, A. Corma, *J. Catal.* 182 (1999), 463-469.
- [35] US Patent 4 665 110, S.I. Zones, Chevron Research and Technology Company, USA, 1987.
- [36] R.A. van Nordstrand, D.S. Santilli, S.I. Zones, *Synthesis of Microporous Mater.* (1992), 1, 373-383.

- [37] S.I. Zones, L.T. Yuen, Y. Nakagawa, R.A. van Nordstrand, S.D. Toto, in "Proceedings of the 9th International Zeolite Conference", R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy, (eds.), Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA, 1993, S. 163-170.
- [38] R.F. Lobo, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 3 (1994), 61-69.
- [39] WO Patent 95/11196, E.W. Valyocsik, Mobil Oil Corporation, USA, 1994.
- [40] US Patent 5 441 721, E.W. Valyocsik, Mobil Oil Corporation, USA, 1994.
- [41] S. Ernst, M. Hunger, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 69 (1997), 77-79.
- [42] S. Ernst, M. Hartmann, T. Hecht, A. Weber, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 46 (2001), 38-42.
- [43] S. Ernst, M. Hartmann, T. Hecht, A. Weber, in "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 2001, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedin, (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 135 (2001), 29-P-19, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 2001.
- [44] WO Patent 95/22507, S.I. Zones, A. Rainis, Chevron Research and Technology Company, USA, 1994.
- [45] C.Y. Chen, L.W. Finger, R.C. Medrud, P.A. Crozier, I.Y. Chan, T.V. Harris, S.I. Zones, *Chem. Commun.* (1997), 1775-1776.
- [46] C.Y. Chen, L.W. Finger, R.C. Medrud, C.L. Kibby, P.A. Crozier, I.Y. Chan, T.V. Harris, L.W. Beck, S.I. Zones, *Chem. Eur. J.* 4 (1998), 1312-1323.
- [47] P.A. Barrett, M.A. Camblor, A. Corma, R.H. Jones, L. Villaescusa, *Chem. Mater.* 9 (1997), 1713-1715.
- [48] P.A. Barrett, M.A. Camblor, A. Corma, R.H. Jones, L.A. Villaescusa, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 4147-4155.
- [49] A. Chica, A. Corma, P.J. Miguel, *Catal. Today* 65 (2001), 101-110.

- [50] WO Patent 98/29332, L. Villaescusa, M.A. Camblor, A. Corma, Univesidad Politecnica de Valencia, Spanien, 1998.
- [51] US Patent 4 568 654, E.W. Valyoosik, Mobil Oil Corporation, USA, 1986.
- [52] G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995), 311-322.
- [53] G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 2559-2561.
- [54] K.J. Balkus Jr., S. Shepelev, *Microporous Mater.* 1 (1993), 383-391.
- [55] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, S. Shepelev, *Microporous Mater.* 3 (1995), 489-495.
- [56] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, N. Sandler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 368 (1995), 369-375.
- [57] WO Patent 97/46486, S.I. Zones, C.-Y. Chen, Chevron USA Inc., USA, 1997.
- [58] T. Wessels, C. Baerlocher, L.B. McCusker, E.J. Creyghton, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), 6242-6247.
- [59] K.J. Balkus Jr., A. Khanmamedova, A.G. Gabrielov, S.I. Zones, in "11th International Congress on Catalysis – 40th Anniversary", J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell, (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 101 (1996), 1341-1348.
- [60] M.E. Gimon-Kinsel, T. Muñoz Jr., K.J. Balkus Jr., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 526 (1998), 391-397.
- [61] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000), 175-188.
- [62] A.E. Hirschler, *J. Catal.* 2 (1963), 428-439.

- [63] C.J. Plank, in "Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis", W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit, P. Zwietering, (eds.), Bd. 1, North-Holland Publishing Company, Amstersam, NL, 1965, 727.
- [64] J.A. Rabo, G.J. Gajda, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989), 385-430.
- [65] R.T. Sanderson, *Science* 114 (1951), 670-672.
- [66] L. Dixit, T.S.R. Prasada Rao, *Zeolites* 1996, 16, 287-293.
- [67] C.T.-W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1569-1571.
- [68] M.H. Feng, K.J. Chao, *J. Mol. Struc. (Theochem)* 364 (1996), 51-57.
- [69] M.M. Weihe, Dissertation, Universität Stuttgart, 1996.
- [70] U. Weiß, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998.
- [71] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, in "Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications", J. Weitkamp, L. Puppe, (eds.), Springer Verlag, New York, 1999, S. 327-375.
- [72] H.G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites* 2 (1982), 94-102.
- [73] H.G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang, R. Fiedorow, *Zeolites* 3 (1983), 13-21.
- [74] Report of the IZA Catalysis Commission, *IZA Newsletter No. 4*, *Zeolites* 14 (1994).
- [75] E. Klemm, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1995.
- [76] A. Streitwieser Jr., L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), 5003-5005.
- [77] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth, D. White, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), 840-846.
- [78] J.F. Haw, B.R. Richardson, I.S. Oshiro, N.D. Lazo, J.A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), 2052-2058.
- [79] A. Streitwieser Jr., L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964), 1988-1993.

