

# **Engporige Zeolithe: Synthese, Charakterisierung und katalytische Eigenschaften**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Stefan Altwasser**

aus Göppingen

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp

Mitberichter: Prof. Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2006

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2006



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2002 bis Dezember 2005 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp für die Überlassung des Themas, die großen Freiheiten bei dessen Bearbeitung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen am Institut sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Emil Roduner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ganz herzlich danke ich Frau Dr. Yvonne Traa und Herrn Dr. Roger Gläser für die engagierte Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit.

Großer Dank gilt auch Cathrin Welker, Carolin Traiser, Rethabile Melamu, Sandra Rabl und Frank Salzbauer, die im Rahmen von Diplomarbeit und Praktika einen wesentlichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herzlich danken möchte ich auch Herrn Arne Bressel für die Durchführung zahlreicher Synthesen.

Bei Frau Prof. Kuej-jung Chao sowie Ihren Mitarbeitern Pang-hung Liu und Angelia Sulaiman Lo des Department of Chemistry der National Tsing-hua University in Hsinchu/Taiwan bedanke ich mich für die Aufnahme und Auswertung von XANES- und EXAFS-Spektren sowie die Aufnahme der HRTEM-Bilder.

Frau Siglinde Mierke, Frau Barbara Gehring und Frau Heike Fingerle danke ich für die Durchführung zahlloser schwieriger Analysen, den Herren Ingo Nägele und Andreas Stieber für Ihre Unterstützung in technischer Hinsicht, insbesondere beim Bau der Titanreaktoren.

Herrn Dr. Alexander Fels sowie meinen REM-Kollegen Raoul Klingmann, Rainer Rakoczy und Dirk Singer danke ich für die gute Zusammenarbeit am Rasterelektronenmikroskop.

Allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Technische Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre. Besonders seien hier Christine Berger, Patrizia Laura DeCola, Fehime Demir, Jian Jiao, Raoul Klingmann, Rainer Rakoczy, Matthias Schmidt und Dirk Singer erwähnt.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich jederzeit unterstützten und mir mein Studium ermöglichten.



# I Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Zusammenfassung</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Abstract</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>3</b> | <b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....   | <b>9</b>  |
| <b>4</b> | <b>Literaturübersicht</b> .....  | <b>11</b> |
| 4.1      | Zeolithe im Allgemeinen: Definitionen, Strukturen und Bedeutung .....                                      | 11        |
| 4.2      | Engporige Zeolithe im Besonderen: Eigenschaften und Anwendungen in der heterogenen Katalyse.....           | 16        |
| 4.3      | Säurekatalysiertes Cracken von Kohlenwasserstoffen.....  | 19        |
| 4.3.1    | Allgemeines und Bedeutung.....   | 19        |
| 4.3.2    | Mechanismen für das säurekatalysierte Cracken von Alkanen und Einfluss des Porensystems der Zeolithe ..... | 21        |
| 4.3.3    | Engporige Zeolithe .....   | 24        |
| 4.4      | Katalytische Selektivoxidationen an ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen .....                            | 28        |
| 4.4.1    | Nutzung formselektiver Effekte in der Oxidationskatalyse an Zeolithen.....                                 | 29        |
| 4.4.2    | Rutheniumhaltige Materialien in der Oxidationskatalyse .....   | 33        |
| 4.4.3    | Goldhaltige Materialien in der Oxidationskatalyse.....   | 37        |
| 4.5      | Katalytische Testreaktionen zur Bestimmung der Position von Edelmetallen auf Zeolithen .....               | 38        |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil</b> .....  | <b>42</b> |
| 5.1      | Herstellung der Katalysatoren .....  | 43        |
| 5.1.1    | Hydrothermalsynthese von Zeolithen .....   | 43        |
| 5.1.1.1  | Edelmetallfreie Zeolithe .....   | 43        |
| 5.1.1.2  | Edelmetallhaltige Zeolithe .....   | 47        |
| 5.1.2    | Modifizierung von Zeolithen.....   | 49        |
| 5.1.2.1  | Ionenaustausch mit Ammonium-, Calcium- und Natriumionen.....   | 49        |
| 5.1.2.2  | Modifizierung mit Edelmetallen.....  | 51        |
| 5.2      | Charakterisierung der Katalysatoren .....  | 52        |
| 5.2.1    | Röntgenpulverdiffraktometrie .....   | 52        |
| 5.2.2    | Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie .....                    | 52        |
| 5.2.3    | Chemische und thermische Analyse .....   | 53        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 5.2.4    | MAS-NMR-Spektroskopie .....   | 53        |
| 5.2.5    | Adsorption von Kohlenwasserstoffen .....  | 53        |
| 5.2.6    | Stickstoff- und Wasserstoffadsorption .....   | 54        |
| 5.3      | Durchführung der katalytischen Experimente.....   | 54        |
| 5.3.1    | Versuchsapparatur .....   | 54        |
| 5.3.2    | Katalytisches Cracken von n-Octan.....  | 55        |
| 5.3.3    | Konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten.....   | 56        |
| 5.3.4    | Katalytische Selektivoxidationen .....  | 56        |
| 5.4      | Analytik .....  | 57        |
| 5.5      | Auswertung der katalytischen Experimente.....   | 58        |
| <b>6</b> | <b>Katalytisches Cracken von n-Octan .....</b>  | <b>61</b> |
| 6.1      | Voruntersuchungen und Katalysatorauswahl .....  | 61        |
| 6.1.1    | Charakterisierung der Zeolithkatalysatoren .....  | 61        |
| 6.1.2    | Katalytisches Cracken .....   | 66        |
| 6.2      | Vergleich von eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen.....  | 67        |
| 6.3      | Engporige Zeolithe .....  | 70        |
| 6.3.1    | Einfluss der Temperatur .....   | 70        |
| 6.3.2    | Einfluss des Gerüstaluminiumgehalts.....  | 73        |
| 6.3.3    | Einfluss von Extragerüstkationen .....  | 76        |
| 6.3.4    | Einfluss der Porenarchitektur .....   | 77        |
| 6.4      | Zusammenfassung .....   | 85        |
| <b>7</b> | <b>Katalytische Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff an<br/>ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen .....</b> | <b>87</b> |
| 7.1      | Rutheniumhaltige Zeolithe des MFI-Typs .....  | 87        |
| 7.1.1    | Rutheniumspezies im Porensystem .....   | 88        |
| 7.1.1.1  | Synthesen in Abwesenheit organischer Template.....  | 88        |
| 7.1.1.2  | Synthesen in Anwesenheit organischer Template.....  | 90        |
| 7.1.2    | Charakterisierung durch Röntgenabsorptionsspektroskopie.....  | 93        |
| 7.1.3    | Charakterisierung durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie .....                                       | 99        |
| 7.1.4    | Charakterisierung durch konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und<br>2,4,4-Trimethyl-1-penten .....                   | 101       |
| 7.1.5    | Charakterisierung durch Wasserstoffchemisorption .....  | 105       |
| 7.1.6    | Rutheniumspezies auf Gerüstpositionen der MFI-Struktur.....   | 105       |
| 7.1.7    | Zusammenfassung .....   | 107       |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 7.2      | Rutheniumhaltige engporige Zeolithe .....   | 108        |
| 7.2.1    | Synthese.....   | 108        |
| 7.2.2    | Charakterisierung durch konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und<br>2,4,4-Trimethyl-1-penten ..... | 110        |
| 7.3      | Goldhaltige Zeolithe.....   | 112        |
| 7.4      | Versuche zur katalytischen Selektivoxidation von n-Alkanen mit molekularem<br>Sauerstoff .....      | 115        |
| 7.5      | Katalytische Selektivoxidation von n-Alkanolen mit molekularem Sauerstoff.....                      | 116        |
| 7.6      | Zusammenfassung und Ausblick.....   | 118        |
| <b>8</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>   | <b>121</b> |
| <b>9</b> | <b>Anhang .....</b>   | <b>131</b> |

## II Abkürzungsverzeichnis

### Verzeichnis der Symbole

| Symbol                      | Einheit                        | Bedeutung  |
|-----------------------------|--------------------------------|--|
| <i>A</i>                    | A s                            | Peakfläche   |
| <i>A</i>                    | -                              | Absorption (bei XAFS-Messungen)                    |
| <i>CI</i>                   | -                              | Constraint Index                                   |
| <i>CMR</i>                  | -                              | Cracking Mechanism Ratio                           |
| <i>CMR*</i>                 | -                              | Modified Cracking Mechanism Ratio                  |
| <i>d</i>                    | m                              | Durchmesser  |
| <i>E</i>                    | V                              | Energie  |
| <i>f</i>                    | -                              | FID-Faktor   |
| <i>F</i>                    | mol s <sup>-1</sup>            | Stoffmengenstrom                                   |
| <i>HTC</i>                  | -                              | Hydrogen Transfer Coefficient                      |
| <i>I</i>                    | A                              | Stromstärke  |
| <i>k</i>                    | m <sup>-1</sup>                | Wellenzahlvektor                                   |
| <i>k</i>                    | variabel                       | Geschwindigkeitskonstante, Gerätekonstante         |
| <i>LHSV</i>                 | h <sup>-1</sup>                | Liquid Hourly Space Velocity                       |
| <i>m</i>                    | kg                             | Masse  |
| <i><math>\dot{m}</math></i> | kg s <sup>-1</sup>             | Massenstrom  |
| <i>M</i>                    | kg mol <sup>-1</sup>           | Molmasse   |
| <i>n</i>                    | mol                            | Stoffmenge   |
| <i><math>\dot{n}</math></i> | mol s <sup>-1</sup>            | Stoffmengenstrom                                   |
| <i>N</i>                    | -                              | Koordinationszahl                                  |
| <i>p</i>                    | Pa                             | Druck, Partialdruck                                |
| <i>pH</i>                   | -                              | <i>pH</i> -Wert                                    |
| <i>r</i>                    | -                              | Maß für die Simulationsqualität von EXAFS-Spektren |
| <i>R</i>                    | m                              | Bindungslänge                                      |
| <i>RON</i>                  | -                              | Research Octane Number                             |
| <i>S</i>                    | -                              | Selektivität                                       |
| <i>t</i>                    | s                              | Zeit   |
| <i>T</i>                    | °C                             | Temperatur   |
| <i>TON</i>                  | -                              | Turnover Number                                    |
| <i>TOS</i>                  | s                              | Time-on-stream (Laufzeit)                          |
| <i>U</i>                    | V                              | Spannung   |
| <i>V</i>                    | m <sup>3</sup>                 | Volumen  |
| <i><math>\dot{V}</math></i> | m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> | Volumenstrom                                       |



|          |                 |  |
|----------|-----------------|--|
| WHSV     | $\text{h}^{-1}$ | Weight Hourly Space Velocity                     |
| X        | -               | Umsatz   |
| Y        | -               | Ausbeute   |
| W        | kg              | Katalysatormasse                                 |
| Z        | -               | Atomanzahl                                       |
| $\delta$ | -               | chemische Verschiebung                           |
| $\nu$    | -               | stöchiometrischer Koeffizient                    |
| $\sigma$ | m               | temperaturabhängige Fluktuation der Atomabstände |
| $\tau$   | s               | Verweilzeit                                      |
| $\theta$ | °               | Winkel   |
| $\chi$   | -               | EXAFS-Funktion                                   |

### ***Verzeichnis der Indices***

| <b>Index</b> | <b>Bedeutung</b>                    |
|--------------|-------------------------------------|
| ads.         | adsorbiert                          |
| aus          | am Reaktorausgang                   |
| ein          | am Reaktoreingang                   |
| ges.         | gesamt                              |
| i, j         | Laufvariablen                       |
| I            | Innen                               |
| Kat.         | Katalysator                         |
| R            | Reaktion                            |
| Ret.         | Retention                           |
| Z, tr.       | bezogen auf die Zeolithtrockenmasse |
| 0            | Standard, vor Katalysatorzugabe     |

### ***Verzeichnis der Abkürzungen***

| <b>Abkürzung</b> | <b>Bedeutung</b>   |
|------------------|--|
| ADA              | Adamantanammonium-   |
| AES/ICP          | Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma |
| af               | Auffällung   |
| 18-C-6           | 18-Krone-6   |
| DCC              | Deep Catalytic Cracking                                    |
| DEDMA            | Diethyldimethylamin-                                       |
| DMA              | Dimethylammonium-, Dimethylamin                            |

|         |  |
|---------|--|
| DSM     | Dutch State Mines  |
| EDX     | Energiedispersive Röntgenfluoreszenz                       |
| Erf.    | Erfinder   |
| EXAFS   | Extended X-ray Absorption Fine Structure                   |
| FCC     | Fluid Catalytic Cracking                                   |
| FI      | Flow Indication  |
| fia     | Festkörperionenaustausch                                   |
| FID     | Flammenionisationsdetektor                                 |
| FT      | Fouriertransformation                                      |
| GC      | Gaschromatograph   |
| GTO     | Gas-to-Olefins   |
| Hrsg.   | Herausgeber  |
| HRTEM   | High Resolution Transmission Electron Microscopy           |
| ia      | Ionenaustausch   |
| ICI     | Imperial Chemical Industries                               |
| IZA     | International Zeolite Association                          |
| MAS     | Magic Angle Spinning                                       |
| MMA     | Monomethylamin   |
| MT      | Methyltropinium-   |
| MTO     | Methanol-to-Olefins  |
| NMR     | Nuclear Magnetic Resonance                                 |
| p. a.   | zur Analyse (Chemikalienqualität)                          |
| pm      | physikalische Mischung                                     |
| puriss. | purissimum   |
| RDF     | Radial Distribution Function                               |
| REM     | Rasterelektronenmikroskopie, rasterelektronenmikroskopisch |
| TEA     | Tetraethylammonium-  |
| tf      | templattfrei   |
| TIC     | Temperature Indication and Control                         |
| TPA     | Tetrapropylammonium-                                       |
| TMA     | Tetramethylammonium-, Trimethylamin                        |
| UOP     | Universal Oil Products                                     |
| W.E.    | willkürliche Einheit                                       |
| XAFS    | X-ray Absorption Fine Structure                            |
| XANES   | X-ray Absorption Near Edge Structure                       |
| XRD     | X-ray Powder Diffraction, X-Ray Powder Diffractogram       |

### ***Nomenklatur für organische Verbindungen***

| <b>Abkürzung</b> | <b>Bedeutung</b>    |
|------------------|---------------------|
| c-               | cis                 |
| i-               | iso, verzweigt      |
| n-               | normal, unverzweigt |
| t-               | trans               |
| T-               | Tri-                |
| =                | Alken <u>u</u>      |
| -OH              | Alkanol <u>o</u>    |
| =O               | Alkanon <u>o</u>    |
| =OOH             | Alkansäure <u>u</u> |
| Bu               | Butan               |
| Bz               | Benzol              |
| CB               | Chlorbenzol         |
| Et               | Ethan               |
| Hx               | Hexan               |
| KW               | Kohlenwasserstoffe  |
| Me               | Methan              |
| Oc               | Octan               |
| Pn               | Pentan              |
| Pr               | Propan              |

### ***Herkunft der Zeolithbezeichnungen***

| <b>Abkürzung</b> | <b>Bedeutung</b>     |
|------------------|----------------------|
| AEI              | AIPO-18 (eighteen)   |
| AFI              | AIPO-5 (five)        |
| AFX              | SAPO-56 (fifty-six)  |
| AIPO             | Alumophosphat        |
| ATS              | MAPO-36 (thirty-six) |
| *BEA             | Beta                 |
| CHA              | Chabasit             |
| DDR              | Deca-dodecasil 3R    |
| EDI              | Edingtonit           |
| ERI              | Erionit              |
| FAU              | Faujasit             |
| FER              | Ferrierit            |

|      |  |
|------|--|
| ITE  | ITQ-3 (three)                            |
| ITQ  | Instituto de Tecnologia Quimica Valencia |
| ITW  | ITQ-12 (twelve)                          |
| KFI  | ZK-5 (five)                              |
| LEV  | Levyn                                    |
| LTA  | Linde Type A                             |
| MAPO | Metalloalumophosphat                     |
| MEL  | ZSM-11 (eleven)                          |
| MER  | Merlinoit                                |
| MCM  | Mobil Composition of Matter              |
| MFI  | ZSM-5 (five)                             |
| MOR  | Mordenit                                 |
| MWW  | MCM-22 (twenty-two)                      |
| NU   | New (ICI)                                |
| OFF  | Offretit                                 |
| PHI  | Phillipsit                               |
| RHO  | Rho                                      |
| RTH  | RUB-13 (thirteen)                        |
| RUB  | Ruhr University Bochum                   |
| SAPO | Silicoalumophosphat                      |
| SSZ  | Standard Oil Synthetic Zeolite           |
| STT  | SSZ-23 (twenty-three)                    |
| TS   | Titansilicalit                           |
| US   | ultrastabil                              |
| UZM  | UOP Zeolitic Material                    |
| VS   | Vanadiumsilicalit                        |
| ZK   | Zeolite Kerr                             |
| ZSM  | Zeolite Socony Mobil                     |

### ***Nomenklatur der Katalysatoren***

Bei der Nomenklatur der Katalysatoren werden Gäste im Zeolith am Anfang der Probenbezeichnung aufgeführt. Die Zahlenwerte geben dabei den prozentualen, auf die Katalysatortrockenmasse bezogenen Metallgehalt an. Beim Katalysator 1,2Ru/NH<sub>4</sub>,Na-ZSM-5-tf (MFI), 3 d handelt es sich also z. B. um einen Zeolith des MFI-Typs, der mit 1,2 Ma.-% Ruthenium beladen ist und dessen Gerüstladung durch Ammonium- und Natriumkationen auf Extragerüstpositionen (angeordnet in der Reihenfolge abnehmender Konzentration) kompensiert ist. Die nachgestellten Ergänzungen der Probenbezeichnung beziehen sich auf

die templatfreie Hydrothermalsynthese des Zeoliths sowie die Kristallisationszeit in Tagen. Diese ist jedoch nur in Fällen angegeben, in denen Proben unterschiedlicher relativer Kristallinität verglichen werden. Fehlt dieser Zusatz in der Katalysatorbezeichnung, so handelt es sich um den Zeolith mit der maximalen relativen Kristallinität. Bei Zeolith Na-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) befinden sich neben Silicium- und Aluminiumatomen auch Rutheniumatome auf Gerüstpositionen. Die Atome in Gerüstpositionen sind wiederum in der Reihenfolge ihrer Konzentration angegeben. Für Zeolithe des DDR-Typs ist zusätzlich der Aluminiumgehalt angegeben. Die Katalysatoren H-ZSM-58-4,2 (DDR) und H-Sigma-1-3,6 (DDR) weisen z. B. Aluminiumgehalte  $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si})$  von 4,2 bzw. 3,6 % auf.

# 1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Porenarchitektur engporiger Zeolithe gezielt zu nutzen, um die Selektivität in katalytischen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Dazu wurden zwei Systeme ausgewählt, zum einen das säurekatalysierte Spalten von n-Alkanen, zum anderen die Präparation ruthenium- und goldmodifizierter Zeolithe sowie deren Erprobung als Katalysatoren für Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel.

Im ersten Teil der Arbeit wurden engporige Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturtypen, verschiedenen Dimensionalitäten der Porensysteme, Durchmessern der Porenöffnungen sowie Strukturen mit unterschiedlich großen Hohlräumen synthetisiert. Die Zugänglichkeit der Porensysteme der Achtringzeolithe wurde durch Adsorption von n-Octan überprüft. Zudem wurde die Stabilität der engporigen Zeolithe in Brønsted-saurer Form bei Temperaturen bis 500 °C durch Röntgenpulverdiffraktometrie und <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Vergleich der Zwölf-, Zehn- und Achtringzeolithe H-Beta (\*BEA), H-ZSM-5 (MFI) und H-ZSM-58 (DDR) mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgraden beim katalytischen Cracken von n-Octan ergab eine deutliche Zunahme der Bedeutung des monomolekularen Crackens bei einer Verengung der Zeolithporen: Das Produktspektrum verschob sich von C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen zu C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Produkten, insbesondere die Selektivität zu Methan nahm deutlich zu. Die Bildung verzweigter Produkte nahm gleichzeitig drastisch ab. Zudem war die Bedeutung von Wasserstoffübertragungsreaktionen am Achtringzeolith H-ZSM-58 (DDR) deutlich geringer als an den Zehn- und Zwölftringzeolithen, d. h. es entstanden mehr Olefine als Paraffine.

An allen engporigen Zeolithen dominierte das monomolekulare Cracken. Alle Achtringzeolithe lieferten jedoch auch Produkte, die charakteristisch für bimolekulare Crackreaktionen sind. Zur Beschreibung der relativen Bedeutung von mono- und bimolekularem Cracken an engporigen Zeolithen wurde das modifizierte Crackmechanismenverhältnis  $CMR^* (\equiv (Y(C_1) + Y(C_2)) / (Y(i-Bu) + Y(i-Bu=)))$  eingeführt.  $CMR^*$  und  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  nahmen für Zeolithe mit DDR-Struktur linear mit zunehmendem Gerüstaluminiumgehalt ab. Eine ähnliche Korrelation wurde auch zwischen dem kristallographischen Porendurchmesser der Zeolithe mit CHA-, KFI-, LTA- und RHO-Struktur und dem Verhältnis  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  gefunden. Bei größeren Porendurchmessern wurden mehr Paraffine im Produktgemisch gefunden. Der Umsatz an n-Octan wurde in dieser Reihe von Katalysatoren vor allem durch die Adsorptionskapazität des Zeoliths für den Reaktanden n-

Octan bestimmt. Diese wiederum nahm im Bereich  $0,36 \text{ nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 0,41 \text{ nm}$  linear mit dem Durchmesser der Porenöffnungen zu.

Interessanterweise war die Summe der Selektivitäten zu  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen an Katalysatoren mit vergleichsweise weiten Porenöffnungen, zweidimensionalem Porensystem und relativ kleinen Hohlräumen sowie solchen mit sehr engen Porenöffnungen, aber dreidimensionalem Porensystem mit voluminösen Hohlräumen, sehr ähnlich. An allen Achtringzeolithen wurde als Hauptprodukt Propen detektiert, wobei an Zeolith H,K,Na-Chabasit (CHA) die höchste Propenselektivität von nahezu 40 % beobachtet wurde. Engporige Zeolithe eignen sich also prinzipiell für die Produktion von  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefinen durch katalytisches Cracken von n-Alkanen. Industriell wird den Katalysatoren des FCC-Verfahrens zur Deckung des zunehmenden Bedarfs an Ethen und Propen häufig der Zehringzeolith H-ZSM-5 (MFI) zugesetzt. Im Vergleich zu diesem Katalysatoradditiv bzw. zu weitporigen Zeolithen, die üblicherweise als Katalysatorkomponenten im FCC-Prozess und ähnlichen Verfahren verwendet werden, weisen die in dieser Arbeit untersuchten engporigen Zeolithe jedoch deutlich geringere Aktivitäten auf.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils der Arbeit standen die Präparation ruthenium- und goldhaltiger Zeolithe, ihre physikalisch-chemische Charakterisierung sowie ihre Erprobung in Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff. Zunächst wurden verschiedene Wege erprobt, um Rutheniumspezies in die Poren von Zeolith ZSM-5 (MFI) einzubringen. Die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel in Abwesenheit organischer Template wurde dabei als geeignete Methode identifiziert, um Ruthenium(IV)oxidhydratpartikel zu erhalten, die Durchmesser zwischen 0,5 und 0,9 nm aufweisen und sich nahezu vollständig in den Zeolithporen befinden. Deutlich größere, wasserfreie Rutheniumoxidcluster wurden durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Rutheniumchloridlösung bzw. durch Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel in Anwesenheit von  $\text{TPA}^+$ -Kationen und anschließende Calcinierung erhalten. Die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten wurde als effiziente Methode zur Differenzierung zwischen Rutheniumoxidpartikeln in den Zeolithporen und solchen auf der äußeren Zeolithoberfläche genutzt.

Die Präparation von intrazeolithischen Ruthenium(oxid)clustern gelang auch in engporigen Zeolithen verschiedener Strukturtypen. Durch Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Gel in den templatefreien Hydrothermalsynthesen konnten auch Zeolithe mit höheren Rutheniumgehalten bis zu 8,0 Ma.-% Ruthenium synthetisiert werden, z. B. Zeolithe des Typs Ru/Na-A (LTA). Wurde die Rutheniumbeladung dabei jedoch auf über 4,0 Ma.-% erhöht, befanden

sich die Rutheniumcluster zum Teil auch auf der äußeren Zeolithoberfläche. Zudem wurde festgestellt, dass durch mehrfachen Ionenaustausch mit einer wässrigen Calciumnitratlösung Rutheniumpartikel von der äußeren Kristalloberfläche entfernt werden können. Die Synthese goldhaltiger Zeolithe mit LTA- und MFI-Struktur gelang durch Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese. Außerdem konnte ein goldhaltiger Zeolith des MFI-Typs durch Festkörperionenaustausch von Zeolith  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  (MFI) mit  $\text{HAuCl}_4$  präpariert werden. In beiden Fällen entstanden jedoch Goldpartikel auf der äußeren Zeolithoberfläche.

Verschiedene ruthenium- und goldhaltige Zeolithe wurden als Katalysatoren für die Oxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel sowohl in Gas- als auch in Flüssigphasenexperimenten getestet. In diesen Tests konnte noch keine signifikante Aktivität für die aerobe Oxidation von n-Octan beobachtet werden. Die rutheniumhaltigen Zeolithe waren jedoch aktive und selektive Katalysatoren für die Flüssigphasenoxidation von Alkoholen mit molekularem Sauerstoff. Dies war insbesondere dann der Fall, wenn sich die Ruthenium(oxid)partikel vollständig in den Zeolithporen befanden. Anhand einer Reihe von rutheniumhaltigen Katalysatoren mit LTA-Struktur wurde festgestellt, dass bei einer Erhöhung des Rutheniumgehalts der Alkoholumsatz zurückging, sobald sich die Rutheniumcluster auf der äußeren Zeolithoberfläche befanden.

Zusammenfassend ist die katalytische Anwendung engporiger Zeolithe zwar auf Umsetzungen hinreichend kleiner Moleküle beschränkt, hohe Aktivitäten und Selektivitäten bei unterschiedlichen Reaktionen treten aber durchaus auf. Dies konnte nicht nur beim katalytischen Cracken von n-Octan an engporigen Zeolithen in Brønsted-saurer Form, sondern z. B. auch in Experimenten zur konkurrierenden Hydrierung gezeigt werden. Die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten wurde in dieser Arbeit als Methode zur Bestimmung der Position von Ruthenium- und Goldpartikeln in eng- und mittelporigen Zeolithen genutzt. Zudem wurde die Aktivität von intrazeolithischen Rutheniumoxidclustern in der Flüssigphasenoxidation von 1-Octanol mit molekularem Sauerstoff, gerade an engporigen redoxaktiven Molekularsieben, demonstriert.



## 2 Abstract

58 out of the 165 zeolite framework types approved by the structure commission of the International Zeolite Association have pore systems with 8-rings as the largest pore windows. Despite their structural wealth, these small-pore zeolites have found only a limited number of catalytic applications in industry, *e.g.*, zeolite H-Rho (RHO) for the selective synthesis of mono- and dimethylamine from methanol and ammonia or H-SAPO-34 (CHA) in the Norsk Hydro/UOP Methanol-to-Olefins process. Besides, zeolite Ni/H-erionite (ERI) was applied to increase the octane number of reformat by selectively hydrocracking n-alkanes in a mixture of linear alkanes, branched alkanes and aromatics in the Selectoforming process. It was the aim of this thesis to make use of the pore architecture of small-pore zeolite molecular sieves to improve selectivities in catalytic conversions of hydrocarbons. For that purpose, two test systems were identified, on the one hand the acid-catalyzed cracking of n-alkanes on 8-ring zeolites in their Brønsted-acid form, on the other hand the synthesis of ruthenium- and gold-modified small-pore zeolites and the screening of these materials as catalysts in selective oxidation reactions with molecular oxygen as the oxidizing agent.

In the first part of this Ph.D. project, n-alkane cracking on a variety of 8-ring zeolites was studied. First, small-pore zeolites with the framework types CHA, DDR, EDI, KFI, LEV, LTA, MER, PHI and RHO were hydrothermally synthesized and converted into their H-forms. Then, the accessibility of these molecular sieves for n-octane was tested. Next, the framework stabilities of the small-pore zeolites in the Brønsted-acid form was studied by X-ray powder diffraction and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy. Zeolites with the EDI, MER and PHI structure were found to be hardly suitable as catalysts for catalytic cracking of n-alkanes at a reaction temperature of 500 °C due to their low thermal stability.

n-Octane was chosen as reactant for the catalytic studies, because it is the smallest alkane that can undergo all different types of  $\beta$ -scission reactions. For alkanes with less carbon atoms, bimolecular reactions would have been hindered. The catalytic properties of 12-, 10- and 8-ring zeolites with similar framework aluminum contents, crystal sizes and ammonium ion exchange degrees were compared in n-octane cracking. This clearly revealed that with decreasing pore dimensions the relative importance of monomolecular cracking is strongly increasing as compared to that of bimolecular cracking. Thus, higher selectivities to  $\text{C}_1\text{-C}_3$  products, lower selectivities to  $\text{C}_4\text{-C}_6$  hydrocarbons, much more olefins than paraffins and only very small amounts of branched products were observed on small-pore zeolite catalysts. To describe the catalytic properties of 8-ring zeolites in n-alkane cracking, the ratio  $Y(\text{C}_2\text{-C}_4)$

olefins) /  $Y(C_1-C_4 \text{ paraffins})$  was used, and the modified cracking mechanism ratio  $CMR^*$  was introduced (equation (2.1)).

$$CMR^* = (Y(C_1) + Y(C_2)) / (Y(i-Bu) + Y(i-Bu=)) \quad (2.1)$$

The original cracking mechanism ratio  $CMR = (Y(C_1) + Y(C_2)) / Y(i-Bu)$  [1] was found to be less appropriate for describing the contribution of monomolecular cracking on small-pore zeolites, as under certain conditions only trace amounts of isobutane or even no isobutane at all were detected. However, one has to keep in mind that branched hydrocarbons might not only be formed by bimolecular cracking reactions (on the inner or outer crystal surface). They can also be the result of pure monomolecular cracking combined with isomerization reactions. On the basis of the  $CMR$  and  $CMR^*$  ratios, these different reaction pathways cannot be distinguished.

All small-pore zeolites showed high relative contributions of monomolecular Haag-Dessau cracking, *i. e.*, high selectivities to  $C_1-C_3$  products and low selectivities to branched hydrocarbons. In 8-ring zeolites, the bimolecular hydrogen transfer reactions were hindered. Thus, more olefins than paraffins were formed. However, in no case was pure monomolecular cracking observed on small-pore zeolites. Typical products of bimolecular cracking reactions like branched hydrocarbons were detected on all 8-ring zeolites. A pronounced influence of the pore window size was found both in n-octane adsorption and cracking experiments. Upon increasing the crystallographic pore diameter from 0.36 to 0.41 nm (for the zeolites with RHO, CHA, KFI and LTA structure), both the n-octane adsorption capacity and the n-octane conversion increased gradually. Besides that, in the same series of catalysts, the  $Y(C_2-C_4 \text{ olefins}) / Y(C_1-C_4 \text{ paraffins})$  ratio decreased in a linear manner with increasing pore diameters. Thus, bimolecular hydrogen transfer reactions were more important on small-pore zeolites with relatively large pore openings.

The influence of the framework aluminum content on the catalytic properties was studied in a series of zeolites H-ZSM-58 (DDR) and H-Sigma-1 (DDR) with aluminum contents in the range  $0.2 \% \leq n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) \leq 5.3 \%$ . Upon increasing the aluminum content in this series, the n-octane conversion increased and both the  $CMR^*$  value and the  $Y(C_2-C_4 \text{ olefins}) / Y(C_1-C_4 \text{ paraffins})$  ratio decreased. For  $CMR^*$ , this behavior can be explained by an increased acid site strength with decreasing framework aluminum content due to less framework aluminum atoms in the neighborhood of a Brønsted acid site.

Both for zeolites with relatively large pore openings, but two-dimensional pore systems and small cavities (DDR, LEV) and for those with three-dimensional pore systems, large cavities, but small pore opening diameters (RHO), the selectivities to  $C_1$  and  $C_2$  products were above 30 %. For

zeolites with larger pore openings and three-dimensional pore systems like the framework types CHA, KFI and LTA, the sum of the  $C_1$  and  $C_2$  selectivities was much smaller, *i. e.*, between 15 and 21 %. The main product in catalytic cracking of n-octane on all small-pore zeolites was propene. The maximum propene selectivity was achieved on zeolite H,K,Na-chabasite (CHA) with about 40 %. Thus, 8-ring zeolites have the potential to increase the selectivities to ethene, propene and butenes in catalytic cracking of n-alkanes. However, in comparison to common zeolitic FCC catalyst components like H-ZSM-5 (MFI) and H-USY (FAU) their activities are much smaller. More details concerning the catalytic cracking of n-octane on small-pore zeolites can be found in reference [2].

The second part of this thesis deals with the synthesis of ruthenium- and gold-containing zeolites, their physico-chemical characterization and testing of these materials in selective oxidation reactions with molecular oxygen as the oxidizing agent. As a first step, several ways to introduce ruthenium oxide particles into the pores of zeolite ZSM-5 (MFI) were investigated. This zeolite was chosen, because it can be synthesized in a broad range of chemical compositions both in the presence and absence of organic templates. Besides ion exchange in aqueous suspension, the addition of ruthenium chloride to the gel of a hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 (MFI) was systematically studied with and without tetrapropylammonium cations as organic structure-directing agents.

Adding ruthenium chloride hydrate to the gel of a hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 (MFI) strongly affected the rate of crystallization. However, the size and the morphology of the zeolite crystals changed only, if the synthesis was carried out in the absence of an organic template. Investigations by XANES and EXAFS indicated, that the ruthenium species are oxidized to ruthenium(IV)oxide ( $RuO_2$ ) either during ion exchange or during the hydrothermal zeolite synthesis. Adding ruthenium chloride to the gel of a template-free zeolite synthesis led to hydrous ruthenium oxide particles. The majority of these particles had a diameter between 0.5 and 0.9 nm. Larger anhydrous  $RuO_2$  species were obtained by ion exchange in aqueous suspension or from a tetrapropylammonium ( $TPA^+$ )-templated zeolite synthesis with subsequent calcination.

In addition, the competitive hydrogenation of 1-hexene and 2,4,4-trimethyl-1-pentene was applied as an analytical tool to discriminate between ruthenium oxide clusters on the outer crystal surface and inside the zeolite pores. Zeolite 1.2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) prepared by adding ruthenium chloride to a template-free hydrothermal synthesis was highly selective for the conversion of 1-hexene. This indicates that the active hydrous ruthenium oxide particles on the zeolites were almost exclusively located inside the pores (as confirmed by HRTEM)

and were, thus, available for shape-selective catalytic conversions. However, by ion exchange in aqueous suspension or by adding ruthenium chloride to the gel of a TPA<sup>+</sup>-templated hydrothermal synthesis with subsequent calcination, larger anhydrous ruthenium oxide particles were formed, which were predominantly located on the outer surface of the zeolite crystals. A more detailed description of the incorporation of ruthenium oxide particles into MFI-type zeolites and their physico-chemical characterization can be found in reference [3].

In a second step, it was tested whether the synthesis strategy to introduce ruthenium oxide nanoparticles into the pores of zeolite ZSM-5 (MFI) can be directly transferred to small-pore zeolites on the one hand and the preparation of gold-containing zeolites on the other hand. The addition of ruthenium chloride to the gel of the hydrothermal synthesis in the absence of organic templates was found to be an efficient method for introducing ruthenium species not only into large- and medium-pore zeolites, but also into small-pore zeolites with various structure types like KFI, LTA, MER and RHO. On all these ruthenium-containing catalysts, from an equimolar mixture of 1-hexene and 2,4,4-trimethyl-1-pentene the hydrogenation of the n-alkene was favored. This strongly indicated that the majority of the ruthenium (oxide) particles was located within the zeolite pores.

Upon gradually increasing the ruthenium content of the gel of the hydrothermal synthesis of zeolite Ru/Na-A (LTA), it was possible to synthesize Ru/Na-A (LTA)-zeolites with ruthenium loadings of up to 8.0 wt.-%. However, at higher ruthenium contents than 4.0 wt.-%, the ruthenium particles were no longer exclusively located in the pore system of the LTA structure. Besides, it was shown that ion exchange with a calcium nitrate solution is an efficient method to remove ruthenium particles from the external crystal surface. The synthesis of gold-containing zeolites ZSM-5 (MFI) and A (LTA) was possible via the addition of tetrachlorogold acid to the synthesis gel. Gold-containing zeolites with the MFI-structure could be prepared via solid-state ion exchange of zeolite H-ZSM-5 (MFI) with H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. In both cases, metallic gold particles were formed. The competitive hydrogenation of 1-hexene and 2,4,4-trimethyl-1-pentene indicated that the gold clusters in all gold-containing zeolites were located to a large extent on the outer crystal surface.

A large variety of ruthenium- and gold-containing zeolites was tested as catalysts both in the gas-phase and in the liquid-phase oxidation of n-octane with molecular oxygen as the oxidizing agent. In the gas-phase experiments, the n-octane autoxidation started at around 220 °C. The catalytic tests on the ruthenium- and gold-containing catalysts were performed at temperatures in the range of  $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$ . So far, no significant improvement of

the selectivities to partial oxidation products was observed in comparison to experiments without a catalyst. The liquid-phase oxidation of n-octane was studied in titanium reactors at reaction temperatures between 100 and 180 °C, oxygen and air pressures up to 2.0 and 10.0 MPa, respectively, and reaction times between 1 and 72 h. Under relatively mild conditions ( $T = 150$  °C,  $p_{\text{oxygen}} = 1.0$  MPa), no catalytic activity was observed. Even after increasing temperature and air pressure up to  $T = 180$  °C and  $p_{\text{air}} = 10.0$  MPa, over the ruthenium- and gold-containing zeolites no higher conversions could be detected than in the absence of a catalyst.

The ruthenium-containing zeolites were, however, active and selective catalysts for the aerobic oxidation of alcohols. On Ru/Na-ZSM-5 (MFI)-zeolites, 1-octanol could be oxidized to octanal at 110 °C with turnover numbers of ca. 20. The activity of the catalysts was low, when the ruthenium was added via deposition precipitation, ion exchange in aqueous suspension or addition of ruthenium chloride to the gel of a hydrothermal synthesis in the presence of organic templates. Higher activities were observed when the ruthenium was introduced via a template-free hydrothermal synthesis. It became even more obvious that the intrazeolitic ruthenium oxide clusters are the catalytically active sites, when the position of the ruthenium species was considered to explain the 1-octanol conversion. Upon increasing the ruthenium content of the zeolites Ru/Ca,Na-A (LTA), the 1-octanol conversion was steadily increasing. However, as soon as the ruthenium species were not located within the zeolite pores any more, the 1-octanol conversion dropped to values, that could be obtained with much smaller ruthenium contents when the metal particles were present inside the zeolite pores.

In conclusion, the application of small-pore zeolites as catalysts is limited to molecules that are small enough to diffuse through the pore windows. However, small-pore zeolites are active and selective catalysts for different reactions. This was demonstrated not only for the catalytic cracking of n-octane on 8-ring zeolites in their Brønsted-acid form, but also for experiments of competitive hydrogenation, which were used as a characterization tool to determine the position of ruthenium and gold clusters on medium- and small-pore zeolites semi-quantitatively. Besides, the activity of intrazeolitic ruthenium (oxide) clusters for the aerobic oxidation of 1-octanol was demonstrated.

### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

Von den 165 von der International Zeolite Association anerkannten Zeolithstrukturen besitzen 58 Porensysteme mit Achtringfenstern als größten Porenöffnungen. Diese engporigen Zeolithe haben trotz ihrer strukturellen Vielfalt nur wenige Anwendungen in der industriellen heterogenen Katalyse gefunden. Das Ziel dieser Arbeit war es nun, die Porengeometrien dieser Klasse von Molekularsieben gezielt zu nutzen, um Selektivitäten in katalytischen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurden zwei Systeme ausgewählt, zum einen das säurekatalysierte Spalten von n-Alkanen an Achtringzeolithen in Brønsted-saurer Form, zum anderen die Präparation ruthenium- und goldmodifizierter engporiger Zeolithe sowie deren Erprobung als Katalysatoren für Selektiv-oxidationen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel.

Zeolithe besitzen große Bedeutung als Aktivkomponenten in Katalysatoren für das Cracken von hochsiedenden Rückständen der Rohödestillation (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Zur Deckung des zunehmenden Bedarfs an Ethen und Propen für die Herstellung von Kunststoffen wird den Katalysatoren des FCC-Verfahrens häufig der Zehringzeolith H-ZSM-5 (MFI) als Additiv zugesetzt. Durch formselektives Spalten in diesem mittelporigen Zeolith kann das Produktspektrum zu den niederen Olefinen als gewünschten Nebenprodukten verschoben werden. An dieser Stelle setzt der erste Teil dieser Arbeit an. Zunächst sollten engporige Zeolithe mit unterschiedlichen Porensystemen, Durchmessern der Porenöffnungen, Gerüstaluminiumgehalten sowie Strukturen mit unterschiedlich großen Hohlräumen synthetisiert werden. In Voruntersuchungen war dann die Zugänglichkeit der Katalysatorporen für n-Alkane sowie die thermische Stabilität der Zeolithe in der H-Form zu überprüfen. Anschließend sollte die Aktivität und Selektivität von engporigen Zeolithen als Katalysatoren für die formselektive Spaltung von n-Alkanen systematisch erprobt werden. Zudem sollten die katalytischen Eigenschaften der Achtringzeolithe mit denen von Zehn- und Zwölfringzeolithen verglichen werden.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit sollten edelmetallmodifizierte Achtringzeolithe stehen. Durch eine Kombination der Redoxeeigenschaften ruthenium- und goldhaltiger Zeolithe mit den formselektiven Effekten bei Umsetzungen an engporigen Zeolithen wurde dabei die regioselektive Oxyfunktionalisierung von n-Alkanen, möglichst mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel, angestrebt. Bild 3.1 zeigt dies schematisch. Edelmetall- bzw. Edelmetalloxidpartikel auf der äußeren Oberfläche von Zeolithkatalysatoren besitzen zwar gegebenenfalls das Potential zur Aktivierung von Sauerstoff bzw. zur Selektivoxidation von Alkanen, in Abwesenheit sterischer Zwänge läuft die Oxidation sekundärer C-H-Bindungen

jedoch bevorzugt ab. In der Autoxidation von n-Alkanen wird die Regioselektivität durch die Bindungsdissoziationsenergien der C-H-Bindungen bestimmt. Da diese für primäre C-H-Bindungen größer sind, wird bei der Autoxidation von n-Alkanen 1-Octanol nur in geringen Mengen gebildet. Erst das vollständige Einbringen der aktiven Metallzentren in die Zeolithporen ermöglicht es, die formselektiven Eigenschaften edelmetallhaltiger Zeolithkatalysatoren z. B. zur endständigen Oxyfunktionalisierung von n-Octan zu 1-Octanol zu nutzen.

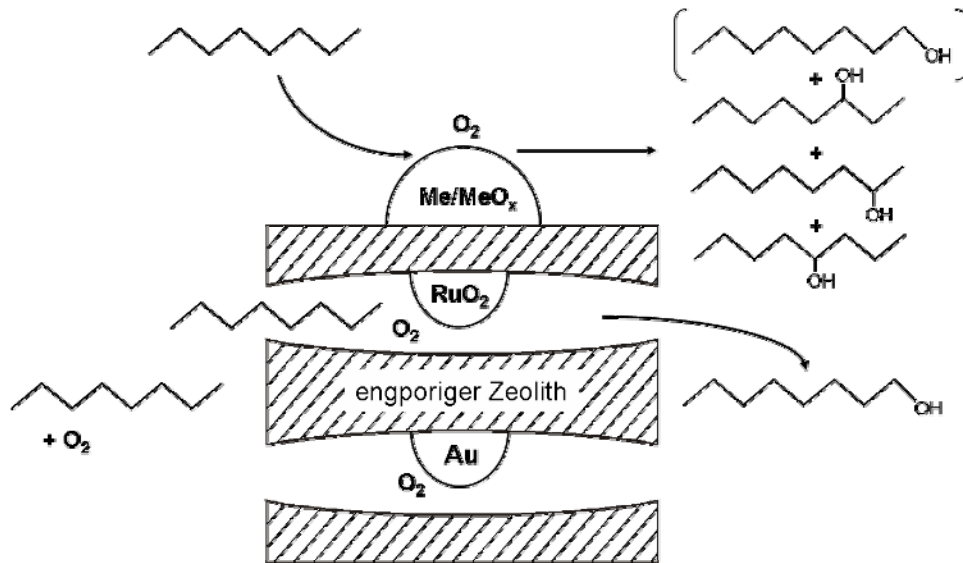


Bild 3.1: Schematische Darstellung der Selektivoxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff an rutheniumoxid- oder goldhaltigen engporigen Zeolithen mit und ohne Einfluss formselektiver Effekte.

Als Metallsysteme sollte neben Ruthenium/Rutheniumoxid auch Gold untersucht werden. Primäres Ziel war es, Ruthenium(oxid)- bzw. Goldpartikel in den Poren von Zeolithen zu synthetisieren. Die dafür notwendigen Synthesestrategien sollten zunächst am Zehnringzeolith ZSM-5 (MFI) erarbeitet und dann in einer zweiten Stufe auf Achtringzeolithe übertragen werden. Die physikalisch-chemische Charakterisierung dieser edelmetall-modifizierten Zeolithe sollte Aussagen zur chemischen Natur der Metallspezies, der Partikelgröße und deren Verteilung liefern. Zudem sollte sie die Differenzierung zwischen Ruthenium- bzw. Goldspezies auf der äußeren Zeolithoberfläche sowie in den Zeolithporen ermöglichen. Das Potential der synthetisierten edelmetallhaltigen Zeolithe als Katalysatoren für Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel sollte dann in einem weiteren Schritt systematisch erprobt werden. Hierzu wurden die Oxidation von n-Alkanen sowie die von n-Alkanolen als Testreaktionen ausgewählt.

## **4 Literaturübersicht**

### **4.1 Zeolithe im Allgemeinen: Definitionen, Strukturen und Bedeutung**

Zeolithe werden laut dem Subcommittee on Zeolites der International Mineralogical Association wie folgt definiert [4]:

"Ein Zeolith-Mineral ist eine kristalline Substanz mit einer durch ein Gerüst aus miteinander verbundenen Tetraedern charakterisierten Struktur. Jedes Tetraeder besteht dabei aus vier Sauerstoffatomen, die ein Kation umgeben. Das Gerüst enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen, die normalerweise von Wassermolekülen und Extragerüstkationen, welche häufig ausgetauscht werden können, besetzt sind. Die Kanäle sind groß genug, um Gastverbindungen den Zugang zu erlauben. Bei den hydratisierten Phasen erfolgt die Dehydratisierung meistens bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 °C und ist zum großen Teil reversibel. Das Gerüst kann durch eine OH-Gruppe oder ein Fluoratom unterbrochen sein; diese besetzen dann eine Tetraederspitze, die nicht mit den angrenzenden Tetraedern geteilt wird."

Natürlich vorkommende Zeolithminerale werden typischerweise mineralogisch bezeichnet, wie etwa die Zeolithe Faujasit, Chabasit und Erionit. Im Labor synthetisch hergestellte Zeolithe werden von ihren Entdeckern oft mit Firmen- bzw. Universitätsnamen bezeichnet, gefolgt von einer fortlaufenden Nummerierung: Die Bezeichnung Zeolith ZSM-58 steht z. B. für Zeolite Socony Mobil 58, also einen bei der Firma Mobil Oil Corp. entdeckten synthetisch zugänglichen Zeolith (siehe Herkunft der Zeolithbezeichnungen im Abkürzungsverzeichnis). Die Structure Commission der International Zeolite Association (IZA) ordnet schließlich allen Zeolithstrukturen, die sie offiziell anerkannt hat, einen so genannten Framework Type Code zu. Diese Codes bestehen aus drei Buchstaben und bezeichnen einen definierten Strukturtyp, wobei verschiedene chemische Zusammensetzungen mit gleicher Struktur in einem Strukturtyp zusammengefasst werden. So besitzen die Zeolithe Deca-dodecasil 3R, Sigma-1 und ZSM-58 trotz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung dieselbe Struktur und sind demzufolge unter dem gleichen Framework Type Code, nämlich DDR (abgeleitet von Deca-dodecasil 3R), einzuordnen.

Eine Übersicht über alle diese Codes findet sich im Atlas of Zeolite Framework Types [5], zudem wird eine entsprechende Datenbank von der IZA laufend aktualisiert [6]. Derzeit hat die Structure Commission 165 verschiedene Zeolithstrukturen anerkannt [6]. Entsprechend der maximalen Anzahl der Tetraeder in der Porenöffnung eines Zeoliths werden Sechs-,



Acht-, Neun-, Zehn-, Zwölf-, Vierzehn-, Achtzehn- und Zwanzigringzeolithe unterschieden (Bild 4.1). Die größte Klasse bilden dabei die Achtringzeolithe, synonym auch engporige Zeolithe genannt, welche in dieser Arbeit untersucht werden, gefolgt von den Zwölf- und den Zehnringzeolithen.

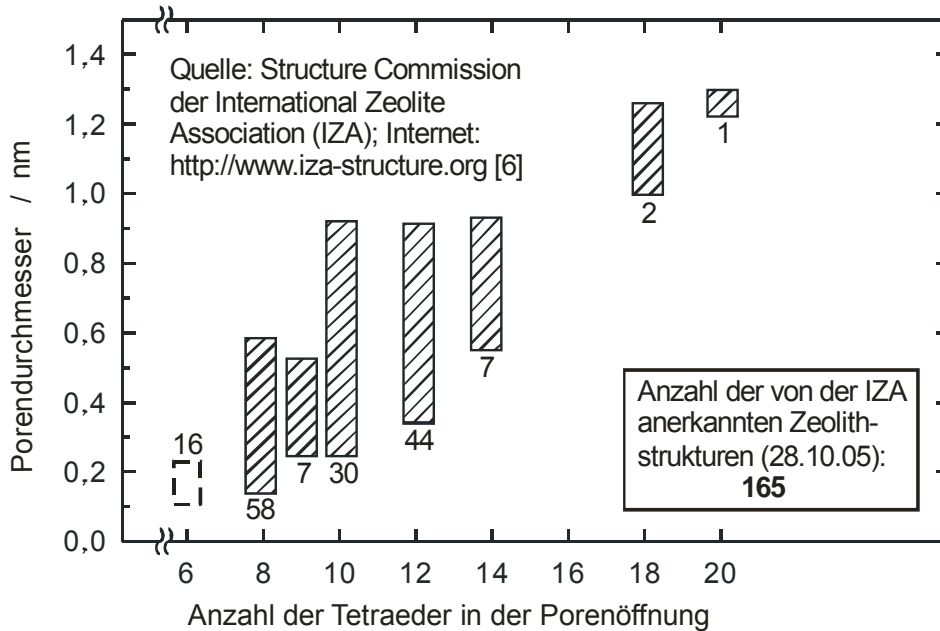


Bild 4.1: Vielfalt der von der IZA anerkannten Zeolithstrukturen nach [6, 7].

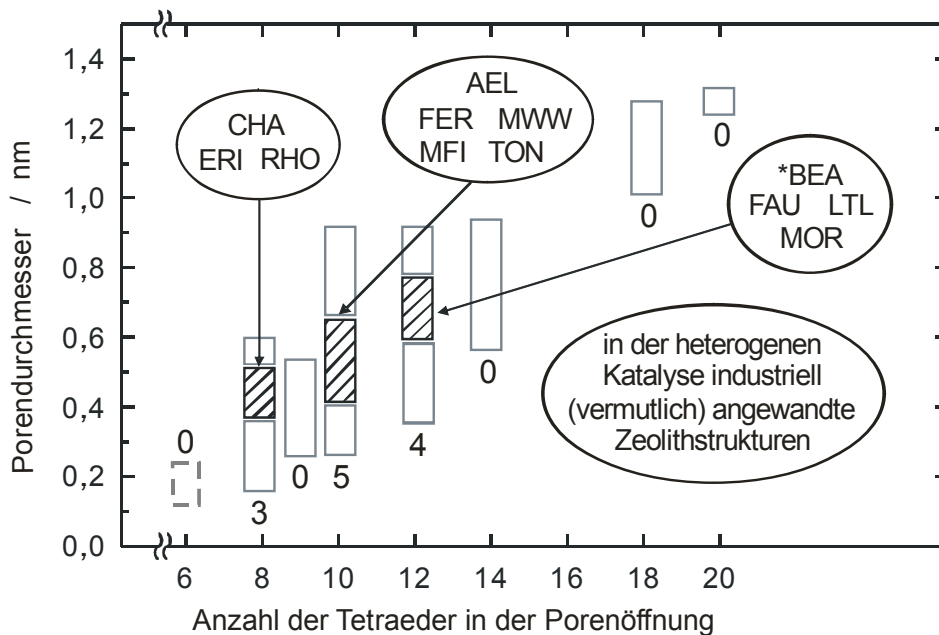


Bild 4.2: Anzahl der in der heterogenen Katalyse industriell (vermutlich) angewandten Zeolithstrukturen nach [7-10].

Da die Abmessungen von Zeolithporen und einfachen Kohlenwasserstoffmolekülen in der gleichen Größenordnung liegen, sind zeolithische Strukturen in der heterogenen Katalyse von großem Interesse [7, 8]. Stellt man den von der IZA anerkannten Zeolithstrukturen (Bild 4.1) die Anzahl der in der heterogenen Katalyse industriell (vermutlich) angewandten Zeolithstrukturen gegenüber (Bild 4.2), zeigt sich, dass nur eine sehr geringe Anzahl an Zeolithen in der heterogenen Katalyse tatsächlich industriell relevant ist [6-10]. Für die Vielzahl katalytischer Anwendungen werden Zehn- und Zwölfringzeolithe bevorzugt. Besondere Bedeutung haben die Zeolithe Y (FAU) im FCC-Verfahren [11] und ZSM-5 (MFI), z. B. beim Deep Catalytic Cracking (siehe Kap. 4.3.1) [12]. Achtringzeolithe sind gute Katalysatoren für eine begrenzte Anzahl von Reaktionen [7] (siehe Kapitel 4.2). Das Potential von Neunringzeolithen wurde bisher wenig untersucht [7]. Zeolithe mit 6, 14, 18 oder 20 Tetraedern in der Porenöffnung spielen in der heterogenen Katalyse industriell keine Rolle.

Die Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Zwölf-, Zehn- und Achtringzeolithe sind in den Bildern 4.3 und 4.4 zusammengefasst. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Porensysteme und Hohlräume in diesen Zeolithstrukturen. Die Zeolithe wurden so ausgewählt, dass eine Reihe aus Acht-, Zehn- und Zwölfringzeolithen mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten und Kristallitgrößen synthetisch zugänglich war, wie z. B. bei den Zeolithen ZSM-58 (DDR), ZSM-5 (MFI) und Beta (\*BEA). Die Auswahl der engporigen Zeolithe erfolgte in einer Weise, dass eine breite stoffliche Basis an Achtringzeolithen mit sowohl zweidimensionalem (DDR, LEV) als auch dreidimensionalem Porensystem (CHA, EDI, KFI, LTA, MER, PHI, RHO), unterschiedlichen Aluminiumgehalten und Kristallitgrößen sowie unterschiedlichen Porendurchmessern, z. B. in der Reihe RHO, CHA, KFI und LTA, zur Verfügung stand.

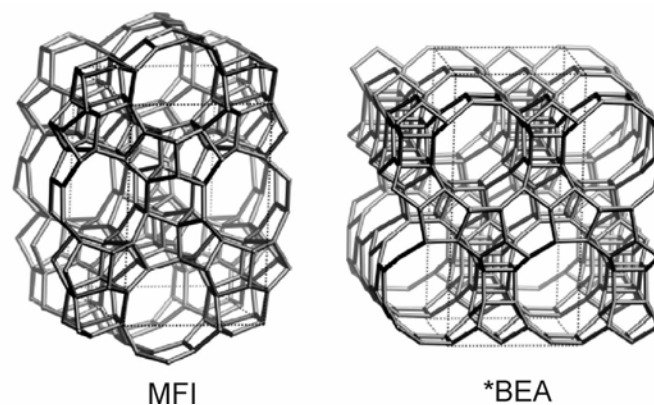


Bild 4.3: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Zwölf- und Zehnringzeolithe nach [5].

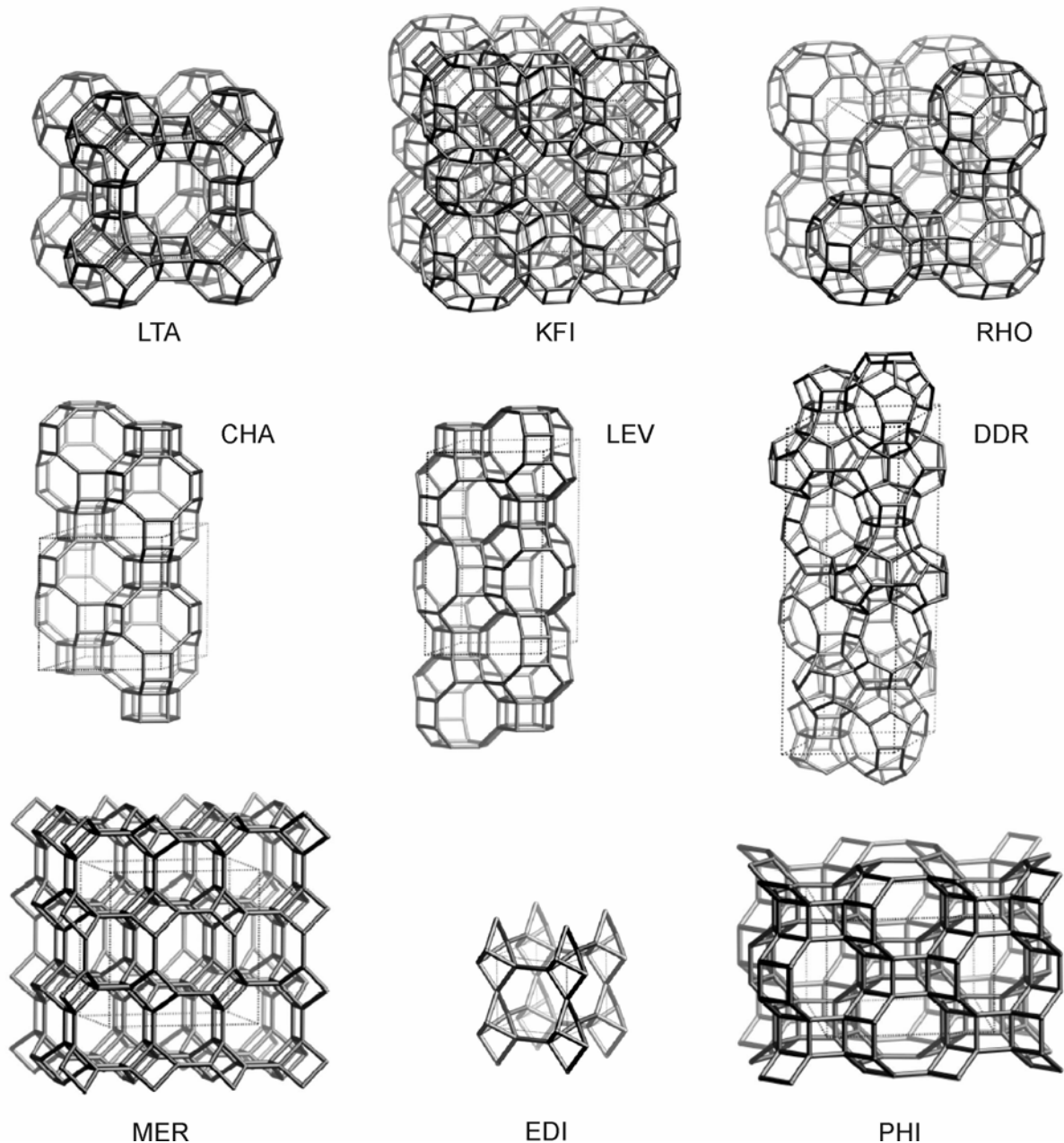


Bild 4.4: Strukturen der in dieser Arbeit verwendeten Achtringzeolithe nach [5].

Für katalytische Anwendungen sind die Ionenaustauschkapazität und die sauren Eigenschaften der Zeolithe besonders wichtig. Durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumionen und eine anschließende thermische Behandlung kann unter Bildung von gasförmigem Ammoniak die saure Form eines Zeoliths hergestellt werden. Für die Modifizierung von Zeolithen mit Metallen stehen vielfältige Modifizierungstechniken zur Verfügung, u. a. der Ionenaustausch mit einer wässrigen Metallsalzlösung, der Festkörperionenaustausch, die Imprägnierung, die Auffällung von Metallsalzen und die Abscheidung von Metallverbindungen [13]. Außerdem ist die Zugabe von Metallverbindungen zum Gel bei

der Hydrothermalsynthese eine oft angewandte Methode, um metallsubstituierte Zeolithe zu synthetisieren [14].

Tabelle 4.1: Übersicht über die Porensysteme [5] und Hohlräume [6] der in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe. Die Abmessungen sind in nm angegeben. Die Dimensionalität der Porensysteme ist anhand von Sternen wiedergegeben, die Anzahl der Tetraeder in den Porenöffnungen ist fett gedruckt. Als Hohlräume sind alle Käfige, die mindestens Achtringöffnungen besitzen, sowie Kanalkreuzungen angegeben, welche größere Abmessungen als die Kanäle aufweisen.

| <b>Zeolithstruktur</b> | <b>RHO</b>                                       | <b>CHA</b>                                       | <b>KFI</b>  | <b>LTA</b>                                       |
|------------------------|--|--|---|--|
| Porensystem            | <b>8</b> 0,36 x 0,36***                          | <b>8</b> 0,38 x 0,38***                          | <b>8</b> 0,39 x 0,39***   | <b>8</b> 0,41 x 0,41***                          |
| Hohlräume              | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> 8 <sup>6</sup> ] | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>6</sup> ] | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> 8 <sup>6</sup> ], [4 <sup>12</sup> 8 <sup>6</sup> ] | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> 8 <sup>6</sup> ] |

| <b>Zeolithstruktur</b> | <b>DDR</b>  | <b>EDI</b>                                      | <b>LEV</b>                                      | <b>MER</b>  |
|------------------------|---|---|---|---|
| Porensystem            | <b>8</b> 0,36 x 0,44**  | <b>8</b> 0,28 x 0,38**<br><b>8</b> 0,20 x 0,31* | <b>8</b> 0,36 x 0,48**                          | <b>8</b> 0,31 x 0,35*<br><b>8</b> 0,27 x 0,36*<br>{ <b>8</b> 0,34 x 0,51* +<br><b>8</b> 0,33 x 0,33*} |
| Hohlräume              | [4 <sup>3</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>18</sup> 8 <sup>3</sup> ],<br>[5 <sup>18</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>3</sup> ],<br>[4 <sup>6</sup> 5 <sup>6</sup> 8 <sup>3</sup> ] | -   | [4 <sup>9</sup> 6 <sup>5</sup> 8 <sup>3</sup> ] | [4 <sup>12</sup> 8 <sup>6</sup> ], [4 <sup>4</sup> 8 <sup>4</sup> 8 <sup>2/2</sup> ]                  |

| <b>Zeolithstruktur</b> | <b>PHI</b>  | <b>MFI</b>  | <b>*BEA</b>                                       |
|------------------------|---|---|---|
| Porensystem            | <b>8</b> 0,38 x 0,38*<br><b>8</b> 0,30 x 0,43*<br><b>8</b> 0,32 x 0,33* | <b>10</b> 0,51 x 0,55<br><b>10</b> 0,53 x 0,56*** | <b>12</b> 0,66 x 0,67**<br><b>12</b> 0,56 x 0,56* |
| Hohlräume              | [4 <sup>12</sup> 8 <sup>6</sup> ]                                       | [6 <sup>5</sup> 10 <sup>4</sup> ]                 | -   |

Die formselektiven Eigenschaften sind vor allem bei den eng- und mittelporigen Zeolithen von großer Bedeutung [7]: Bei Eduktformselektivität können nur bestimmte Reaktanden in die Poren des Zeoliths diffundieren und dort an den aktiven Zentren umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu können beim Auftreten von Produktformselektivität nicht alle Produkte die Katalysatorporen verlassen. Ein weiterer Fall von Formselektivität liegt vor, wenn an den aktiven Zentren im Porensystem des Katalysators aus sterischen Gründen nur bestimmte Übergangszustände möglich sind. Man spricht dann von Übergangszustandsformselektivität.

## 4.2 Engporeige Zeolithe im Besonderen: Eigenschaften und Anwendungen in der heterogenen Katalyse

Wie bereits in Kap. 4.1 angedeutet, waren und sind engporeige Zeolithe industriell nur für wenige Reaktionen als Katalysatoren von Interesse. Dazu zählen der Selectoforming-Prozess [15], das MTO-Verfahren [16, 17] und die selektive Herstellung von Mono- und Dimethylaminen aus Methanol und Ammoniak [18].

Beim von der Firma Mobil Oil Corp. entwickelten Selectoforming handelt es sich um den ersten kommerziellen Prozess, der gezielt formselektive Effekte an Zeolithkatalysatoren nutzte [19]. An einem bifunktionellen Zeolith Ni/H-Erionit (ERI) wurden zur Erhöhung der Octanzahl von Reformatbenzin n-Alkane durch Hydrocracken hauptsächlich zu Propan umgesetzt [15, 20]. Die im Reformatbenzin ebenfalls vorhandenen i-Alkane und Aromaten konnten aufgrund ihrer Größe nicht in die Poren des Achtringzeoliths diffundieren und wurden folglich nicht gespalten (Tabelle 4.2). Das Prinzip der Eduktformselektivität war damit erstmals industriell realisiert.

Das Selectoforming-Verfahren wurde jedoch durch den M-Forming-Prozess mit Zeolith H-ZSM-5 (MFI) als Katalysator vollständig verdrängt [21]. In den neunziger Jahren wurde die Verwendung von Zeolith Erionit (ERI) wieder aufgegriffen. Die Vorteile des bifunktionellen Zeoliths Ni/H-Erionit (ERI) als Reformierkatalysator lagen dabei in der formselektiven Spaltung von n-Alkanen und den niedrigen Aromatengehalten des produzierten Reformatbensins bei gleichzeitiger Bildung von Cyclopentanen [22, 23].

Tabelle 4.2: Typische Produktzusammensetzung von Reformatbenzin und Selectoformat (nach Reforming mit nachgeschaltetem Selectoforming-Schritt bei Prozessbedingungen im Bereich  $1,5 \text{ MPa} \leq p_{\text{ges.}} \leq 4,2 \text{ MPa}$ ,  $315 \text{ °C} \leq T \leq 455 \text{ °C}$ ,  $1 \text{ h}^{-1} \leq LHSV \leq 6 \text{ h}^{-1}$ ,  $2 \leq n_{\text{Gas}} / n_{\text{Flüssigkeit}} \leq 4$  und  $0,6 \leq n_{\text{Wasserstoff}} / (n_{\text{KW}} + n_{\text{Wasserstoff}}) \leq 0,8$  [15]).

| Produkt  | Reformat | Selectoformat |
|--|----------|---------------|
| $Y(\text{C}_1) + Y(\text{C}_2) + Y(\text{H}_2) / \text{Ma.-%}$                       | 7,0      | 8,7           |
| $Y(\text{C}_3) / \text{Ma.-%}$   | 5,3      | 15,3          |
| $Y(\text{C}_4) / \text{Ma.-%}$   | 5,9      | 6,3           |
| $Y(\text{i-C}_5) / \text{Ma.-%}$   | 6,4      | 7,6           |
| $Y(\text{n-C}_5) / \text{Ma.-%}$   | 6,1      | 1,6           |
| $Y(\text{C}_{6+}\text{-n-Alkane}) / \text{Ma.-%}$                                    | 8,9      | 1,8           |
| $Y(\text{C}_{6+}\text{-i-Alkane}) + Y(\text{C}_{6+}\text{-Aromaten}) / \text{Ma.-%}$ | 60,4     | 58,7          |
| $\text{RON}(\text{C}_{5+}\text{-Produkte})$  | 86,1     | 93,3          |

Eine weitere industrielle Anwendung fand der Achtringzeolith SAPO-34 (CHA). Die Firmen UOP LLC und Norsk Hydro ASA entwickelten eine selektive Route zur Produktion von Olefinen aus Erdgas, den GTO-Prozess (Gas-to-Olefins) [24]. Die ersten beiden Stufen in diesem Verfahren sind die Umwandlung von Erdgas über Synthesegas als Zwischenprodukt in Methanol, gefolgt vom UOP/Hydro MTO-Prozess (Methanol-to-Olefins) [16, 17]. Aufgrund seiner Porenstruktur (siehe Kapitel 4.1) liefert der Katalysator MTO-100 (mit H-SAPO-34 (CHA) als Aktivkomponente) mit Ethen und Propen zwei Basischemikalien als Hauptprodukte. Je nach Bedarf können durch Variation der Reaktionsbedingungen  $\dot{m}_{\text{Et=}} / \dot{m}_{\text{Pr=}}$ -Verhältnisse zwischen 1,50 und 0,75 eingestellt werden [17]. Im Gegensatz dazu werden an mittelporigen Zeolithen, etwa an H-ZSM-5 (MFI), hauptsächlich Alkene im C<sub>5</sub>- bis C<sub>11</sub>-Bereich gebildet [24]. Dies ist durch die unterschiedlichen Porendimensionen, die daraus resultierenden Diffusionslimitierungen sowie die Abmessungen der in der CHA-Struktur enthaltenen Hohlräume bedingt.

Da die Reaktion von Methanol zu Olefinen stark exotherm verläuft und der Katalysator unter Reaktionsbedingungen schnell deaktiviert [24], wird der MTO-Prozess in einem Wirbelschichtreaktor mit kontinuierlicher Regenerierung in einem zweiten Wirbelschichtreaktor durchgeführt [25]. Eine besonders geeignete Säurestärkeverteilung scheint Zeolith [Ni]SAPO-34 (CHA) zu besitzen [24]. Von den engporigen Zeolithen [Ni]SAPO-34 (CHA), [Ni]SAPO-35 (LEV), [Ni]SAPO-17 (ERI) und [Ni]SAPO-18 (AEI) weist ersterer die höchsten Selektivitäten zu Ethen und Propen sowie die längste Katalysatorstandzeit auf [26]. Der GTO-Prozess gilt als besonders attraktiv zur Umwandlung von Erdgas aus weitab von den Industriezentren gelegenen mittelgroßen Lagerstätten (d. h. so genanntem "stranded gas") in die petrochemischen Basisprodukte Ethylen und Propylen. Obwohl derzeit noch nicht großtechnisch realisiert, dürfte der GTO-Prozess bei den anhaltend hohen Erdölpreisen bereits heute gegenüber der konventionellen Erzeugung von Olefinen in Steamcrackern konkurrenzfähig sein.

Zeolithe mit Achtringporen werden bereits seit mehr als 15 Jahren als Katalysatoren für die Herstellung von Methylaminen aus Methanol und Ammoniak diskutiert und vermutlich auch bereits industriell angewandt [18]. Daneben werden Methylamine an makroporösen Alumosilikatkatalysatoren hergestellt. Das thermodynamische Gleichgewicht bei  $T = 400\text{ °C}$  und einem Eingangsstoffmengenverhältnis von  $n_{\text{NH}_3} / n_{\text{MeOH}} = 1$  liegt bei  $n_{\text{MMA}} : n_{\text{DMA}} : n_{\text{TMA}} = 17 : 21 : 62$ , also hauptsächlich beim dreifach methylierten Produkt Trimethylamin (TMA). Der Marktbedarf für Mono- (MMA) und Dimethylamin (DMA) ist jedoch deutlich höher:  $n_{\text{MMA}} : n_{\text{DMA}} : n_{\text{TMA}} = 26 : 59 : 15$  [18].

Engporige Zeolithe ermöglichen eine Erhöhung der Selektivitäten zu MMA und DMA. Als Katalysatoren wurden neben Zeolith H-Rho (RHO) [27-30] vor allem H-ZK-5 (KFI) [29-31] und H-Chabasit (CHA) [29, 32] vorgeschlagen. Während der katalytischen Umsetzung soll es dabei im Fall von Zeolithen mit RHO-Struktur zu einer besonders ausgeprägten Wechselwirkung von Edukten und Produkten mit dem Zeolithgerüst kommen. Die besondere Flexibilität der RHO-Struktur wurde als Erklärung für die hervorragende Eignung von Zeolith H-Rho (RHO) für die selektive Herstellung von MMA und DMA angeführt (Bild 4.5) [18, 33].

Ein weiteres Beispiel für die Nutzung der Porengeometrien engporiger Zeolithe ist die Selektivhydrierung von Dinitrilen an Zeolith Ni/SAPO-34 (CHA) [34]. Bei Temperaturen um 120 °C und Wasserstoffdrücken um 7,5 MPa gelang es an diesem Katalysator, ausgehend von Adipinsäuredinitril bei 11 % Umsatz 6-Aminocapronitril mit einer Selektivität von nahezu 100 % zu erhalten. Durch die Abmessungen des CHA-Porensystems kann das Edukt nur in einer gestreckten Konformation „end-on“ zu den Nickelclustern diffundieren, wird dort zum 6-Aminocapronitril reduziert, desorbiert und steht dann als Zwischenprodukt für die Herstellung von  $\epsilon$ -Caprolactam bzw. Nylon-6 zur Verfügung.

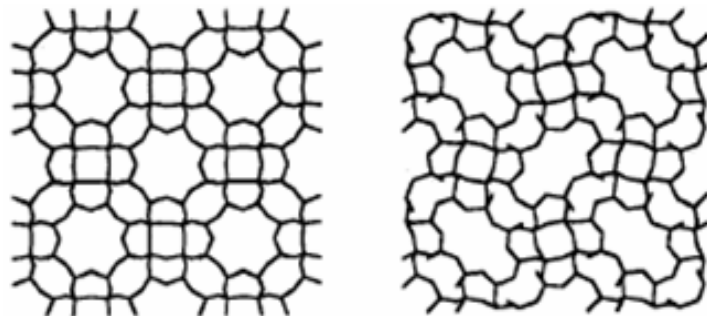


Bild 4.5: Schematische Darstellung der Flexibilität der RHO-Struktur nach [33].

Engporige Zeolithe besitzen aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt also durchaus Potential als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen. Aufgrund der Abmessungen der Porenöffnungen (siehe Kap. 4.1) können jedoch nur bestimmte Reaktanden in den Poren von Achtringzeolithen umgesetzt werden. Weitere Limitierungen können durch langsame Diffusion innerhalb sehr enger Zeolithporen entstehen. Für zahlreiche Anwendungen in der heterogenen Katalyse sind vor allem Zeolithe mit geringem Gerüstaluminiumgehalt, welche in der H-Form temperaturstabil sind, von Interesse. Viele Achtringzeolithe sind bisher nur mit hohem Gerüstaluminiumgehalt ( $25 \% \leq n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) \leq 50 \%$ ) zugänglich, z. B. die Zeolithe mit EDI-, KFI-, MER-, PAU-, PHI- oder RHO-Struktur. Beispiele für engporige Zeolithe mit geringem Gerüstaluminiumgehalt sind SSZ-13 (CHA) [35], ZSM-58 (DDR) [36], Deca-dodecasil 3R (DDR) [37], ITQ-12 (ITW) [38] und ITQ-29 (LTA) [39]. Für die Synthese

dieser Zeolithe sind organische Template notwendig, die häufig nicht kommerziell erhältlich sind, z. B. Methyltropiniumiodid für Zeolith ZSM-58 (DDR) [36], Trimethyladamantylammoniumhydroxid für Zeolith Deca-dodecasil 3R (DDR) [37] oder 1,2,3- bzw. 1,3,4-Trimethylimidazoliumhydroxid für Zeolith ITQ-12 (ITW) [38]. Der einzige Achtringzeolith, der in einem breiten Bereich an Gerüstaluminiumgehalten bis hin zum aluminiumfreien Zeolith synthetisch zugänglich ist, ist der Strukturtyp LTA (Tabelle 4.3).

Zeolith Linde A (LTA) wird üblicherweise mit Natriumionen als anorganischen strukturdirigierenden Agentien synthetisiert. Durch Verwendung von Methylammoniumionen als organischen Templaten sind Zeolithe des LTA-Typs mit Gerüstaluminiumgehalten bis 25 % zugänglich. Durch Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Diethyldimethylammoniumionen kann bei dem Zeolith UZM-9 (LTA) der Aluminiumgehalt bis auf 14 % reduziert werden. 2005 gelang es Corma et al. [39], einen Zeolith mit LTA-Struktur und Gerüstaluminiumgehalten zwischen 0 % und 5 % zu synthetisieren. Als Templat hierfür ist eine Mischung aus Tetramethylammoniumionen und 4-Methyl-2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3.2.1-ij]-chinoliniumionen notwendig [39].

Tabelle 4.3: Übersicht über die synthetisch zugänglichen Zeolithe mit LTA-Struktur und die unterschiedlichen Aluminiumgehalte bei Verwendung verschiedener Template.

| Zeolith | Templat  | $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | Literatur |
|---------|--|-----------------------------------|-----------|
| Linde A | Na <sup>+</sup>  | 45-50                             | [40]      |
| ZK-4    | Methylammoniumionen  | 33-45                             | [41]      |
| N-A     | Methylammoniumionen  | 25-45                             | [42]      |
| Alpha   | TMA <sup>+</sup>   | 22-33                             | [43]      |
| UZM-9   | TMA <sup>+</sup> oder TEA <sup>+</sup> oder DEDMA <sup>+</sup>                           | 14-22                             | [44]      |
| ITQ-29  | TMA <sup>+</sup> und 4-Methyl-2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3.2.1-ij]-chinoliniumionen | 0-5                               | [39]      |

## 4.3 Säurekatalysiertes Cracken von Kohlenwasserstoffen

### 4.3.1 Allgemeines und Bedeutung

Das katalytische Cracken von Vakuumgasöl (FCC-Verfahren, Fluid Catalytic Cracking) ist mit einer Produktionskapazität von  $625 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  [45] einer der bedeutendsten katalytischen Prozesse weltweit. Wegen der raschen Desaktivierung durch Verkokung wird der Katalysator kontinuierlich regeneriert. Der regenerierte, ungefähr 700 °C heiße Katalysator wird mit dem Vakuumgasöl und Wasserdampf vermischt. In einem Riser-Reaktor läuft die Reaktion



innerhalb weniger Sekunden bei  $480\text{ °C} \leq T \leq 550\text{ °C}$  und  $p \approx 0,2\text{ MPa}$  ab [11]. Im Stripper wird der Katalysator - unterstützt durch Wasserdampf - vom Produktgemisch getrennt und gelangt in den Regenerator. Als Aktivkomponente wird ein ultrastabilisierter weitporiger Zeolith H-USY (FAU) in einer amorphen Alumosilicatmatrix verwendet. Industrielle FCC-Katalysatoren enthalten zudem eine Vielzahl an Promotoren.

Zur Deckung des zunehmenden Bedarfs an Ethen und Propen für die Kunststoffherstellung wird den Katalysatoren des FCC-Verfahrens der Zeolith H-ZSM-5 (MFI) als Additiv zugesetzt (z. B. PetroFCC-Verfahren der UOP [46]). Durch formselektives Spalten in diesem mittelporigen Zeolith kann das Produktspektrum vom Hauptprodukt Ottokraftstoff hin zu den niederen Olefinen als gewünschten Nebenprodukten des FCC-Verfahrens verschoben werden (Tabelle 4.4). Lineare und einfach verzweigte Alkane, also die Benzinkomponenten mit der niedrigsten Octanzahl, werden selektiv zu Olefinen im  $C_2$ - bis  $C_4$ -Bereich umgesetzt. Zudem sind bimolekulare Hydridübertragungsreaktionen aufgrund des Porensystems von Zeolith ZSM-5 (MFI) deutlich erschwert, wodurch die Ausbeuten an Aromaten verringert werden und die Koksbildung reduziert wird. Eine Erweiterung dieser Technologie stellt das Deep Catalytic Cracking (DCC) dar, in welchem Zeolith H-ZSM-5 (MFI) nicht mehr Katalysatorzusatz, sondern Primärkatalysator ist [12]. Auf Kosten der Ausbeuten an Benzin und Mitteldestillat werden in der Prozessvariante DCC II mit bis zu 6 bzw. 25 Ma.-% sehr hohe Ausbeuten an Ethen und Propen erzielt (Tabelle 4.4). Das DCC I-Verfahren kann durch Verwendung eines neuen Katalysators in einer konventionellen FCC-Anlage realisiert werden, während die Verfahrensvariante DCC II speziell ausgelegte Neuanlagen erfordert.

Tabelle 4.4: Vergleich der Ausbeuten an Ethen und Propen bei verschiedenen Varianten des FCC-Verfahrens nach [47].

| Verfahren   | $Y_{\text{Propen}} / \text{Ma.-%}$ | $Y_{\text{Ethen}} / \text{Ma.-%}$ |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| FCC, Standardbedingungen                                | 2-4                                | < 1                               |
| FCC, hohe Crackschärfe                                  | 3-5                                | n. a. <sup>a)</sup>               |
| FCC, hohe Crackschärfe,<br>Zugabe von ZSM-5 als Additiv | 5-10                               | n. a. <sup>a)</sup>               |
| DCC I   | 10-18                              | ≈ 2                               |
| DCC II  | 15-25                              | ≈ 6                               |

<sup>a)</sup> In Zitat [47] nicht angegeben.

### 4.3.2 Mechanismen für das säurekatalysierte Cracken von Alkanen und Einfluss des Porensystems der Zeolithe

Für das säurekatalysierte Cracken von Alkanen sind zwei fundamental unterschiedliche Mechanismen allgemein akzeptiert [9, 11, 48, 49]: Auf der einen Seite steht dabei das klassische bimolekulare Cracken [50], auf der anderen Seite das nichtklassische monomolekulare (protolytische) Haag-Dessau-Cracken [51]. Alternativ hierzu wurde von Sie eine weitere mechanistische Sichtweise des säurekatalysierten Spaltens von Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen [52-54]. Demnach sollen säurekatalysierte Crackreaktionen von Alkanen über protonierte Cyclopropane ablaufen. Diese mechanistische Vorstellung ist für das säurekatalysierte Cracken von Kohlenwasserstoffen jedoch nicht allgemein akzeptiert.

Bild 4.6 vergleicht das klassische und das nichtklassische säurekatalysierte Cracken von Alkanen. Der klassische Mechanismus basiert darauf, dass ein Carbeniumion  $R_1^+$  von einem Alkan  $RH$  ein Hydridion abstrahiert, wobei ein Alkan  $R_1H$  und ein weiteres Carbeniumion  $R^+$  gebildet werden. Letzteres reagiert durch  $\beta$ -Spaltung (Bruch der zum positiv geladenen Kohlenstoffatom  $\beta$ -ständigen C-C-Bindung) unter Bildung eines Alkens und Rückbildung des Carbeniumions  $R_1^+$  weiter. Haag und Dessau [51] hingegen postulierten 1984 einen Mechanismus, der über die Bildung des Carboniumions  $RH_2^+$  durch direkte Protonierung eines Alkans  $RH$  abläuft. Diese Carboniumionen, in denen der an einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung beteiligte Wasserstoff eine positive Partialladung trägt, zerfallen unter Rückbildung eines sauren Zentrums in die Crackprodukte (Bild 4.6).

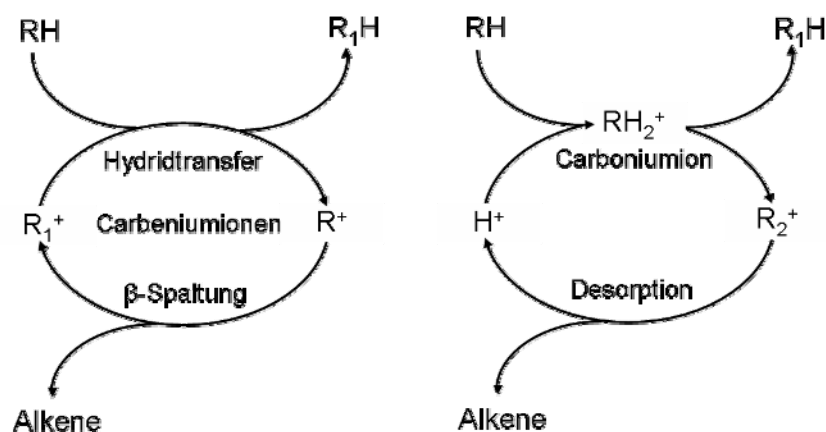


Bild 4.6: Vergleich von klassischem (bimolekularem) Cracken von Alkanen (linker Teil) und nichtklassischem (protolytischem) Haag-Dessau-Cracken (rechter Teil) nach [48].

Die Klassifizierung der nach dem klassischen bimolekularen Mechanismus ablaufenden  $\beta$ -Spaltung wurde nach dem Grad der Verzweigung der Carbeniumionen vorgenommen (Bild 4.7) [55, 56]. Die unterschiedlichen Typen sind dabei in von oben nach unten entsprechend der Carbeniumionenstabilität zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit angeordnet.

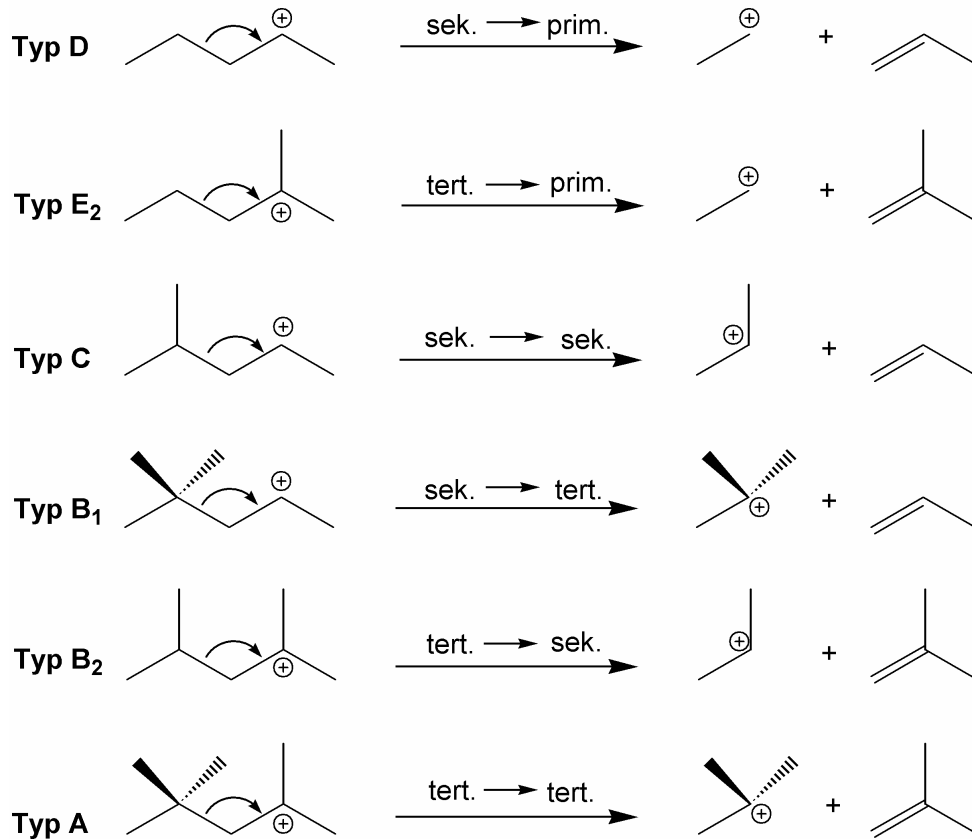


Bild 4.7: Typen der klassischen  $\beta$ -Spaltung mit von oben nach unten entsprechend der Carbeniumionenstabilität zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit nach [55, 56].

Die mechanistischen Vorstellungen von Haag und Dessau basieren auf einem Vergleich der Umsetzungen verschiedener Hexanisomere an Zeolith H-ZSM-5 (MFI). Dabei entstanden mit Wasserstoff, Methan und Ethan in großem Umfang Produkte, deren Bildung anhand des klassischen Mechanismus nicht erklärt werden konnte [51]. Die Reaktionsmöglichkeiten des 3-Methylpentoniumions nach dem nichtklassischen Haag-Dessau-Mechanismus sind in Bild 4.8 zusammengestellt. Den Reaktionspfaden a, b und c folgend, können, wie experimentell beobachtet, Methan, Ethan bzw. Wasserstoff gebildet werden. Als Parameter, die die Reaktion nach dem Haag-Dessau-Mechanismus begünstigen, sind zu nennen:

- Hohe Temperaturen [48, 51, 57, 58],

- geringer Umsatz [48, 51, 58, 59],
- geringer Kohlenwasserstoffpartialdruck [48, 51, 58] und
- sterische Zwänge [51].

Laut Kotrel et al. [48] hindern die Porenabmessungen mittelporiger Zeolithe das Abläufen bimolekularer Crackreaktionen bereits erheblich, monomolekulares Cracken hat hingegen eine hohe Bedeutung. Eine semiquantitative Messgröße für die relative Bedeutung der beiden Crackmechanismen wurde von Wielers et al. [1] eingeführt: Das sogenannte Cracking Mechanism Ratio *CMR* ist definiert als Quotient der Ausbeute von Produkten, welche für die beiden Reaktionswege charakteristisch sind (Gleichung (4.1)):

$$CMR = (Y_{Me} + Y_{Et} + Y_{Et=}) / Y_{i-Bu} \quad (4.1)$$

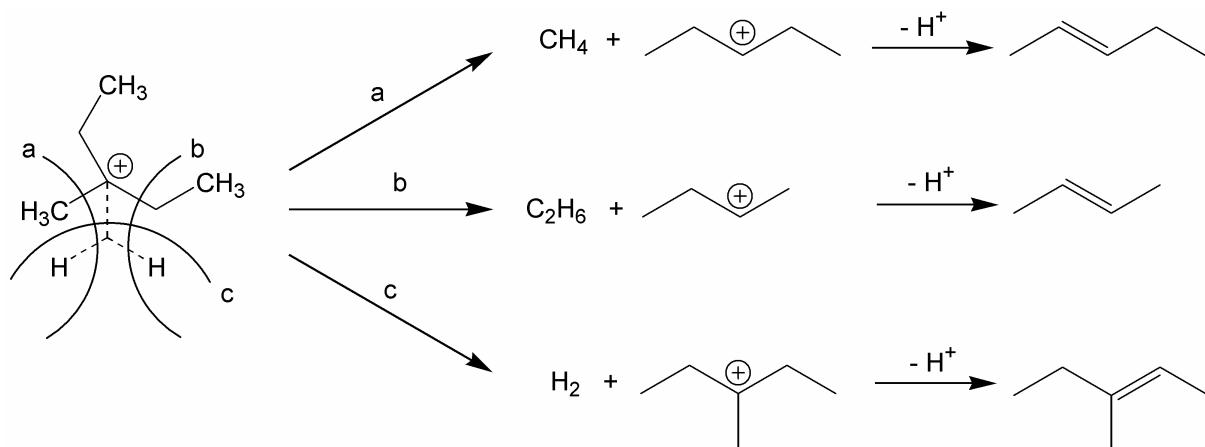


Bild 4.8: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionswege von 3-Methylpentan nach dem nichtklassischen Haag-Dessau-Cracken sowie Übergangszustände für Dehydrier- und Spaltreaktionen nach [51].

Hohe Werte für *CMR* deuten darauf hin, dass die Bedeutung des monomolekularen Crackens groß ist. Eine Verifizierung des monomolekularen Haag-Dessau-Crackens gelang Collins und O'Malley anhand einer theoretischen Beschreibung mit der AM1-Molekülorbitalmethode. Die Simulationsergebnisse geben die Produktzusammensetzung beim säurekatalysierten Cracken von n-Butan und n-Hexan gut wider [60].

Das säurekatalysierte Cracken von Alkanen an mittel- und weitporigen Zeolithen wurde umfassend untersucht [u. a. 1, 11, 48, 49, 51-60]. Auch der Einfluss des Porensystems auf die katalytischen Eigenschaften war Gegenstand zahlreicher Studien. So bestimmt die Porenstruktur laut Zitat [61] vor allem die Desaktivierungsgeschwindigkeit, der Umsatz hängt

jedoch hauptsächlich von der Anzahl der Säurezentren mit einer hohen Säurestärke ab [61]. Nayak und Moffat [62] berichten von einer Abnahme der Crackaktivität für Zeolith H-ZSM-5 (MFI) mit abnehmendem Aluminiumgehalt bis  $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 0,1 \%$ .

Die relative Bedeutung von Primärcracken, Hydridtransfer, Oligomerisierung und bimolekularen Kondensations-/Crackreaktionen beim säurekatalysierten Cracken von Kohlenwasserstoffen werden im Wesentlichen durch die Parameter Reaktionstemperatur und Umsatz bestimmt [63]. Der bimolekulare Hydridtransfer spielt dabei bei niedrigeren Temperaturen ( $T = 300 \text{ °C}$ ) eine wesentlich wichtigere Rolle als bei höheren Temperaturen ( $T \geq 400 \text{ °C}$ ) [64]. An Zwölfringzeolithen ist der bimolekulare Hydridtransfer dominierend, während seine Bedeutung am Zehnringzeolith H-ZSM-5 (MFI) gering ist [65].

Anderson et al. [66] versuchten eine theoretische Vorhersage der optimalen Struktur eines zeolithischen Katalysators für das selektive Cracken von Naphtha zu niederen Olefinen und verglichen diese Berechnungen mit experimentellen Daten. Zwar wurde eine Vielzahl von Zeolithstrukturen einbezogen, von den engporigen Zeolithen jedoch nur die CHA- und die ERI-Struktur. Zudem wurden für Achtringzeolithe keine experimentellen Ergebnisse angegeben. Die für die Erzielung hoher Ausbeuten an Olefinen im  $C_2$ - bis  $C_4$ -Bereich notwendige Hinderung des Hydridtransfers ist an den beiden erwähnten Achtringzeolithen nicht gegeben, da diese große Hohlräume aufweisen und somit einer schnellen Desaktivierung durch Verkokung unterliegen können [66]. In Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen wurde eine Zunahme der Bedeutung des monomolekularen Haag-Dessau-Crackens bei einer Verengung der Poren ermittelt. Insgesamt wurde der Strukturtyp MFI als die Zeolithstruktur dargestellt, welche hinsichtlich Crackaktivität und Selektivität zu niederen Olefinen den besten Kompromiss darstellt.

### **4.3.3 Engporige Zeolithe**

Untersuchungen zum katalytischen Cracken von Alkanen an engporigen Zeolithen wurden aufgrund dessen industrieller Anwendung im Selectoforming-Prozess (siehe Kapitel 4.2) überwiegend an Zeolith Erionit (ERI) in saurer [67-71] oder bifunktionaler Form [72-78] durchgeführt. Eine Studie zum Cracken von n-Octan an Zeolith H,Na,K-Erionit (ERI) und ein Vergleich mit einer Vielzahl an Zehn- und Zwölfringzeolithen zeigte, dass die Bildung leichter Produkte im  $C_1$ - bis  $C_3$ -Bereich dann begünstigt ist, wenn das Porensystem des Zeoliths aus engen Hohlräumen oder nichtlinearen Kanälen aufgebaut ist, wie z. B. bei den Strukturen ERI und MFI (Tabelle 4.5) [67]. Auf der anderen Seite liefern Zeolithe, die voluminöse Kanäle oder Hohlräume enthalten, wie etwa die FAU-Struktur, hohe Selektivitäten zu  $C_4$ -Produkten

(Tabelle 4.5). Außerdem berichteten Mirodatos und Barthomeuf [67], dass an Zeolith H,Na,K-Erionit (ERI) im Gegensatz zu mittel- und weitporigen Zeolithen beim Cracken von n-Octan keine verzweigten Produkte gebildet werden. Im Widerspruch dazu fanden Heck und Chen beim Hydrocracken von n-Butan und n-Heptan [75] bzw. Naphtha [76] an Zeolith 3,0Ni/H,K,Fe-Erionit (ERI) verzweigte Produkte im C<sub>4</sub>- bis C<sub>7</sub>-Bereich, wenn auch in geringen Mengen.

Kogelbauer und Lercher [68] zogen aus ihren Ergebnisse beim katalytischen Cracken von n-Butan und n-Hexan an Zeolith H,Na,K-Erionit (ERI) den Schluss, dass die n-Alkane nach dem monomolekularen Mechanismus gespalten werden. Magnoux und Guisnet [69] berichteten zudem, dass Zeolith H,K,Na-Erionit (ERI) beim Cracken von n-Heptan bei 450 °C zwar sehr aktiv ist, der Katalysator aber beinahe sofort desaktiviert. Die sehr schnelle Verkokung wurde darauf zurückgeführt, dass polyaromatische Koksbestandteile in einem Erionit-Käfig den Zugang für andere Moleküle zu mehreren anderen [4<sup>12</sup>6<sup>5</sup>8<sup>6</sup>]-Hohlräumen blockieren (pore blockage) [69].

Tabelle 4.5: Eigenschaften der Zeolithe H,Na,K-Erionit (ERI), H,Na-ZSM-5 (MFI) und H,Mg,Na-Y (FAU) und Produktzusammensetzungen beim Cracken von n-Octan in Wasserstoff bei  $T = 450 \text{ °C}$ ,  $p_{n-Hx}/p_{H_2} = 0,06$ ,  $\dot{V}_{ges.} = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  und  $X_{n-Oc} \leq 10 \text{ %}$  nach [67].

| Katalysator                       | H,Na,K-Erionit (ERI)                             | H,Na-ZSM-5 (MFI)                    | H,Mg,Na-Y (FAU)                                   |
|-----------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| Porensystem [5]                   | 8 0,36 x 0,51***                                 | 10 0,51 x 0,55<br>10 0,53 x 0,56*** | 12 0,74 x 0,74***                                 |
| Hohlräume [6]                     | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>5</sup> 8 <sup>6</sup> ] | [6 <sup>5</sup> 10 <sup>4</sup> ]   | [4 <sup>18</sup> 6 <sup>4</sup> 12 <sup>4</sup> ] |
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 23,4   | 3,0                                 | 29,2  |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | 3,5 x <0,5 x <0,5                                | 0,6 x 0,6 x 0,6                     | 1,0 x 1,0 x 1,0                                   |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 78   | 95                                  | 40  |
| S(C <sub>1</sub> ) / %            | 2  | 0,5                                 | 2   |
| S(C <sub>2</sub> ) / %            | 12   | 4                                   | 3   |
| S(C <sub>3</sub> ) / %            | 38   | 43                                  | 26  |
| S(i-C <sub>4</sub> ) / %          | 0  | 16                                  | 33  |
| S(n-C <sub>4</sub> ) / %          | 42   | 30                                  | 34  |
| S(C <sub>5+</sub> ) / %           | 6  | 6,5                                 | 2   |

Im Zusammenhang mit dem Hydrocracken langkettiger n-Alkane an bifunktionellen Zeolithen des ERI-Typs wurde der so genannte Hohlraum- [72, 73] bzw. Fenster-Effekt [74] beobachtet. Überraschenderweise entdeckten Chen und Garwood [72, 73], dass langkettige n-Alkane an

Zeolith Pt/H-Erionit (ERI) bevorzugt zu Produkten im C<sub>6</sub>- und C<sub>10</sub>- bis C<sub>12</sub>-Bereich, jedoch kaum zu Produkten mit einer anderen Anzahl an Kohlenstoffatomen umgesetzt wurden. Gorrington [74] berichtete zudem von einer nichtlinearen Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Anzahl der Kohlenstoffatome für n-Alkane in Zeolith Linde T (ERI-OFF-Intermediat). Nach jahrzehntelanger kontroverser Diskussion über diese Ergebnisse verifizierten Dubbeldam et al. [79, 80] diese Effekte durch quantenmechanische Rechnungen. Dabei wurde eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten von n-Alkanen für die Zeolithstrukturen CHA, ERI und LTA immer dann beobachtet, wenn die Größe der n-Alkane mit den Abmessungen der Hohlräume vergleichbar war. In diesem Kontext ist auch die Beobachtung von Santilli und Zones [81] zu sehen, dass an einem Zehnringzeolith H-ZSM-5 (MFI) n-Hexan und n-Hexadecan ähnlich schnell umgesetzt wurden, am Achtringzeolith H-SSZ-16 (AFX) die Anwesenheit von n-Hexadecan den Umsatz an n-Hexan aber deutlich reduzierte. Für dieses Phänomen wurde der Begriff der sekundären Formselektivität (Secondary Shape Selectivity) eingeführt [81].

Die im Zusammenhang mit Zeolith Erionit (ERI) bereits erwähnte Eduktformselektivität des Crackens von Alkanen unterschiedlicher Größe (siehe Kapitel 4.2) wurde bereits vor über zwanzig Jahren dafür genutzt, aus den Eigenschaften von Zeolithen beim katalytischen Cracken Aussagen über ihr Porensystem abzuleiten. Zur Bestimmung des sogenannten Zwangsindex (Constraint Index *CI*) wurde eine äquimolare Mischung von n-Hexan und 3-Methylpentan an sauren Zeolithen umgesetzt [82]. *CI* ist als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für das Cracken von n-Hexan und 3-Methylpentan in einem Festbettreaktor bei Atmosphärendruck unter vorgegebenen experimentellen Bedingungen definiert (Gleichung (4.2)): 290 °C ≤ *T* ≤ 510 °C, 0,1 h<sup>-1</sup> ≤ *LHSV* ≤ 1 h<sup>-1</sup>,  $\dot{V}_{n-Hx} / \dot{V}_{ges.} = \dot{V}_{3-M-Pn} / \dot{V}_{ges.} = 0,1$ , *m*<sub>Kat.</sub> = 1,0 g, *X*<sub>ges.</sub> = 10-60 % [82].

$$CI = k_{n-Hx} / k_{3-M-Pn} = \log(1 - X_{n-Hx}) / \log(1 - X_{3-M-Pn}) \quad (4.2)$$

Wenn die Katalysatorporen ausreichend groß sind, werden beide Alkane gespalten, wobei das verzweigte 3-Methylpentan die höhere Geschwindigkeitskonstante aufweist (*CI* < 1). Höhere Werte für *CI* können durch eine Bevorzugung des schlankeren Reaktanden n-Hexan zustande kommen. Der Zwangsindex wurde ursprünglich entwickelt, um zwischen Acht-, Zehn- und Zwölfringzeolithen allein anhand einer katalytischen Testreaktion differenzieren zu können. Erstere weisen dabei *CI*-Werte größer als 12 auf, für mittelporige Zeolithe liegt *CI* zwischen 1 und 12, Werte von unter 1 deuten auf weitporige Zeolithe hin (Tabelle 4.6) [82].

Tabelle 4.6 vergleicht die experimentell bestimmten *CI*-Werte für ausgewählte Zeolithkatalysatoren. Während viele dieser Zeolithe wie H-Beta (\*BEA), H-ZSM-35 (FER), H-ZSM-5 (MFI), H-SSZ-39 (AEI), H-Erionit (ERI) und H-SSZ-13 (CHA) in das oben

beschriebene Schema passen, weisen vor allem neu entdeckte Zeolithe deutlich abweichende Eigenschaften auf, wie z. B. der Neunringzeolith H-SSZ-23 (STT) mit  $CI = 3,2$ . Besonders die niedrigen  $CI$ -Werte von 1,1 und 4,0 für die Zeolithe H-SSZ-36 (ITE-RTH) und H-SSZ-28 (DDR) überraschen im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Laut Zones und Harris [83] können sie dadurch erklärt werden, dass an diesen Achtringzeolithen die Umsätze sowohl an n-Hexan als auch an 3-Methylpentan gering sind. Interessanterweise wurde an H-SSZ-36 (ITE-RTH) und H-SSZ-23 (STT) auch reines 3-Methylpentan (3-M-Pn) umgesetzt. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass 3-M-Pn anscheinend auch in die Poren des Achtringzeoliths H-SSZ-36 (ITE-RTH) diffundieren kann [83].

Tabelle 4.6: Experimentell bestimmte Werte für den Zwangsindex  $CI$  in Abhängigkeit vom Porensystem der Zeolithkatalysatoren. Die Abmessungen der Zeolithporen sind in nm angegeben. Die Dimensionalität der Porensysteme ist anhand von Sternen wiedergegeben, die Anzahl der Tetraeder in den Porenöffnungen ist fett gedruckt. Als Hohlräume sind alle Käfige, die mindestens Achtringöffnungen besitzen, sowie Kanalkreuzungen aufgeführt, welche größere Abmessungen als die Kanäle aufweisen.

| Zeolith                        | Porensystem [5]  | Hohlräume [6]  | $CI$  | Literatur |
|--------------------------------|--|--|-------|-----------|
| H-Beta (*BEA)                  | <b>12</b> 0,66 x 0,67**, <b>12</b> 0,56 x 0,56*  | -  | 0,6   | [82]      |
| H-ZSM-35 (FER)                 | <b>10</b> 0,42 x 0,54*, <b>8</b> 0,35 x 0,48*  | -  | 4,5   | [82]      |
| H-ZSM-5 (MFI)                  | <b>10</b> 0,51 x 0,55, <b>10</b> 0,53 x 0,56***  | [6 <sup>5</sup> 10 <sup>4</sup> ]  | 8,3   | [82]      |
| H-SSZ-23 (STT)                 | <b>9</b> 0,37 x 0,53*, <b>7</b> 0,24 0,35*   | [4 <sup>6</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>5</sup> 7 <sup>2</sup> 9 <sup>2</sup> ]  | 3,2   | [83]      |
| H-SSZ-36 (ITE-RTH-Intermediat) | ITE: <b>8</b> 0,38 x 0,43*, <b>8</b> 0,27 x 0,58*<br>RTH: <b>8</b> 0,38 x 0,41*, <b>8</b> 0,25 x 0,56* | [4 <sup>6</sup> 5 <sup>8</sup> 6 <sup>4</sup> 8 <sup>4</sup> ]   | 1,1   | [83]      |
| H-SSZ-28 (DDR)                 | <b>8</b> 0,36 x 0,44**   | [4 <sup>3</sup> 5 <sup>12</sup> 6 <sup>18</sup> 8 <sup>3</sup> ],<br>[5 <sup>18</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>3</sup> ], [4 <sup>6</sup> 5 <sup>6</sup> 8 <sup>3</sup> ] | 4,0   | [83]      |
| H-SSZ-39 (AEI)                 | <b>8</b> 0,38 x 0,38***  | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>6</sup> ]   | > 30  | [84]      |
| H-Erionit (ERI)                | <b>8</b> 0,36 x 0,51***  | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>5</sup> 8 <sup>6</sup> ]   | 38    | [82]      |
| H-SSZ-13 (CHA)                 | <b>8</b> 0,38 x 0,38***  | [4 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>6</sup> ]   | > 100 | [83]      |

Neben Zeolith H-Erionit (ERI) wurden weitere engporige Zeolithe, vor allem solche des LTA-Typs, auf ihre Aktivität im katalytischen Cracken von Alkanen getestet. Häufig wurde die Crackaktivität anhand des sog.  $\alpha$ -Wertes angegeben, der die relative Aktivität im säurekatalysierten Cracken von n-Hexan im Vergleich zu einem Alumosilicat als Katalysator unter definierten Reaktionsbedingungen angibt [85]:  $260\text{ °C} \leq T \leq 538\text{ °C}$ ,  $p_{n-Hx} / p_{He} = 0,20$ ,  $p_{ges.} = 0,1\text{ MPa}$ ,  $V_{Kat.} = 1,5\text{ cm}^3$ , Verweilzeit  $\tau = 9\text{ s}$ . Für die Zeolithe H-ZK-5 (KFI), NH<sub>4</sub>-H-Chabasit (CHA) und H-Alpha (LTA) wurden  $\alpha$ -Werte von 450 [86], > 10000 [86] und 134 [87] angegeben.



An Zeolith H-Chabasit sollen zudem bei  $T = 540\text{ °C}$  auch geringe Mengen 2-Methylpentan umgesetzt worden sein [86]. Zeolith H-Alpha lieferte mit einer Selektivität von 51 %  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukte, die Selektivitäten zu  $C_2$ - und  $C_4$ -Produkten lagen bei jeweils 19 % [87]. An Zeolith H-ZSM-58 (DDR) wurde neben Ethen und Butenen Propen als Hauptprodukt beim katalytischen Cracken von n-Octan detektiert [88].

Die Poren von Achtringzeolithen scheinen durchaus groß genug zu sein, um die Diffusion von verzweigten Kohlenwasserstoffen zu ermöglichen. So beschreiben Misk et al. [89] trotz des großen kinetischen Durchmessers von Isobuten dessen Diffusion in die Poren von Zeolith Ca,Na-A (LTA) bei  $T = 350\text{ °C}$  und die Bildung von Koksablagerungen innerhalb des Porensystems der LTA-Struktur durch Oligomerisierung der Isobutenmoleküle. Erst vor kurzem entdeckten Corma et al. [39] den aluminiumarmen Zeolith H-ITQ-29 mit LTA-Struktur. Ein solcher Zeolith soll beim katalytischen Cracken von 1-Hexen und 4-Methyl-1-penten bei  $T = 500\text{ °C}$  ähnlich aktiv wie Zeolith H-ZSM-5 (MFI) sein. Die formselektiven Eigenschaften sind beim Katalysator H-ITQ-29 (LTA) jedoch deutlich stärker ausgeprägt [39].

Lok et al. [90] testeten zudem die Aktivität verschiedener engporiger Silicoalumophosphate, z. B. H-SAPO-17 (ERI) oder H-SAPO-34 (CHA), beim Cracken von n-Butan und verglichen diese mit der ihrer Alumosilicatanaloga H-Erionit (ERI) und H-Chabasit (CHA). Generell erwiesen sich dabei die Silicoalumophosphate als weniger aktiv. Systematische Arbeiten über die Eigenschaften engporiger Zeolithe beim katalytischen Cracken von n-Alkanen und die zugrunde liegenden mechanistischen Abläufe wurden, mit Ausnahme der Untersuchungen an Zeolithen mit ERI-Struktur, bisher nicht durchgeführt. Insbesondere über die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften engporiger Zeolithe von der Porenstruktur sowie der Größe und Beschaffenheit von Hohlräumen ist wenig bekannt.

#### **4.4 Katalytische Selektivoxidationen an ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen**

Endständig oxyfunktionalisierte Kohlenwasserstoffe wie 1-Octanol sind wichtige Zwischenprodukte in der chemischen und pharmazeutischen Industrie [91]. Die Selektivoxidation von n-Alkanen, insbesondere die regioselektive Oxyfunktionalisierung, stellt jedoch noch immer eine große Herausforderung für die heterogene Katalyse dar. Generell gilt, dass selektive Partialoxidationen leichter mit Wasserstoffperoxid oder organischen Peroxiden wie z. B. tert.-Butylhydroperoxid als Oxidationsmitteln durchgeführt werden können. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist jedoch der Einsatz von molekularem Sauerstoff bzw. Luft zu bevorzugen.

#### 4.4.1 Nutzung formselektiver Effekte in der Oxidationskatalyse an Zeolithen

Ein besonders vielversprechender Ansatz zur heterogen katalysierten regioselektiven Oxidation von n-Alkanen ist die Nutzung formselektiver Effekte an redoxaktiven Molekularsieben. Herron und Tolman [92] beschrieben diesen Ansatz bereits 1987. Die bemerkenswerte Aktivität und Selektivität von Enzymen wie Cytochrom P450 Monoxygenase oder  $\omega$ -Hydroxylase in der Oxidation von Alkanen mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur sollten dabei durch einen Zeolithkatalysator nachgeahmt werden. Tatsächlich gelang es, den beschriebenen Ansatz für die Selektivoxidation von n-Alkanen zu nutzen.

Mit verschiedenen  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Pd}^0/\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Zeolithen konnte die Umsetzung von Alkanen zu Alkoholen mit Wasserstoffperoxid bzw. einer  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Mischung durchgeführt werden [92, 93]. Die Selektivitäten dieser Oxidationen sind bemerkenswert. Zum einen wirken die Katalysatoren eduktformselektiv, d. h. sie differenzieren zwischen Reaktanden ähnlicher Reaktivität, aber unterschiedlicher Größe. Ein Zeolith Ca,Na,Fe-A (LTA) oxidiert z. B. n-Octan 205 mal so schnell zu Octanolen wie Cyclohexan zu Cyclohexanol (Bild 4.9, mittlerer Teil). Ohne die sterischen Limitierungen des engporigen Zeoliths werden die beiden Alkane gleich schnell oxidiert (Bild 4.9, linker Teil). Das Porensystem von Zeolith H,Fe-ZSM-5 (MFI) differenziert aufgrund seiner größeren Porenöffnungen weniger stark zwischen n-Octan und Cyclohexan (Bild 4.9, rechter Teil).

Außerdem begünstigt die Verwendung von redoxaktiven Molekularsieben die Oxyfunktionalisierung am  $\text{C}_1$ -Atom [92, 93]. Während an einem amorphen eisenhaltigen Alumosilicat die Selektivität für die Oxyfunktionalisierung in 1-Position unter 5 % liegt, kann dieser Wert an einem eng- und an einem mittelporigen eisenhaltigen Zeolith auf 35 bzw. 45 % gesteigert werden (Bild 4.9). An diesen zeolithischen Katalysatoren ist 1-Octanol das Hauptprodukt der katalytischen Selektivoxidation von n-Octan mit Wasserstoffperoxid.

An dem hydrophilen Zeolith Ca,Na,Fe-A (LTA) konnten die Reaktionsprodukte nur durch Waschen mit Wasser bzw. sogar durch Auflösen des Zeoliths in konzentrierten Mineralsäuren von der Katalysatoroberfläche desorbiert werden. Zur Lösung dieses Problems wurden zwei verschiedene Ansätze vorgeschlagen:

1. Verwendung eines hydrophoben Zeoliths, z. B. von Zeolith ZSM-5 mit  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} > 16$ . Ein solcher Zeolith müsste den unpolaren Reaktanden n-Octan bevorzugt

adsorbieren und das polare Produkt (Alkohol bzw. Aldehyd oder Keton) schnell desorbieren.

- Wahl einer Kombination aus Größe der Reaktanden und Abmessungen der Porenöffnungen, welche auch die Desorption sterisch anspruchsvollerer Produkte erlaubt.

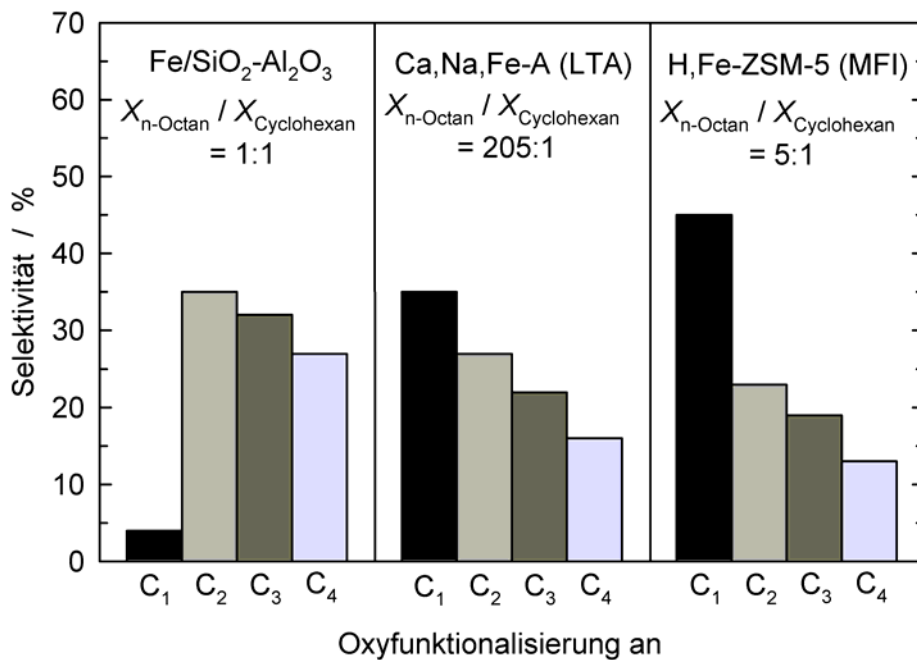


Bild 4.9: Selektivität der Oxyfunktionalisierung an den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> an den Katalysatoren Fe/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca,Na,Fe-A (LTA) und H,Fe-ZSM-5 (MFI) in der Oxidation von n-Octan mit Wasserstoffperoxid nach Herron [93]:  $V_{n\text{-Octan}} = 1 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{CB}} = 1 \text{ mm}^3$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 0,1 \text{ g}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2 \text{ cm}^3$  (30 Ma.-% in Wasser),  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $t_{\text{R}} = 1 \text{ h}$ .

Ansatz 1, d. h. ein Zeolith H,Fe-ZSM-5 (MFI) mit  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} = 17,6$  brachte tatsächlich den gewünschten Effekt. Alle Reaktionsprodukte wurden ohne Zugabe von Wasser oder Säure desorbiert. Für Zeolith H,Fe-ZSM-5 (MFI) wurde in der Selektivoxidation von n-Octan mit Wasserstoffperoxid (genaue Reaktionsbedingungen wie in Bild 4.9 beschrieben) ein TON-Wert von über 50 angegeben [93]. Trotz einer weniger stark ausgeprägten Eduktformselektivität ist die Oxyfunktionalisierung in 1-Position an H,Fe-ZSM-5 (MFI) noch deutlicher bevorzugt als am engporigen Zeolith Ca,Na,Fe-A (LTA). Dies wurde anhand der unterschiedlichen Porensysteme erklärt. In den  $\alpha$ -Hohlräumen der LTA-Struktur kann das n-Octanmolekül leichter verschiedene Konformationen einnehmen als in den Kanälen von Zeolith ZSM-5 (MFI) (siehe Kapitel 4.1).

Neben dem Einbringen von redoxaktiven Metallionen auf Extragerüstpositionen, wie im Fall von  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen in den Arbeiten von Herron und Tolman [92, 93], besteht eine weitere Möglichkeit des Einbringens von redoxaktiven Metallen in Zeolithe in der isomorphen Substitution von Silizium- bzw. Aluminiumatomen auf Tetraederpositionen im Zeolithgerüst durch Metallatome. 1998 gelang es Thomas et al. [94] erstmals, Zeolithkatalysatoren herzustellen, mit denen n-Alkane mit hoher Selektivität in einer Flüssigphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff an dem endständigen Kohlenstoffatom oxyfunktionalisiert werden können. Bereits bei Temperaturen von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{Luft}} = 1,5\text{ MPa}$  wird an einem engporigen Zeolith [Co]APO-18 (AEI), bei dem das Kobalt nach der Calcinierung in der Oxidationsstufe +III vorliegt, n-Octan bevorzugt an der 1-Position oxidiert (Bild 4.10). Bei dieser neuen Klasse von redoxaktiven Molekularsieben scheint es von großer Bedeutung zu sein, die Porenabmessungen des Zeoliths exakt so zu wählen, dass sich die Reaktandmoleküle aufgrund von sterischen Zwängen in den Zeolithporen vorwiegend mit dem terminalen Kohlenstoffatom dem aktiven Kobalt- oder Manganzentrum annähern [94-99]. Existieren diese sterischen Zwänge nicht, wie etwa im weitporigen Zeolith [Co]APO-36 (ATS), so wird n-Octan hauptsächlich in 4-Position oxidiert (Bild 4.10).

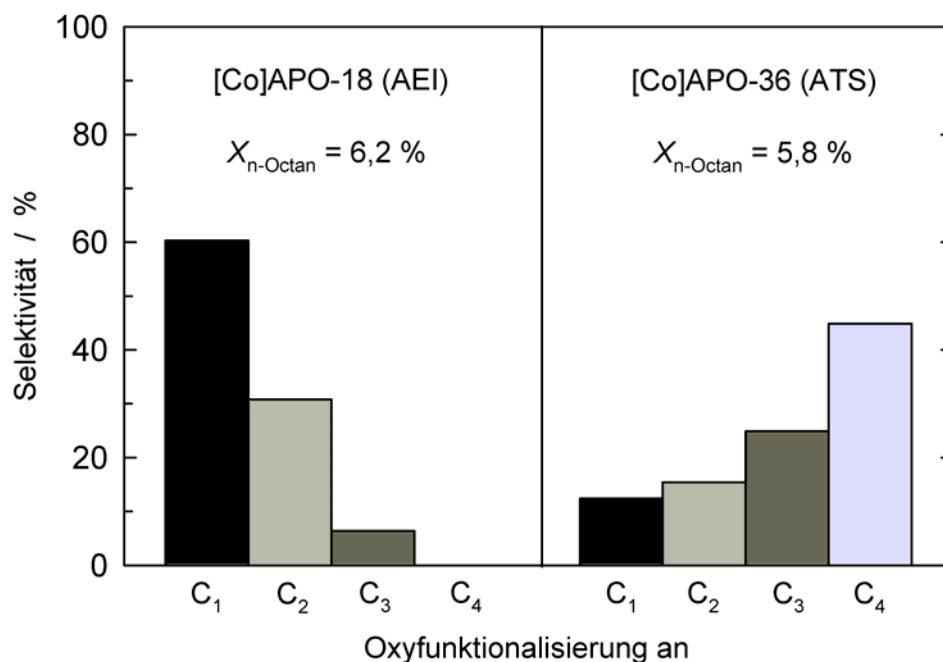


Bild 4.10: Selektivität der Oxyfunktionalisierung an den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> an den Zeolithen [Co]APO-18 (AEI) und [Co]APO-36 (ATS) in der Oxidation von n-Octan mit Luftsauerstoff nach Thomas et al. [95]:  $m_{\text{n-Octan}} = 50\text{ g}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 0,5\text{ g}$ ,  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 1,5\text{ MPa}$ ,  $t_{\text{R}} = 24\text{ h}$ .

Die Präparation der Zeolithe [Co]APO-18 (AEI) und [Mn]APO-18 (AEI) mit der von Thomas et al. [94-99] beschriebenen Aktivität und Selektivität in der aeroben Selektivoxidation von n-Alkanen hat sich jedoch als schwierig erwiesen. Die in anderen Arbeitskreisen synthetisierten kobalt- und mangansubstituierten Alumophosphate mit AEI-Struktur wiesen zum Teil geringere Aktivitäten und Selektivitäten auf. So beobachteten z. B. Tian et al. [100] erst bei einer Temperatur von 120 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre an Zeolith [Co]APO-18 (AEI) signifikante Umsätze in der Selektivoxidation von n-Octan ( $X_{n\text{-Octan}} = 18,9\%$ , Bild 4.11). Unter diesen Reaktionsbedingungen wird jedoch auch in einem Experiment ohne Katalysator von einem n-Octanumsatz von ca. 5 % berichtet. Die Produktverteilungen in den Experimenten mit und ohne Katalysator unterscheiden sich zudem kaum. Zwar wird an Zeolith [Co]APO-18 (AEI) Octanal mit einer Selektivität von 1,4 % erhalten, Hauptprodukte sind jedoch, wie im Fall der Umsetzung ohne Katalysator, die in 2-, 3- und 4-Position oxyfunktionalisierten Kohlenwasserstoffe, also 2-, 3- und 4-Octanol sowie 2-, 3- und 4-Octanon (Bild 4.11).

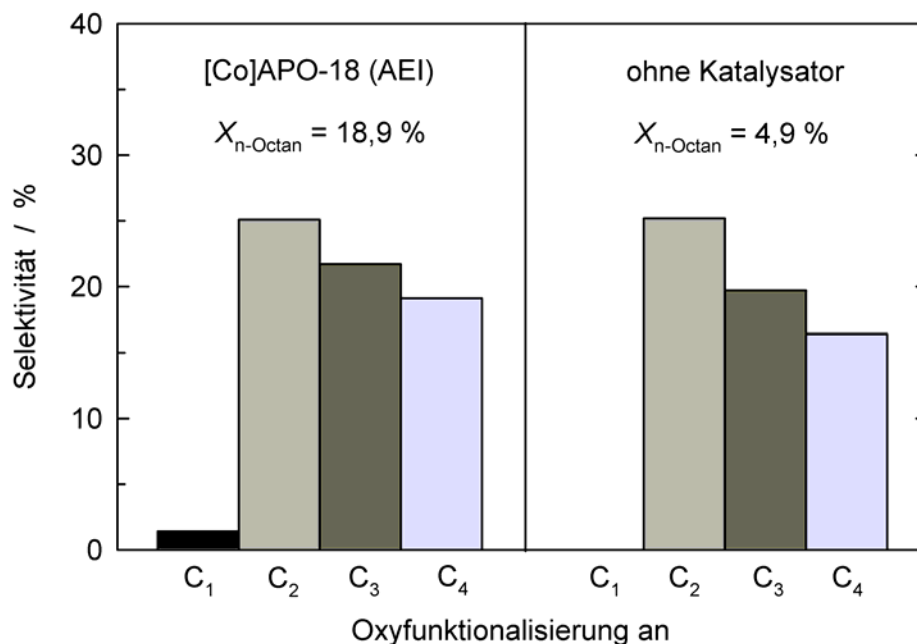


Bild 4.11: Selektivität der Oxyfunktionalisierung von n-Octan mit Sauerstoff an den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> nach Tian et al. [100]:  $m_{n\text{-Octan}} = 20\text{ g}$ ,  $m_{\text{Kat.}} = 1,0\text{ g}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 1,0\text{ MPa}$ ,  $T = 120\text{ °C}$ ,  $t_{\text{R}} = 24\text{ h}$ .

Die von Thomas et al. [94-99] beschriebenen Katalysatorsysteme stellen einen viel versprechenden Ansatz für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die selektive Oxyfunktionalisierung von linearen Alkanen in der Flüssigphase mit molekularem Sauerstoff dar [101]. Viele Fragen, insbesondere hinsichtlich der Desaktivierung durch Leaching

(Herauslösen der aktiven Metallatome aus dem Zeolithgerüst), der Langzeitstabilität der Katalysatoren sowie der Uniformität der aktiven Zentren hinsichtlich Aktivität und Selektivität müssen jedoch noch weiter untersucht werden [101].

Ein ähnlicher Ansatz wurde bei der Oxyfunktionalisierung von n-Alkanen mit Wasserstoffperoxid an titan- und vanadiumsubstituierten Zeolithen des MFI-Typs verfolgt [102, 103]. Bei Temperaturen von 100 °C gelang an Zeolith TS-1 (MFI) zwar die Selektivoxidation von n-Alkanen zu Alkoholen und Ketonen, jedoch mit geringer Regioselektivität [102]. An TS-1 (MFI) [102] wurde die 1-Position von Alkanen überhaupt nicht oxyfunktionalisiert, an VS-2 (MEL) gelang dies zwar, aber mit niedrigen Ausbeuten. Vanadium- und titansubstituierte mittelporige Zeolithe mit MFI- oder MEL-Struktur benötigen in der Selektivoxidation von n-Alkanen generell Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Katalytische Umsetzungen mit Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel sind an diesen Katalysatoren nicht bekannt.

#### **4.4.2 Rutheniumhaltige Materialien in der Oxidationskatalyse**

Rutheniumhaltige Verbindungen sind aufgrund ihrer Redox Eigenschaften (11 verschiedene Oxidationsstufen von  $Ru^{II}$  bis  $Ru^{VIII}$ ) vielversprechende Katalysatoren für Selektivoxidationen. Rutheniumoxid beispielsweise weist eine außerordentlich hohe Aktivität in der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, und zwar bereits unterhalb von 25 °C, auf [104-106]. Dies wurde auf die starke Bindung der Reaktanden an koordinativ ungesättigte Rutheniumatome zurückgeführt [107, 108]. Zudem sollen schwach gebundene Sauerstoffspezies mit freien Koordinationsstellen als Oxidationsmittel dienen können [107, 108]. Rutheniumoxid auf amorphen Trägern wie Alumina oder Silica [109-112] sowie auf mesoporösem MCM-41 immobilisierte Perruthenate [113] haben sich als effiziente Katalysatoren für die aerobe Alkoholoxidation erwiesen.

Auch für die Selektivoxidation von C-H-Bindungen werden in der Literatur Feststoffkatalysatoren auf Rutheniumbasis beschrieben [114-117]. Balint et al. [114] verwendeten metallisches Ruthenium auf Aluminiumoxidträgern für die Selektivoxidation von Methan zu Kohlenstoffmonoxid im Temperaturbereich zwischen 450 und 650 °C. Matushita et al. [115] berichten über rutheniumhaltiges Hydrotalcit als effizienten Katalysator zur Oxyfunktionalisierung aromatischer Verbindungen wie Xanthen, Fluoren oder Diphenylmethan am Kohlenstoffatom in Benzylposition. Mittels eines rutheniumsubstituierten Polyoxometallats gelang es Neumann und Dahan [116], Adamantan selektiv zu hydroxylieren. Besonders bemerkenswert sind die von Yamaguchi und Mizuno beschriebenen  $Ru^{3+}$ -

substituierten Silicowolframate, die in Lösungsmitteln wie Isobutylacetat oder 1,2-Dichlorethan mit molekularem Sauerstoff neben tertiären C-H-Bindungen, z. B. in Adamantan, auch sekundäre C-H-Bindungen, etwa von n-Octan, selektiv oxyfunktionalisieren [117]. Letzteres gelang bei  $T = 110\text{ °C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 0,1\text{ MPa}$  innerhalb von 4 d mit einer Ausbeute von 3 % und einer TON von 64. Die primäre C-H-Bindung wurde nicht oxidiert.

Rutheniumhaltige Zeolithe, insbesondere Zwölfringzeolithe, wurden als Katalysatoren für verschiedene Reaktionen untersucht. So wurden rutheniumhaltige Zeolithe mit FAU-Struktur in der photochemischen Reduktion von Wasser zu Wasserstoff [118], der photochemischen Oxidation von Wasser zu Sauerstoff [119], der Homologisierung von Methan (Bildung von  $\text{C}_{2+}$ -Alkanen) [120], hauptsächlich aber als Katalysator für die Ammoniaksynthese [121-125] untersucht. Die Rutheniumspezies wurden dabei durch Gasphasenabscheidung von Dodecacarbonyltriruthenium [118, 119, 126] und durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Lösung von Hexaamminrutheniumtrichlorid [120-125] hergestellt. Zudem wurde Zeolith Ru/Mordenit (MOR) als formselektiver Katalysator für die N-Methylierung von Melamin mit Methanol beschrieben [127].

Auch mittel- und engporige rutheniumhaltige Zeolithe wurden synthetisiert und katalytisch getestet, z. B. Zeolith Ru/H-ZSM-5 (MFI) [128], Ru,Cu/Na-ZSM-5 [129], Ru/K-A (LTA) [130-132] sowie Ru/Ca-A (LTA) und Ru/Na-A (LTA) [131, 132]. Präpariert wurden diese rutheniumhaltigen Zeolithe durch Auffällung aus einer wässrigen Rutheniumchloridlösung [128], durch Imprägnierung [129, 131, 132] sowie durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Hexaamminrutheniumtrichloridlösung [130]. Aufgrund der großen Hydrathülle von  $\text{Ru}^{3+}$ -Kationen erscheinen diese Modifizierungsmethoden jedoch wenig geeignet, um Rutheniumspezies in die Poren von Acht- und Zehringzeolithen einzubringen. Wellenbüscher et al. [130] sprechen von Rutheniumclustern mit einer Größe von mehreren Nanometern, wobei die innere Oberfläche des Zeoliths nicht an der Stabilisierung der Rutheniumpartikel beteiligt ist. Auch Pârvulescu et al. [128] erklären, dass aufgrund der engen Poren der MFI-Struktur zumindest ein Teil der Rutheniumspezies auf der äußeren Zeolithoberfläche verbleiben könnte. Davis et al. [133, 134] hingegen setzten dem Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese von Zeolith A (LTA)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  zu, wobei intrazeolithische Rutheniumcluster erhalten wurden. Obwohl die durchschnittliche Größe der Rutheniumpartikel deutlich über den kristallographischen Abmessungen der  $\alpha$ -Käfige der LTA-Struktur lag, wurde in der Hydrogenolyse von Ethan und Cyclopropan nur das schlanke Ethan an Zeolith 0,4Ru/Na-A (LTA) umgesetzt.

Über Zeolithkatalysatoren, bei denen Kaliumper Ruthenat [135] bzw. Rutheniumoxid [136, 137] selektiv in die Poren von Zeolithen mit FAU-Struktur eingebracht werden konnte, berichten Wu et al. [135] bzw. Zhan et al. [136, 137]. An einem mit Kaliumper Ruthenat imprägnierten Zeolith K-X (FAU) soll Benzylalkohol eduktformselektiv zu Benzaldehyd oxidiert werden, das sterisch anspruchsvollere Pyren-1-yl-methanol jedoch nicht umgesetzt werden [135]. Rutheniumoxidnanopartikel im Porensystem von Zeolith Ru/Na-X (FAU) können effektiv und selektiv aktivierte und nichtaktivierte Alkohole mit Luftsauerstoff zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen umsetzen (Tabelle 4.7) [136].

Tabelle 4.7: Umsatz und TON für die Alkoholoxidation an rutheniumhaltigen Katalysatoren mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel:  $n_{\text{Alkohol}} = 1 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 3 \text{ cm}^3$ ,  $m_{\text{Zeolith}} = 100 \text{ mg}$  oder  $m_{\text{Rutheniumoxidhydrat}} = 25,6 \text{ mg}$  ( $n_{\text{Ruthenium}} = 7,9 \text{ mmol}$ ).

| Reaktand  | Oxidationsmittel | Katalysator          | $t_R / \text{h}$ | X / % | TON | Literatur |
|---|------------------|----------------------|------------------|-------|-----|-----------|
| Benzylalkohol   | Luft             | Rutheniumoxidhydrat  | 1,5              | 16    | 2   | [136]     |
| Benzylalkohol   | Luft             | Na-X (FAU)           | 4,0              | 0     | 0   | [136]     |
| Benzylalkohol   | Luft             | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 1,5              | 100   | 13  | [136]     |
| 1-Heptanol  | Luft             | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 4,0              | 44    | 6   | [136]     |
| 1-Heptanol  | Luft             | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 20               | 93    | 12  | [136]     |
| 1-Heptanol  | Sauerstoff       | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 4,0              | 98    | 13  | [136]     |
| 2-Heptanol  | Luft             | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 4,0              | 69    | 9   | [136]     |
| Benzylalkohol <sup>a)</sup> /<br>9-Hydroxyfluoren <sup>a)</sup> | Luft             | 7,9Ru/Na-X (FAU)     | 1,5              | 100/0 | 6/0 | [136]     |
| 9-Hydroxyfluoren <sup>a)</sup>                                  | Luft             | Rutheniumoxidhydrat  | 1,5              | 51    | 3   | [136]     |
| Benzylalkohol <sup>b)</sup>                                     | Luft             | 6,1Ru/Na-ZSM-5 (MFI) | 16               | 16    | 3   | [138]     |
| 1-Octanol <sup>b)</sup>   | Luft             | 6,1Ru/Na-ZSM-5 (MFI) | 10               | 32    | 5   | [138]     |

<sup>a)</sup>  $n_{\text{Alkohol}} = 0,5 \text{ mmol}$ .

<sup>b)</sup>  $V_{\text{Toluol}} = 4 \text{ cm}^3$ .

Ein Zeolith 7,9Ru/Na-X (FAU) mit einer Rutheniumbeladung von 7,9 Ma.-% Ruthenium oxidiert Benzylalkohol innerhalb von 1,5 h quantitativ zu Benzaldehyd (Tabelle 4.7). Rutheniumoxidhydrat kann zwar ebenfalls als Katalysator verwendet werden, die Oxidation verläuft dann jedoch wesentlich langsamer als an intrazeolithischen Rutheniumoxidnanopartikeln. Ein rutheniumfreier Zeolith Na-X (FAU) weist keinerlei Aktivität in der Alkoholoxidation auf. Auch die Oxidation nichtaktivierter Alkohole wie 1-Heptanol gelingt an Zeolith 7,9Ru/Na-X (FAU), wenn auch deutlich langsamer als die Oxidation von Benzylalkohol. Die Oxidation von 1-Heptanol zu Heptanal kann durch Einsatz von Sauerstoff statt Luft als Oxidationsmittel beschleunigt werden. 2-Heptanol weist im Vergleich zum



isomeren 1-Heptanol eine höhere Reaktivität auf. Die aeroben Alkoholorxidationen an 7,9Ru/Na-X (FAU) können auch eduktformselektiv durchgeführt werden: Von einer äquimolaren Mischung aus Benzylalkohol und 9-Hydroxyfluoren wird am rutheniumhaltigen faujasitischen Zeolith ausschließlich der schlankere Benzylalkohol umgesetzt, während an Rutheniumoxidhydrat ohne Träger auch das sperrige 9-Hydroxyfluoren oxidiert wird.

Auch rutheniumhaltige Zeolithe mit MFI-Struktur sind Katalysatoren für die aerobe Alkoholorxidation, z. B. von Benzylalkohol und 1-Octanol (Tabelle 4.7) [138]. An Zeolith 6,1Ru/Na-ZSM-5 (MFI) verlaufen die Selektioxidationen jedoch deutlich langsamer und mit niedrigerer TON als an 7,9Ru/Na-X (FAU), was neben dem engeren Porensystem und der veränderten Hydrophobizität des Katalysators auch mit dessen Präparation zusammenhängen könnte. Im Gegensatz zu Zeolith 7,9Ru/Na-X (FAU) wurde bei 6,1Ru/Na-ZSM-5 (MFI) das Ruthenium durch Auffällung aus einer wässrigen Rutheniumchloridlösung aufgebracht [138].

Bei den Rutheniumspezies in Zeolith 7,9Ru/Na-X (FAU) handelt es sich um Rutheniumoxidhydratcluster mit einem Durchmesser von 1,3 nm, welche in den Superkägigen der FAU-Struktur verankert sind [136, 137]. Laut röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen besteht Rutheniumoxidhydrat aus Ketten von  $\text{RuO}_6$ -Oktaedern, welche nicht miteinander dreidimensional verknüpft sind [139]. In den Superkägigen der Faujasitstruktur finden nur kurze Abschnitte dieser Ketten Platz, wobei nach Zhan et al. [136, 137] durchschnittlich jeder Rutheniumoxidhydratcluster aus ca. fünf Rutheniumatomen besteht.

Die Synthese von Rutheniumoxidnanoclustern in Zeolith Ru/Na-X (FAU) gelang durch Zugabe von Rutheniumchlorid zum Gel bei der Hydrothermalsynthese [136, 137]. Die Zeolithe Ru/Na-X (FAU) können zudem mit tert.-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon oxidieren [137]. Die Oxidation von n-Alkanen an rutheniumhaltigen Zeolithen, insbesondere unter Nutzung formselektiver Effekte, ist bisher nicht literaturbekannt. Analog zu den von Thomas et al. [94-99] beschriebenen isomorph mit Mangan- und Cobaltionen substituierten Alumophosphaten [Mn]APO-18 (AEI) und [Co]APO-18 (AEI) soll auch die isomorphe Substitution von Zeolith ZSM-5 (MFI) mit Ruthenat(VI) oder Perruthenat(VII) möglich sein [140]. Diese [Ru]ZSM-5 (MFI)-Materialien wurden katalytisch bislang nicht erprobt.

#### 4.4.3 Goldhaltige Materialien in der Oxidationskatalyse

Die Entdeckung, dass die CO-Oxidation an Goldnanopartikeln mit einer Partikelgröße von unter 5 nm bei niedrigen Temperaturen gelingt, war eine Überraschung, da Gold jahrzehntelang als unreaktives Metall galt [141, 142]. Bis vor kurzem beschränkte sich die Anwendung goldhaltiger Zeolithe auch auf eben die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> [143-145]. Das Potential von Gold als Katalysator für Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff ist aber nicht auf diese Reaktion beschränkt [146]. In der Tat berichteten Haruta et al. [147-149] in einer Reihe von Veröffentlichungen über die Gasphasenepoxidierung von Propen mit H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Mischungen an Goldnanopartikeln auf Trägern wie TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [147, 148], Titansilicaten wie dem mittelporigen Zeolith TS-1 (MFI) [149] oder den mesoporösen Materialien [Ti]MCM-41 bzw. [Ti]MCM-48 [149].

Zum Einbringen von Goldpartikeln in meso- und mikroporöse Trägermaterialien sind in der Literatur fünf verschiedene Präparationsmethoden beschrieben:

- Die sog. Monolayer Dispersion (Vermischen des partiell dehydratisierten Zeoliths mit Gold(III)chlorid und Erhitzen im Inertgasstrom bzw. unter Vakuum) [150-158],
- der Ionenaustausch eines Zeoliths in der H-Form mit Au<sup>3+</sup>-Ethyldiaminkomplexen mit anschließender Autoreduktion von Au<sup>3+</sup> durch die Ethyldiaminliganden bei erhöhter Temperatur [159-162],
- die Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Gel bei der Hydrothermalsynthese von Zeolithen [163, 164] oder mesoporösen Alumosilicaten [165, 166],
- der Festkörperionenaustausch von Zeolithen mit Tetrachlorogoldsäure [167] sowie
- die Auffällung goldhaltiger Verbindungen aus wässriger Lösung [149, 168].

Mit Hilfe dieser Methoden soll die Präparation von Goldnanopartikeln in weitporigen Zeolithen mit AFI- [168], FAU- [150, 152-156, 159-162, 164, 167, 168] und MOR-Struktur [157], in mittelporigen Zeolithen mit MFI- [150, 151, 155, 156, 158, 162-164, 168] und MWW-Struktur [167], in engporigen Zeolithen des AEI-Typs [164] sowie in mesoporösen MCM-41-Materialien [164-166] möglich sein. Die so hergestellten Goldpartikel auf zeolithischen oder mesoporösen Trägern wurden hauptsächlich als Katalysatoren für die selektive Reduktion von Stickoxiden [151-153, 155] und für die Cyclohexanoxidation mit molekularem Sauerstoff [162, 163, 165-167] verwendet. Daneben wurde auch die katalytische Aktivität von Zeolith Au/H-Mordenit (MOR) für die Gasphasenumsetzung von Kohlenstoffmonoxid mit Wasser bzw. Sauerstoff sowie die Zersetzung von Ameisensäure beschrieben [157].

Im Zusammenhang mit der aeroben Cyclohexanoxidation an goldhaltigen Zeolithen mit MFI-Struktur fällt auf, dass gemäß Literaturangaben [163, 164, 168] unterschiedliche Methoden für das Einbringen der Goldspezies in den Zeolith geeignet sind, um katalytisch aktive Goldnanopartikel zu präparieren. Dazu soll neben der Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese und anschließender Calcinierung zur Entfernung des organischen Templats [163] auch die Auffällung einer wässrigen Lösung von Tetrachlorogoldsäure [164, 168] geeignet sein. Bisher ist jedoch nicht genug über die Position, die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der Goldcluster in diesen Zeolithen bekannt, um zweifelsfrei bestimmen zu können, ob sie sich in den Zeolithporen oder auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe befinden. Die Nutzung formselektiver Effekte bei der regioselektiven Oxyfunktionalisierung von n-Alkanen an goldhaltigen Zeolithkatalysatoren wurde bisher nicht beschrieben.

#### **4.5 Katalytische Testreaktionen zur Bestimmung der Position von Edelmetallen auf Zeolithen**

Zur Bestimmung der Position von Edelmetallen in Zeolithen wurden in der Literatur verschiedene katalytische Testreaktionen vorgeschlagen [169-177]. Von besonderem Interesse im Hinblick auf die formselektiven Eigenschaften der Katalysatoren ist die Unterscheidung zwischen Edelmetallen in den Poren von Zeolithen und auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle. Zentrale Anforderungen an eine solche katalytische Testreaktion sind [169]:

- Die Testreaktion sollte eine Aussage über die Position der Edelmetalle liefern.
- Die Reaktion sollte so gewählt werden, dass die Produkte leicht und schnell analysiert werden können.
- Der Versuchsaufbau sollte einfach sein und eine effiziente Durchführung der katalytischen Experimente gestatten.
- Die Edukte sollten kommerziell verfügbar sowie preisgünstig sein.

Als besonders geeignet haben sich konkurrierende katalytische Hydrierungen erwiesen [169-175]. In einem typischen Experiment werden zwei Alkene in Anwesenheit von Wasserstoff umgesetzt, wobei nur einer der Reaktanden in die Poren des Zeolithkatalysators diffundieren kann (Bild 4.12). Als Reaktandenmischung können verschiedene Kombinationen aus jeweils einem schlanken und einem sperrigen Alken gewählt werden, wie etwa Propen/i-Buten [170], 1-Hexen/4,4-Dimethyl-1-hexen [172, 173] oder 1-Hexen/2,4,4-Trimethyl-1-penten [169, 174-177].

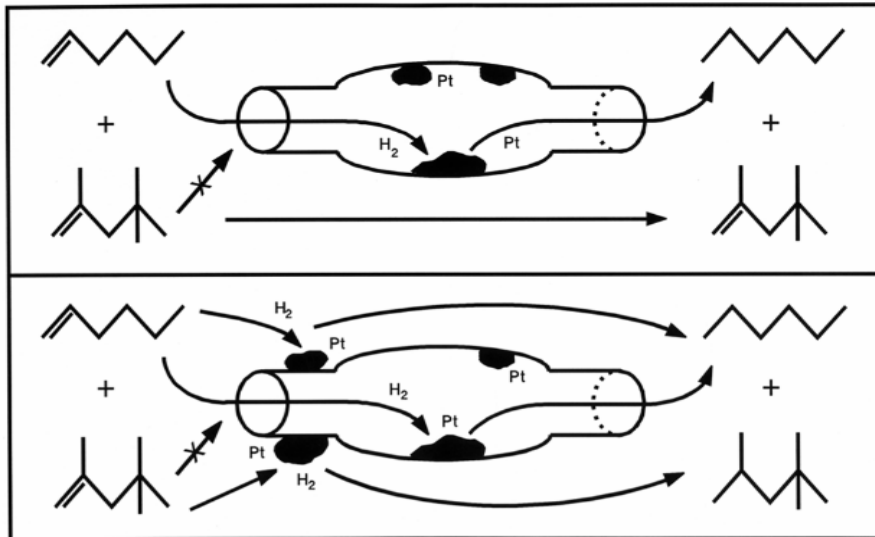


Bild 4.12: Schematische Darstellung der eduktformselektiven Hydrierung eines Gemischs aus 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten nach [174].

Die Mischung aus 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten ist so gewählt, dass beide Edukte an Pt/Aktivkohle mit ähnlicher Geschwindigkeit hydriert werden (Bild 4.13, linke Seite) [174]. Befindet sich nun der überwiegende Teil des Edelmetalls in den Zeolithporen, z. B. Platincluster in den Poren von Zeolith Na-ZSM-5 (MFI), zeigt das konkurrierende Hydrierexperiment von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten eine ausgeprägte Eduktselektivität für die Hydrierung des schlanken Alkens (Bild 4.13, rechte Seite) [174]. Die mit geringer Ausbeute auftretende Hydrierung des sperrigen Alkens kann nun durch Platinpartikel auf der äußeren Kristalloberfläche oder innerhalb der Kanäle nahe dem Porenmund erklärt werden.

Die Anwendbarkeit von konkurrierenden Hydrierungen als katalytische Testreaktionen ist nicht auf den mittelporigen Zeolith ZSM-5 (MFI) beschränkt. Weisz et al. [170] beschrieben bereits 1962 die Anwendung der konkurrierenden Hydrierung von Propen und i-Buten zur Bestimmung der Position von Platin in Zeolith 0,3Pt/Ca-A (LTA) (Bild 4.14, linke Seite). Dieser Zeolith wurde durch Zugabe von Hexachloroplatinsäure zum Synthesegel von Zeolith Na-A (LTA) und anschließenden Ionenaustausch mit einer wässrigen Calciumchloridlösung hergestellt. Ein so hergestellter platinhaltiger Zeolith Ca-A (LTA) hydriert von einer äquimolaren Mischung aus Propen und i-Buten ausschließlich das schlankere Propen (Bild 4.14, linke Seite). Nach der Hydrothermalsynthese sollen sich auf der äußeren Oberfläche Platincluster befunden haben, welche nicht nur Propen, sondern auch i-Buten hydrierten. Die ausschließliche Umsetzung des schlankeren Alkens konnte erst durch wiederholten Ionenaustausch mit einer wässrigen Calciumchloridlösung erreicht werden.

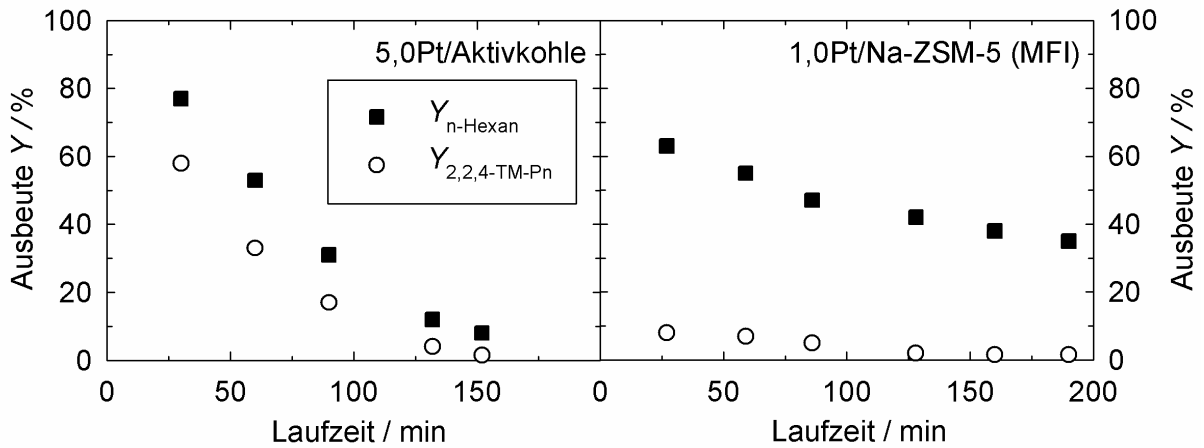


Bild 4.13: Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an 5,0Pt/Aktivkohle bei  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 1,0\text{ g h mol}^{-1}$  (linke Seite) und an Zeolith 1,0Pt/Na-ZSM-5 (MFI) bei  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 30\text{ g h mol}^{-1}$  (rechte Seite) nach [174].

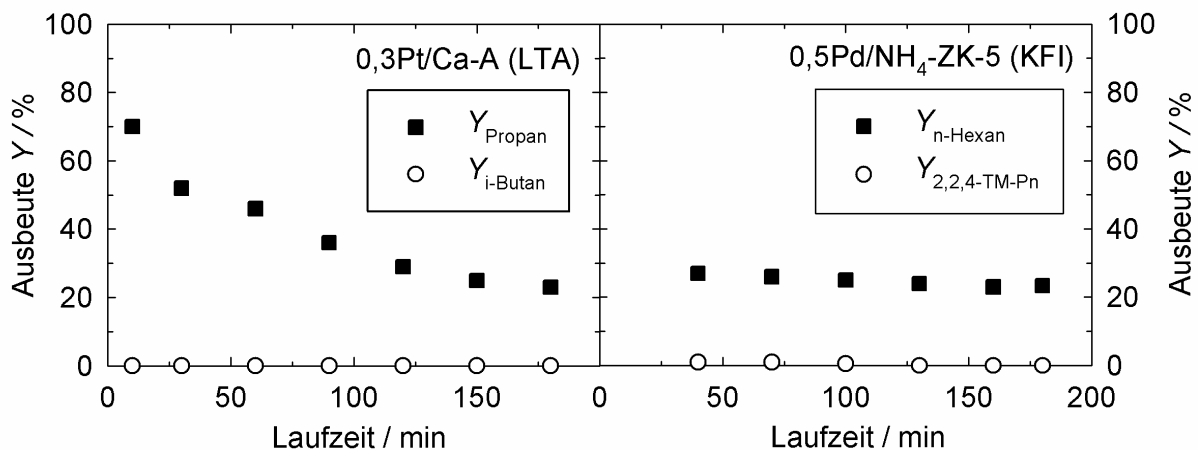


Bild 4.14: Ausbeuten an Propan und Isobutan in der konkurrierenden Hydrierung von Propen und Isobuten an Zeolith 0,3Pt/Ca-A (LTA) bei  $T = 343\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 8,0 \cdot 10^{-6}\text{ g h mol}^{-1}$  (linke Seite) [170] sowie Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an Zeolith 0,5Pd/NH<sub>4</sub>-ZK-5 (KFI) bei  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 10\text{ g h mol}^{-1}$  (rechte Seite) [176].

Neben der Differenzierung zwischen Platinpartikeln im Porensystem von Zeolithen und auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle eignet sich die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten auch zur Bestimmung der Position weiterer Edelmetalle in engporigen Zeolithen. Neben der Position von Platin [169, 170, 172-177] wurde so auch

die Position von Palladium [169, 175-177], Rhodium [175-177] und Nickel [175, 177] in unterschiedlichen engporigen Zeolithen, z. B. Zeolith Alpha (LTA), SAPO-42 (LTA) oder ZK-5 (KFI) bestimmt. Die rechte Seite von Bild 4.14 zeigt als Beispiel hierzu die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an Zeolith 0,5Pd/NH<sub>4</sub>-ZK-5 (KFI). Letzterer Katalysator hydriert nahezu ausschließlich das schlanke Alken.

Auch in diesen Fällen liefert die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten zwar weitgehend qualitative, aber dennoch sehr wertvolle Erkenntnisse über die Position der Edelmetalle. Alternativ zur beschriebenen konkurrierenden Hydrierung eines schlanken und eines sperrigen Alkens wurde das Prinzip der eduktformselektiven Umsetzung auch für weitere Reaktionen beschrieben, etwa die konkurrierende Totaloxidation [170-172] oder das konkurrierende Cracken von Alkanen [170].

## 5 Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt und wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie                    | Hersteller, Reinheit / Zusammensetzung   |
|-------------------------------|--|
| 1-Adamantanammoniumchlorid    | Merck, > 99 Ma.-%  |
| Aluminiumband                 | Aldrich, 99,999 Ma.-% Aluminium  |
| Aluminiumhydroxid             | Fluka, 65 Ma.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 35 Ma.-% H <sub>2</sub> O                                     |
| Ammoniumnitrat                | Merck, > 99 Ma.-%  |
| Cab-osil M5                   | Fluka, pyrogene Kieselsäure  |
| Cäsiumhydroxidmonohydrat      | Fluka, purum   |
| Calciumnitratetetrahydrat     | Merck, p. a.   |
| Chlorbenzol                   | Merck, > 99,5 Ma.-%  |
| Ethanol                       | Fluka, p. a.   |
| 1-Hexen                       | Aldrich, purum   |
| Kaliumhydroxid                | Fluka, p. a.   |
| Kaliumnitrat                  | Fluka, > 99,5 Ma.-%  |
| Ludox AS-40                   | DuPont, 40 Ma.-% SiO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O  |
| Ludox HS-40                   | DuPont, 40 Ma.-% SiO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O  |
| Ludox LS-30                   | DuPont, 30 Ma.-% SiO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O  |
| Kieselsool Typ VP-AC 4038     | Bayer AG, 30 Ma.-% SiO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O  |
| konzentrierte Schwefelsäure   | Fluka, 98 Ma.-% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |
| 18-Krone-6                    | Fluka, purum   |
| Methyliodid                   | Lancaster, 99 Ma.-%  |
| Natriumaluminat               | Riedel-de Haën, 54 Ma.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 41 Ma.-% Na <sub>2</sub> O, 5 Ma.-% H <sub>2</sub> O |
| Natriumhydroxid               | Fluka, p. a.   |
| Natriummetasilikatpentahydrat | Fluka, purum   |
| n-Octan                       | Fluka, > 99,5 Ma.-%  |
| 1-Octanol                     | Fluka, puriss.   |
| Pural SB                      | Condea, 75 Ma.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25 Ma.-% H <sub>2</sub> O                                    |
| Rutheniumchloridhydrat        | ChemPur, 40,5 Ma.-% Ruthenium  |
| Rutheniumoxidhydrat           | Fluka, 60,0 Ma.-% Ruthenium  |

|   |  |
|---|--|
| Seesand                                 | Fluka, purum                               |
| Strontiumnitrat                         | Fluka, p. a.                               |
| Tetrachlorogoldsäure                    | ChemPur, 50 Ma.-% Gold                     |
| Tetraethylammoniumhydroxidlösung        | Fluka, purum, 40 Ma.-% in H <sub>2</sub> O |
| Tetramethylammoniumhydroxid-pentahydrat | Acros, 99 Ma.-%                            |
| Tetrapropylammoniumbromid               | Fluka, purum                               |
| 2,4,4-Trimethyl-1-penten                | Fluka, purum                               |
| Tropin                                  | Acros, 98 Ma.-%                            |

---

## 5.1 Herstellung der Katalysatoren

### 5.1.1 Hydrothermalsynthese von Zeolithen

Mit Ausnahme von Zeolith Y (FAU, Degussa,  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} = 2,7$ ) wurden alle Zeolithe in dieser Arbeit durch Hydrothermalsynthese selbst hergestellt. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Kristallisation in Edelstahlautoklaven ( $V = 300 \text{ cm}^3$ ). Nach den Synthesen wurden die Autoklaven unter fließendem Wasser abgeschreckt, die erhaltenen Zeolithe von der Mutterlauge abfiltriert, mit mindestens  $2 \text{ dm}^3$  demineralisiertem Wasser gewaschen und bei  $80 \text{ °C}$  getrocknet. Zur Entfernung der organischen Template wurde anschließend eine Calciniertung, in der Regel bei  $540 \text{ °C}$ , durchgeführt. Dabei wurden die Zeolithe im Stickstoffstrom aufgeheizt. Bei  $540 \text{ °C}$  wurde der Sauerstoffgehalt auf 20 Vol.-% erhöht. Zeolith Na,TEA-Beta (\*BEA) wurde aufgrund seiner Temperaturempfindlichkeit bei  $450 \text{ °C}$  calciniert. Zeolith Na,TMA-Alpha (LTA) wurde zunächst im Stickstoffstrom für 3 h auf  $540 \text{ °C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf  $300 \text{ °C}$  im Stickstoffstrom wurde der Sauerstoffgehalt auf 20 Vol.-% erhöht, die Temperatur von  $300 \text{ °C}$  für weitere 3 h gehalten, der Zeolith in 80 min auf  $540 \text{ °C}$  erhitzt und dort für weitere 3 h in Luft calciniert [87].

#### 5.1.1.1 Edelmetallfreie Zeolithe

*Templat Methyltropiniumiodid (MTI) für die Synthese von Zeolith ZSM-58 (DDR) [178]*

25,1 g Methyljodid wurden bei  $0 \text{ °C}$  unter starkem Rühren zu einer Lösung von 25,0 g Tropin in 100,0 g Ethanol getropft. Die erhaltene Suspension wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die farblosen MTI-Kristalle abfiltriert, mit ca. 100,0 g Ethanol gewaschen und bei  $80 \text{ °C}$  getrocknet.



*Zeolith Na-A (LTA) [179]*

Eine Lösung von 15,5 g Natriummetasilikatpentahydrat in 41,0 g H<sub>2</sub>O wurde unter Rühren zu einer Lösung von 7,2 g Natriumaluminat in 41,0 g H<sub>2</sub>O gegeben. Nach fünfminütigem Rühren wurde das Gel in einem Polypropylenbecher (Nalgene, V = 125 cm<sup>3</sup>) für 5 h auf 99 °C erhitzt. Zur Aufnahme eines Kristallisationsprofils wurde die Kristallisationszeit zwischen 1 und 8 h variiert.

*Zeolith Na, TMA-Alpha (LTA) [180]*

32,7 g Tetramethylammoniumhydroxidpentahydrat und 1,65 g Natriumaluminat wurden in 45,1 g demineralisiertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 44,3 g Kieselsol wurde 5 min gerührt. Zur Kristallisation wurde das dünnflüssige Gel in einem Polypropylenbecher (Nalgene, V = 125 cm<sup>3</sup>) für 14 d auf 80 °C erhitzt.

*Zeolith Na, TEA-Beta (\*BEA) [181]*

Zu einer Lösung von 1,15 g Natriumaluminat in 30,0 g demineralisiertem Wasser wurden zunächst 37,5 g Tetraethylammoniumhydroxidlösung, dann 72,8 g Kieselsol zugetropft. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 7 d bei 160 °C.

*Zeolith K, Na-Chabasit (CHA) [182]*

30,0 g Zeolith NH<sub>4</sub>, Na-Y (Degussa,  $n_{\text{Si}} / n_{\text{Al}} = 2,7$ ,  $n_{\text{NH}_4} / n_{\text{Al}} = 93 \%$ ) wurden im Stickstoffstrom mit 2 °C min<sup>-1</sup> auf 550 °C erhitzt. Nach 2 h bei 550 °C wurde im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. 21,4 g des so erhaltenen Zeoliths H, Na-Y wurden in einer Lösung von 10,4 g Kaliumhydroxid in 183,0 g demineralisiertem Wasser suspendiert. Nach zehnminütigem Rühren wurde das Gel in einem Polypropylenbecher (Nalgene, V = 250 cm<sup>3</sup>) zur Kristallisation für 5 d auf 95 °C erhitzt.

*Zeolith K-Linde F (EDI) [183]*

2,16 g Aluminiumband wurden in einer Lösung aus 14,0 g Kaliumhydroxid in 30,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. In einer weiteren Lösung aus 14,0 g Kaliumhydroxid in 30,0 g demineralisiertem Wasser wurden 7,3 g Cab-osil M5 suspendiert. Diese Suspension wurde mit der Kaliumaluminatlösung versetzt, für 5 min gerührt und unter gelegentlichem Schütteln in einem Polypropylenbecher (Nalgene, V = 125 cm<sup>3</sup>) für 4 d auf 95 °C erhitzt.

*Zeolith K-Linde W (MER) [184]*

5,0 g Aluminiumhydroxid und 12,4 g Kaliumhydroxid wurden unter Rückfluss in 20,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde nacheinander mit 24,2 g Ludox HS-

40 und 18,5 g demineralisiertem Wasser versetzt. Nach fünfzehnminütigem Rühren wurde das Gel für 2 d auf 150 °C erhitzt.

*Zeolith Na,ADA-NU-3 (LEV)* [185]

Eine Suspension von 5,0 g 1-Adamantanammoniumchlorid in 16,0 g Kieselsol und 32,0 g demineralisiertem Wasser wurde mit einer Lösung von 0,93 g Natriumhydroxid in 14,2 g demineralisiertem Wasser versetzt. Nach dreißigminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gel zur Kristallisation für 9 d unter Rotation auf 180 °C erhitzt.

*Zeolith K,Na-Phillipsit (PHI)* [186]

134,0 g Kieselsol wurden mit einer Lösung aus 3,1 g Natriumhydroxid und 7,5 g Kaliumhydroxid in 72,0 g demineralisiertem Wasser versetzt. Dann wurde innerhalb von 10 min eine Lösung aus 24,3 g Natriumaluminat in 26,2 g demineralisiertem Wasser zugetropft. Nach zwanzigminütigem Rühren wurde das Gel zunächst 24 h bei Raumtemperatur gealtert und dann für 10 d auf 100 °C erhitzt.

*Zeolith Na,Cs-Rho (RHO)* [187]

8,2 g Pural SB und 18,0 g Natriumhydroxid wurden in 28,2 g demineralisiertem Wasser unter Rückfluss, 10,1 g Cäsiumhydroxidmonohydrat in 7,9 g demineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Die Cäsiumhydroxidlösung wurde anschließend mit 150,0 g Ludox LS-30 versetzt und zur wässrigen Natriumaluminatlösung gegeben. Nach zehnminütigem Rühren erfolgte die Kristallisation in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 125 \text{ cm}^3$ ) bei 80 °C für 10 d.

*Zeolith Na,ADA-Sigma-1 (DDR)* [188]

5,0 g 1-Adamantanammoniumchlorid wurden in 16,0 g Ludox LS-30 suspendiert. Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,5 g Natriumhydroxid und 0,25 g Natriumaluminat in 15,0 g demineralisiertem Wasser zugegeben. Zur vollständigen Homogenisierung wurde 30 min lang gerührt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 6 d bei 180 °C unter Rotation.

*Zeolith K,Sr,18-C-6-ZK-5 (KFI)* [189]

Zu einer Mischung von 6,8 g demineralisiertem Wasser und 75,1 g Ludox HS-40 wurde eine Lösung von 1,07 g Strontiumnitrat und 13,4 g 18-Krone-6 in 37,6 g demineralisiertem Wasser gegeben. Nach Spülen mit 12,5 g demineralisiertem Wasser (und Zugabe dieser Lösung zur Mischung) wurde noch weitere 5 min gerührt. 14,8 g Kaliumhydroxid und 7,9 g Aluminiumhydroxid wurden in 25,0 g demineralisiertem Wasser unter Rückfluss gelöst und zur Mischung von Ludox HS-40, Strontiumnitrat und 18-Krone-6 in Wasser gegeben. Nach

erneutem Spülen mit 12,5 g demineralisiertem Wasser und 30 min Rühren wurde das Gel für 7 d in einem Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz auf 150 °C erhitzt.

*Zeolith K,Cs-ZK-5 (KFI) [190]*

5,0 g Cäsiumhydroxidmonohydrat, 6,6 g Kaliumhydroxid und 4,8 g Aluminiumhydroxid wurden unter Rückfluss in 10,6 g demineralisiertem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter Rühren 36,6 g Ludox AS-40 zugegeben. Das Gel wurde weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 60 \text{ cm}^3$ ) für 4 d auf 100 °C erhitzt.

*Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) [178]*

30,0 g Ludox HS-40 wurden mit einer Lösung aus 2,35 g Natriumhydroxid und 0,54 g Natriumaluminat in 126,0 g demineralisiertem Wasser versetzt. Das Gel wurde für 2 d unter Rotation auf 160 °C erhitzt. Zur Aufnahme eines Kristallisationsprofils wurde die Kristallisationszeit zwischen 2 und 12 d variiert.

*Zeolith Na,TPA-ZSM-5 (MFI) [191]*

11,1 g Cab-osil M5 wurden in einer Lösung aus 1,6 g Natriumhydroxid in 32,0 g demineralisiertem Wasser suspendiert. Diese Suspension wurde mit einer Lösung aus 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid in 78,0 g demineralisiertem Wasser versetzt. Nach dreißigminütigem Rühren wurde eine Lösung aus 0,54 g Natriumaluminat in 10,0 g demineralisiertem Wasser zugegeben. Der *pH*-Wert des Gels wurde anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure (ca. 30 Tropfen) auf *pH* = 11 eingestellt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 4 d bei 150 °C unter Rotation. Zur Aufnahme eines Kristallisationsprofils wurde die Kristallisationszeit zwischen 2 und 12 d variiert.

*Zeolith Na,MT-ZSM-58 (DDR) [178]*

Eine Lösung von 13,1 g MTI (eigene Synthese, s. o.) in 24,9 g demineralisiertem Wasser wurde nacheinander mit 27,9 g Ludox HS-40 und einer Lösung aus 2,0 g Natriumhydroxid und 0,87 g Natriumaluminat in 91,9 g demineralisiertem Wasser versetzt. Nach fünfminütigem Rühren wurde das Gel zur Kristallisation für 6 d unter Rotation auf 160 °C erhitzt. Der Aluminiumgehalt von Zeolith Na,MT-ZSM-58 (DDR) wurde durch Variation des Aluminiumgehalts im Synthesegel im Bereich  $0 \leq n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 2,5$  gezielt variiert. Die Gelzusammensetzungen und Kristallisationszeiten für diese Syntheseansätze sowie die Aluminiumgehalte der synthetisierten Zeolithe sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Gelzusammensetzungen, Kristallisationszeiten und  $(n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}))_{Produkt}$ -Verhältnisse für die Synthese von Zeolith Na,MT-ZSM-58 (DDR) mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten.

| Zeolith  | Na,MT-ZSM-58-5,3 (DDR)         | Na,MT-ZSM-58-4,1 (DDR)         | Na,MT-ZSM-58-2,2 (DDR)         | Na,MT-ZSM-58-0,2 (DDR)       |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| $n_{SiO_2} : n_{Al_2O_3} : n_{(MT)_2O} : n_{Na_2O} : n_{H_2O}$ | 100 : 2,5 : 12,5 : 16,5 : 4000 | 100 : 1,4 : 12,5 : 16,5 : 4000 | 100 : 0,5 : 18,5 : 16,5 : 4000 | 100 : 0 : 18,5 : 16,5 : 4000 |
| Kristallisationszeit / d                                       | 6                              | 4                              | 4                              | 3                            |
| $(n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}))_{Produkt} / \%$                  | 5,3                            | 4,1                            | 2,2                            | 0,2                          |

### 5.1.1.2 Edelmetallhaltige Zeolithe

#### *Präparation von $K_2RuO_4$ für die Synthese von Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) [192]*

3,0 g Kaliumhydroxid, 1,0 g Kaliumnitrat und 1,0 g Rutheniumchloridhydrat wurden in einem Nickeltiegel geschmolzen und bis zur Rotglut erhitzt. Die Temperatur von ca. 800 °C wurde 20 min gehalten. Das erhaltene dunkelrote Kaliumruthenat wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

#### *Zeolith 0,5Au/Na-A (LTA) [179]*

Eine Lösung von 0,20 g Tetrachlorogoldsäure in 10,0 g demineralisiertem Wasser wurde innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 7,16 g Natriumaluminat in 31,0 g demineralisiertem Wasser getropft. Nach Zugabe einer Lösung von 15,5 g Natriummetasilikatpentahydrat in 41,0 g demineralisiertem Wasser wurde das zähflüssige Gel zunächst in einem Polypropylenbecher geschüttelt, dann weitere 5 min gerührt und in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 125 \text{ cm}^3$ ) bei 99 °C für 6 h erhitzt.

#### *Zeolith Ru/Na-A (LTA) [179]*

Eine Lösung von 0,25 g Rutheniumchloridhydrat in 10,0 g demineralisiertem Wasser wurde innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 7,2 g Natriumaluminat in 31,0 g demineralisiertem Wasser getropft. Nach Zugabe einer Lösung von 15,5 g Natriummetasilikatpentahydrat in 41,0 g demineralisiertem Wasser wurde das dunkelgrüne, zähflüssige Gel zunächst in einem Polypropylenbecher geschüttelt, dann weitere 5 min gerührt und in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 125 \text{ cm}^3$ ) bei 99 °C für 5 h erhitzt (Zeolith 0,7Ru/Na-A). Für höhere Rutheniumgehalte wurden statt 0,25 g Rutheniumchloridhydrat 0,50, 1,25 bzw. 2,5 g Rutheniumchloridhydrat zugegeben (Zeolithe 1,6Ru/Na-A (LTA), 4,0Ru/Na-A (LTA) bzw. 8,0Ru/Na-A (LTA)). Zur Aufnahme von Kristallisationsprofilen wurden die

Kristallisationszeiten für die unterschiedlichen Rutheniumgehalte jeweils zwischen 1 und 8 h variiert.

*Zeolith 1,5Ru/K-Linde W (MER) [184]*

5,0 g Aluminiumhydroxid und 12,4 g Kaliumhydroxid wurden unter Rückfluss in 20,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 24,2 g Ludox HS-40 versetzt. Eine weitere Lösung aus 1,0 g Rutheniumchloridhydrat in 18,5 g demineralisiertem Wasser wurde innerhalb von 10 min zugetropft. Das dunkelgrüne Gel wurde für 30 min gerührt und anschließend für 4 d auf 150 °C erhitzt.

*Zeolith 0,8Ru/K,Cs-Rho (RHO) [187]*

4,1 g Pural SB und 9,0 g Natriumhydroxid wurden in 14,1 g demineralisiertem Wasser unter Rückfluss, 5,1 g Cäsiumhydroxidmonohydrat in 4,0 g demineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Die Cäsiumhydroxidlösung wurde anschließend mit 70,0 g Ludox LS-30 versetzt und unter Rühren zur wässrigen Lösung von Pural SB und Natriumhydroxid gegeben. Die Rutheniumquelle wurde in Form von 0,5 g Rutheniumchloridhydrat in 5,0 g Ludox LS-30 tropfenweise zugegeben. Nach zehnmütigem Rühren erfolgte die Kristallisation in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 60 \text{ cm}^3$ ) für 20 d bei 80 °C.

*Zeolith 1,4Ru/K,Cs-ZK-5 (KFI) [190]*

10,0 g Cäsiumhydroxidmonohydrat, 13,1 g Kaliumhydroxid und 9,7 g Aluminiumhydroxid wurden unter Rückfluss in 21,2 g demineralisiertem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 1,6 g Rutheniumchloridhydrat in 73,1 g Ludox AS-40 unter Rühren zugegeben. Das Gel wurde weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt und zur Kristallisation in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 125 \text{ cm}^3$ ) für 6 d auf 100 °C erhitzt.

*Zeolith 1,0Au/Na-ZSM-5-tf (MFI) [178]*

30,0 g Ludox HS-40 wurden mit einer Lösung aus 2,4 g Natriumhydroxid und 0,54 g Natriumaluminat in 100 g demineralisiertem Wasser versetzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung aus 0,38 g Tetrachlorogoldsäure in 26,0 g demineralisiertem Wasser innerhalb von 10 min getropft. Zur Kristallisation wurde das erhaltene hellgelbe Gel unter Rotation für 3 d auf 160 °C erhitzt.

*Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) [140]*

30,0 g Ludox HS-40 wurden mit einer Lösung aus 2,4 g Natriumhydroxid, 0,54 g Natriumaluminat und 1,20 g Kaliumruthenat (eigene Synthese, s. o.) in 126,0 g deminerali-

siertem Wasser versetzt. Zur Kristallisation wurde das erhaltene orangefarbene Gel unter Rotation für 3 d auf 160 °C erhitzt.

#### *Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) [3, 178]*

30,0 g Ludox HS-40 wurden mit einer Lösung aus 2,4 g Natriumhydroxid und 0,54 g Natriumaluminat in 100 g demineralisiertem Wasser versetzt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung aus 0,46 g Rutheniumchloridhydrat in 26,0 g demineralisiertem Wasser innerhalb von 10 min getropft. Zur Kristallisation wurde das erhaltene grüne Gel unter Rotation für 2 bis 12 d auf 160 °C erhitzt.

#### *Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) [3, 191]*

11,1 g Cab-osil M5 wurden in einer Lösung aus 1,6 g Natriumhydroxid in 32,0 g demineralisiertem Wasser suspendiert. Diese Suspension wurde mit einer Lösung aus 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid in 70,2 g demineralisiertem Wasser versetzt. Nach dreißigminütigem Rühren wurde eine Lösung aus 0,50 g Natriumaluminat in 9,8 g demineralisiertem Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung wurde innerhalb von 10 min eine Lösung aus 0,56 g Rutheniumchloridhydrat in 8,0 g demineralisiertem Wasser getropft. Der *pH*-Wert des Gels wurde anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure (ca. 30 Tropfen) auf *pH* = 11 eingestellt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 2 bis 12 d bei 150 °C unter Rotation.

#### *Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) [136, 137]*

Eine Suspension von 6,2 g Cab-osil M5 in 30,0 g demineralisiertem Wasser wurde mit einer Lösung aus 4,8 g Natriumaluminat und 8,7 g Natriumhydroxid in 47,6 g demineralisiertem Wasser versetzt. Zu diesem Gel wurde innerhalb von 10 min eine Lösung aus 0,40 g Rutheniumchloridhydrat in 8,0 g demineralisiertem Wasser getropft. Die Kristallisation wurde für 3 d bei 90 °C in einem Polypropylenbecher (Nalgene,  $V = 125 \text{ cm}^3$ ) durchgeführt.

## **5.1.2 Modifizierung von Zeolithen**

### **5.1.2.1 Ionenaustausch mit Ammonium-, Calcium- und Natriumionen**

#### *Ionenaustausch mit Ammoniumionen*

Die Ammoniumform der Zeolithe wurde durch dreimaligen Ionenaustausch mit einem 50-fachen massenbezogenen Überschuss an 1,0 M wässriger Ammoniumnitratlösung durchgeführt. In jedem Austauschschritt wurde eine Suspension des Zeoliths in der wässrigen Ammoniumnitratlösung für 4 h auf 80 °C erhitzt, der Zeolith anschließend von der Lösung abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser nitratfrei gewaschen (mit Nitratteststäbchen

Quantofix, Macherey-Nagel überprüft) und bei 80 °C getrocknet. Der Zeolith K,Cs-ZK-5 (KFI) wurde nach der oben beschriebenen Prozedur sechsfach ausgetauscht (Zeolith NH<sub>4</sub>,Cs-ZK-5-a (KFI)). Außerdem wurde ein Ionenaustausch mit Ammoniumionen gemäß [193] durchgeführt (Zeolith NH<sub>4</sub>,Cs-ZK-5-b (KFI)). Dazu wurden 5,0 g Zeolith K,Cs-ZK-5 (KFI) sechs mal für jeweils 1 h bei 90 °C mit einem 10-fachen massenbezogenen Überschuss einer 1,2 M wässrigen Ammoniumnitratlösung ausgetauscht.

#### *Ionenaustausch mit Calciumionen*

Zur Erhöhung der Adsorptionskapazität für Kohlenwasserstoffe und zum Entfernen von Ruthenium- bzw. Goldpartikeln von der äußeren Kristalloberfläche wurden die edelmetallhaltigen engporigen Zeolithe mit einer wässrigen Calciumnitratlösung ausgetauscht (Tabelle 5.3). Hierzu wurden 5,0 g Zeolithpulver in 175 g einer wässrigen 1 M Calciumnitratlösung suspendiert, 3 h bei 60 °C gerührt, der Zeolith anschließend von der Lösung abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser nitratfrei gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Für Zeolithe des LTA-Typs wurde nur einmal ausgetauscht, bei Zeolithen mit KFI-, MER- und RHO-Struktur wurde der Ionenaustausch mit Calciumionen zweimal für jeweils 3 h bei 60 °C und einmal für 12 h bei 60 °C durchgeführt. Zwischen den Austauschschritten wurden die Zeolithe jeweils von der Lösung abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser nitratfrei gewaschen.

Tabelle 5.3: Chemische Zusammensetzungen der edelmetallhaltigen engporigen Zeolithe in der Calciumform.

| <b>Zeolith</b>           | $n_{Si} / n_{Al}$ | $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | $n_{Ca} / n_{Al}$ |
|--------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 0,7Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 1,1               | 48                                | 0,45              |
| 1,6Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 1,1               | 48                                | 0,45              |
| 4,0Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 1,1               | 48                                | 0,43              |
| 8,0Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 1,1               | 48                                | 0,45              |
| 0,5Au/Ca,Na-A (LTA)      | 1,1               | 48                                | 0,45              |
| 1,4Ru/Ca,Sr,K-ZK-5 (KFI) | 3,3               | 23                                | 0,24              |
| 0,8Ru/Ca,Cs,Na-Rho RHO)  | 3,2               | 24                                | 0,39              |
| 1,5Ru/Ca,K-Linde W (MER) | 1,9               | 34                                | 0,35              |

#### *Ionenaustausch mit Natriumionen*

Zur Überführung von Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) in die Natriumform wurden 1,2 g des Zeoliths in 50 g einer 1 M Natriumnitratlösung suspendiert und 3 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde der Zeolith von der Lösung abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Dieser Ionenaustausch wurde zweimal für jeweils 3 h bei 60 °C und einmal für 12 h bei 60 °C durchgeführt. Zwischen den Austauschschritten

wurden die Zeolithe jeweils von der Lösung abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser nitratfrei gewaschen.

### 5.1.2.2 Modifizierung mit Edelmetallen

Auffällung aus einer wässrigen Rutheniumchloridlösung [138]: Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5-af (MFI)

2,0 g Na-ZSM-5-tf (MFI) wurden in einer Lösung aus 60 mg Rutheniumchloridhydrat und 100 mg Natriumhydroxid in 35 g demineralisiertem Wasser suspendiert und für 90 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Zeolith von der Lösung abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Festkörperionenaustausch mit Tetrachlorogoldsäure [167]: Zeolith 1,0Au/H,-ZSM-5-fa (MFI)

1,1 g NH<sub>4</sub>-ZSM-5-tf (MFI) wurden für 6 h bei 120 °C im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), 20 mg Tetrachlorogoldsäure für 2 h im Vakuum ( $p \approx 1 \text{ kPa}$ ) getrocknet. In einer glove box wurde unter Wasserausschluss und in strömendem Stickstoff Zeolith NH<sub>4</sub>-ZSM-5-tf (MFI) mit Tetrachlorogoldsäure verrieben, wobei ein hellgelbes Pulver entstand. Dieses wurde unter trockenem Stickstoff in einen Glasreaktor überführt, in welchem das Pulver im Wasserstoffstrom ( $\dot{V}_{H_2} = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) in 30 min auf 120 °C erhitzt, 1 h bei 120 °C getrocknet, in 4 h auf 300, 400 oder 500 °C erhitzt, 10 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Ionenaustausch mit einer wässrigen Rutheniumchloridlösung [194]: Zeolith 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI)

5,0 g Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) wurden in einer Lösung von 250 mg Rutheniumchloridhydrat in 100 cm<sup>3</sup> demineralisiertem Wasser suspendiert und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der Zeolith wurde anschließend heiß abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser nitratfrei gewaschen und bei 80 °C getrocknet.

Physikalische Mischung von Zeolith Na,TPA-ZSM-5 (MFI) und Rutheniumoxidhydrat: Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5-pm (MFI)

2,0 g Zeolith Na,TPA-ZSM-5 (MFI) wurden mit 33 mg Rutheniumoxidhydrat durch intensives Verreiben vermischt.



## **5.2 Charakterisierung der Katalysatoren**

### **5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie**

Zur Überprüfung der Phasenreinheit der Zeolithe wurden nach der Hydrothermalsynthese, nach Modifizierungsschritten sowie nach den katalytischen Experimenten Röntgenpulverdiffraktogramme (XRDs) aufgenommen. Dazu wurde ein Siemens D5000 Diffraktometer mit Cu K $\alpha$ -Strahlung bei  $U = 40$  kV und  $I = 30$  mA betrieben. Die Proben wurden in einem Beugungswinkelbereich von  $3^\circ \leq 2\theta < 50^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,04^\circ$  und einer Schrittdauer von 3 s vermessen.

Für Zeolithe des MFI-Typs, die ausgehend von identischen Gelzusammensetzungen synthetisiert worden waren, wurde die relative Kristallinität aus der Fläche unter allen zeolithischen Reflexen im Winkelbereich  $6^\circ < 2\theta < 48^\circ$  berechnet. Bei Zeolithen des LTA-Typs wurden hierfür die (200)-, (220)-, (222)-, (622)-, (642)- und (644/820)-Beugungsreflexe herangezogen. Die höchste relative Kristallinität bei einer Gelzusammensetzung wurde gleich 100 % gesetzt. Kristallinitäten für weitere Proben bei unterschiedlichen Kristallisationszeiten sind im Folgenden relativ zum Zeolith mit der höchsten relativen Kristallinität angegeben.

Die exakte Position der Beugungssignale der Zeolithe wurde durch Verwendung von Siliziumpulver als internem Standard zur Kalibrierung der  $2\theta$ -Achse anhand des Si(111)-Reflexes ( $2\theta = 28,8^\circ$ ) bestimmt. Verschiebungen der Positionen der Beugungsreflexe können durch eine Veränderung der Gitterkonstanten erklärt werden, welche z. B. durch den Einbau von Heteroatomen in das Zeolithgerüst hervorgerufen werden.

### **5.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie**

Die Kristallitgröße und Morphologie der Zeolithe wurden an einem Cambridge CamScan 44 Rasterelektronenmikroskop (REM) bei einer Anregungsspannung von  $U = 5$  kV ermittelt. Mittels einer EDX-Sonde der Firma Edax wurde für cäsiumhaltige Zeolithe der Ammoniumionenaustauschgrad durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX) bestimmt. Hierzu wurden die Al, Si and K K $\alpha$  und Cs L $\alpha$ -Signale herangezogen, als Anregungsspannung wurde  $U = 15$  kV verwendet.

### 5.2.3 Chemische und thermische Analyse

Der Gehalt der Proben an Silizium, Aluminium, Natrium, Kalium, Strontium, Ruthenium und Gold wurde durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES/ICP) an einem Perkin Elmer Plasma 400 Spektrometer bestimmt. Dazu wurden ca. 100 mg der Katalysatoren in Flusssäure (Merck, p. a., 10 Ma.-% in H<sub>2</sub>O) gelöst. Bei Zeolithen mit Rutheniumgehalten über 1,0 Ma.-% wurden 100 mg Zeolith in einer Mischung aus 3 cm<sup>3</sup> Flusssäure (Merck, p. a., 10 Ma.-% in H<sub>2</sub>O) und 8 cm<sup>3</sup> Salzsäure (Fluka, p. a., 37 Ma.-% in H<sub>2</sub>O) unter Erhitzen gelöst. Die Ammoniumionenaustauschgrade wurden aus den per AES/ICP bestimmten Stoffmengen an Aluminium und den jeweiligen Extragerüstkationen bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass die Differenz zwischen der Stoffmenge an Aluminium und der Stoffmenge an Extragerüstkationen ausschließlich durch Ammoniumionen zustande kam. Die Wassergehalte der Katalysatoren wurden durch thermogravimetrische Analyse an einem Gerät des Typs Setsys16/18 (Setaram) nach Lagerung der Zeolithe über gesättigter wässriger Calciumnitratlösung bestimmt.

### 5.2.4 MAS-NMR-Spektroskopie

Die <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer MSL-400 der Firma Bruker mit einem Standardprobenkopf bei einer Resonanzfrequenz von 104,4 MHz aufgenommen. Die Zeolithproben wurden vor den Messungen über gesättigter Calciumnitratlösung hydratisiert. Um die chemische Verschiebung auf ihren isotropen Anteil zu reduzieren und dipolare und quadrupolare Wechselwirkungen auszuschalten, wurde das Zeolithpulver in Rotoren mit 4 mm Durchmesser mit einer Frequenz von 8 kHz um eine Achse gedreht, die um 54,7 ° gegen das Magnetfeld geneigt war (Magic Angle). In Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt wurden zwischen 500 und 6000 Induktionsabfälle akkumuliert. Impulslänge und Taktzeit betragen 4,50 µs bzw. 10 s [2].

### 5.2.5 Adsorption von Kohlenwasserstoffen

Die Adsorptionskapazitäten der beim katalytischen Cracken verwendeten Zeolithe für n-Octan wurden an einer Mikrowaage Cahn D-200 bei  $T = 25\text{ °C}$  und  $p_{n\text{-Oc}} = 1,9\text{ kPa}$  gravimetrisch bestimmt. Die Ammoniumform des Zeoliths wurde dazu zunächst in einer Strömungsapparatur im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) bei 120 °C getrocknet, mit  $1\text{ °C min}^{-1}$  auf 500 °C erhitzt und bei 500 °C innerhalb von 8 h in die H-Form überführt. Vor der Adsorptionsmessung wurden ca. 20 mg des Zeoliths in der H-Form in der Cahn-Waage nochmals für 6 h bei 150 °C im Vakuum ( $p \approx 0,1\text{ Pa}$ ) dehydratisiert [2].

## 5.2.6 Stickstoff- und Wasserstoffadsorption

Stickstoffadsorptionsisothermen wurden an einem Micromeritics ASAP 2010 Instrument bei einer Temperatur von  $-196\text{ °C}$  aufgenommen. Vor den Messungen wurden die Proben bei  $300\text{ °C}$  für 16 h evakuiert. Die Rutheniumdispersion wurde an demselben Gerät gemessen. Dazu wurden 0,5 g  $\text{RuO}_2$ -haltiger Zeolith 30 min lang bei  $250\text{ °C}$  in Luft getrocknet. Die Proben wurden bei  $250\text{ °C}$  evakuiert ( $p < 1\text{ Pa}$ ). Anschließend wurde das Rutheniumoxid für 2 h bei  $250\text{ °C}$  in Wasserstoff reduziert, gefolgt von einem weiteren Evakuierungsschritt (3 h bei  $350\text{ °C}$ ,  $p < 1\text{ Pa}$ ) und dem Abkühlen der Proben im Vakuum. Die Wasserstoffadsorptionsisothermen wurden bei  $T = 35\text{ °C}$  und  $1\text{ kPa} \leq p_{\text{H}_2} \leq 80\text{ kPa}$  aufgenommen. Für die Berechnung der Rutheniumdispersion wurde  $n_{\text{H}}/n_{\text{Ru}} = 1$  angenommen [3].

## 5.3 Durchführung der katalytischen Experimente

### 5.3.1 Versuchsapparatur

Die katalytischen Experimente zum katalytischen Cracken von n-Octan, zur konkurrierenden Hydrierung sowie zu den Gasphasenoxidationen wurden in einer Strömungsapparatur bei Atmosphärendruck durchgeführt (Bild 5.1). Zentrale Bauteile der Apparatur waren zwei Reaktoren, ein Einkomponentensättiger, gefüllt mit Chromosorb (Macherey-Nagel), sowie ein Mehrkomponentensättiger mit bewegter Flüssigphase nach [195, 196]. Für die Förderung der Flüssigphase wurde eine peristaltische Schlauchpumpe mit einem für Kohlenwasserstoffe geeigneten Schlauchmaterial (Norton, TYGON F-4040-A) verwendet. Durch Variation der Trägergasströme sowie Temperierung konnten unterschiedliche Stoffmengenströme eingestellt werden. Reaktor und Sättiger waren aus Glas gefertigt. Auf Glasritzen befanden sich im Einkomponentensättiger das Chromosorb, in den Reaktoren Schüttungen aus pelletisiertem Katalysator. Vor den katalytischen Untersuchungen wurde das Katalysatorpulver gepresst, zermahlen und gesiebt. Für die katalytischen Messungen wurde die Kornfraktion mit  $0,20\text{ mm} < d_{\text{Kat.}} < 0,32\text{ mm}$  verwendet. Mit Hilfe der Vier- und Sechswegeventile konnten die Aktivierungs- und Eduktgasströme wahlweise zu den Reaktoren, zum Gaschromatographen oder ins Abgas geleitet werden. Alle von Edukten bzw. Produkten durchströmte Rohrleitungen sowie Ventilblöcke wurden beheizt, um Kondensation zu vermeiden.

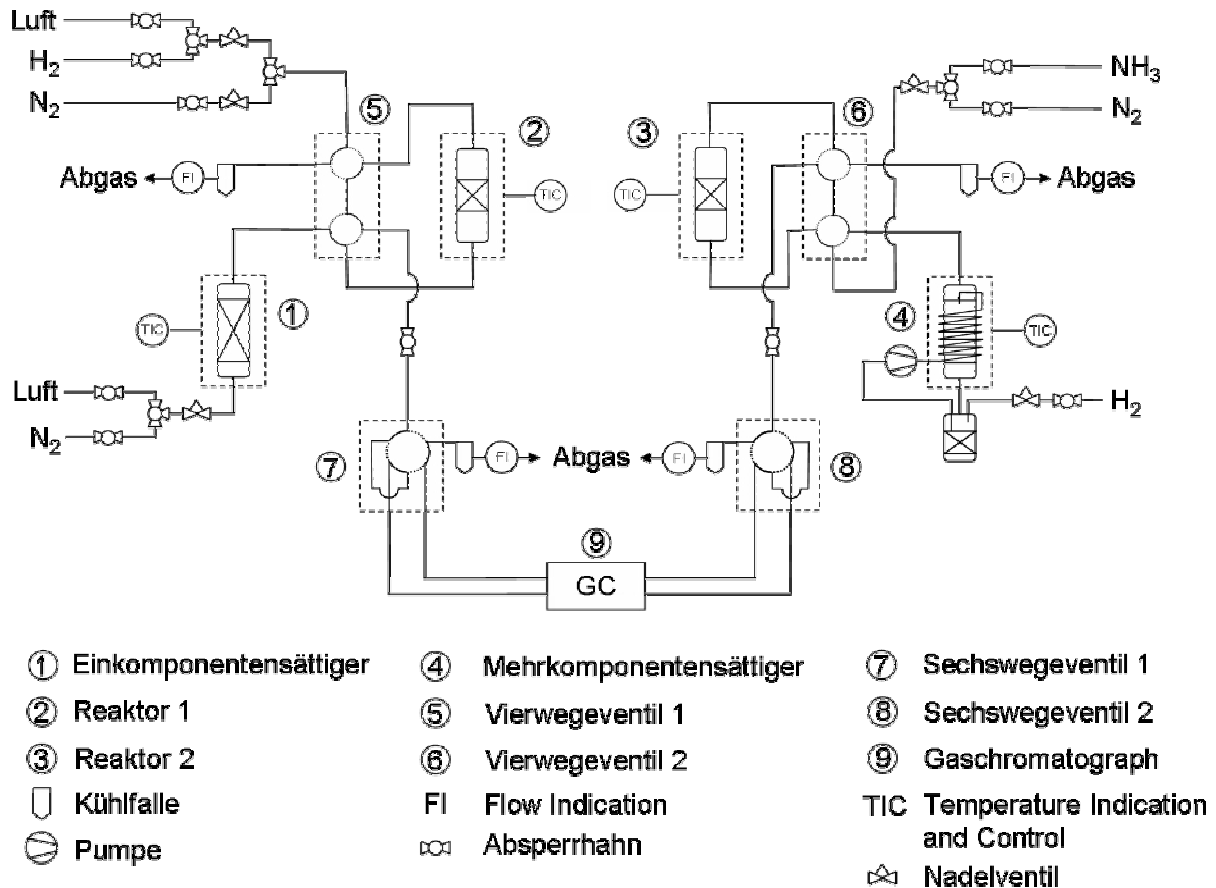


Bild 5.1: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur.

### 5.3.2 Katalytisches Cracken von n-Octan

Die Experimente zum säurekatalysierten Cracken von n-Octan wurden bei Temperaturen im Bereich  $300\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$  durchgeführt [2]. Die Katalysatoren wurden im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) bei  $120\text{ °C}$  getrocknet, mit  $1\text{ °C min}^{-1}$  auf  $500\text{ °C}$  erhitzt und bei  $500\text{ °C}$  für 8 h im Stickstoffstrom in die H-Form überführt. Das Trägergas Stickstoff wurde in einem Einkomponentensättiger bei einer Temperatur von  $20\text{ °C}$  mit n-Octan ( $p_{n\text{-Oc}} = 1,4\text{ kPa}$ ) beladen. Für die Umsetzungen an den Zeolithen H-ZSM-5-tf (MFI), H-Beta (\*BEA) und H-Alpha (LTA) wurden  $m_{Z,fr.} = 10, 10$  bzw.  $20\text{ mg}$  (mit inertem Seesand auf  $200\text{ mg}$  verdünnt) verwendet, um einen Umsatz an n-Octan von ca.  $12\%$  zu erreichen. Um an Zeolith H-Rho (RHO) einen n-Octanumsatz von über  $10\%$  zu erzielen, wurde die Katalysatortrockenmasse auf  $500\text{ mg}$  erhöht. Bei allen anderen Experimenten betrug die Katalysatortrockenmasse  $200\text{ mg}$ . Durch Variation des Trägergasvolumenstroms im Bereich  $8\text{ cm}^3\text{ min}^{-1} \leq \dot{V}_{N_2} \leq 45\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  wurden massenbezogene Raumgeschwindigkeiten zwischen  $0,05$  und  $23,9\text{ h}^{-1}$  erreicht.

### 5.3.3 Konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten

Die katalytischen Experimente zur konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten wurden für rutheniumhaltige Katalysatoren bei  $T = 100\text{ °C}$  [3], für goldhaltige Zeolithe bei  $T = 250\text{ °C}$  durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im Stickstoffstrom ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) bei  $120\text{ °C}$  getrocknet, mit  $1\text{ °C min}^{-1}$  auf  $450\text{ °C}$  erhitzt, bei  $450\text{ °C}$  für 6 h aktiviert und auf Reaktionstemperatur abgekühlt. Um Brønsted-Säurezentren zu vergiften und säurekatalysierte Isomerisierungsreaktionen zu unterdrücken, wurden die Katalysatoren bei Reaktionstemperatur für 1 h mit Ammoniak ( $\dot{V}_{\text{NH}_3} = 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) gespült. Nach einer weiteren Stunde in strömendem Stickstoff ( $\dot{V}_{\text{N}_2} = 25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ) wurde vom Stickstoffstrom auf Reaktionsgas umgeschaltet. Die Reaktionsgasmischung bestand aus äquimolaren Mengen an 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten, jeweils mit einem Partialdruck von  $p_{\text{Alken}} = 7,15\text{ kPa}$ , in Wasserstoff als Trägergas. Diese Mischung wurde mit Hilfe eines Mehrkomponentensättigers mit bewegter Flüssigphase ( $m_{2,4,4\text{-TM-1-Pn}} = 300\text{ g}$ ,  $m_{1\text{-Hx}} = 60\text{ g}$ ) [195, 196] hergestellt. Für die modifizierte Verweilzeit  $W/F_{\text{Alkene}}$  (bezogen auf die Summe beider Alkene), die Katalysatortrockenmasse  $m_{\text{Z,tr.}}$  und den Gesamtvolumenstrom der Reaktandenmischung  $\dot{V}_{\text{ein}}$  wurden Werte zwischen  $2,0$  und  $100,0\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $20$  bis  $400\text{ mg}$ , verdünnt mit inertem Seesand (auf  $400\text{ mg}$  Gesamtkatalysatormasse) bzw.  $25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  verwendet. Bei den Experimenten an den goldhaltigen Zeolithen  $1,0\text{Au/Na-ZSM-5-tf}$  (MFI) bzw.  $0,5\text{Au/Ca,Na-A}$  (LTA) betrug  $m_{\text{Z,tr.}} = 1,0$  bzw.  $3,0\text{ g}$ .

### 5.3.4 Katalytische Selektivoxidationen

Die Gasphasenexperimente zur aeroben Selektivoxidation von n-Octan wurden bei Temperaturen im Bereich  $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$  und einem Trägergasvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Luft}} = 50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  durchgeführt. Das Trägergas wurde in einem Einkomponentensättiger bei einer Temperatur von  $20\text{ °C}$  mit n-Octan ( $p_{\text{n-Oct}} = 1,4\text{ kPa}$ ) beladen. Aus dem Reaktionsgas nach dem Reaktor wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und durch Kapillargaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor analysiert (Tabelle 5.4).

Die Flüssigphasenoxidationen von n-Octan wurden in Druckreaktoren aus Titan Grade 2 mit einem Innenvolumen von  $V_I = 3\text{ cm}^3$  durchgeführt. Die Parameter Temperatur  $T$ ,  $p_{\text{Sauerstoff}}$  bzw.  $p_{\text{Luft}}$  und die Katalysatortrockenmasse  $m_{\text{Z,tr.}}$  wurden in den Bereichen  $100\text{ °C} \leq T \leq 180\text{ °C}$ ,  $0,1\text{ MPa} \leq p_{\text{Sauerstoff}} \leq 2,0\text{ MPa}$  bzw.  $0,1\text{ MPa} \leq p_{\text{Luft}} \leq 10,0\text{ MPa}$  und  $10\text{ mg} \leq m_{\text{Z,tr.}} \leq 1,0\text{ g}$  variiert. Um den Einfluss unterschiedlicher Vorbehandlungsmethoden auf die

katalytische Aktivität und Selektivität zu untersuchen, wurden die Zeolithe vor den katalytischen Experimenten bei 100 °C wahlweise entweder in Stickstoff bzw. in Luft ( $\dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{Luft} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) dehydratisiert oder bei 450 °C im Stickstoff-, Luft- oder Wasserstoffstrom ( $\dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{Luft} = \dot{V}_{H_2} = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) aktiviert.

Die katalytischen Untersuchungen zur Oxidation von 1-Octanol mit Luftsauerstoff wurden in einem Dreihalskolben ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ) mit Rückflusskühler bei Atmosphärendruck in Luft durchgeführt. Die Reaktionsmischung setzte sich aus 1 mmol 1-Octanol, 50 mg Chlorbenzol als internem Standard, 10  $\text{cm}^3$  Toluol als Lösungsmittel und 100 mg Katalysator (bei 100 °C in Luft dehydratisiert) zusammen. Eine Mischung aus dem Reaktanden, dem internen Standard und dem Lösungsmittel wurde zunächst unter Rühren auf die Reaktionstemperatur von 110 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Entnahme einer Probe ( $V = 0,25 \text{ cm}^3$ ) wurde der Katalysator zugegeben. Nach 24 h bei 110 °C wurde der Katalysator abfiltriert und die Zusammensetzung der Reaktionsmischung analysiert.

## 5.4 Analytik

Die Analyse der Produktgasströme beim katalytischen Cracken von n-Octan, der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten sowie der Oxidation von n-Octan bzw. 1-Octanol erfolgte durch Kapillargaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor.

Tabelle 5.4: Chromatographiebedingungen für das katalytische Cracken von n-Octan und für die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten.

| Reaktanden   | n-Oc   | 1-Hx=/2,4,4-TM-1-Pn=   |
|--|--|--|
| Gaschromatograph   | Hewlett Packard Typ 5890A  |  |
| Säule  | HP-PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "M"   | HP-PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "M"                                       |
| Säulenabmessungen<br>(Länge x Innendurchmesser<br>x Filmdicke) | 50 m x 0,53 mm x 0,15 $\mu\text{m}$  | 50 m x 0,53 mm x 0,15 $\mu\text{m}$  |
| Trärgas  | Stickstoff   | Wasserstoff  |
| Säulenvordruck / kPa   | 80   | 60   |
| Säulenstrom / $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$                   | 4,8  | 5,0  |
| Splitverhältnis  | 1:10   | 1:8  |
| Injektortemperatur / °C  | 200  |  |
| Detektortemperatur / °C  | 230  |  |
| Temperaturprogramm   | 3 min bei 120 °C, mit<br>26,67 °C $\text{min}^{-1}$ auf 200 °C,<br>20 min bei 200 °C | 6 min bei 150 °C,<br>mit 10 °C $\text{min}^{-1}$ auf 200 °C,<br>9 min bei 200 °C |

Die Chromatographiebedingungen sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 zusammengefasst. Die Analytik bei den Crackexperimenten war nicht für die Detektion von Wasserstoff ausgelegt. Alle Retentionszeiten und FID-Faktoren der während des katalytischen Crackens von n-Octan und der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen bzw. 2,4,4-Trimethyl-1-penten detektierten Verbindungen sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 im Anhang aufgeführt. Tabelle 9.3 fasst die Retentionszeiten der während den Selektivoxidationen von n-Octan und 1-Octanol detektierten Verbindungen zusammen.

Tabelle 5.4: Chromatographiebedingungen für die Selektivoxidation von n-Octan bzw. 1-Octanol.

|  |  |
|--|--|
| Gaschromatograph   | Hewlett Packard Typ 5890A                                  |
| Säule  | HP-20M (Carbowax 20M)                                      |
| Säulenabmessungen<br>(Länge x Innendurchmesser x<br>Filmdicke) | 50 m x 0,2 mm x 0,2 µm                                     |
| Trägergas  | Wasserstoff  |
| Säulenvordruck / kPa   | 100  |
| Säulenstrom / cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>                | 0,8  |
| Splitverhältnis  | 1:55   |
| Injektortemperatur / °C  | 210  |
| Detektortemperatur / °C  | 250  |
| Temperaturprogramm   | 12 min bei 60 °C,<br>mit 5 °C min <sup>-1</sup> auf 150 °C |

## 5.5 Auswertung der katalytischen Experimente

Die katalytischen Experimente zum katalytischen Cracken von n-Octan und die konkurrierenden Hydrierexperimente wurden wie folgt ausgewertet: Die bei der gaschromatographischen Analyse erhaltenen Peakflächen  $A_j$  verhalten sich zur Masse  $m_j$  der Produkte  $j$  proportional. Die Massen der Produkte  $j$  können mit Hilfe einer gerätespezifischen Konstante  $k$ , der Molmasse  $M_j$  sowie der Anzahl der Kohlenstoffatome  $Z_{C,j}$  berechnet werden (Gleichung (5.1)).

$$m_j = k \cdot \frac{M_j \cdot Z_{C,Standard}}{M_{Standard} \cdot Z_{C,j}} \cdot A_j = k \cdot f_j \cdot A_j \quad (5.1)$$

Auf diese Weise können keine absoluten Werte erhalten werden. Deshalb wurde anhand eines Standards, dessen Flammenionisationsdetektorfaktor (FID-Faktor) gleich 1,0 gesetzt

wurde, normiert. Die in dieser Arbeit verwendeten FID-Faktoren  $f_{i,j}$  wurden der Literatur [197] entnommen (Tabellen 9.1 und 9.2 im Anhang).

Der Umsatz  $X_i$  eines Edukts  $i$  (Gleichung (5.2)), die Ausbeute  $Y_j$  eines Produkts  $j$  (Gleichung (5.3)) sowie die Selektivität  $S_j$  für ein Produkt  $j$  (Gleichung (5.4)) sind im idealen Strömungsrohr anhand der Stoffmengenströme  $\dot{n}_{i,\text{ein}}$  bzw.  $\dot{n}_{i,\text{aus}}$  sowie  $\dot{n}_{j,\text{ein}}$  bzw.  $\dot{n}_{j,\text{aus}}$  der Edukte  $i$  bzw. der Produkte  $j$  sowie der entsprechenden stöchiometrischen Faktoren  $\nu_i$  und  $\nu_j$  definiert:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}}, \quad (5.2)$$

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_j}, \quad (5.3)$$

$$S_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_j} = \frac{Y_j}{X_i}. \quad (5.4)$$

Da in den Eduktgasströmen bei den katalytischen Experimenten keine Produkte enthalten waren, kann Gleichung (5.3) vereinfacht werden (Gleichung (5.5)):

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_j} \quad (5.5)$$

In der stoffmengenbezogenen Auswertung mit Gewichtung der Kohlenstoffatome kann der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{i,\text{ein}}$  aus den Molmassen der Produkte  $M_j$  sowie der Anzahl der Kohlenstoffatome  $Z_{C,i}$  bzw.  $Z_{C,j}$  ermittelt werden (Gleichung (5.6)):

$$\dot{n}_{i,\text{ein}} = \sum_j \frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}} \quad (5.6)$$

Da die Auswertung anhand der Peakflächen im Produktstrom erfolgte, können die Gleichungen (5.5) und (5.6) zusammengefasst werden (Gleichung (5.7)):

$$Y_j = \frac{\frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}}}{\sum_j \frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}}} \quad (5.7)$$



Zusammen mit Gleichung (5.2) ergibt sich daraus zur Berechnung des Umsatzes Gleichung (5.8):

$$X_i = 1 - \sum_j Y_j \quad (5.8)$$

Bei den Untersuchungen zur aeroben Gasphasenoxidation von n-Octan wurde der Umsatz an n-Octan durch Division der Peakfläche von n-Octan  $A_{n-Oc}$  während eines katalytischen Experiments mit der entsprechenden Peakfläche bei einer Leerreaktormessung  $A_{n-Oc, \text{Leerreaktor}}$  unter identischen Reaktionsbedingungen bestimmt. Die Umsätze bei den aeroben Flüssigphasenoxidationen wurden durch Division der Peakfläche des Edukts  $i$  nach der Reaktion  $A_i$  durch die Peakfläche des Edukts  $i$  vor der Katalysatorzugabe  $A_{i,0}$ , jeweils dividiert durch die Peakfläche des internen Standards  $A_{\text{Standard}}$  bzw.  $A_{\text{Standard},0}$  berechnet (Gleichung (5.9)).

$$X_i = 1 - \frac{A_i/A_{\text{Standard}}}{A_{i,0}/A_{\text{Standard},0}} \quad (5.9)$$

Unter der modifizierten Verweilzeit  $W/F_i$  versteht man das Verhältnis aus der Zeolithtrockenmasse und dem Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{i,\text{ein}}$  des Edukts  $i$  (Gleichung (5.10)). Die massenbezogene Raumgeschwindigkeit  $WHSV$  ist als Verhältnis des Stoffmengenstroms  $\dot{n}_{i,\text{ein}}$  und der Zeolithtrockenmasse  $m_{Z,\text{tr.}}$  definiert (Gleichung (5.11)):

$$\frac{W}{F_i} = \frac{m_{Z,\text{tr.}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (5.10)$$

$$WHSV = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}}}{m_{Z,\text{tr.}}} \quad (5.11)$$

## 6 Katalytisches Cracken von n-Octan

### 6.1 Voruntersuchungen und Katalysatorauswahl

Vor den Untersuchungen zum säurekatalysierten Cracken von n-Octan wurde die Stabilität der Zeolithe in der H-Form bei Temperaturen bis  $T = 500\text{ °C}$  und die Zugänglichkeit der Porensysteme für den Reaktand n-Octan überprüft. In den katalytischen Untersuchungen wurden anschließend nur solche Zeolithe verwendet, deren Porensystem für n-Octan zugänglich war und deren Stabilität in der H-Form durch Röntgenpulverdiffraktometrie und  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt worden war.

#### 6.1.1 Charakterisierung der Zeolithkatalysatoren

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller Zeolithe (in der Ammoniumform), die als Katalysatoren für das Cracken von n-Octan verwendet wurden, sind in den Bildern 9.2 und 9.3 im Anhang wiedergegeben. Die Diffraktogramme belegen die Kristallinität und Phasenreinheit der synthetisierten Zeolithe. Die Positionen der Beugungssignale stimmen gut mit den von der Structure Commission der IZA angegebenen Werten überein [198]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind in den Bildern 9.4 und 9.5 im Anhang gezeigt. Die chemische Zusammensetzung, die Kristallitgröße, der Ammoniumaustauschgrad und die Adsorptionskapazität der beim katalytischen Cracken von n-Octan erprobten eng-, mittel- und weitporigen Zeolithe in der H-Form sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengefasst.

Mit Ausnahme der Zeolithe H-Rho (RHO), H,K,Na-Phillipsit (PHI), H,K-Linde W (MER) und H,K-Linde F (EDI) wiesen alle Katalysatoren in der H-Form Adsorptionskapazitäten für n-Octan von mindestens 4,0 % auf (Tabellen 6.1 und 6.2). Die besonders niedrigen Werte für  $m_{\text{n-Oct,ads.}} / m_{\text{Z,tr.}}$  an den Zeolithen mit RHO- und EDI-Struktur können durch die sehr engen Porenöffnungen dieser Strukturen (siehe Tabelle 4.1 in Kapitel 4.1) erklärt werden. Die Porensysteme der Zeolithe mit \*BEA-, CHA-, DDR-, KFI-, LEV-, LTA-, und MFI-Struktur sind für n-Octan gut zugänglich. Die Unterschiede in den Adsorptionskapazitäten an den Zeolithen mit KFI-Struktur kommen hauptsächlich durch die unterschiedlichen Austauschgrade zustande. Für die Zeolithe H,Cs-ZK-5-b (KFI), H,K,Sr-ZK-5 (KFI) und H,Cs-ZK-5-a (KFI) lag der Austauschgrad bei 84, 92 und 96 %, die Adsorptionskapazität  $m_{\text{n-Oct,ads.}} / m_{\text{Z,tr.}}$  nimmt in der gleichen Reihe von 4,0 auf 9,4 % zu (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Eigenschaften der engporigen Zeolithe mit DDR-, LTA-, RHO-, LEV-, KFI- und CHA-Struktur.

| <b>Zeolith</b>                    | <b>H-ZSM-58-5,3<br/>(DDR)</b>         | <b>H-ZSM-58-4,1<br/>(DDR)</b> | <b>H-ZSM-58-2,2<br/>(DDR)</b>           | <b>H-ZSM-58-0,2<br/>(DDR)</b>           |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|---|
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 5,3                                   | 4,1                           | 2,2                                     | 0,2                                     |
| $n_{Si} / n_{Al}$                 | 18                                    | 23                            | 44                                      | ≈ 500                                   |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | Agglomerate,<br><< 1,0 x 1,0 x<br>1,0 | ≤ 0,5 x 1,0 x 1,0             | 0,5 x 1,0 x 1,0<br>bis<br>5,0 x 12 x 12 | 3,0 x 6,0 x 6,0<br>bis<br>7,0 x 15 x 15 |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 99                                    | 98                            | 98                                      | ≈ 75 <sup>a)</sup>                      |
| $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} / \%$  | 21,8                                  | 16,0                          | 4,0                                     | 4,9                                     |

| <b>Zeolith</b>                    | <b>H-Sigma-1-3,6<br/>(DDR)</b> | <b>H-Alpha (LTA)</b> | <b>H-Rho (RHO)</b> | <b>H-NU-3 (LEV)</b>                       |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|---|
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 3,6                            | 21,7                 | 23,8               | 7,1                                       |
| $n_{Si} / n_{Al}$                 | 27                             | 3,6                  | 3,2                | 13  |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | 0,5 x 1,0 x 1,0                | 0,5 x 0,5 x 0,5      | 1,0 x 1,0 x 1,0    | 1,0 x 1,0 x 1,0<br>bis<br>5,0 x 5,0 x 5,0 |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 98                             | 100                  | 100                | 99  |
| $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} / \%$  | 9,9                            | 15,7                 | 2,8                | 7,6                                       |

| <b>Zeolith</b>                    | <b>H,K,Sr-ZK-5<br/>(KFI)</b> | <b>H,Cs-ZK-5-a<br/>(KFI)</b> | <b>H,Cs-ZK-5-b<br/>(KFI)</b> | <b>H,K,Na-<br/>Chabasit<br/>(CHA)</b> |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 20,8                         | 23,6                         | 23,6                         | 26,0                                  |
| $n_{Si} / n_{Al}$                 | 3,8                          | 3,2                          | 3,2                          | 2,8                                   |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | 1,5 x 1,5 x 1,5              | 0,5 x 0,5 x 0,5              | 0,5 x 0,5 x 0,5              | 0,5 x 0,5 x 1,0                       |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 92                           | 96                           | 84                           | 93                                    |
| $n_{Cs} / n_{Al} / \%$            | -                            | 4                            | 16                           | -                                     |
| $n_K / n_{Al} / \%$               | 7,5                          | -                            | -                            | 6,9                                   |
| $n_{Na} / n_{Al} / \%$            | -                            | -                            | -                            | 0,5                                   |
| $n_{Sr} / n_{Al} / \%$            | 0,4                          | -                            | -                            | -                                     |
| $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} / \%$  | 5,6                          | 9,4                          | 4,0                          | 7,2                                   |

<sup>a)</sup> Die Stoffmengen an Natrium und Aluminium lagen nahe an den Detektionsgrenzen des AES/ICP-Spektrometers.

Tabelle 6.2: Eigenschaften der engporigen Zeolithe mit PHI-, MER- und EDI-Struktur, des mittelporigen Zeoliths H-ZSM-5-tf (MFI) sowie des weitporigen Zeoliths H-Beta (\*BEA).

| Zeolith                           | H,K,Na-Phillipsit (PHI) | H,K-Linde W (MER) | H,K-Linde F (EDI) |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 30,3                    | 34,5              | 47,6              |
| $n_{Si} / n_{Al}$                 | 2,3                     | 1,9               | 1,1               |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | 3,0 x 3,0 x 2,0         | 15 x 15 x 25      | 1,5 x 1,5 x 1,5   |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 91                      | 88                | 94                |
| $n_K / n_{Al} / \%$               | 9,2                     | 11,9              | 5,8               |
| $n_{Na} / n_{Al} / \%$            | 0,1                     | -                 | -                 |
| $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} / \%$  | 1,2                     | 0,8               | 0,6               |

| Zeolith                           | H-ZSM-5-tf (MFI) | H-Beta (*BEA)   |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|
| $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$ | 4,6              | 4,0             |
| $n_{Si} / n_{Al}$                 | 21               | 24              |
| Kristallitgröße / $\mu\text{m}^3$ | 1,0 x 1,0 x 1,5  | 1,0 x 1,0 x 1,0 |
| $n_{NH_4} / n_{Al} / \%$          | 99               | 99              |
| $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} / \%$  | 7,3              | 13,4            |

In der Reihe RHO, KFI und LTA verändern sich die Durchmesser der Porenöffnungen von 0,36 nm über 0,39 nm auf 0,41 nm. Aufgrund dessen nimmt auch die Adsorptionskapazität der Zeolithe H-Rho (RHO), H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Alpha (LTA) mit vergleichbaren Aluminiumgehalten, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgraden von 2,8 über 9,4 auf 15,7 % zu. Mit Porenabmessungen von 0,38 nm x 0,38 nm und  $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.} = 7,2 \%$  passt auch Zeolith H,K,Na-Chabasit (CHA) in diese Serie von Katalysatoren.

Zur Untersuchung des Einflusses des Gerüstaluminiumgehalts auf die Eigenschaften der Zeolithe im katalytischen Cracken von n-Octan wurde eine Serie von Zeolithen H-ZSM-58 (DDR) und H-Sigma-1 (DDR) mit Aluminiumgehalten im Bereich  $0,2 \% \leq n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) \leq 5,3 \%$  synthetisiert. In dieser Reihe von Katalysatoren wurde eine deutliche Zunahme der Adsorptionskapazität  $m_{n-Oc,ads.} / m_{Z,tr.}$  mit zunehmendem Gerüstaluminiumgehalt beobachtet. Lediglich für Zeolith H-ZSM-58-0,2 (DDR) lag die Adsorptionskapazität mit 4,9 % etwas höher als beim aluminiumreicheren Zeolith H-ZSM-58-2,2 (DDR). Die unerwartet hohen Adsorptionskapazitäten der Zeolithe H-ZSM-58-4-1 (DDR) und H-ZSM-58-5,3 (DDR) können

zumindest teilweise durch ihre kleinen Kristallitgrößen erklärt werden. Aus der Hysterese in den Stickstoffadsorptionsisothermen dieser beiden Materialien ist ersichtlich, dass Meso- oder Makroporen existieren bzw. Interpartikeladsorption vorliegt.

Die Stabilität der Zeolithe in der H-Form hinsichtlich einer Dealuminierung des Zeolithgerüsts wurde durch  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Signale mit chemischen Verschiebungen zwischen 50 und 60 ppm werden dabei tetraedrisch koordiniertem Aluminium auf Gerüstpositionen, Signale bei ca. 0 ppm typischerweise oktaedrisch koordiniertem Extragerüstaluminium zugeordnet [199]. In Festkörper-NMR-Untersuchungen an Zeolith Y (FAU) konnte jedoch gezeigt werden, dass Signale bei 0 ppm nicht notwendigerweise durch Extragerüstaluminiumspezies verursacht werden. Sie können vielmehr, besonders im Fall von schwach dealuminierten Zeolithen, durch oktaedrisch koordinierte Aluminiumatome im Zeolithgerüst hervorgerufen werden [200, 201].

Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe H-Rho (RHO), H-NU-3 (LEV), H,K,Sr-ZK-5 (KFI), H-ZSM-5-tf (MFI) und H-Beta (\*BEA) nach deren Verwendung beim katalytischen Cracken von n-Octan weisen intensitätsschwache Signale bei ca. 0 ppm auf (Bild 6.1). Diese werden entweder durch eine teilweise Hydratisierung von Gerüstaluminiumatomen oder durch geringe Mengen an Extragerüstaluminiumspezies verursacht. Die fünf genannten Zeolithe sind also hinsichtlich einer Dealuminierung des Zeolithgerüsts unter Reaktionsbedingungen (in Bild 6.1 angegeben) beim katalytischen Cracken von n-Octan stabil. Für die Katalysatoren H,K,Na-Chabasit (CHA) und H-Alpha (LTA) wurden im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum breite Signale bei 0 bzw. ca. 30 ppm beobachtet, welche in der Literatur durch oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium [199] bzw. sowohl durch fünffach koordinierte Aluminiumspezies [199] als auch durch tetraedrisch koordinierte Aluminiumionen [202] auf Extragerüstpositionen erklärt werden. Die Existenz von Signalen bei ca. 30 ppm in  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren wird jedoch immer durch eine Dealuminierung des Zeolithgerüsts verursacht, so dass diese beiden Zeolithe unter Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

Das Dublettsignal bei 54,6 und 49,6 ppm im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von Zeolith  $\text{NH}_4$ -ZSM-58-4,1 (DDR) wird durch die 7 kristallographisch nicht äquivalenten T-Atompositionen in der DDR-Struktur [5] verursacht. Nach dem katalytischen Experiment konnte bei Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) kein zusätzliches durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium verursachtes Signal beobachtet werden. Der Katalysator H-ZSM-58-4,1 (DDR) ist beim katalytischen Cracken von n-Octan demzufolge auch mit einem hohen Gerüstaluminiumgehalt  $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}})$  von 4,1 % hinsichtlich einer Gerüstdealuminierung stabil.

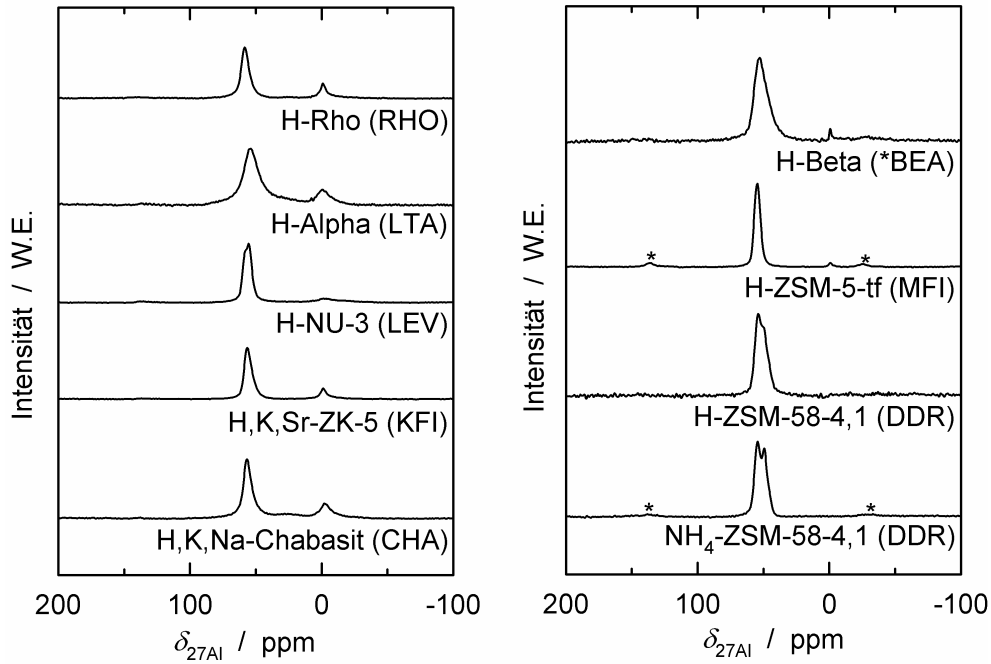


Bild 6.1:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe H,K,Na-Chabasit (CHA), H,K,Sr-ZK-5 (KFI), H-NU-3 (LEV), H-Alpha (LTA), H-Rho (RHO), H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5-tf (MFI) und H-Beta (\*BEA) nach deren Verwendung beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$ ,  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  und  $t_R = 6\text{ h}$  sowie von Zeolith  $\text{NH}_4\text{-ZSM-58-4,1}$  (DDR). Rotationsseitenbanden sind durch Sterne markiert.

Die Zeolithe H,K,Na-Phillipsit (PHI), H,K-Linde F (EDI) und H,K-Linde W (MER) sind dagegen in der H-Form bei  $T = 500\text{ °C}$  völlig instabil. Die geringe Eignung dieser Materialien als Katalysatoren für das säurekatalysierte Cracken von n-Octan belegt ein Vergleich der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren dieser Zeolithe vor und nach den katalytischen Experimenten (Bild 6.2, linker Teil) sowie der Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien nach dem Cracken von n-Octan (Bild 6.2, rechte Seite). Auch die Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe H-Alpha (LTA) und H,K,Na-Chabasit (CHA) bzw. der entsprechenden Zeolithe in der Ammoniumform (Bild 9.2 im Anhang) belegen, besonders im zweiten Fall, eine signifikante Verringerung der Kristallinität. Die Struktur beider Zeolithe blieb unter den Reaktionsbedingungen des katalytischen Crackens aber zumindest teilweise erhalten.

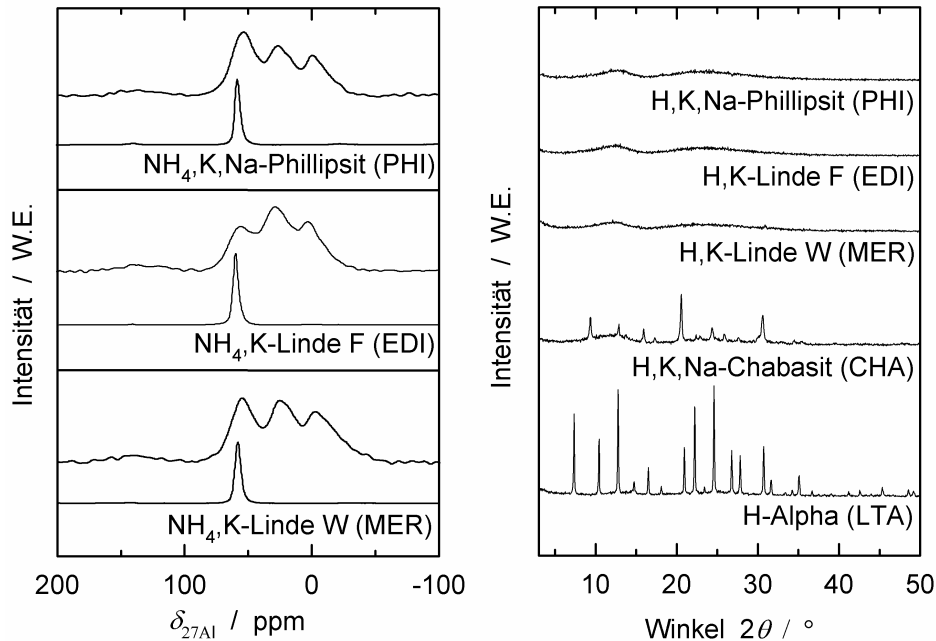


Bild 6.2:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe  $\text{NH}_4,\text{K}$ -Linde W (MER),  $\text{NH}_4,\text{K}$ -Linde F (EDI),  $\text{NH}_4,\text{K},\text{Na}$ -Phillipsit (PHI), jeweils vor (unteres Spektrum) und nach (oberes Spektrum) (linke Seite) sowie XRDs der Zeolithe mit LTA-, CHA-, MER-, EDI- und PHI-Struktur (rechte Seite) nach der Verwendung beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  und  $t_R = 6\text{ h}$ .

### 6.1.2 Katalytisches Cracken

Die katalytischen Experimente zum Cracken von Kohlenwasserstoffen sollten unter Bedingungen durchgeführt werden, unter denen der Einfluss des Gerüstaluminiumgehalts und der Porenstruktur verschiedener Achtringzeolithe auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden konnte. Zudem sollte ein möglichst aussagekräftiger Vergleich der katalytischen Eigenschaften von eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen durchgeführt werden. Die Experimente mussten also unter Bedingungen durchgeführt werden, die auf der einen Seite auch für Zeolithe mit u. U. geringer Crackaktivität Aussagen zu Selektivitäten erlauben, auf der anderen Seite musste jedoch thermisches Cracken ausgeschlossen werden. Dazu wurde in Vorversuchen ohne Katalysator ermittelt, ab welcher Temperatur thermische Crackreaktionen auftreten. In Bild 6.3 ist der Umsatz an n-Octan im leeren Reaktor bei einer modifizierten Verweilzeit von  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Unter den in Bild 6.3 angegebenen Reaktionsbedingungen konnten bei Temperaturen bis 500 °C keine Crackprodukte detektiert werden. Bei  $T = 500$  °C galt dies auch für  $WHSV = 0,16 \text{ h}^{-1}$ . Erst bei noch niedrigeren Werten für  $WHSV$  wurde bei 500 °C thermisches Cracken beobachtet, jedoch nur in geringem Ausmaß ( $X_{n\text{-Oc}} < 2 \%$ ). Dies wurde bei der Auswertung der katalytischen Experimente berücksichtigt. Zusätzlich wurden in regelmäßigen zeitlichen Abständen Leerreaktormessungen durchgeführt, um die Abwesenheit thermischer Crackreaktionen sicherzustellen. Als Reaktand wurde mit n-Octan das n-Alkan ausgewählt, welches alle Typen der  $\beta$ -Spaltung zulässt. Gemäß Bild 4.7 in Kapitel 4.3.2 sind dazu mindestens acht Kohlenstoffatome notwendig. Leichtere Alkane hätten von vornherein das Ablaufen bimolekularer Reaktionen und damit eine Aussage darüber erschwert, ob bimolekulare Crackreaktionen auch an Achtringzeolithen ablaufen.

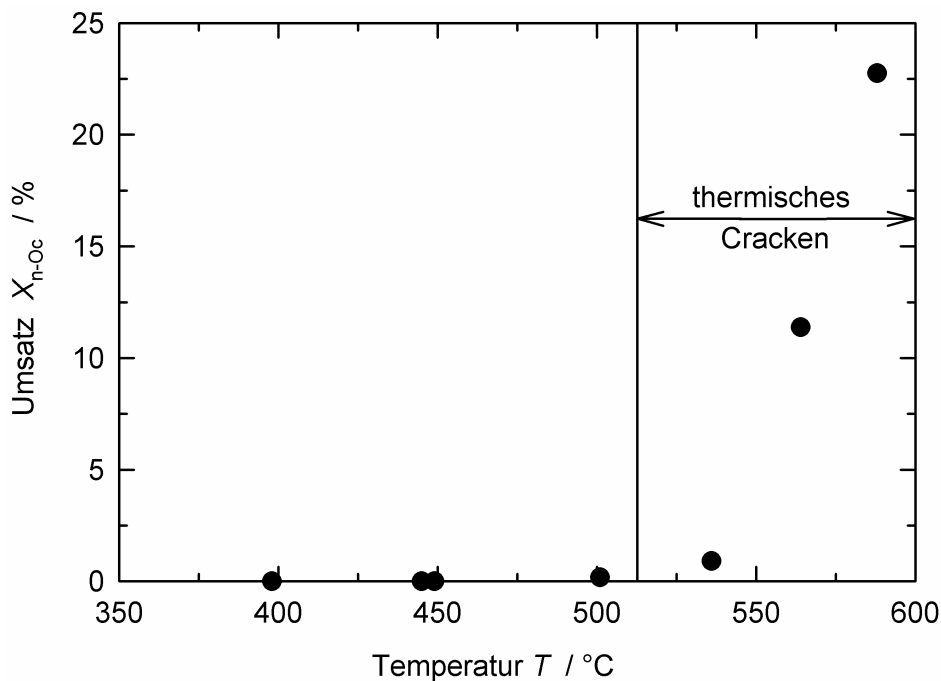


Bild 6.3: Thermisches Cracken beim Spalten von n-Octan im leeren Reaktor bei  $WHSV = 0,32 \text{ h}^{-1}$  und  $395 \text{ °C} \leq T \leq 590 \text{ °C}$ .

## 6.2 Vergleich von eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen

Für einen direkten Vergleich der Produktverteilungen beim säurekatalysierten Cracken von n-Octan wurden die eng-, mittel- und weitporigen Zeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (\*BEA) mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten ( $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) \approx 4 \%$ ), Kristallitgrößen (ca.  $1,0 \text{ }\mu\text{m} \times 1,0 \text{ }\mu\text{m} \times 1,0 \text{ }\mu\text{m}$ ) und Ammoniumaustauschgraden (ca. 98 %) synthetisiert. Durch Variation von  $WHSV$  zwischen  $0,16$  und  $23,9 \text{ h}^{-1}$  wurden an allen drei Zeolithen ähnliche Umsätze zwischen 10,2 und 13,4 % erzielt. Die Produktverteilungen



beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$  an den Acht-, Zehn- und Zwölfkringzeolithen sind in Bild 6.4 zusammengestellt. Mit enger werdenden Poren verschiebt sich das Produktspektrum von  $C_4$ - bis  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen deutlich zu  $C_1$ - bis  $C_3$ -Produkten (Bild 6.4 und Tabelle 6.3). Während am Zwölfkringzeolith H-Beta (\*BEA) weniger als 27 %  $C_1$ - bis  $C_3$ -Produkte detektiert wurden, lag dieser Wert für die Zehn- und Achtringzeolithe H-ZSM-5 (MFI) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei 55 bzw. 78 %. Das Hauptprodukt an allen drei Zeolithkatalysatoren ist Propen. Die mit Abstand höchste Selektivität zu Propen wurde am Achtringzeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) erreicht. Dieser Trend wird anhand der  $C_1$ -Selektivitäten, welche in der gleichen Reihe von 0,4 über 1,8 auf 4,0 % zunahmen, noch deutlicher. Die experimentellen Daten spiegeln die Zunahme der Bedeutung von monomolekularem Cracken von weit- über mittel- zu engporigen Zeolithen eindeutig wider.

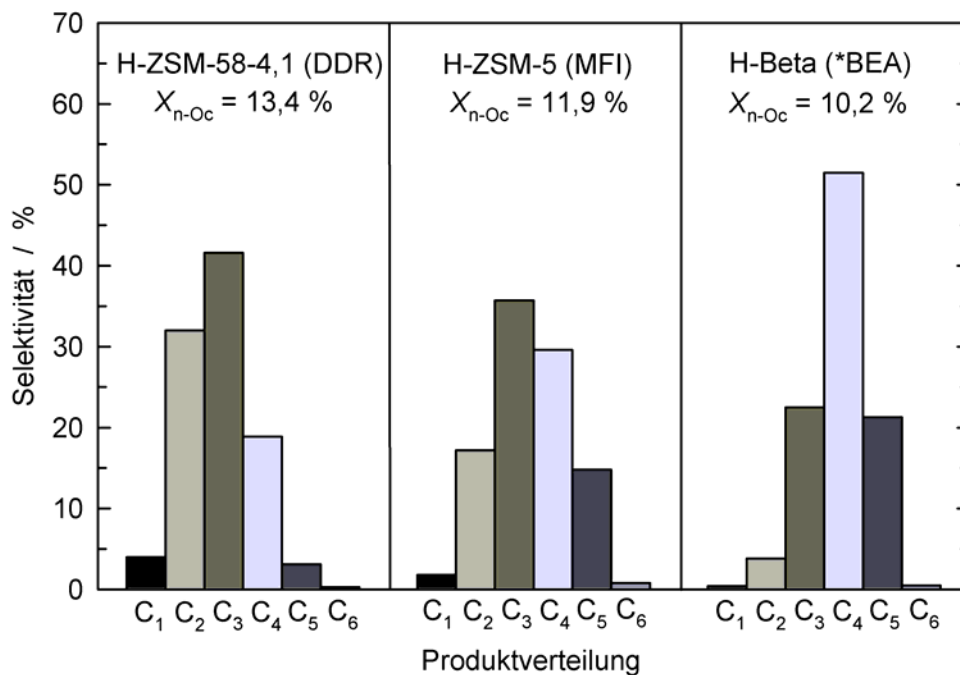


Bild 6.4: Produktverteilung beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16, 14,1$  bzw.  $23,9\text{ h}^{-1}$  für die Zeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) bzw. H-Beta (\*BEA).

Die Verschiebungen in den Produktzusammensetzungen beim katalytischen Cracken von n-Octan an eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen fielen deutlich stärker aus als dies von Mirodatos und Barthomeuf [67] (Tabelle 4.5 in Kapitel 4.3.3) für die Zeolithe H,Na,K-Erionit (ERI), H,Na-ZSM-5 (MFI) und H,Mg,Na-Y (FAU) beschrieben wurde. Als Gründe hierfür sind die in Zitat [67] beschriebenen unterschiedlichen Gerüstaluminiumgehalte, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgrade zu nennen, welche einen direkten Vergleich der

experimentellen Daten und eine Korrelation der Ergebnisse mit den Porensystemen der Zeolithe erschweren.

Tabelle 6.3: Katalytisches Cracken von n-Octan an den Zeolithen H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (\*BEA) mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgraden bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$ .

| Katalysator                                 | H-ZSM-58-4,1<br>(DDR) | H-ZSM-5 (MFI) | H-Beta (*BEA) |
|---|-----------------------|---------------|---------------|
| $WHSV / h^{-1}$                             | 0,16                  | 14,1          | 23,9          |
| $X_{n-Oc} / \%$                             | 13,4                  | 11,9          | 10,2          |
| $S(Me) / \%$                                | 4,0                   | 1,8           | 0,4           |
| $S(Et) / \%$                                | 4,2                   | 4,7           | 1,5           |
| $S(Et=) / \%$                               | 27,8                  | 12,5          | 2,4           |
| $S(Pr) / \%$                                | 3,9                   | 7,7           | 8,4           |
| $S(Pr=) / \%$                               | 37,7                  | 28,0          | 14,1          |
| $S(i-Bu) / \%$                              | 0,2                   | 0,3           | 10,8          |
| $S(n-Bu) / \%$                              | 2,8                   | 7,6           | 12,1          |
| $S(t-2-Bu=) / \%$                           | 5,2                   | 5,4           | 7,0           |
| $S(1-Bu=) / \%$                             | 3,2                   | 3,3           | 4,1           |
| $S(i-Bu=) / \%$                             | 3,8                   | 9,2           | 12,4          |
| $S(c-2-Bu=) / \%$                           | 3,8                   | 3,9           | 5,1           |
| $S(C_{5+}) / \%$                            | 3,4                   | 15,6          | 21,7          |
| $CMR^a)$                                    | 205                   | 62            | 0,4           |
| $CMR^* b)$                                  | 9,2                   | 2,0           | 0,2           |
| $HTC^c)$                                    | 0,19                  | 0,36          | 0,80          |
| $Y(C_2-C_4-Olefine) / Y(C_1-C_4-Paraffine)$ | 5,4                   | 2,8           | 1,4           |

<sup>a)</sup>  $CMR = (Y(C_1) + Y(C_2)) / Y(i-Bu)$ .

<sup>b)</sup>  $CMR^* = (Y(C_1) + Y(C_2)) / (Y(i-Bu) + Y(i-Bu=))$ .

<sup>c)</sup>  $HTC = Y(C_4-Paraffine) / Y(C_4-Olefine)$ .

Als semiquantitative Messgröße für die relative Bedeutung von klassischem bimolekularem und nichtklassischem monomolekularem Cracken wurde von Wielers et al. [1] das Crackmechanismenverhältnis  $CMR$  (Cracking Mechanism Ratio,  $CMR = (Y(C_1) + Y(C_2)) / Y(i-Bu)$ ) eingeführt.  $CMR$  nimmt in der Reihe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI), H-Beta (\*BEA) von 205 auf 0,4 um mehr als einen Faktor 500 ab (Tabelle 6.3). Da für viele engporige Zeolithe, insbesondere bei niedrigen Umsätzen, zwar geringe Mengen an Isobuten, aber nur

Spuren an Isobutan bzw. überhaupt kein Isobutan detektiert werden konnten, wurde ein modifiziertes Crackmechanismenverhältnis  $CMR^*$  eingeführt [2].  $CMR^*$  ist definiert als das Verhältnis der Ausbeuten an  $C_1$ - und  $C_2$ -Produkten dividiert durch die Summe der Ausbeuten an Isobutan und Isobuten (Gleichung (6.1)):

$$CMR^* = (Y(C_1) + Y(C_2)) / (Y(i-Bu) + Y(i-Bu=)) \quad (6.1)$$

Die Werte für  $CMR^*$  der eng-, mittel- und weitporigen Zeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (\*BEA) liegen bei 9,2, 2,0 und 0,2 (Tabelle 6.3). Sie spiegeln also den gleichen Sachverhalt, nämlich eine drastische Abnahme der Bedeutung des monomolekularen Crackens für Zehn- und besonders Zwölfringzeolithe im Vergleich zu Achtringzeolithen, wider. Zahlenmäßig ist die Abnahme jedoch um einen Faktor 10 geringer als beim von Wielers et al. [1] eingeführten Cracking Mechanism Ratio  $CMR$ . Beim Cracken von n-Octan bei  $T = 500 \text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16 \text{ h}^{-1}$  wurden an Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) im Gegensatz zu Untersuchungen an Zeolith H,K,Na-Erionit (ERI) [67] signifikante Mengen an verzweigten Produkten gefunden. Diese Kohlenwasserstoffe könnten teilweise auch durch Isomersierungs- und Crackreaktionen an der äußeren Zeolithoberfläche entstanden sein, was allein anhand von Selektivitätsdaten nicht ausgeschlossen werden kann.

Ein weiterer Punkt, der in Tabelle 6.3 klar zum Ausdruck kommt, ist der hohe Anteil an Olefinen im Produktgemisch am mittel- und besonders am engporigen Zeolithkatalysator. Dies resultiert aus einer zunehmenden Hinderung der bimolekularen Wasserstoffübertragung bei engeren Porensystemen. Als Maß hierfür sind der Wasserstofftransferkoeffizient  $HTC$  (Hydrogen Transfer Coefficient,  $Y(C_4\text{-Paraffine}) / Y(C_4\text{-Olefine})$ ) [203] und der Quotient  $Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$  gebräuchlich. Hohe Werte für  $Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$  und niedrige Werte für  $HTC$  deuten auf eine geringe Bedeutung von Wasserstoffübertragungsreaktionen hin. Da die Unterschiede ausgedrückt anhand des Verhältnisses  $Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$  ca. einen Faktor zehn stärker ausgeprägt waren, wurde im Folgenden dieser Parameter zur Beurteilung der Bedeutung bimolekularer Wasserstoffübertragungsreaktionen herangezogen.

## 6.3 Engporige Zeolithe

### 6.3.1 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf das katalytische Cracken von n-Octan an Achtringzeolithen zu untersuchen, wurden mit den Katalysatoren H-ZSM-58-4,1 (DDR) und H,Sr,K-ZK-5 (KFI) Zeolithstrukturen mit großen Hohlräumen und einem dreidimensionalen

Porensystem (KFI) sowie weniger voluminösen Hohlräumen und einem zweidimensionalen Porensystem (DDR) ausgewählt. Um den Einfluss der Durchmesser der Porenöffnungen bei vergleichbarer Porenarchitektur zu untersuchen, wurde Zeolith H-Alpha (LTA) mit einbezogen (Tabelle 4.1 in Kap. 4.1 gibt eine Übersicht über die Porensysteme der verwendeten Zeolithe).

In Bild 6.5 sind die Umsätze beim katalytischen Cracken von n-Octan für  $300\text{ °C} \leq T \leq 500\text{ °C}$ ,  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$  für die 3 beschriebenen Katalysatoren zusammengefasst. Die Umsätze bei  $T = 500\text{ °C}$  lagen zwischen 5,5 % für Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) und 71 % für Zeolith H-Alpha (LTA). Die große Differenz der Umsätze an den Katalysatoren mit DDR- und KFI-Struktur kann dabei auf der einen Seite durch den deutlich geringeren Gerüstaluminiumgehalt von H-ZSM-58-4,1 (DDR), auf der anderen Seite aber auch durch die großen Hohlräume der KFI-Struktur erklärt werden. Eine Vergrößerung der Porenöffnungen von  $0,39\text{ nm} \times 0,39\text{ nm}$  im Fall der KFI-Struktur auf  $0,41\text{ nm} \times 0,41\text{ nm}$  im Fall der LTA-Struktur bewirkt offensichtlich eine weitere deutliche Erhöhung des Umsatzes bei  $500\text{ °C}$  an n-Octan von 19 auf 71 %.

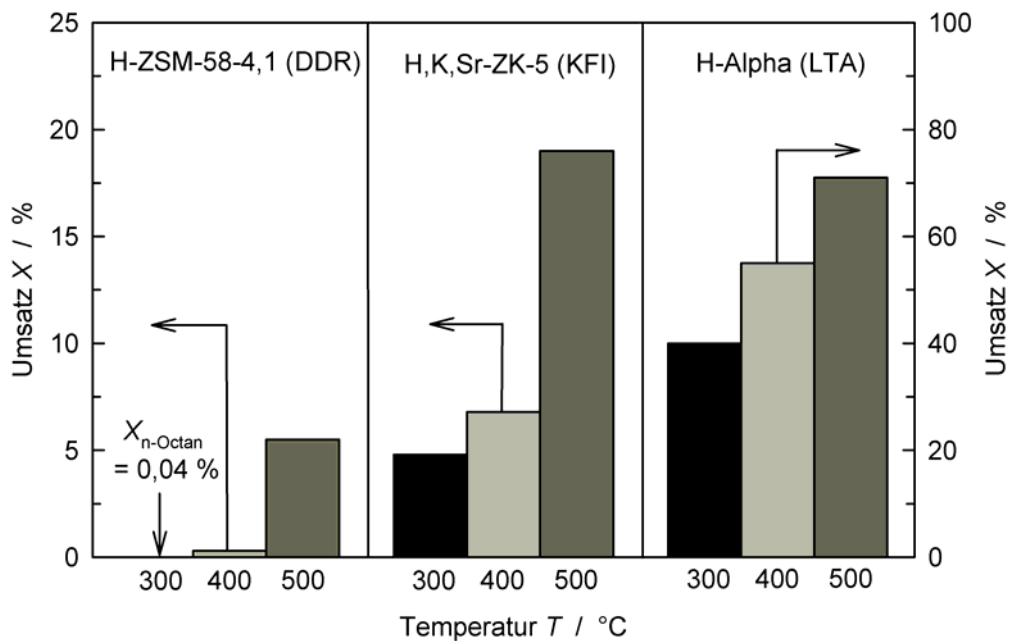


Bild 6.5: Umsätze beim katalytischen Cracken von n-Octan an den Zeolithen H-ZSM-58-4,1 (DDR), H,K,Sr-ZK-5 (KFI) und H-Alpha (LTA) bei  $300\text{ °C} \leq T \leq 500\text{ °C}$ ,  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$ .

Erwartungsgemäß lag  $X_{n\text{-Oc}}$  für alle drei Achtringzeolithe bei geringeren Temperaturen deutlich niedriger. Für Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) fällt dieser Umsatzrückgang für  $T = 400$  und  $300\text{ °C}$  jedoch deutlich stärker aus als bei Zeolith H,K,Sr-ZK-5 (KFI) und besonders bei

Katalysator H-Alpha (LTA) (Tabelle 6.4). Der Katalysator H-ZSM-58-4,1 (DDR) weist bei 400 °C nur noch 6 %, bei 300 °C sogar lediglich 1 % des bei 500 °C gemessenen Umsatzes auf. Mit  $((X_{n-Oc})_{T=400\text{ °C}} / (X_{n-Oc})_{T=500\text{ °C}})_{TOS=0,25\text{ h}} = 35$  bzw.  $77\%$  und  $((X_{n-Oc})_{T=300\text{ °C}} / (X_{n-Oc})_{T=500\text{ °C}})_{TOS=0,25\text{ h}} = 25$  bzw.  $56\%$  fällt der Umsatzrückgang an den Zeolithen H,K,Sr-ZK-5 (KFI) bzw. H-Alpha (LTA) deutlich schwächer aus (Tabelle 6.4). Abgesehen von den unterschiedlichen Gerüstaluminiumgehalten der drei Zeolithe werden diese Befunde hauptsächlich den unterschiedlichen Porensystemen zugeschrieben. Klassisches bimolekulares Cracken ist in den weniger voluminösen  $[4^3 5^{12} 6^{18} 8^3]$ -,  $[5^{18} 6^{28} 8^3]$ - und  $[4^6 5^6 8^3]$ -Hohlräumen der DDR-Struktur im Vergleich zu den deutlich größeren  $[4^{12} 6^8 8^6]$ -Käfigen der KFI- und LTA-Struktur erheblich erschwert. Bei niedrigen Temperaturen dominiert bimolekulares Cracken, die Ausbildung bimolekularer Übergangszustände ist aber in den engen Hohlräumen der DDR-Struktur sehr schwierig. Folglich resultierten an diesem Zeolith bei  $T = 300$  und  $400\text{ °C}$  sehr geringe Umsätze von unter  $0,5\%$ .

Tabelle 6.4: Vergleich von  $X_{n-Oc}$ ,  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  und  $CMR^*$  für die Zeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H,K,Sr-ZK-5 (KFI) und H-Alpha (LTA) im Temperaturbereich  $300\text{ °C} \leq T \leq 500\text{ °C}$  bei  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$ .

| Katalysator  | H-ZSM-58-4,1 (DDR) | H,K,Sr-ZK-5 (KFI) | H-Alpha (LTA) |
|--|--------------------|-------------------|---------------|
| $((X_{n-Oc})_{T=400\text{ °C}} / (X_{n-Oc})_{T=500\text{ °C}})_{TOS=0,25\text{ h}} / \%$       | 6                  | 35                | 77            |
| $((X_{n-Oc})_{T=300\text{ °C}} / (X_{n-Oc})_{T=500\text{ °C}})_{TOS=0,25\text{ h}} / \%$       | 1                  | 25                | 56            |
| $((X_{n-Oc})_{TOS=5,75\text{ h}} / (X_{n-Oc})_{TOS=0,25\text{ h}})_{T=500\text{ °C}} / \%$     | 71                 | 81                | 44            |
| $((X_{n-Oc})_{TOS=5,75\text{ h}} / (X_{n-Oc})_{TOS=0,25\text{ h}})_{T=400\text{ °C}} / \%$     | - <sup>a)</sup>    | 84                | 37            |
| $((X_{n-Oc})_{TOS=5,75\text{ h}} / (X_{n-Oc})_{TOS=0,25\text{ h}})_{T=300\text{ °C}} / \%$     | - <sup>a)</sup>    | 54                | 21            |
| $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})_{T=500\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ | 4,0                | 2,7               | 0,8           |
| $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})_{T=400\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ | - <sup>a)</sup>    | 1,4               | 0,4           |
| $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})_{T=300\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ | - <sup>a)</sup>    | 0,7               | 0,2           |
| $CMR^*_{T=500\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ <sup>b)</sup>                                     | 3,7                | 5,9               | 2,3           |
| $CMR^*_{T=400\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ <sup>b)</sup>                                     | -                  | 4,0               | 0,7           |
| $CMR^*_{T=300\text{ °C}, TOS=0,25\text{ h}}$ <sup>b)</sup>                                     | -                  | 1,4               | 0,2           |

<sup>a)</sup> Aufgrund der sehr geringen Umsätze nicht exakt auswertbar.

<sup>b)</sup>  $CMR^* = (Y(C_1) + Y(C_2)) / (Y(i-Bu) + Y(i-Bu=))$ .

Zur Bestätigung dieser Interpretation ist ein genauerer Blick auf die Selektivitätsdaten und die Katalysatordesaktivierung hilfreich. Tabelle 6.4 enthält  $(X_{n-Oc})_{TOS=5,75\text{ h}} / (X_{n-Oc})_{TOS=0,25\text{ h}}$  als Parameter für die Desaktivierung für  $300\text{ °C} \leq T \leq 500\text{ °C}$ . Diese ist bei  $300\text{ °C}$  deutlich stärker

ausgeprägt als bei 400 °C und 500 °C. Für Katalysator H-Alpha (LTA) wird der Effekt zwar von der Gerüstdealuminierung überlagert, dennoch ist die Desaktivierung bei niedriger Temperatur deutlich schneller. Die relative Bedeutung bimolekularer Crack-/Oligomerisierungsreaktionen ist bei niedriger Temperatur höher. Umgekehrt dominieren monomolekulare Crackreaktionen bei hohen Temperaturen. Dabei werden weniger verzweigte Kohlenwasserstoffe gebildet, die nur langsam aus den Katalysatorporen diffundieren können. Die Verkokung der Katalysatoren verläuft aufgrund dessen bei 500 °C langsamer als bei 300 °C.

Die temperaturabhängige Hinderung bimolekularer Übergangszustände in Porensystemen mit sterischen Zwängen kommt auch in den  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$ -Verhältnissen zum Ausdruck (Tabelle 6.4). An Katalysator H,K,Sr-ZK-5 (KFI) steigt  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  von 0,7 bei 300 °C über 1,4 bei 400 °C auf 2,7 bei 500 °C. Diese Zunahme kommt durch die geringere Bedeutung von Wasserstoffübertragungsreaktionen bei höherer Temperatur zustande. An Zeolith H-Alpha (LTA) konnte ein ähnlicher Einfluss der Temperatur auf den Gehalt an olefinischen und paraffinischen Produkten beobachtet werden. Ein Vergleich der drei verschiedenen Porensysteme bei 500 °C zeigt wiederum, dass bimolekulare Wasserstoffübertragungsreaktionen in Zeolithstrukturen mit engeren Hohlräumen deutlich langsamer ablaufen. Dadurch resultieren höhere  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$ -Werte an dem Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) als an den Zeolithen mit KFI- und LTA-Struktur.

Auch an dieser Stelle liefern  $CMR^*$ -Werte wertvolle Hinweise zur relativen Bedeutung von mono- und bimolekularem Cracken. Wie aus bisherigen Ergebnissen zu erwarten ist, nimmt der Wert für  $CMR^*$  mit zunehmender Temperatur stark zu (Tabelle 6.4), für Zeolith H,K,Sr-ZK-5 (KFI) z. B. von 1,4 bei 300 °C auf 5,9 bei 500 °C, während an Zeolith H-Alpha (LTA) eine Zunahme von 0,2 auf 2,3 detektiert wurde. Die Unterschiede zwischen den Zeolithen mit KFI- und LTA-Struktur erklären sich durch die geringen strukturellen Unterschiede der beiden Zeolithe.  $CMR^*$  für Zeolith H-ZSM-58-4,1 (DDR) liegt bei 500 °C bei 3,6, was durch die sterischen Zwänge des zweidimensionalen Porensystems auf der einen Seite sowie die relativ großen Porenöffnungen auf der anderen Seite bedingt ist.

### 6.3.2 Einfluss des Gerüstaluminiumgehalts

Der Einfluss des Gerüstaluminiumgehalts auf die Aktivität und Selektivität beim katalytischen Cracken von n-Octan an Achtringzeolithen wurde an einer Reihe von fünf verschiedenen Zeolithen mit DDR-Struktur und Aluminiumgehalten im Bereich  $0,2 \% \leq n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) \leq 5,3 \%$  untersucht. In dieser Reihe mit den Zeolithen H-ZSM-58 (DDR) und H-Sigma-1 (DDR) nahm mit abnehmendem Gerüstaluminiumgehalt die Kristallitgröße deutlich zu. Trends in

den katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt lassen sich dennoch erkennen. Bild 6.6 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16\text{ h}^{-1}$  vom Gerüstaluminiumgehalt. Mit abnehmendem Aluminiumgehalt geht der Umsatz an n-Octan von 10 % an Zeolith H-ZSM-58-5,3 (DDR) auf 1 % für Zeolith H-ZSM-58-0,2 (DDR) zurück. Ähnliche Ergebnisse wurden beim säurekatalysierten Cracken von Alkanen an Zeolith H-ZSM-5 (MFI) gefunden [61, 62]. Der Umsatz soll direkt von der Anzahl der Säurezentren abhängen [61], die Crackaktivität soll zudem mit abnehmendem Aluminiumgehalt bis  $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 0,1\%$  absinken [62]. Der an Zeolith H-ZSM-58-0,2 (DDR) detektierte Umsatz kann nicht nur durch die geringe Anzahl an Brønsted-Säurezentren, sondern eventuell auch durch Spuren an Eisenverunreinigungen (mit AES/ICP wurden 0,03 Ma.-% Eisen gefunden) oder Silanolgruppen (mit  $^1\text{H-MAS-NMR}$  detektiert, nicht gezeigt) erklärt werden.

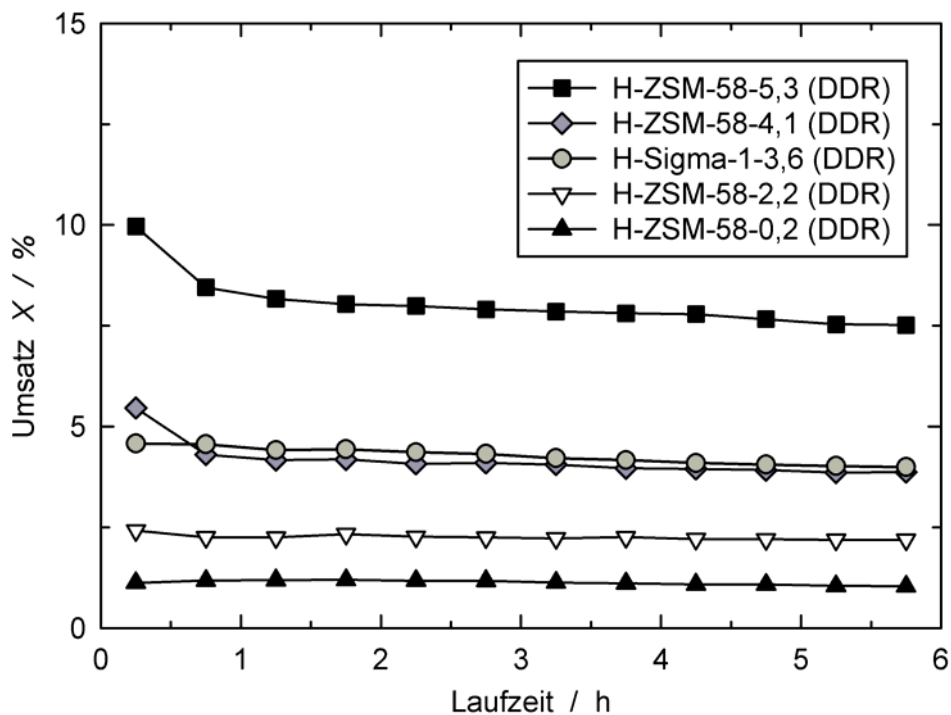


Bild 6.6: Abhängigkeit des Umsatzes vom Gerüstaluminiumgehalt beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16\text{ h}^{-1}$ .

Die Abhängigkeit des modifizierten Crackmechanismenverhältnisses  $CMR^*$  vom Gerüstaluminiumgehalt beim katalytischen Cracken von n-Octan bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16\text{ h}^{-1}$  ist in Bild 6.7 dargestellt. Ein geringerer Gerüstaluminiumgehalt resultiert offensichtlich in einer deutlichen Zunahme der Bedeutung des monomolekularen Haag-Dessau-Crackens, wahrscheinlich aufgrund einer Erhöhung der Säurestärke mit abnehmendem Gerüstaluminiumgehalt bei abnehmender Anzahl benachbarter Brønsted-Säurezentren.

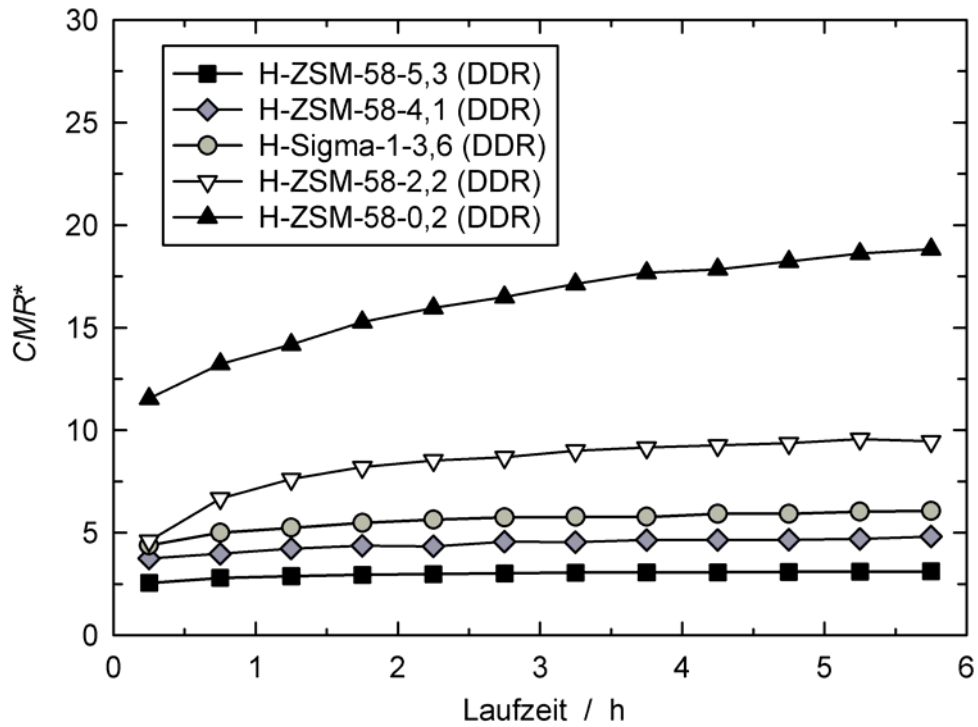


Bild 6.7: Abhängigkeit des modifizierten Crackmechanismenverhältnisses  $CMR^*$  vom Gerüstaluminiumgehalt beim katalytischen Cracken von n-Octan an Zeolithen mit DDR-Struktur bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16\text{ h}^{-1}$ .

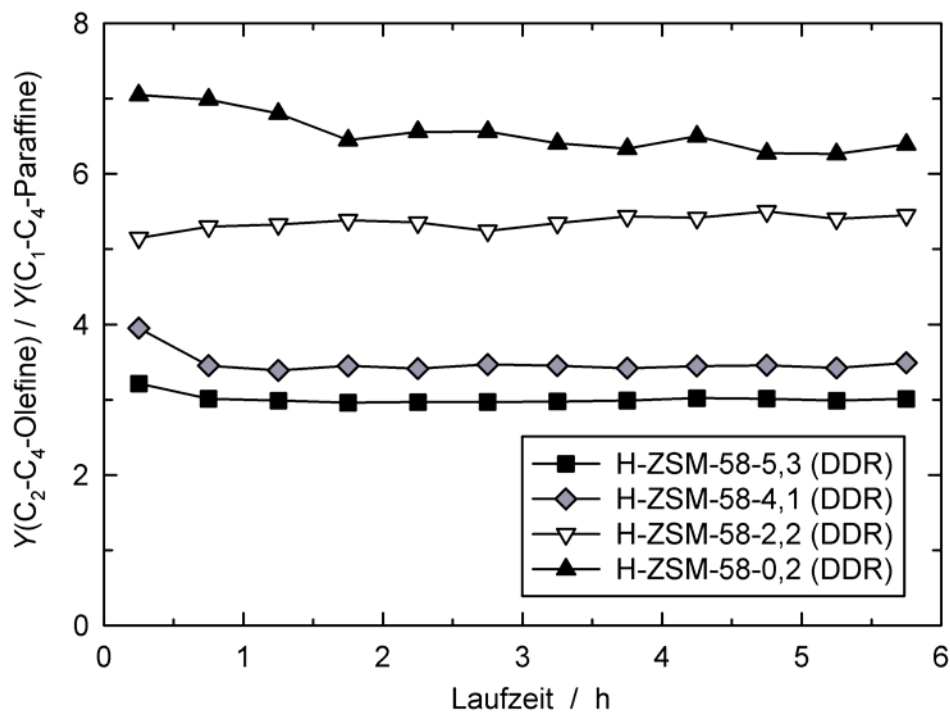


Bild 6.8: Abhängigkeit des Verhältnisses  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  vom Gerüstaluminiumgehalt beim katalytischen Cracken von n-Octan an Zeolithen H-ZSM-58 (DDR) bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,16\text{ h}^{-1}$ .



Der Anstieg von  $CMR^*$  mit der Laufzeit wird auf eine Katalysatorverkokung mit gleichzeitiger Verringerung der effektiven Porendurchmesser zurückgeführt. Bild 6.8 zeigt die Abhängigkeit des Verhältnisses  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  vom Gerüstaluminiumgehalt. Eine Verringerung der Dichte der Brønsted-Säurezentren bewirkt eine verringerte Bedeutung von Wasserstoffübertragungsreaktionen, was sich in einem deutlich größeren Anteil an olefinischen Produkten widerspiegelt.  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})_{TOS = 0,25 \text{ h}}$  nimmt von 3,2 für Zeolith H-ZSM-58-5,3 (DDR) auf 7,0 für Zeolith H-ZSM-58-0,2 (DDR) signifikant zu.

### 6.3.3 Einfluss von Extragerüstkationen

Zeolith ZK-5 (KFI) wurde sowohl mit 18-C-6 als organischem Templat in Anwesenheit von  $Sr^{2+}$ - und  $K^+$ -Kationen sowie im Cs,K-System ohne organisches strukturdirigierendes Agens synthetisiert. Im 18-C-6,K,Sr-System wurden Kristalle mit einem Durchmesser von ca.  $1,5 \mu\text{m}$  erhalten, im Cs,K-System betrug die mittlere Kristallitgröße  $0,5 \mu\text{m}$ . Der Austausch der  $Sr^{2+}$ -,  $K^+$ - und v. a. der  $Cs^+$ -Ionen gegen Ammoniumionen verlief aufgrund der engen Porenöffnungen sowie der großen Ionenradien der Extragerüstkationen im Vergleich zu mittel- und weitporigen Zeolithen nur sehr langsam. An den Zeolithen H,Sr,K-ZK-5 (KFI), H,Cs-ZK-5-a (KFI), H,Cs-ZK-5-b (KFI) wurden beim Cracken von n-Octan bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WHSV = 0,32 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  Umsätze von 19, 17 und 13 % beobachtet. Der Restgehalt an sperrigen Extragerüstkationen, insbesondere an Cäsiumionen, scheint dabei der Hauptparameter zu sein, der für die unterschiedlichen Umsätze verantwortlich ist. Dieser Befund wird deutlich, wenn man die Umsätze von 17 bzw. 13 % an den Zeolithen H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H,Cs-ZK-5-b (KFI) mit  $n_{Cs} / n_{Al} = 4$  bzw. 16 % sowie  $n_{NH_4} / n_{Al} = 96$  bzw. 84 % vergleicht.

Die Zunahme der sterischen Zwänge hatte nicht nur einen Einfluss auf den Umsatz an n-Octan, sondern auch auf die Selektivitäten der Crackreaktion. Immer engere Poren müssten dabei bimolekulare Reaktionen immer weiter zurückdrängen. Tatsächlich wurde bei einer Erhöhung des Cäsiumgehalts von  $n_{Cs} / n_{Al} = 4$  auf 16 % bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $WHSV = 0,32 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  eine Zunahme des Parameters  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  von 3,2 auf 4,5 festgestellt. Das niedrigste  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$ -Verhältnis von 2,7 wurde an Zeolith H,K,Sr-ZK-5 (KFI) beobachtet. Dieser Zeolith enthielt keine sperrigen Cäsiumionen, dafür Restgehalte an Strontium- und Kaliumionen.

### 6.3.4 Einfluss der Porenarchitektur

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, sind die Porenarchitektur (Hohlräume, Kanäle, Abmessungen der Porenöffnungen), die Kristallitgröße, der Gerüstaluminiumgehalt und der Ammoniumionenaustauschgrad die Parameter, welche die Aktivität und Selektivität von (engporigen) Zeolithen beim säurekatalysierten Cracken von n-Octan bestimmen. Auf der Basis der bisher geschilderten Ergebnisse können die Eigenschaften zusätzlicher engporiger Zeolithe leichter interpretiert werden. In Bild 6.9 werden die Umsätze an n-Octan an den engporigen Zeolithen H-Alpha (LTA), H,Cs-ZK-5-a (KFI), H,K,Na-Chabasit (CHA) und H-Rho (RHO) bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  verglichen. Wie bereits in Kap. 6.1.1 erwähnt, nahm die Adsorptionskapazität der Zeolithe mit RHO-, CHA-, KFI- und LTA-Struktur für n-Octan bei vergleichbaren Aluminiumgehalten, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgraden mit dem Porendurchmesser zu. Dementsprechend verhielten sich auch die n-Octanumsätze in den katalytischen Experimenten.  $(X_{n-Oc})_{TOS = 0,25\text{ h}}$  betrug für die Zeolithe H-Alpha (LTA), H,Cs-ZK-5-a (KFI), H,K,Na-Chabasit (CHA) und H-Rho (RHO) 71, 17, 12 bzw. 3 %. Die Adsorptionskapazität für n-Octan und der Umsatz beim katalytischen Cracken von n-Octan sind also zwei direkt zusammenhängende Größen. Beide Messgrößen sind als Funktion des Porendurchmessers in Bild 6.10 dargestellt. Bei Porendurchmessern zwischen 0,36 und 0,39 nm verläuft die Zunahme von Adsorptionskapazität und Umsatz nahezu linear.

Abweichend von diesem Trend verhält sich Zeolith H-Alpha (LTA), der unter den gewählten Reaktionsbedingungen einen deutlich höheren Umsatz liefert, als nach oben beschriebener Korrelation anhand der Adsorptionskapazität zu erwarten wäre. Vermutlich hängt dies mit der in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Dealuminierung des Zeolithgerüsts des Katalysators H-Alpha (LTA) unter Reaktionsbedingungen zusammen. Die Zeolithe H-Alpha (LTA) und H-Chabasit (CHA) desaktivierten zudem deutlich rascher als die Katalysatoren mit RHO- und KFI-Struktur, was ebenfalls durch die Gerüstdealuminierung erklärt werden kann (siehe Kapitel 6.1.1).

Die Umsätze an den engporigen Zeolithen H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei  $T = 500\text{ °C}$  and  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  sind in Bild 6.11 zusammengestellt. Als Vergleich sind die Umsatzkurven der Katalysatoren H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Rho (RHO) mit angegeben. Die Katalysatoren mit DDR- und LEV-Struktur weisen signifikant niedrigere Umsätze auf als z. B. Zeolith H,Cs-ZK-5-a (KFI) oder auch Zeolith H-Alpha (LTA) (Bilder 6.9 und 6.11). Die Strukturtypen KFI und LTA sind typische Vertreter von Zeolithen mit großen Hohlräumen, jedoch engen Porenöffnungen, oftmals auch "cage/window-type zeolites" genannt [79].

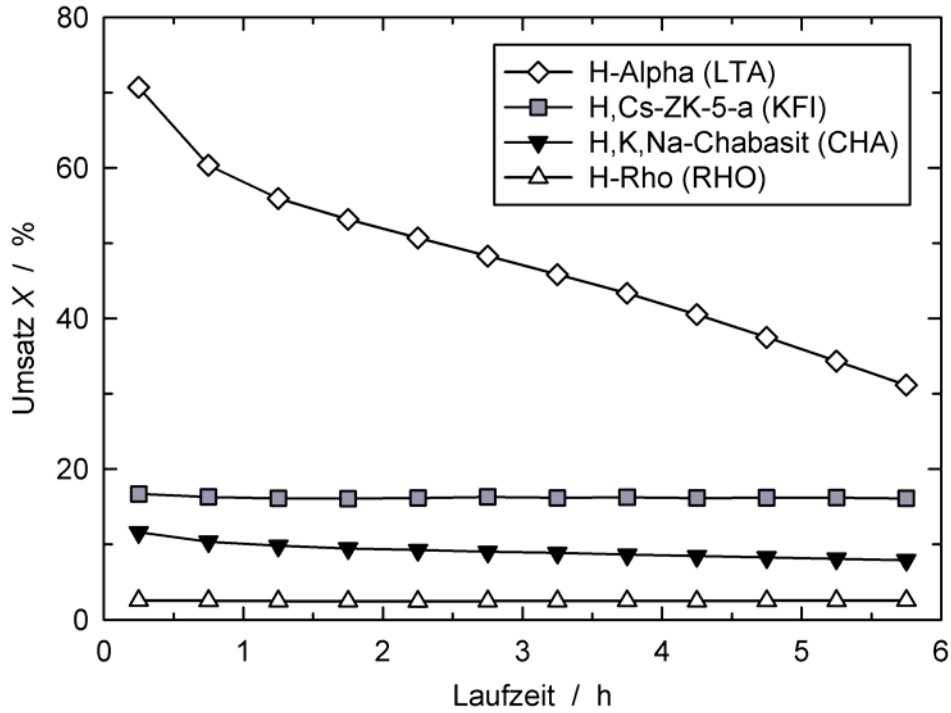


Bild 6.9: Umsatz beim katalytischen Cracken von n-Octan an den engporigen Zeolithen H-Alpha (LTA), H,Cs-ZK-5-a (KFI), H,K,Na-Chabasit (CHA) und H-Rho (RHO) bei  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$ .

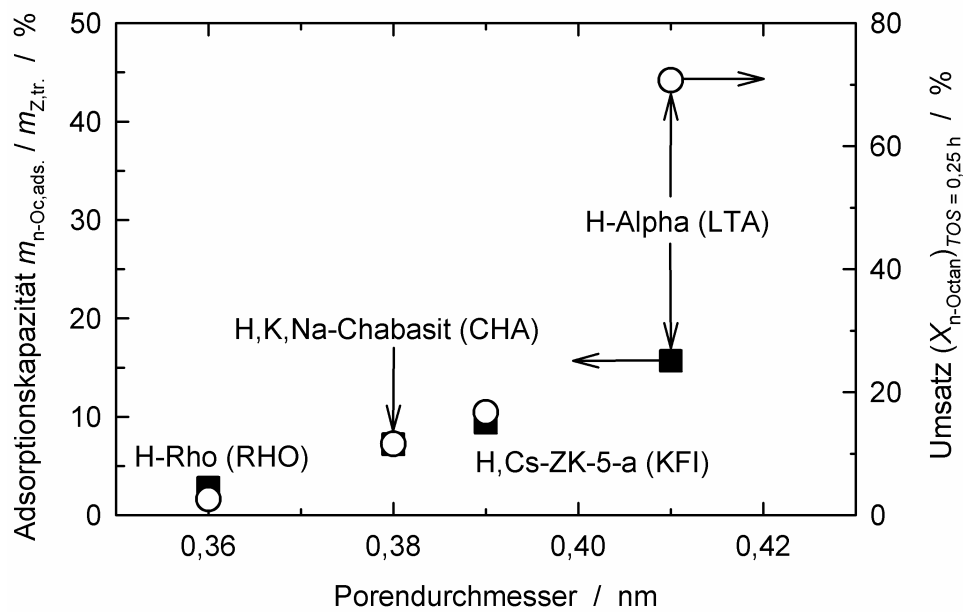


Bild 6.10: Adsorptionskapazität für n-Octan und Umsatz  $(X_{n-Oc})_{TOS = 0,25\text{ h}}$  beim katalytischen Cracken von n-Octan an engporigen Zeolithen bei  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$  in Abhängigkeit vom kristallographischen Porendurchmesser [5] der Zeolithkatalysatoren.

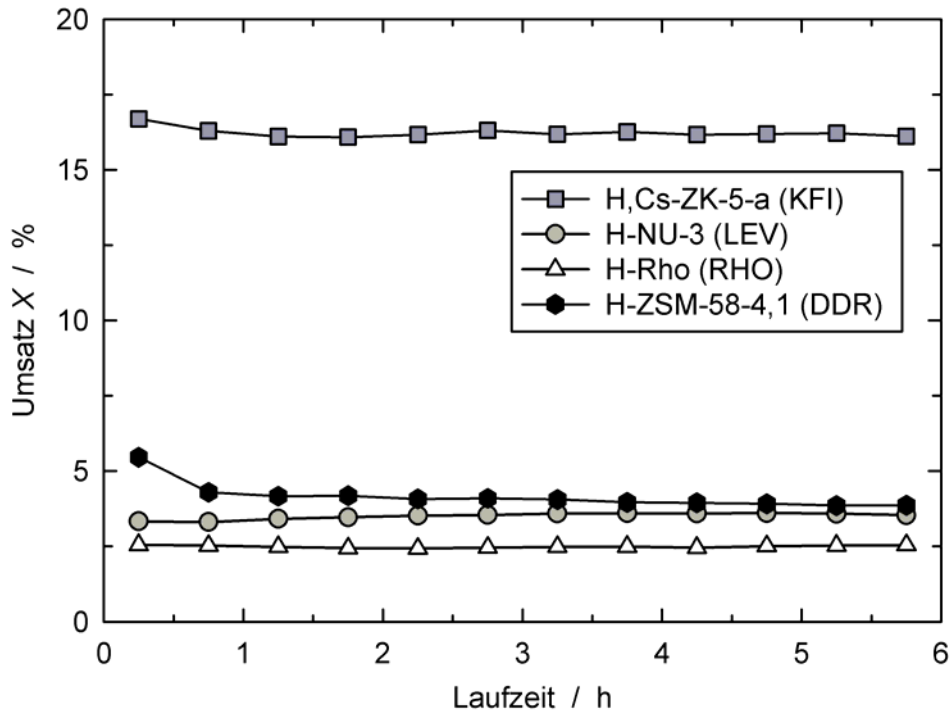


Bild 6.11: Umsatz beim katalytischen Cracken von n-Octan an den engporigen Zeolithen H,Cs-ZK-5-a (KFI), H-NU-3 (LEV), H-Rho (RHO) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $WHSV = 0,32 \text{ h}^{-1}$ .

Die größeren sterischen Zwänge der  $[4^3 5^{12} 6^{18} 8^3]$ -,  $[5^{18} 6^{28} 8^3]$ - und  $[4^6 5^6 8^3]$ -Hohlräume der DDR-Struktur sowie der  $[4^9 6^5 8^3]$ -Hohlräume der LEV-Struktur werden zumindest teilweise durch die größeren Porenöffnungen kompensiert (siehe Tabelle 4.1 in Kapitel 4.1). Trotzdem resultierten an den Katalysatoren H-ZSM-58-4,1 (DDR) und H-NU-3 (LEV) signifikant niedrigere Umsätze als an den Zeolithen mit KFI- und LTA-Struktur. Ein noch niedrigerer Umsatz wurde an Zeolith H-Rho (RHO) beobachtet, dessen Struktur zwar wie die Zeolithe H-Alpha (LTA) und H,Cs-ZK-5-a (KFI) voluminöse  $\alpha$ -Käfige enthält, dessen Porenfenster mit einem Durchmesser von 0,36 nm jedoch besonders klein sind. Beim Vergleich der Umsätze an den Zeolithen mit DDR-, KFI-, LEV- und LTA-Struktur sollten auch die deutlich geringeren Gerüstaluminiumgehalte der Zeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR) und H-NU-3 (LEV) erwähnt werden. Zeolith H,K,Na-Chabasit (CHA) besitzt auf der einen Seite zwar ein dreidimensionales Porensystem, auf der anderen Seite jedoch relativ enge  $[4^{12} 6^{28} 8^6]$ -Käfige sowie Porenfenster mit einem Durchmesser von 0,38 nm. Mit einem Umsatz von 12 % bei  $TOS = 0,25 \text{ h}$  nimmt er eine Position zwischen den Zeolithstrukturen mit dreidimensionalen Porensystemen und großen Hohlräumen auf der einen Seite sowie zweidimensionalen Porensystemen und kleinen Hohlräumen auf der anderen Seite ein.

Die Produktverteilungen beim Cracken von n-Octan an den Zeolithen H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (KFI), H-Alpha (LTA) H-Rho (RHO), H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei vergleichbaren Umsätzen zwischen 12 und 20 %,  $T = 500\text{ °C}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$  sind in den Bildern 6.12 und 6.13 zusammengestellt. Tabelle 6.5 fasst die Selektivitätsdaten sowie die Crackparameter zusammen. Alle Katalysatoren weisen Produktzusammensetzungen auf, die charakteristisch für einen hohen Anteil an monomolekularem Cracken sind: Hohe Selektivitäten zu  $C_1$ - bis  $C_3$ -Produkten, geringe Selektivitäten zu  $C_4$ - bis  $C_6$ -Produkten, deutlich mehr olefinische als paraffinische Produkte, geringe Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen und aufgrund dessen sehr hohe Werte für die Crackparameter  $CMR$ ,  $CMR^*$  und  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$ . An allen sechs Achtringzeolithen sind  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe, v. a. Propen, die Hauptprodukte. Die höchste Selektivität zu Propen wurde an Zeolith H,K,Na-Chabasit beobachtet. Bei genauerer Betrachtung der Produktzusammensetzungen zeigt sich, dass die Summe der Selektivitäten zu  $C_1$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen an Katalysatoren mit zweidimensionalen Porensystemen und relativ kleinen Hohlräumen (DDR, LEV) und solchen mit sehr engen Porenöffnungen wie der RHO-Struktur sehr ähnlich sind:  $S(C_1) + S(C_2)$  liegt für die Zeolithe H-Rho (RHO), H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei mindestens 30 %. Für die Katalysatoren H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Alpha (LTA) wurden deutlich weniger  $C_1$ - und  $C_2$ -Produkte detektiert, nämlich nur zwischen 15 und 21 %.

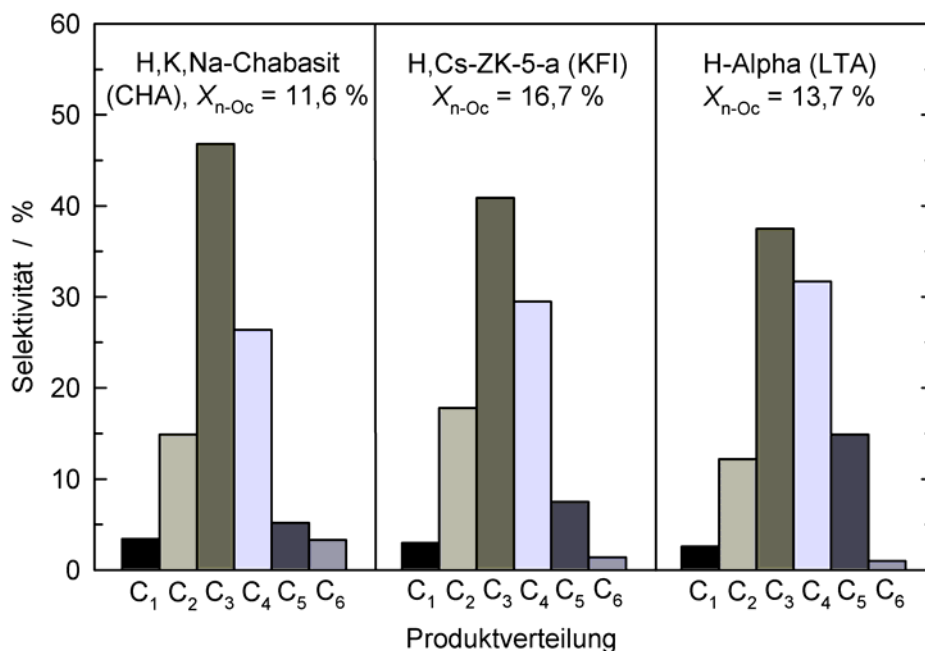


Bild 6.12: Produktverteilung beim Cracken von n-Octan an den Zeolithen H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Alpha (LTA) bei ähnlichen Umsätzen,  $T = 500\text{ °C}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$ .

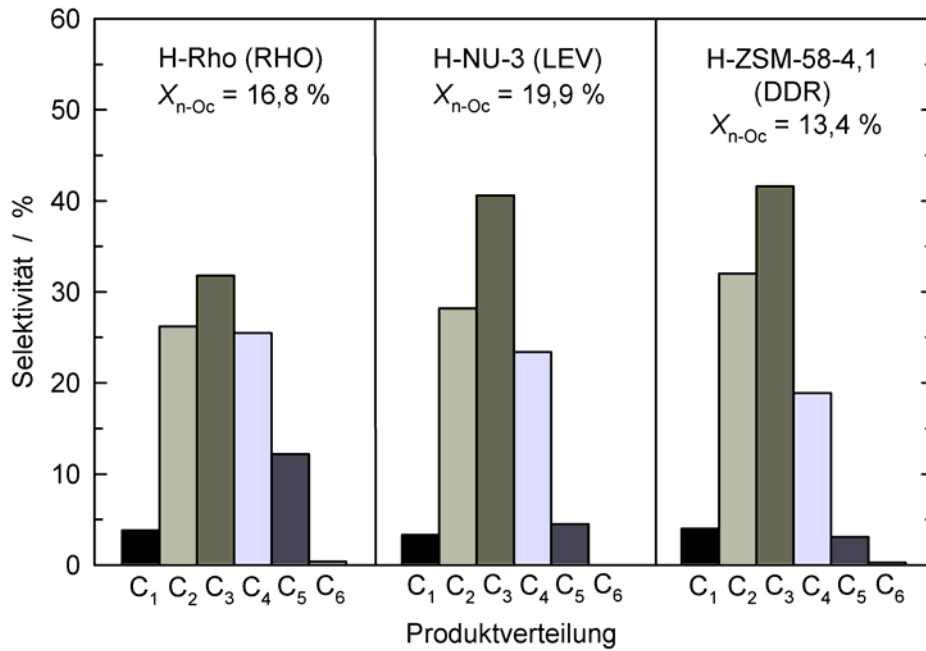


Bild 6.13: Produktverteilung beim Cracken von n-Octan an den Zeolithen H-Rho (RHO), H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei ähnlichen Umsätzen,  $T = 500\text{ °C}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$ .

Wie bereits beschrieben, sind Achtringzeolithe aufgrund der sterischen Zwänge ihrer Porensysteme hervorragende Modellsysteme für Untersuchungen zum Haag-Dessau-Cracken. Mit dem Reaktand n-Octan, der alle verschiedenen Typen der  $\beta$ -Spaltung durchlaufen kann (siehe Kapitel 4.3.2), wurden jedoch auch an engporigen Zeolithen verzweigte Kohlenwasserstoffe beobachtet, welche charakteristisch für klassische bimolekulare Crackreaktionen sind. In Kapitel 6.3.1 konnte schon gezeigt werden, dass dies nicht nur für Achtringzeolithe mit großen Hohlräumen, wie etwa in der KFI- und LTA-Struktur gilt, sondern durchaus auch für Zeolithe mit zweidimensionalen Porensystemen und vergleichsweise kleinen Hohlräumen wie etwa beim Strukturtyp DDR. Sogar bei  $T = 500\text{ °C}$ , also unter Reaktionsbedingungen, die monomolekulares Cracken begünstigen, wurden an engporigen Zeolithen typische Produkte bimolekularen Crackens wie Isobutan und Isobuten detektiert (Tabelle 6.5). Die höchsten Selektivitäten zu Isobutan und Isobuten wurden an Zeolith H-Rho beobachtet. Dies mag einerseits an den sehr engen Porenöffnungen dieses Zeoliths liegen, so dass Cracken an der äußeren Zeolithoberfläche eine große Rolle spielt. Andererseits könnte die Ursache für diese Befunde auch in der besonderen Gerüstflexibilität von Zeolith Rho (RHO) liegen (siehe Bild 4.5 in Kapitel 4.2).

Tabelle 6.5: Produktverteilungen und Crackparameter beim katalytischen Cracken von n-Octan an verschiedenen engporigen Zeolithen bei ähnlichen Umsätzen,  $T = 500\text{ °C}$  und  $TOS = 0,25\text{ h}$ .

| Katalysator   | H-Rho (RHO) | H,K,Na-Chabasit (CHA) | H,Cs-ZK-5-a (KFI) | H-Alpha (LTA) | H-NU-3 (LEV) | H-ZSM-58-4,1 (DDR) |
|---|-------------|-----------------------|-------------------|---------------|--------------|--------------------|
| $WHSV / h^{-1}$   | 0,05        | 0,32                  | 0,32              | 3,87          | 0,06         | 0,16               |
| $X_{n-Oc} / \%$   | 16,8        | 11,6                  | 16,7              | 13,7          | 19,9         | 13,4               |
| S(Me) / %   | 3,8         | 3,4                   | 3,0               | 2,6           | 3,3          | 4,0                |
| S(Et) / %   | 3,8         | 2,9                   | 2,6               | 2,1           | 3,9          | 4,2                |
| S(Et=) / %  | 22,4        | 12,0                  | 15,2              | 10,2          | 24,3         | 27,8               |
| S(Pr) / %   | 3,6         | 7,4                   | 9,6               | 11,9          | 4,7          | 3,9                |
| S(Pr=) / %  | 28,2        | 39,4                  | 31,2              | 25,6          | 35,9         | 37,7               |
| S(i-Bu) / %   | 2,7         | ≤ 0,1                 | 0,1               | ≤ 0,1         | 0,3          | 0,2                |
| S(n-Bu) / %   | 2,2         | 6,6                   | 6,5               | 10,4          | 3,7          | 2,8                |
| S(t-2-Bu=) / %  | 4,8         | 7,6                   | 7,3               | 7,7           | 5,0          | 5,2                |
| S(1-Bu=) / %  | 3,2         | 4,3                   | 4,6               | 5,3           | 3,1          | 3,2                |
| S(i-Bu=) / %  | 8,8         | 2,3                   | 5,5               | 2,0           | 7,4          | 3,8                |
| S(c-2-Bu=) / %  | 3,8         | 5,5                   | 5,4               | 6,2           | 3,8          | 3,8                |
| S(C <sub>5+</sub> ) / %   | 12,7        | 8,5                   | 9,0               | 15,9          | 4,6          | 3,4                |
| CMR <sup>a)</sup>   | 11,1        | ≥ 183                 | 148               | ≥ 148         | 93           | 205                |
| CMR* <sup>b)</sup>  | 2,6         | 7,9                   | 3,7               | 7,4           | 4,1          | 9,2                |
| Y(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Olefine) / Y(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Paraffine) | 4,4         | 3,5                   | 3,2               | 2,1           | 5,0          | 5,4                |

<sup>a)</sup>  $CMR = (Y_{Me} + Y_{Et} + Y_{Et=}) / Y_{i-Bu}$ .

<sup>b)</sup>  $CMR^* = (Y_{Me} + Y_{Et} + Y_{Et=}) / (Y_{i-Bu} + Y_{i-Bu=})$

Der Crackparameter  $CMR^*$  wurde wiederum zur Bewertung der relativen Bedeutung von mono- und bimolekularem Cracken herangezogen (Bild 6.14). Das modifizierte Crackmechanismenverhältnis steigt mit der Laufzeit für die Zeolithe H-Alpha (LTA), H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) deutlich an, z. B. für Katalysator H-NU-3 (LEV) innerhalb von 5,5 h von 4,1 auf 10,2. Für Zeolith H-Alpha (LTA) kann dieser Befund mit der bereits beschriebenen Gerüstdealuminierung sowie Koksablagerungen in den  $\alpha$ -Hohlräumen erklärt werden. Die Zeolithe des DDR- und LEV-Typs haben sich jedoch hinsichtlich einer Dealuminierung unter Reaktionsbedingungen als stabil erwiesen. Die Zunahme von  $CMR^*$  mit der Laufzeit wird deshalb einer zunehmenden Verengung der Porensysteme durch Koksablagerungen zugeschrieben (coke selectivation). Diese Befunde stimmen gut mit Berichten von Magnoux und Guisnet [69] überein, die an Zeolith H,K,Na-Erionit (ERI) einen

raschen Umsatzrückgang aufgrund von Katalysatorverkokung beobachteten. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass das Porensystem von Zeolith Erionit (ERI) deutliche Gemeinsamkeiten mit der Porenarchitektur der DDR- und LEV-Strukturen aufweist: Alle drei Strukturtypen besitzen relativ enge Hohlräume ( $[4^{12}6^{58}6^6]$ -Hohlräume in der ERI-Struktur und  $[4^35^{12}6^{18}3^3]$ -,  $[5^{18}6^{28}3^3]$ -,  $[4^65^68^3]$ - bzw.  $[4^96^58^3]$ -Hohlräume in den Zeolithen des DDR- bzw. LEV-Typs) sowie elliptische Porenöffnungen mit vergleichbaren Durchmessern (Tabelle 4.5 in Kapitel 4.3.3 und Tabelle 4.1 in Kapitel 4.1). An den Zeolithen mit KFI- und RHO-Struktur, also Strukturen mit dreidimensionalem Porensystem und voluminösen Hohlräumen, wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen ( $T = 500\text{ °C}$ ,  $X_{n\text{-Oc}} \leq 20\%$ ) nur eine geringe Zunahme von  $CMR^*$  mit der Laufzeit festgestellt. Dies kann anhand der Stabilität der beiden Zeolithe hinsichtlich einer Dealuminierung des Zeolithgerüsts sowie des großen Platzangebots für Koksmoleküle in den  $\alpha$ -Hohlräumen erklärt werden.

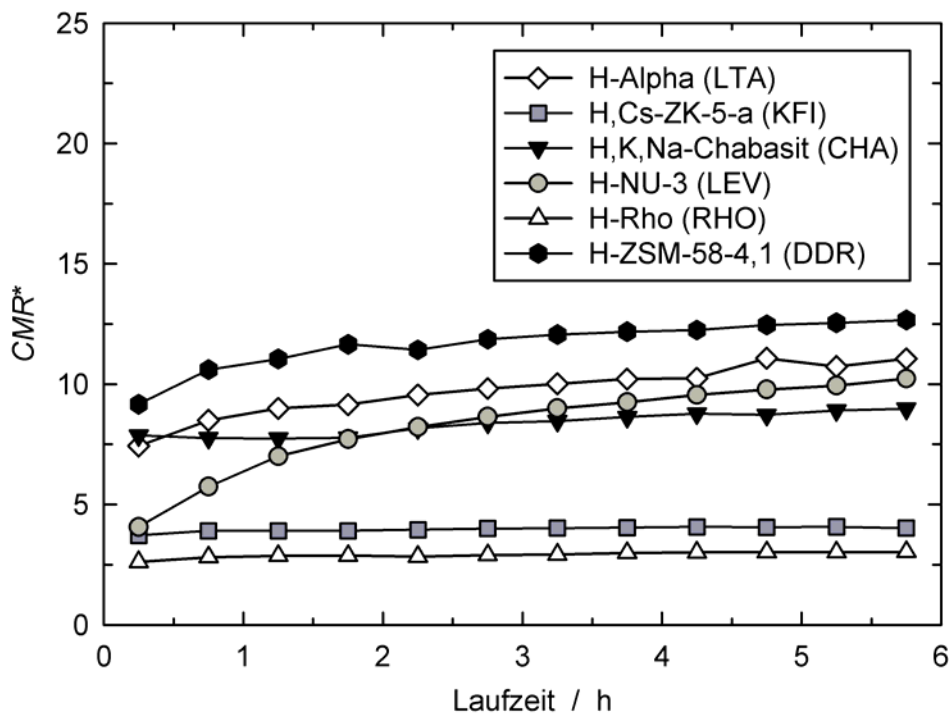


Bild 6.14: Vergleich von  $CMR^*$  beim katalytischen Cracken von n-Octan an unterschiedlichen engporigen Zeolithen bei ähnlichen Umsätzen ( $11,6\% \leq X_{n\text{-Oc}} \leq 19,9\%$ , siehe Tabelle 6.5) und  $T = 500\text{ °C}$ .

Bild 6.15 zeigt das Laufzeitverhalten des Crackparameters  $Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$  für die sechs verschiedenen Achtringzeolithe. Betrachtet man nur die Reihe H-Rho (RHO), H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Alpha (LTA), so fällt wiederum der große Einfluss der Abmessungen der Porenöffnungen auf. Dieser Zusammenhang ist in Bild 6.16 veranschaulicht.  $(Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine}))_{TOS=0,25h}$  nimmt bei einer Ver-



größerung der Porenöffnungen von 0,36 auf 0,41 nm fast linear ab. Je größer also die Durchmesser der Porenfenster sind, desto wichtiger werden bimolekulare Wasserstoffübertragungsreaktionen und desto höher ist der Anteil paraffinischer Produkte.

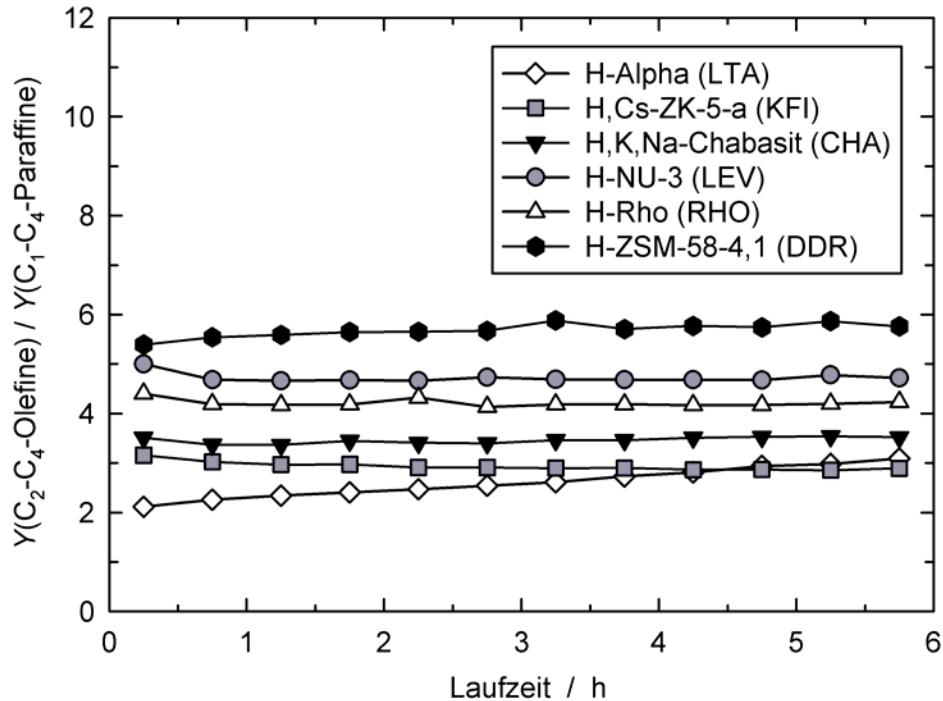


Bild 6.15: Vergleich von  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  beim katalytischen Cracken von n-Octan an unterschiedlichen engporigen Zeolithen bei ähnlichen Umsätzen ( $11,6 \% \leq X_{n\text{-Oc}} \leq 19,9 \%$ , siehe Tabelle 6.5) und  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ein Vergleich der unterschiedlichen Achtringzeolithe zeigt zudem, dass Wasserstoffübertragungsreaktionen an Zeolithen mit großen Hohlräumen, z. B. den Zeolithen des KFI- und LTA-Typs, erwartungsgemäß deutlich schneller ablaufen. Dementsprechend finden sich an diesen Katalysatoren relativ hohe Anteile an Paraffinen im Produktgemisch. Ein signifikanter Anstieg des Parameters  $Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine})$  mit der Laufzeit wurde nur für Zeolith H-Alpha (LTA) beobachtet (Bild 6.15), was erneut mit der Dealuminierung dieses Zeoliths zusammenhängt: Im Laufe des katalytischen Experiments nahm die Anzahl an Brønsted-Säurezentren, die für Hydridtransfers zur Verfügung stehen, ab. Gleichzeitig nahm der Anteil an Olefinen zu.

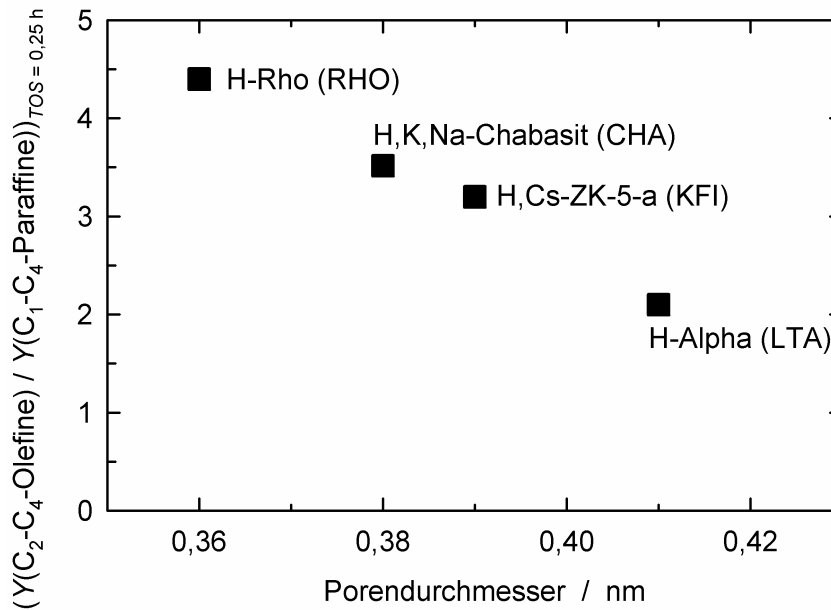


Bild 6.16: Zusammenhang zwischen dem Crackparameter  $(Y(C_2-C_4-Olefine) / Y(C_1-C_4-Paraffine))_{TOS = 0,25 h}$  und dem kristallographischen Porendurchmesser [5] für Achtringzeolithe mit RHO-, CHA-, KFI- und LTA-Struktur.

## 6.4 Zusammenfassung

Die Poren der Achtringzeolithe mit CHA-, DDR-, KFI-, LEV-, LTA- und RHO-Struktur waren für n-Octan zugänglich. Zudem waren die Katalysatoren in der H-Form bei  $T = 500 \text{ °C}$  stabil. Bei den Zeolithen H,K,Na-Chabasit (CHA) und H-Alpha (LTA) wurde jedoch eine beträchtliche Dealuminierung des Zeolithgerüsts beobachtet. Die Zeolithe mit EDI-, PHI- und MER-Struktur waren in der H-Form bei  $T = 500 \text{ °C}$  nicht stabil. Aufgrund dessen adsorbierten sie keine signifikanten Mengen an n-Octan. Für die katalytischen Experimente wurde mit n-Octan der Reaktand gewählt, der alle Typen der  $\beta$ -Spaltung eingehen kann. Die katalytischen Untersuchungen wurden unter Bedingungen durchgeführt, unter denen thermisches Cracken keine oder nur eine zu vernachlässigende Rolle spielte.

Ein Vergleich der Acht-, Zehn- und Zwölfringzeolithe H-ZSM-58-4,1 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (\*BEA) mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten, Kristallitgrößen und Ammoniumionenaustauschgraden ergab eine deutliche Zunahme der Bedeutung des monomolekularen Crackens bei einer Verengung der Zeolithporen: Das Produktspektrum verschob sich von  $C_4$ - bis  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen zu  $C_1$ - bis  $C_3$ -Produkten, insbesondere die Selektivität zu Methan nahm deutlich zu. Die Bildung verzweigter Produkte ging gleichzeitig drastisch zurück. Zudem war die Bedeutung von Wasserstoffübertragungsreaktionen am Achtringzeolith H-ZSM-58 (DDR) deutlich geringer als an H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (\*BEA), d. h. es entstanden am engporigen Zeolith sehr viel mehr Olefine als Paraffine.

An allen engporigen Zeolithen war die Bedeutung des monomolekularen Crackens sehr hoch, d. h. die Selektivitäten zu unverzweigten Kohlenwasserstoffen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Produkten und Olefinen waren hoch, die Selektivitäten zu verzweigten Kohlenwasserstoffen, C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-Produkten und Paraffinen dagegen niedrig. Alle Achtringzeolithe lieferten jedoch auch Produkte, die charakteristisch für bimolekulare Crackreaktionen sind, wie etwa Isobuten. Da zum Teil nur sehr geringe Mengen oder überhaupt kein Isobutan detektiert werden konnte, wurde das modifizierte Crackmechanismenverhältnis *CMR\** eingeführt, welches neben der Selektivität zu Isobutan auch die zu Isobuten berücksichtigt und sich als geeigneter Parameter zur Beschreibung der relativen Bedeutung von mono- und bimolekularem Cracken an engporigen Zeolithen erwiesen hat.

Die Parameter *CMR\** und  $(Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine}))_{TOS = 0,25\text{ h}}$  nahmen für Zeolithe mit DDR-Struktur linear mit dem Gerüstaluminiumgehalt ab. Eine solche Korrelation wurde auch bezüglich des kristallographischen Porendurchmessers der Achtringzeolithe H-Rho (RHO), H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (CHA) und H-Alpha (LTA) und  $(Y(C_2-C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1-C_4\text{-Paraffine}))_{TOS = 0,25\text{ h}}$  gefunden. Bei einer Zunahme des Durchmessers der Porenöffnungen wurden mehr Paraffine im Produktgemisch gefunden. Der Umsatz an n-Octan wurde zudem hauptsächlich durch die Adsorptionskapazität des Zeoliths für den Reaktanden n-Octan bestimmt. Diese wiederum nahm im Bereich  $0,36\text{ nm} \leq d_{\text{Pore}} \leq 0,41\text{ nm}$  linear mit dem Durchmesser der Porenöffnungen zu.

Interessanterweise war die Summe der Selektivitäten zu C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen an Katalysatoren mit zweidimensionalen Porensystemen und relativ kleinen Hohlräumen (DDR, LEV) sowie solchen mit sehr engen Porenöffnungen und großen Hohlräumen wie dem Strukturtyp RHO sehr ähnlich: Die Summe der Selektivitäten zu Methan, Ethan und Ethen lag für die Zeolithe H-Rho (RHO), H-NU-3 (LEV) und H-ZSM-58-4,1 (DDR) bei mindestens 30 %. Für die Katalysatoren H,K,Na-Chabasit (CHA), H,Cs-ZK-5-a (KFI) und H-Alpha (LTA) wurden deutlich weniger C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Produkte detektiert, nämlich nur zwischen 15 und 21 %. An allen Achtringzeolithen wurde als Hauptprodukt Propen beobachtet, wobei an einem Zeolith mit CHA-Struktur die höchste Propenselektivität von nahezu 40 % detektiert wurde. Engporige Zeolithe eignen sich also prinzipiell dazu, beim katalytischen Cracken von n-Alkanen sehr hohe Selektivitäten zu niedermolekularen Olefinen zu erzielen. Im Vergleich zu den mittel- und weitporigen Zeolithen, die üblicherweise als Katalysatorkomponenten im FCC-Prozess und ähnlichen Verfahren verwendet werden, weisen die in dieser Arbeit untersuchten engporigen Zeolithe jedoch deutlich geringere Aktivitäten auf.

## **7 Katalytische Selektivoxidationen mit molekularem Sauerstoff an ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen**

Voraussetzung für formselektive katalytische Umsetzungen an edelmetallhaltigen Zeolithkatalysatoren ist ein möglichst vollständiges Einbringen der Edelmetallspezies in das Porensystem der Zeolithe. Liegen die katalytisch aktiven Metall/Metalloxydspezies auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle vor, können solche Formselektivitätseffekte nicht auftreten (siehe Bild 3.1 in Kapitel 3). Ein erstes Ziel war deshalb, Rutheniumspezies selektiv innerhalb des Porensystems von Zeolith ZSM-5 zu synthetisieren (Kapitel 7.1.1). Zeolith ZSM-5 (MFI) wurde aufgrund der Vielzahl bekannter Synthesewege in An- und Abwesenheit organischer Templatmoleküle und der breiten Variationsmöglichkeiten der Eigenschaften (Gerüstaluminiumgehalt, Extragerüstkationen, Hydrophobizität des Materials, Kristallitgröße) durch gezielte Synthesen als Wirtsmaterial ausgewählt. Wichtige Eigenschaften edelmetallhaltiger Zeolithe sind neben der chemischen Natur der Metall/Metalloxyd-Cluster (EXAFS- und XANES-Spektroskopie, Kapitel 7.1.2) ihre Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung (HRTEM, Kapitel 7.1.3). Zudem kommt der Differenzierung zwischen Edelmetallpartikeln innerhalb der Zeolithporen und auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe (durch konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten, Kapitel 7.1.4) eine entscheidende Bedeutung zu. In einem weiteren Schritt sollte die Übertragbarkeit der erarbeiteten Synthesemethoden auf engporige (Kapitel 7.2) und goldhaltige Zeolithe (Kapitel 7.3) untersucht werden. Das Potential ausgewählter edelmetallhaltiger Zeolithe als Katalysatoren wurde in der aeroben Selektivoxidation von n-Alkanen (Kapitel 7.4) bzw. n-Alkanolen (Kapitel 7.5) erprobt.

### **7.1 Rutheniumhaltige Zeolithe des MFI-Typs**

Mit dem Ziel, die Rutheniumspezies vollständig innerhalb der Zeolithporen zu präparieren, wurden verschiedene Wege für das Einbringen der Gastverbindungen in den Zeolith ZSM-5 (MFI) erprobt (Kapitel 7.1.1): Zugabe von  $\text{RuCl}_3$  zum Synthesegel in (a) An- und (b) Abwesenheit organischer Template, (c) Ionenaustausch mit einer wässrigen Lösung von  $\text{RuCl}_3$ . Ein weiterer viel versprechender Ansatz ist die isomorphe Substitution von Silizium- bzw. Aluminiumatomen im Gerüst von Zeolith ZSM-5 (MFI) durch Rutheniumspezies in hohen Oxidationsstufen (z. B. Kaliumruthenat(VI)) [140] (Kapitel 7.1.6).

## 7.1.1 Rutheniumspezies im Porensystem

### 7.1.1.1 Synthesen in Abwesenheit organischer Template

Für das Einbringen von Rutheniumspezies in Zeolith ZSM-5 (MFI) wurde zunächst eine Synthesestrategie, welche von Zhan et al. [136, 137] für den Zwölfringzeolith Ru/Na-X (FAU) beschrieben wurde, aufgegriffen. Durch Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese von Zeolith X (FAU) gelang es Zhan et al. [136, 137], RuO<sub>2</sub>-Nanopartikel in den Superkäfigen der Faujasitstruktur zu präparieren. Der für Zeolith Ru/Na-X (FAU) beschriebenen Synthesemethode folgend, wurde zunächst eine templatfreie Synthese von Zeolith Na-ZSM-5 (MFI) durch die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel modifiziert.

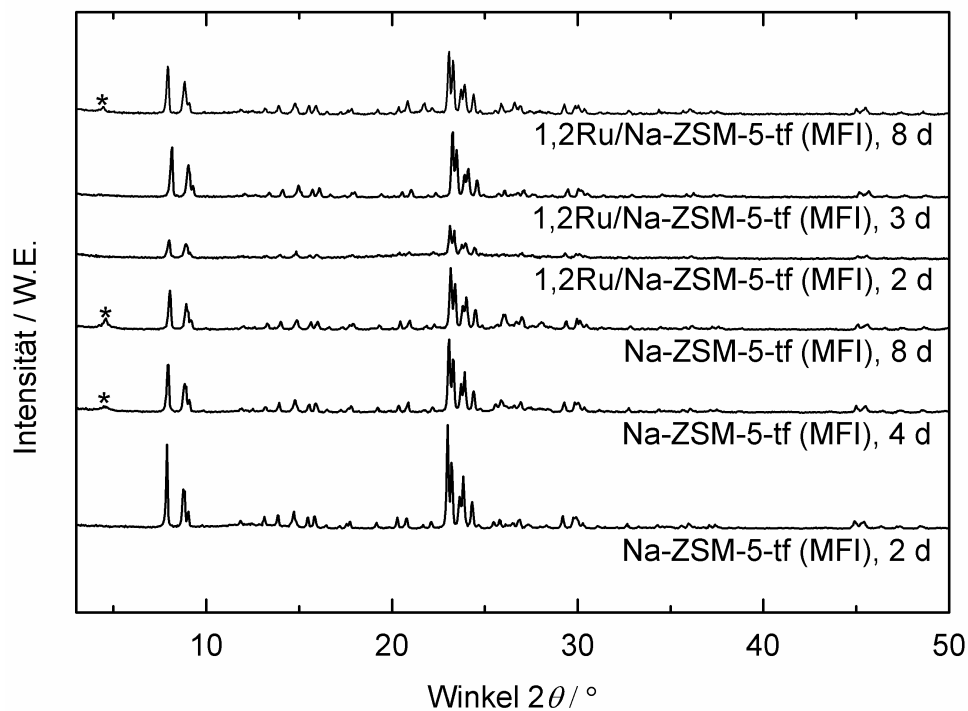
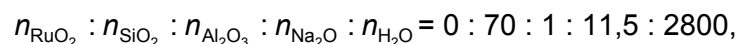


Bild 7.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der templatfrei synthetisierten Zeolithe Na-ZSM-5-tf und 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) in Abhängigkeit von der Kristallisationszeit. Verunreinigungen durch Kenyait sind mit Sternen markiert.

Ausgehend von einem rutheniumfreien Gel der Zusammensetzung



konnte mit einer Kristallisationszeit von 2 d bei 150 °C ein phasenreiner Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) mit einem Aluminiumgehalt  $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}}) = 4,0 \%$  erhalten werden (Bild 7.1). Bei einer

Verlängerung der Kristallisationszeit auf vier bis zwölf Tage bildete sich bei unveränderter Gelzusammensetzung in mit der Kristallisationsdauer zunehmendem Maße das Schichtsilikat Kenyait [204] als Verunreinigung. Dies spiegelt sich im Kristallisationsprofil von Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) (Bild 7.2) durch eine Abnahme der relativen Kristallinität mit zunehmender Kristallisationszeit wider. Kenyait ist für die templatfreie Synthese von Zeolith ZSM-5 (MFI) eine häufig auftretende Verunreinigung, die durch eine Phasenumwandlung des in der Mutterlauge metastabilen Zeoliths gebildet wird [205].

Die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel ( $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,65$ ) verringerte die Kristallisationsgeschwindigkeit deutlich. Für die Synthese von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf mit  $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}}) = 4,0 \%$  wird eine Kristallisationszeit von 3 d benötigt (Bild 7.2). Wie im Fall der Synthese ohne Zugabe eines Rutheniumsalzes konnte bei einer Kristallisation für vier oder mehr Tage bei 150 °C kein phasenreiner Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) mehr erhalten werden. Die relative Kristallinität nahm wiederum mit zunehmender Dauer der Kristallisation ab, da das thermodynamisch stabilere Schichtsilikat Kenyait gebildet wurde. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) wies keine Reflexe auf, welche metallischem Ruthenium ( $2\theta = 44^\circ$ ) oder Rutheniumoxid ( $2\theta = 28,0, 35,1$  und  $40,1^\circ$ ) zuzuordnen gewesen wären. Die Rutheniumspezies in Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) waren demzufolge entweder amorph oder hatten eine Partikelgröße im Bereich von unter 1 nm und waren deshalb im XRD nicht detektierbar. Mit Siliziumpulver als internem Standard konnte zudem keine Verschiebung der Reflexpositionen im XRD von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) im Vergleich zu Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) beobachtet werden. Die Rutheniumspezies befanden sich demzufolge nicht auf Gerüstpositionen.

Vergleicht man die Kristallitgröße und die Morphologie der Zeolithe Na-ZSM-5-tf (MFI), 2 d und 1,2Ru/Na-ZSM-5 (MFI), 3 d, also jeweils die Zeolithe mit der höchsten relativen Kristallinität (Bild 7.2), so zeigen sich deutliche Unterschiede (Bild 7.3). Rutheniumfreie Kristalle weisen eine mittlere Kristallitgröße von ca. 2  $\mu\text{m}$  auf, die rutheniumhaltigen Kristalle sind erheblich größer (5 bis 8  $\mu\text{m}$ ). Außerdem ist die typische Morphologie von ZSM-5 (MFI) bei Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 3 d deutlich besser ausgeprägt. Die Vorgänge während der Keimbildung und des Wachstums der Zeolithpartikel wurden durch die Zugabe des Rutheniumsalzes  $\text{RuCl}_3$  also deutlich verändert.

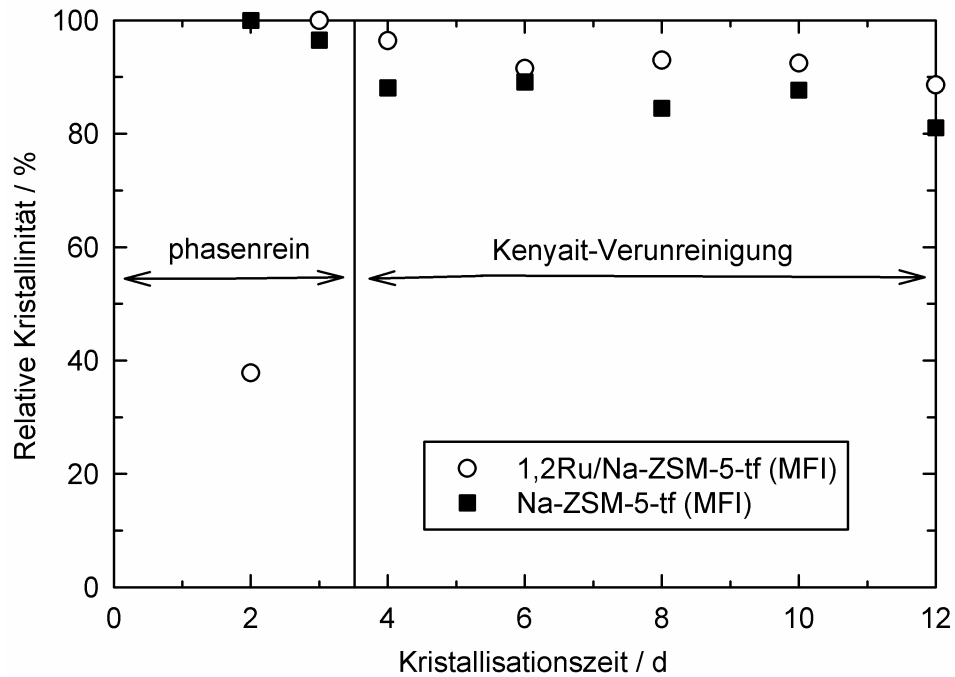


Bild 7.2: Kristallisationsprofile für die Zeolithe Na-ZSM-5-tf (MFI) und 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI). Die zwei Kristallisationsregime, in denen die Zeolithe mit und ohne Kenyaite-Verunreinigung erhalten wurden, sind markiert.

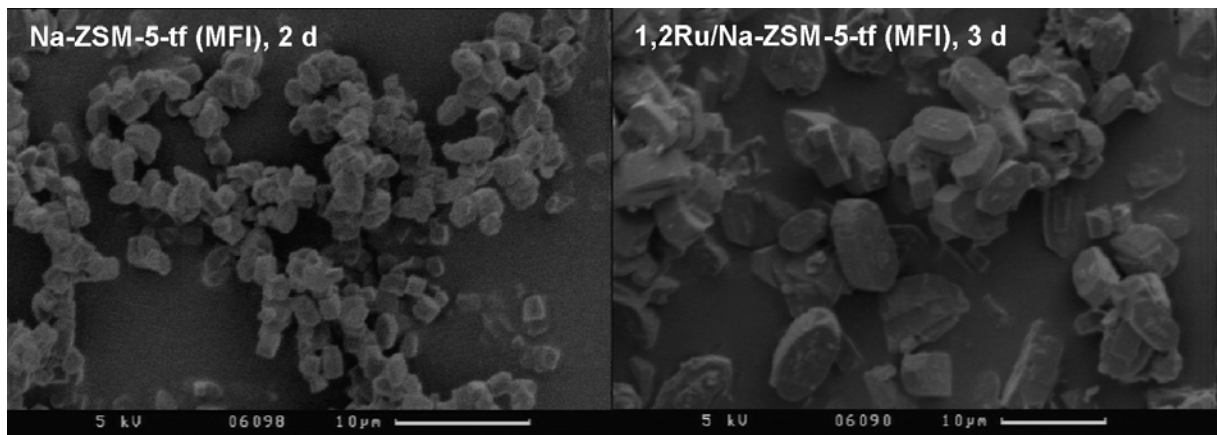


Bild 7.3: REM-Aufnahmen der Zeolithe Na-ZSM-5-tf, 2 d (MFI) (linker Teil) und 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf, 3 d (MFI) (rechter Teil).

### 7.1.1.2 Synthesen in Anwesenheit organischer Template

Bei der katalytischen Selektivoxidation von n-Alkanen zu n-Alkanolen bilden sich Produkte mit deutlich anderer Polarität. Unpolare Paraffine werden zu deutlich polarerer Alkoholen umgesetzt. Die Hydrophobizität der Wirtsmaterialien spielt demzufolge eine entscheidende Rolle für die Adsorption und Desorption von Edukten und Produkten. Anzustreben ist dabei

ein möglichst hydrophobes Wirtssystem, d. h. ein Zeolith mit einem geringen Gerüstaluminiumgehalt, vorzugsweise ein Zeolith, der ausschließlich Siliziumatome im Gerüst enthält. Ein solches Wirtsmaterial ermöglicht eine effiziente Desorption der polaren Produkte (siehe Kapitel 4.4.1) [92, 93]. Solche aluminiumarmen Zeolithe sind nur in Anwesenheit strukturdirigierender organischer Templatmoleküle, meist quartärer Ammoniumsalze, zugänglich. Im Folgenden wurde deshalb die Zugabe von Rutheniumsalzen zum Gel einer Hydrothermalsynthese in Anwesenheit organischer Template untersucht. Hierzu wurde eine von Argauer und Landolt [191] beschriebene Synthese unter Verwendung von Tetrapropylammoniumkationen (TPA<sup>+</sup>-Kationen) durch die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel modifiziert.

Mit einem rutheniumfreien Gel der Zusammensetzung

$$n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{(\text{TPA})_2\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 0 : 70 : 1 : 8,8 : 1,77 : x : 2360$$

ist bei einer Kristallisationszeit von 2 d bei 160 °C ein phasenreiner Zeolith Na,TPA-ZSM-5 (MFI) mit  $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}}) = 3,0 \%$  zugänglich. Bei einer längeren Kristallisation von bis zu 12 d bei 160 °C kann keine Veränderung der relativen Kristallinität der Zeolithe Na,TPA-ZSM-5 (MFI) beobachtet werden (Bilder 7.4 und 7.5).

Durch Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel wurde die Kristallisation des Zeoliths ZSM-5 (MFI) deutlich verlangsamt, für  $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,85$  verlängert sich die Kristallisationszeit bei 160 °C auf 8 d (Bilder 7.4 und 7.5). Das Kristallisationsprofil für Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) ( $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}}) = 3,0 \%$ ) weist eine Induktionsperiode von mehreren Tagen auf. Wird die Kristallisation in dieser Zeit abgebrochen, werden nur Produkte mit geringer relativer Kristallinität erhalten.

Wiederum weist das XRD im Fall von Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) (Bild 7.4) keine Signale auf, welche Rutheniumoxid oder metallischem Ruthenium zuzuordnen wären. Mit Siliziumpulver als internem Standard konnte zudem keine Verschiebung der Reflexpositionen im XRD von Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) im Vergleich zu Zeolith Na-ZSM-5 beobachtet werden. Dies hätte auf den Einbau von Rutheniumspezies in das Zeolithgerüst gedeutet. Nach der Calcinierung enthält das Röntgenpulverdiffraktogramm von Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) jedoch zusätzliche Beugungsreflexe bei  $2\theta = 28,0$  und  $35,1^\circ$  sowie einen weiteren intensitätsarmen Reflex bei  $40,1^\circ$  (in der Vergrößerung der Diffraktogramme in Bild 7.4 markiert). Diese drei Reflexe wurden den (110), (101) und (200)-Reflexen von  $\text{RuO}_2$  zugeordnet und belegen die Existenz von Rutheniumoxidpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von über 1 nm.



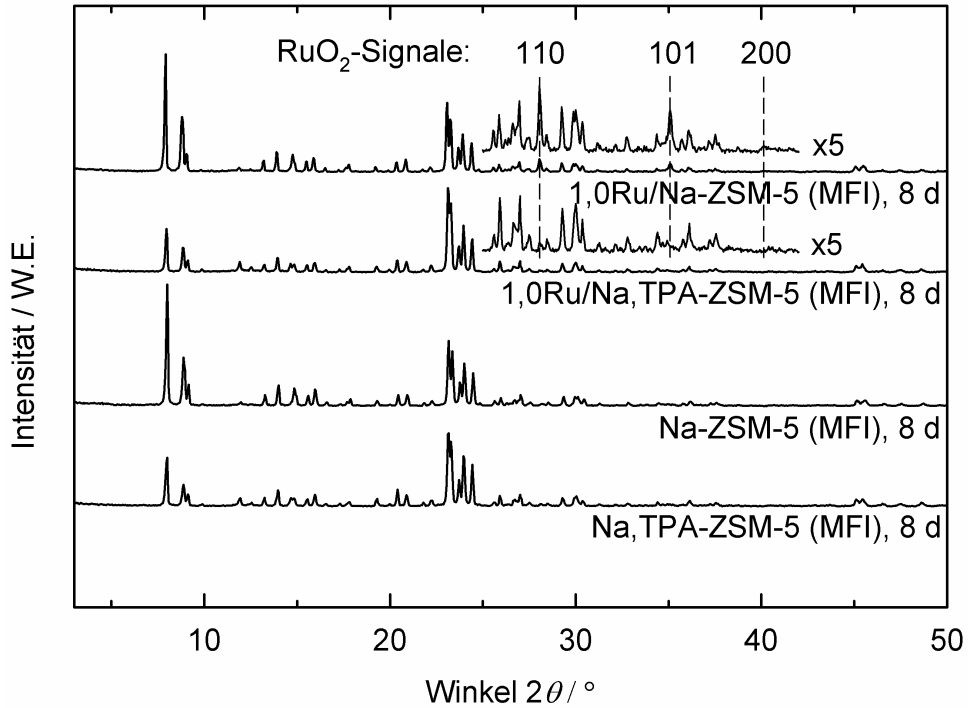


Bild 7.4: Röntgenpulverdiffraktogramme rutheniumhaltiger Zeolithe mit MFI-Struktur, jeweils vor (Na,TPA-ZSM-5 (MFI), 8 d und 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI), 8 d) und nach der Calcinierung (Na-ZSM-5 (MFI), 8 d und 1,0Ru/Na-ZSM-5, 8 d (MFI)). Die RuO<sub>2</sub>(110), (101) und (200)-Signale sind markiert.

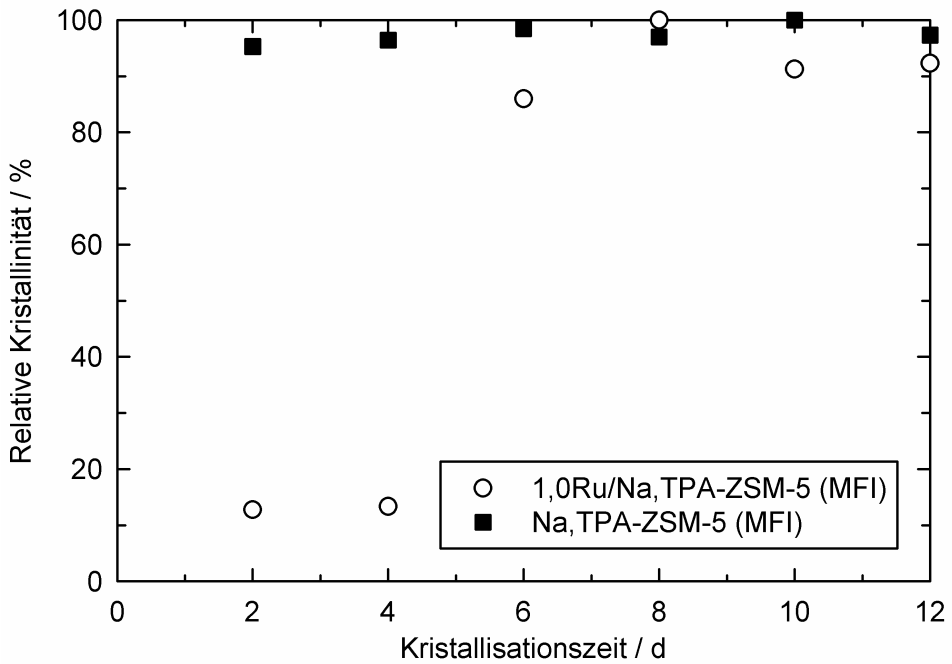


Bild 7.5: Kristallisationsprofile der Zeolithe Na,TPA-ZSM-5 (MFI) und 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI).

Vergleicht man wiederum die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der rutheniumfreien und rutheniumhaltigen Zeolithe (Bild 7.6), können im Gegensatz zum templatfreien System keine Unterschiede zwischen den Zeolithen Na,TPA-ZSM-5 (MFI) und 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) ausgemacht werden. Beide Zeolithe weisen nach einer Kristallisationszeit von 8 d eine bimodale Kristallgrößenverteilung auf, d. h. Kristalle mit Durchmessern von ca. 2  $\mu\text{m}$  und solche mit einem Durchmesser von 10 bis 20  $\mu\text{m}$ . Die Kristallisation von Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) lief im Vergleich zur Kristallisation von Zeolith Na,TPA-ZSM-5 (MFI) also lediglich langsamer, jedoch ohne Veränderung von Morphologie und Kristallitgröße ab. Die Keimbildung und das Kristallwachstum in Anwesenheit von TPA<sup>+</sup>-Kationen als organischen Templaten scheint also hauptsächlich durch das strukturdirigierende Agens bestimmt zu werden und weniger durch die Anwesenheit des Rutheniumsalzes.

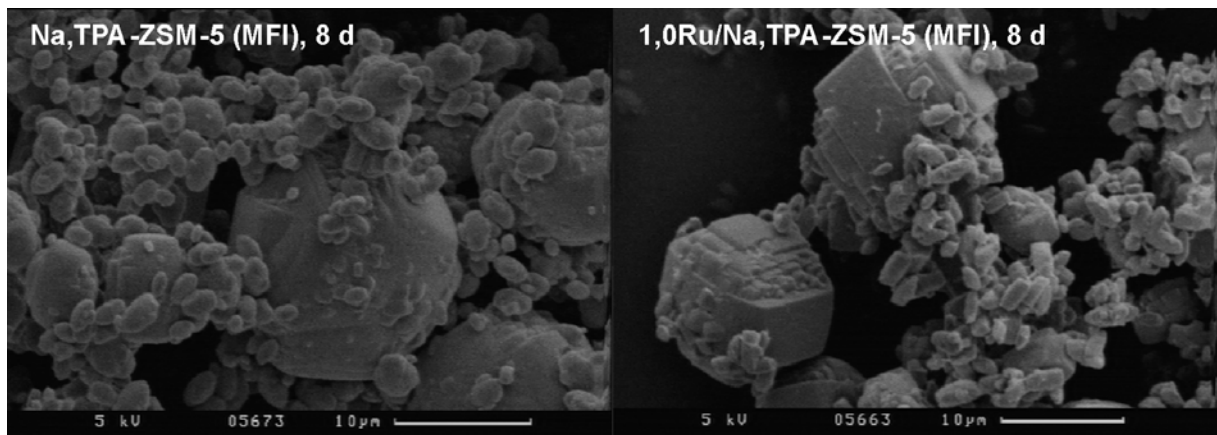


Bild 7.6: REM-Aufnahmen der Zeolithe Na,TPA-ZSM-5 (MFI), 8 d (linke Seite) und 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI), 8 d (rechte Seite).

### 7.1.2 Charakterisierung durch Röntgenabsorptionsspektroskopie <sup>1)</sup>

Die Position der Ruthenium K-Absorptionskante ist abhängig von der Oxidationsstufe des Rutheniums [136, 139]. Bild 7.7 zeigt, dass bei einer Erhöhung der Oxidationsstufe von  $\pm 0$  auf +IV die Position der K-Kante des Rutheniums von 22117 eV auf 22130 eV verschoben wird (Bild 7.7 und Tabelle 7.1). Die Kantenposition von Rutheniumchlorid ( $E = 22126$  eV) ist zwar der von Rutheniumoxid mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +IV ähnlich, die Differenz mit 4 eV aber dennoch signifikant. Der relativ geringe Unterschied dieser beiden Werte erklärt sich durch die Tatsache, dass die mittlere Oxidationsstufe von kommerziell

---

<sup>1)</sup> Die Röntgenabsorptionsspektren wurden im Arbeitskreis von Prof. Chao (Department of Chemistry, National Tsing-hua University, Hsinchu, Taiwan) aufgenommen und ausgewertet.

erhältlichem Ruthenium(III)chlorid bereits näher bei +IV als bei +III liegt. Die Position der Ruthenium K-Absorptionskante wurde anhand der ersten Ableitung der XANES-Spektren bestimmt (Bilder 9.6 und 9.7 im Anhang).

Die XANES-Spektren von Ruthenium(III)chlorid und wasserfreiem  $\text{RuO}_2$  bzw. Rutheniumoxidhydrat unterscheiden sich zudem im Bereich ab 22130 eV deutlich voneinander (Bild 7.7). Auch zwischen wasserfreiem Rutheniumoxid und Rutheniumoxidhydrat kann anhand der XANES-Spektren differenziert werden [139]. Im Bereich zwischen 22130 und 22150 eV weist das XANES-Spektrum von  $\text{RuO}_2$ -Hydrat ein Maximum, das von wasserfreiem  $\text{RuO}_2$  jedoch zwei Maxima auf. In Übereinstimmung mit Zhan et al. [136] sind die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung des Rutheniums in  $\text{RuO}_2$ -Nanoclustern innerhalb der Faujasitkäfige von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU), hergestellt durch Zugabe von  $\text{RuCl}_3$  zum Synthesegel, denen von Rutheniumoxidhydrat sehr ähnlich. Dies spiegelt sich sowohl in den sehr ähnlichen Energien der Ruthenium K-Absorptionskanten von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) und  $\text{RuO}_2$ -Hydrat sowie den nahezu identischen XANES-Spektren wider.

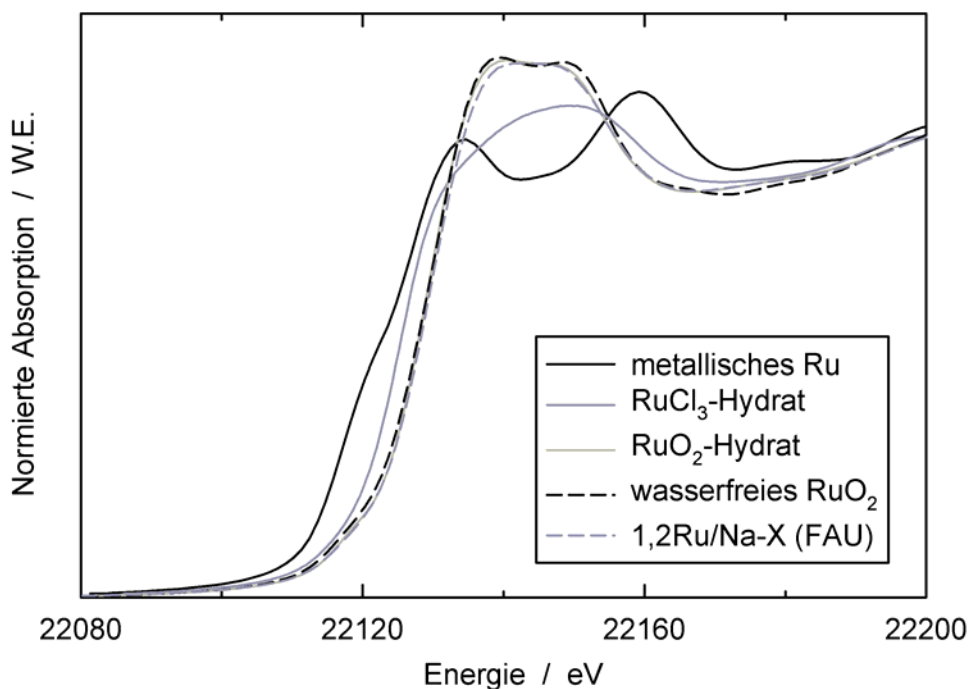


Bild 7.7: XANES-Spektren von metallischem Ruthenium, Ruthenium(III)chloridhydrat, Rutheniumoxidhydrat, wasserfreiem Rutheniumoxid und von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) an der Ruthenium K-Kante.

Tabelle 7.1: Vergleich der EXAFS- und XANES-Daten an der Ruthenium K-Kante für die rutheniumhaltigen Referenzmaterialien (metallisches Ruthenium, RuCl<sub>3</sub>-Hydrat, wasserfreies RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-Hydrat und den nach [136, 137] synthetisierten Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU)) sowie die rutheniumhaltigen Zeolithe des MFI-Typs.

| Probe                                       | $E_{\text{Ru K-Kante}} / \text{eV}$ | Schale | $R / \text{nm}$ | $N$ | $\sigma^2 / \text{pm}^2$ | $r$ -Faktor |
|---|-------------------------------------|--------|-----------------|-----|--------------------------|-------------|
| metallisches Ru                             | 22117                               | Ru-Ru  | 0,268           | 12  | 37                       | 0,0038      |
| RuCl <sub>3</sub> -Hydrat                   | 22126                               | Ru-Cl  | 0,233           | 3,7 | 21                       | 0,0144      |
| wasserfreies RuO <sub>2</sub> <sup>a)</sup> | 22131                               | Ru-O   | 0,194           | 2,0 | 1                        | -           |
|   |                                     | Ru-O   | 0,198           | 4,0 | 57                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,311           | 2,0 | 7                        |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,353           | 8,0 | 81                       |             |
| RuO <sub>2</sub> -Hydrat                    | 22130                               | Ru-O   | 0,193           | 3,0 | 4                        | 0,0130      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,206           | 1,6 | 53                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,303           | 2,3 | 48                       |             |
| 1,2Ru/Na-X (FAU)                            | 22129                               | Ru-O   | 0,188           | 1,8 | 39                       | 0,0153      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,203           | 2,4 | 48                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,313           | 1,9 | 52                       |             |
| 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI)                     | 22130                               | Ru-O   | 0,191           | 1,2 | 2                        | 0,0344      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,199           | 4,1 | 3                        |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,314           | 2,0 | 23                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,356           | 6,6 | 16                       |             |
| 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI)                     | 22130                               | Ru-O   | 0,198           | 2,4 | 53                       | 0,0574      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,210           | 1,1 | 86                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,313           | 1,5 | 3                        |             |
| 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI)                    | 22130                               | Ru-O   | 0,193           | 2,4 | 36                       | 0,0311      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,204           | 4,1 | 0,3                      |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,313           | 3,7 | 50                       |             |
| 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI)                        | 22131                               | Ru-O   | 0,192           | 1,0 | 5                        | 0,0405      |
|   |                                     | Ru-O   | 0,199           | 4,1 | 6                        |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,315           | 2,0 | 21                       |             |
|   |                                     | Ru-Ru  | 0,357           | 7,0 | 16                       |             |

<sup>a)</sup> Die EXAFS-Daten für wasserfreies Rutheniumoxid wurden aus Zitat [139] übernommen.

Vergleicht man die XANES-Daten der rutheniumhaltigen Zeolithe des MFI-Typs (Bilder 7.8, 9.6 und 9.7, Tabelle 7.1), so zeigt sich, dass unabhängig von der Präparationsmethode sowohl bei Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel als auch beim Ionenaustausch mit einer wässrigen Rutheniumchloridlösung Rutheniumoxidspezies mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +IV gebildet werden. Die XANES-Spektren der Zeolithe 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) und 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) unterscheiden sich dabei von den Spektren der Referenzmaterialien RuO<sub>2</sub>-Hydrat und Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) dahingehend, dass sie zwei Maxima aufweisen. Diese Eigenschaft ist jedoch charakteristisch für wasserfreies

Rutheniumoxid bzw. teilweise hydratisiertes Rutheniumoxid ( $\text{RuO}_2 \cdot 0,29\text{H}_2\text{O}$ ) [139]. Die Rutheniumspezies, welche durch Ionenaustausch oder Zugabe vom Rutheniumchlorid zum Synthesegel in Anwesenheit von  $\text{TPA}^+$ -Kationen (und anschließende Calcinierung) in Zeolith ZSM-5 (MFI) eingebracht wurden, lagen demzufolge in Form von wasserfreiem  $\text{RuO}_2$  vor.

Die XANES-Spektren der Zeolithe 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) und 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) weisen ein Maximum auf und sind denen von Rutheniumoxidhydrat sehr ähnlich (Bild 7.8). Die Struktur solcher Rutheniumoxidhydratpartikel besteht aus Ketten von  $\text{RuO}_6$ -Oktaedern, welche untereinander nicht verbunden sind [139].

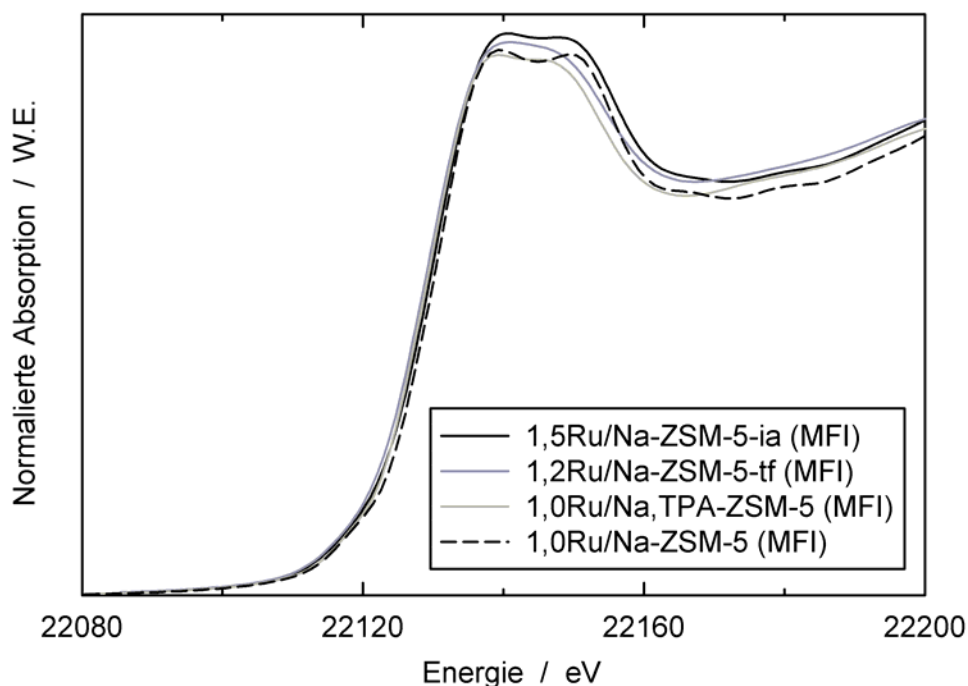


Bild 7.8: XANES-Spektren der rutheniumhaltigen Zeolithe des MFI-Typs an der Ruthenium K-Kante.

Bild 7.9 zeigt die radialen Verteilungsfunktionen der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren für die Referenzmaterialien, Bild 7.10 die entsprechenden Spektren für die rutheniumhaltigen Zeolithe mit MFI-Struktur. Die EXAFS-Parameter sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Wie bereits aus den XANES-Spektren abgeleitet, sind die Rutheniumspezies in den Zeolithen 1,2Ru/Na-X (FAU), 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) and 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI) Rutheniumoxidhydrat chemisch sehr ähnlich. Die Simulationen der RDFs (radialen Verteilungsfunktionen) der EXAFS-Spektren von Rutheniumoxidhydratspezies in Zeolith ZSM-5 (MFI) bestehen aus zwei Ru-O-Schalen mit Ru-O-Bindungsängen von 0,188 bis 0,198 nm und 0,203 bis 0,210 nm sowie einer Ru-O-Ru-Schale mit einem Ru-Ru-Bindungsabstand von 0,313 nm. Rutheniumoxidhydrat weist mit zwei Ru-O und einer Ru-O-

Ru-Schale und Bindungsabständen von 0,193, 0,206 bzw. 0,303 nm eine sehr ähnliche Nahordnung auf (Tabelle 7.1).

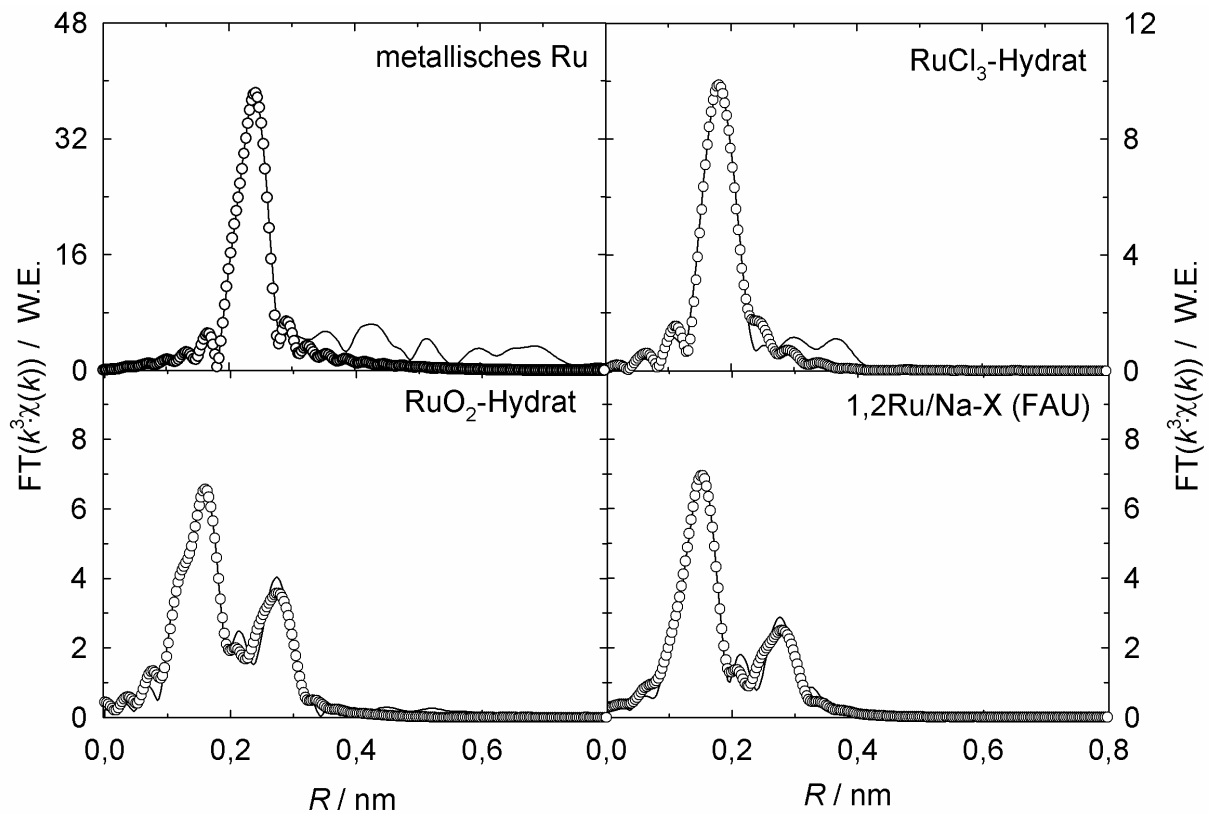


Bild 7.9: Radiale Verteilungsfunktionen (RDF) der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren von metallischem Ruthenium, Ruthenium(III)chloridhydrat, Rutheniumoxidhydrat und von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) an der Ruthenium K-Kante. Die RDFs wurden im Bereich von  $0,1 \text{ nm} \leq R \leq 0,4 \text{ nm}$  simuliert, Phasenverschiebungen wurden nicht korrigiert: Experimentelle Daten (durchgezogene Linie) und Spektrensimulation (offene Kreise).

Die radialen Verteilungsfunktionen der EXAFS-Spektren der Zeolithe 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) und 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) bestehen neben zwei Ru-O-Schalen mit Ru-O-Bindungsabständen von ca. 0,19 und 0,20 nm aus zwei Ru-O-Ru-Schalen mit Ru-Ru-Bindungsabständen von 0,31 und 0,36 nm. Sie sind damit den von McKeown et al. [139] beschriebenen EXAFS-Daten von wasserfreiem Rutheniumoxid sehr ähnlich. In Übereinstimmung mit Literaturangaben [136, 139] enthalten die radialen Verteilungsfunktionen von RuO<sub>2</sub>-Hydrat ein Signal bei ca. 0,22 nm, welches nicht in den Simulationen berücksichtigt wurde (Bild 7.10). Durch Fouriertransformationen für unterschiedliche  $k$ -Bereiche konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem Signal um ein Artefakt aus der Fouriertransformation handelt. Es wurde durch RuOH- bzw. RuOH<sub>2</sub>-Gruppen verursacht [3].

Aus EXAFS-Daten können qualitative Schlüsse auf die Partikelgröße von Metallpartikeln gezogen werden. Die Summe der Koordinationszahlen der Ru-Ru-Bindungen sind für die Zeolithe 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) und 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) mit 8,6 bzw. 9,0 (Tabelle 7.1) hoch und vergleichbar mit denen von wasserfreiem Rutheniumoxid ( $N = 10$ ). Für die Rutheniumoxidhydratspezies in den Zeolithen ZSM-5 (MFI) liegen die Ru-Ru-Koordinationszahlen generell niedriger, wobei  $N_{1,0\text{Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI)}} < N_{1,2\text{Ru/Na-X (FAU)}} < N_{1,2\text{Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI)}}$  gilt. Mit  $N = 6,5, 4,2$  und  $3,5$  verhalten sich die Koordinationszahlen der Ru-O-Bindungen ähnlich. Diese experimentellen Befunde deuten auf die folgende Abfolge der  $\text{RuO}_2$ -Partikelgrößen in den rutheniumhaltigen Zeolithen des MFI-Typs hin:  $d_{1,0\text{Ru/Na-ZSM-5 (MFI)}} > d_{1,5\text{Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI)}} > d_{1,0\text{Ru/Na,TPA-ZSM-5 (MFI)}} > d_{1,2\text{Ru/Na-X (FAU)}} > d_{1,2\text{Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI)}}$ .

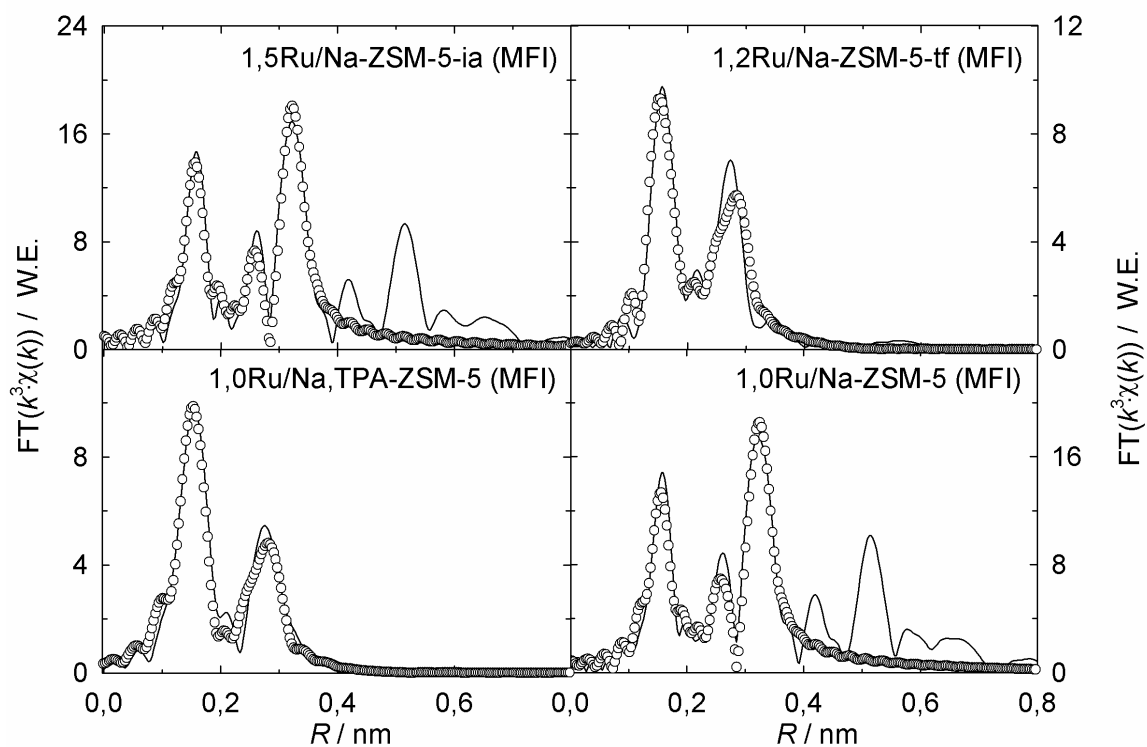


Bild 7.10: Radiale Verteilungsfunktionen (RDF) der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren der rutheniumhaltigen Zeolithe mit MFI-Struktur an der Ruthenium K-Kante. Die RDFs wurden im Bereich von  $0,1 \text{ nm} \leq R \leq 0,4 \text{ nm}$  simuliert, Phasenverschiebungen wurden nicht korrigiert: Experimentelle Daten (durchgezogene Linie) und Spektrensimulation (offene Kreise).

### 7.1.3 Charakterisierung durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie <sup>2)</sup>

Um die Interpretationen der EXAFS-Daten bezüglich der RuO<sub>2</sub>-Partikelgrößen zu bestätigen, wurden von ausgewählten rutheniumhaltigen Zeolithen HRTEM-Bilder aufgenommen (Bilder 7.11 und 7.12). Die dunklen Punkte wurden Rutheniumoxidpartikeln zugeordnet. Die HRTEM-Aufnahme von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) (Bild 7.11, oberer Teil) zeigt in Übereinstimmung mit Literaturangaben [136, 137] eine homogene Partikelgrößenverteilung mit Durchmessern der RuO<sub>2</sub>-Cluster von 1,0 bis 1,3 nm [136]. Dies entspricht genau den Abmessungen der Superkäfige in der Faujasitstruktur [5]. Die Rutheniumoxidpartikel befinden sich, wie von Zhan et al. [136, 137] berichtet, mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Superkäfigen von Zeolith Ru/Na-X (FAU).

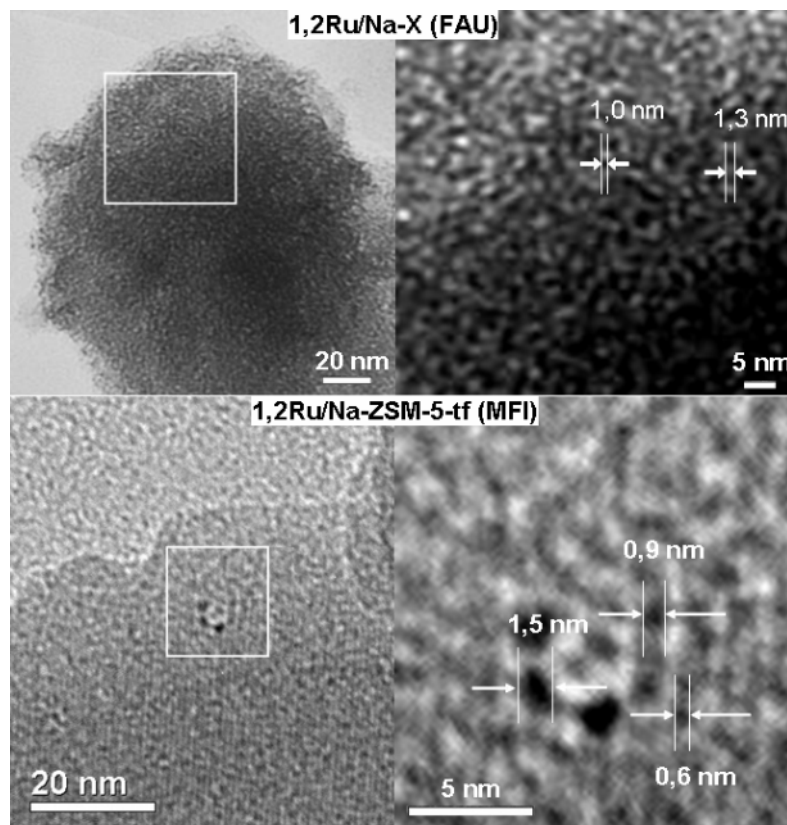


Bild 7.11: HRTEM-Aufnahmen der Zeolithe 1,2Ru/Na-X (FAU) (oberer Teil) und 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) (unterer Teil).

Das Porensystem von Zeolith ZSM-5 (MFI) besitzt keine Hohlräume wie das von Zeolith X (FAU). Es ist vielmehr aus einem dreidimensionalen System von linearen und gewinkelten

---

<sup>2)</sup> Die HRTEM-Bilder wurden im Arbeitskreis von Prof. Chao (Department of Chemistry, National Tsing-hua University, Hsinchu, Taiwan) aufgenommen.



Kanälen mit Durchmessern von 0,53 nm x 0,56 nm bzw. 0,51 nm x 0,55 nm aufgebaut, wobei die Kreuzungen der Kanäle einen Durchmesser von ca. 0,9 nm aufweisen [5, 6] (siehe Kapitel 4.1). Die HRTEM-Aufnahme von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) (Bild 7.11, unterer Teil) zeigt, dass die Mehrheit der Rutheniumoxidpartikel einen Durchmesser zwischen 0,5 und 0,9 nm aufweist. Diese RuO<sub>2</sub>-Cluster können also innerhalb des Porensystems der MFI-Struktur angeordnet sein. Ein geringer Anteil der Rutheniumoxidpartikel hat jedoch Durchmesser zwischen 1,0 und 1,5 nm und muss sich deshalb auf der äußeren Oberfläche der Kristalle befinden.

Die HRTEM-Aufnahmen von Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) (Bild 7.12, oberer Teil) zeigt eine inhomogene Verteilung der Rutheniumcluster mit Partikelgrößen bis zu 3,0 nm. Ein großer Teil der Rutheniumoxidpartikel kann deshalb nicht im Porensystem des Zeoliths ZSM-5 (MFI) lokalisiert sein, sondern muss sich auf der äußeren Oberfläche der Kristalle befinden. Zeolith 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) (Bild 7.12, unterer Teil) weist mit Durchmessern zwischen 0,6 und 2,0 nm ebenfalls eine inhomogene Verteilung der RuO<sub>2</sub>-Partikelgrößen auf. Wiederum ist ein hoher Anteil der Rutheniumoxidpartikel zu groß, um innerhalb des Porensystems der MFI-Struktur vorliegen zu können.

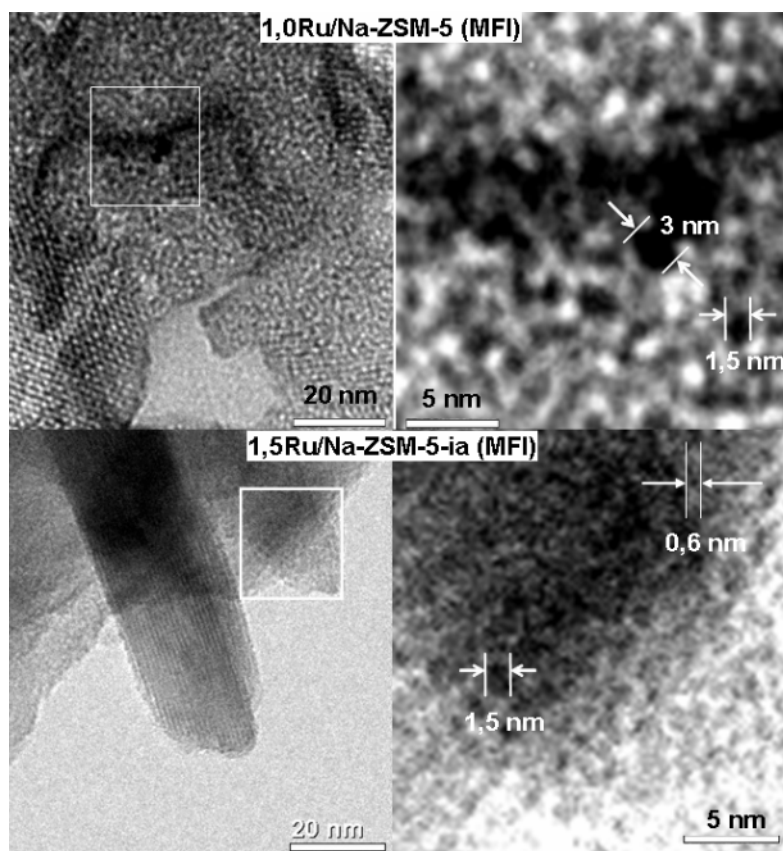


Bild 7.12: HRTEM-Aufnahmen der Zeolithe 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) (oberer Teil) und 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) (unterer Teil).

#### 7.1.4 Charakterisierung durch konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten

Die konkurrierende Hydrierung unterschiedlich sperriger Alkene ist eine einfache und effiziente Methode, um die Position von Edelmetallclustern in Zeolithen zu bestimmen (Kapitel 4.5). Besonders die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten hat sich bewährt, um zwischen Edelmetallpartikeln in den Poren von Zeolithen und solchen auf der äußeren Oberfläche zu unterscheiden [169, 174-177]. Die katalytische Aktivität von RuO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in der lösungsmittelfreien bzw. der zweiphasigen Flüssig/Flüssig-Hydrierung von Olefinen und Arenen unter milden Reaktionsbedingungen ( $T = 75\text{ °C}$  und  $p_{\text{Wasserstoff}} = 0,4\text{ MPa}$ ) wurde kürzlich beschrieben [206]. Es erschien deshalb Erfolg versprechend, die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten als Testreaktion auszuwählen, um die Position der Rutheniumoxidspezies in Zeolith ZSM-5 (MFI) zu bestimmen.

Zunächst wurde die konkurrierende Hydrierung mit einem RuO<sub>2</sub>-haltigen Material als Katalysator getestet, bei dem die Rutheniumoxidpartikel sowohl für das schlanke 1-Hexen als auch für das sterisch anspruchsvollere 2,4,4-Trimethyl-1-penten zugänglich waren. Dafür wurde eine physikalische Mischung eines nicht calcinierten, templathaltigen Zeoliths Na,TPA-ZSM-5 (MFI) und Rutheniumoxidhydrat (Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5-pm (MFI)) verwendet. Um sicherzustellen, dass das organische Templat während der Aktivierung die Zeolithporen nicht verlässt, wurde der Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5-pm (MFI) vor dem katalytischen Experiment bei 150 °C in Stickstoff dehydratisiert. Der linke obere Teil von Bild 7.13 zeigt die Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an diesem Katalysator: Tatsächlich wurden beide Alkene hydriert. Zu Beginn des katalytischen Experiments waren die Hydriergeschwindigkeiten für beide Alkene vergleichbar, nach einer Laufzeit von ungefähr 1 h wurde 2,2,4-Trimethylpentan zunehmend langsamer gebildet. Dies kann durch eine Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung erklärt werden. Ein qualitativ ähnliches Verhalten zeigte mit Rutheniumchlorid imprägniertes Silica (Aldrich, Grade 62, nicht in Bild 7.13 gezeigt). An diesem Katalysator betragen die Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan bei einer Laufzeit von 20 min 99 bzw. 71 %.

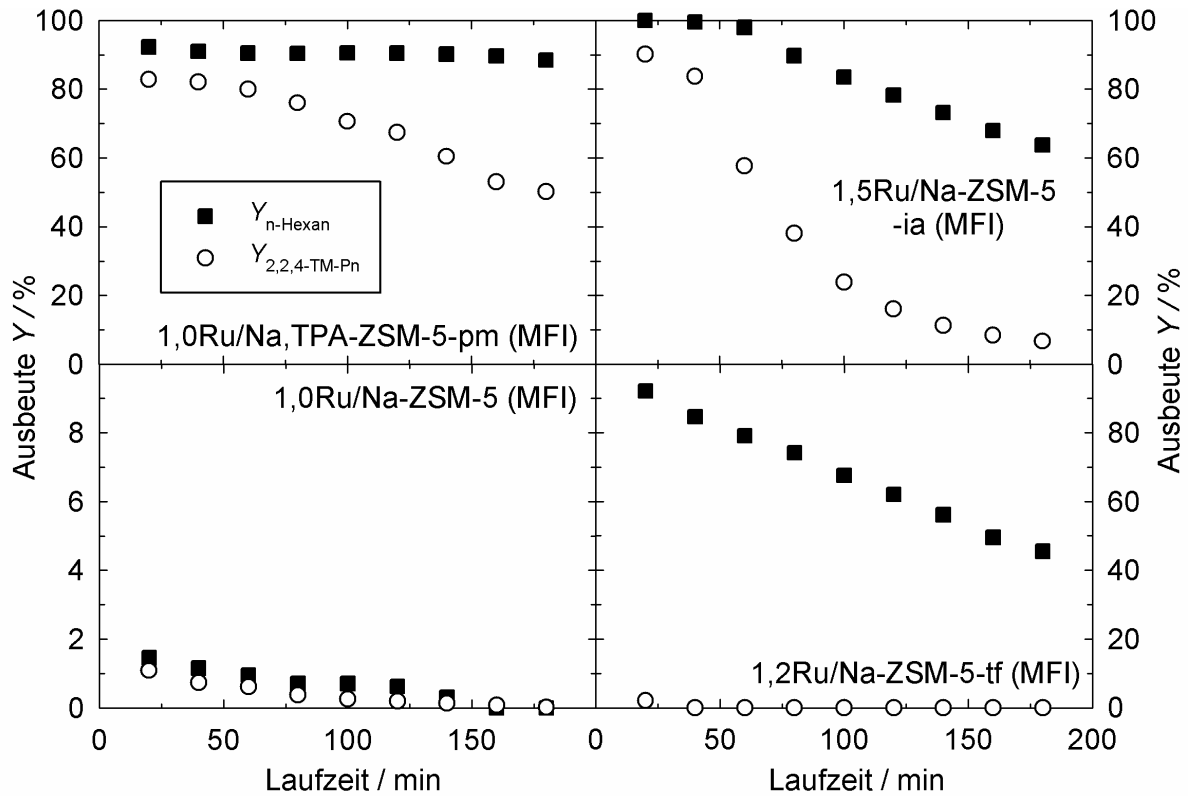


Bild 7.13: Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 10, 20, 20$  bzw.  $2,5\text{ g h mol}^{-1}$  an den rutheniumhaltigen Zeolithen des MFI-Typs.

Im Produktgemisch der konkurrierenden Hydrierungen an Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5-pm (MFI) und an 2,0Ru/Silica wurden geringe Mengen an Doppelbindungsisomeren wie cis/trans-2-Hexen, cis/trans-3-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-2-penten gefunden. Die Gesamtausbeute für diese Produkte lag unter 10 %. Wie der obere linke Teil von Bild 7.13 zeigt, sind die Ausbeuten der Hydrierprodukte n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan dennoch vergleichbar.  $\text{RuO}_2$ -haltige Zeolithe mit den Rutheniumoxidpartikeln auf der äußeren Oberfläche der Kristalle hydrieren demnach von einer 1-Hexen/2,4,4-Trimethyl-1-penten-Mischung sowohl das schlanke als auch das sperrige Alken.

Der obere rechte Teil von Bild 7.13 zeigt die Ergebnisse der konkurrierenden Hydrierung an Zeolith 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI). Wiederum wurden an diesem Katalysator beide Alkene hydriert, jedoch sind die Unterschiede in den Ausbeuten von n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan nach ca. 50 min Laufzeit stärker ausgeprägt als bei Zeolith 1,0Ru/Na,TPA-ZSM-5-pm (MFI). Dies deutet darauf hin, dass sich zumindest ein Teil der Rutheniumoxidcluster im Porensystem des Zeoliths befand. Übereinstimmend dazu konnten

in der HRTEM-Aufnahme dieses Zeoliths auch Rutheniumoxidpartikel mit Durchmessern zwischen 0,5 und 0,9 nm beobachtet werden.

Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI), der durch Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel in Anwesenheit von TPA<sup>+</sup>-Kationen und