- [80] H.G. Karge, S. Ernst, M. Weihe, U. Weiß, J. Weitkamp, in "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis 84 (1994), 1805-1812.
- [81] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, Technische Chemie – Einführung in die chemische Reaktionstechnik, 4. Auflage, Springer Verlag, 1995, S. 133-135.
- [82] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York 1969.
- [83] H.L. Coonradt, W.E. Garwood, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 3 (1964), 38-45.
- [84] J. Weitkamp, H. Farag, Acta Phys. Chem. 1-2 (1978), 327-333.
- [85] J.A. Martens, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Appl. Catal. 20 (1986), 283-303.
- [86] S. Ernst, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1987.
- [87] J. Weitkamp, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 21 (1982), 550-558.
- [88] WO Patent 99/08961, M.E. Davis, M. Yoshikawa, California Institute of Technology, USA, 1998.
- [89] Y. Kubota, S. Tawada, K. Nakagawa, C. Naitho, N. Sugimoto, Y. Fukushima, T. Hanaoka, Y. Imada, Y. Sugi, Microporous and Mesoporous Mater. 37 (2000), 291-301.
- [90] O. Axelsson, D. Peters, J. Heterocycl. Chem. 34 (1997), 461-463.
- [91] M.A. Cambor, A. Corma, L.A. Villaescusa, Chem. Commun. (1997), 749-750.
- [92] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992), 10834-10843.

- [93] T. Takewaki, S.-J. Hwang, H. Yamashita, M.E. Davis, *Microporous and Mesoporous Mater.* 32 (1999), 265-278.
- [94] F.X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organometal. Chem.* 243 (1983), 119-121.
- [95] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* 92 (1980), 658-659.
- [96] J. Okuda, *Chem. Ber.* 122 (1989), 1075-1077.
- [97] Prof. Dr. H. Sitzmann, Technische Universität Kaiserslautern, persönliche Mitteilung.
- [98] WO Patent 91/00777, S.I. Zones, D.L. Holtermann, L.W. Jossens, D.S. Santilli, A. Rainis, J.N. Ziemer, Chevron Research and Technology Company, USA, 1991.
- [99] WO Patent 98/56718, C.M. van Ballegoy, A.G. Gabrielov, T.L.M. Maesen, Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Netherlands, 1998.
- [100] C. Bischof, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2001.
- [101] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, USA, 1977.
- [102] S. Ernst, P.A. Jacobs, J.A. Martens, J. Weitkamp, *Zeolites* 7 (1987), 458-462.
- [103] Z.B. Wang, H. Ikeya, T. Sano, K. Soga, in "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins, (eds.), Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, S. 293-300.
- [104] J.M. Guil, R. Guil-López, J.A. Perdigón-Melón, A. Corma, *Microporous and Mesoporous Mater.* 22 (1998), 269-279.
- [105] D.J. Parrillo, R.J. Gorte, *J. Chem. Phys.* 97 (1993), 8786-8792.
- [106] Europ. Patent Appl. 231 019, S.I. Zones, Chevron Research Company, USA, 1987.

- [107] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25 (1969), 925-946, <http://www.webelements.com>.
- [108] G.H. K uhl, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 116 (1971), 3261-3268.
- [109] J. Dwyer, K. Karim, *Chem. Commun.* 14 (1991), 905-906.
- [110] A. Kumar, A. Thangaraj, R.N. Bhat, P. Ratnasamy, *Zeolites* 10 (1990), 85-89.
- [111] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, New York, 1987, S. 212-216.
- [112] B. Chauvin, P. Massiani, R. Dutartre, F. Figueras, F. Fajula, T. des Courieres, *Zeolites* 10 (1990), 174-182.
- [113] W. Kolodziejcki, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Perez-Pariente, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 7002-7008.
- [114] M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites* 15 (1995), 188-192.
- [115] A.P. Singh, K.R. Reddy, *Zeolites* 14 (1994), 290-294.
- [116] H.H. Cho, S.H. Kim, Y.G. Kim, Y.C. Kim, H. Koller, M.A. Cambor, S.B. Hong, *Chem. Mater.* 12 (2000), 2292-2300.
- [117] C.R. Bayense, A.P.M. Kentgens, J.E. de Haan, L.J. van de Ven, J.H.C. van Hooff, *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 775-782.
- [118] C. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J.A. Goncalves, L.F. Gladden, *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 390-396.
- [119] C.Y. Chen, S.I. Zones, T.V. Yuen, T.V. Harris, S.A. Elomari, in "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins, (eds.), Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, S. 1945-1952.

- [120] S. Ernst, L. Puppe, J. Weitkamp, in "Zeolites, Facts, Figures, Future", P.A. Jabobs, R.A. van Santen, (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis 49 (1989), S. 447-458.
- [121] E. Brunner, Catal. Today 38 (1997), 361-376.
- [122] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, S.I. Zones, Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. 40 (1995), 296-297.
- [123] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus Jr., M.E. Davis, Nature 381 (1996), 295-298.
- [124] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, S.I. Zones, I.Y. Chan, in "Synthesis of Porous Materials", M. Occelli, H. Kessler, (eds.), Marcel Dekker, New York, 1997, S. 77-91.
- [125] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K.J. Balkus Jr., S.I. Zones, M.E. Davis, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997), 8474-8484.
- [126] S.I. Zones, Y. Nakagawa, G.S. Lee, C.Y. Chen, L.T. Yuen, Microporous and Mesoporous Mater. 21 (1998), 199-211.
- [127] T.L.M. Maesen, A.G. Gabrielov, C.M. van Ballegoy, E.J. Creighton, Microporous and Mesoporous Mater. 32 (1999), 119-129.
- [128] H.G. Karge, Y. Wada, J. Weitkamp, S. Ernst, U. Girrbach, H.K. Beyer, in "Catalysis on the Energy Scene", S. Kaliaguine, A. Mahay, (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis 19 (1984), S. 101-111.
- [129] N. Arsenova-Härtel, H. Bludau, W.O. Haag, H.G. Karge, Microporous and Mesoporous Mater. 35-36 (2000), 113-119.
- [130] N. Arsenova-Härtel, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998.
- [131] W.W. Kaeding, J. Catal. 95 (1985), 512-519.
- [132] M.S. Stave, J.B. Nicholas, J. Phys. Chem. 99 (1995), 15046-15061.

-
- [133] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* 100 (2000), 2303-2405.
- [134] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983), 123-141.

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben...

Prof. Dr. H. Sitzmann

für die Übernahme des Koreferats, sein Interesse und viele hilfreiche Diskussionen während der gesamten Dauer der Dissertation und natürlich seine Unterstützung bei der Synthese des Metallocen-Templats.

Dr. habil. M. Hartmann

für sein Interesse und die allgegenwärtige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während der Arbeit und darüber hinaus, die Zurverfügungstellung der Hochdruckapparatur sowie für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren an der Universität in Dortmund.

Thomas Hecht

für die im Rahmen seiner Diplomarbeit geleistete Arbeit, seine Unterstützung bei tausenden von Kleinigkeiten und seine moralische Unterstützung bis zum heutigen Tag.

Dr. Christian Bischof

für die allabendlichen Diskussionen und seine Hilfe bei den katalytischen Experimenten an der Hochdruck-Strömungsapparatur.

Manuel Florencio

für seine Hilfe bei zahlreichen Wochenend-Schichten und seine moralische Unterstützung.

Dr. Sven Munsch

für die Bereitstellung von MCM-41, für die BET-Messungen und unsere vielen hilfreichen Diskussionen.

Dr. Xiaobo Yang

für seine Hilfe beim Einstieg in die Zeolith-Forschung und die gute Büronachbarschaft. Von Dir habe ich viel gelernt!

Thomas Bongers

für die Bereitstellung von LaNaY-72 und seine Kollegialität.

Sibylle Glaser

für Ihre Diplomarbeit und die gute Nachbarschaft.

Jörg Weichert

für die vielen Diskussionen, das Wälzen von Katalogen und schließlich den gemeinsamen Bau der Strömungsapparatur.

Dr. S.P. Elangovan, Michael Gerstner, Matthias Oberlinger, Stefan Ost und Silke Sauerbeck

für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Arbeitskreis Technische Chemie.

Boris Fromkin

für seine Mithilfe bei der Aufnahme der Kristallisationskurven.

Nadja Zilkova

für ihre Mithilfe bei den ersten Versuchen zu ITQ-4 und MCM-58.

Marion Renner-Schmidt

für die Hilfe bei der Literaturbeschaffung in der Zeit, wo ich nicht mehr an der Uni war.

Kerstin Weber

für die Übernahme des Lektorats.

der Glasbläserei, der Metall- und Elektrowerkstatt sowie dem Elementaranalyse-Team des Fachbereichs Chemie

für die Einarbeitung in das Lesen „technischer“ Zeichnungen von Chemikerinnen und das schnell Erledigen der Aufträge.

Lebenslauf

von

Astrid Weber

geboren am 21. Oktober 1972 in Oelde / Westfalen

Schulische Ausbildung

1979 - 1983	Von-Ketteler-Grundschule in Oelde
1983 - 1992	Thomas-Morus-Gymnasium in Oelde
Juni 1992	Abitur

Studium

Okt. 1992 - Sept. 1997	Studiengang Diplom-Chemie an der Universität Kaiserslautern
Apr. 1997 - Sept. 1997	Diplomarbeit im Fachbereich Chemie / Technische Chemie "Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften von Cobalt- und Mangan-Salen-Komplexen in Zeolith Y"
September 1997	Studienende mit dem Abschluß Diplom-Chemie

Berufstätigkeit und Promotion

Okt. 1997 – Feb. 2001	Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin und praktische Arbeiten zur Promotion an der Universität Kaiserslautern im Fachbereich Chemie / Technische Chemie (AG Prof. Dr.-Ing. S. Ernst)
März 2001 – Juli 2001	Verfassen der Dissertation
seit Aug. 2001	Gebietsleiterin Deutschland-Süd/Österreich/Schweiz im Vertrieb für Messtechnik bei der Firma Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH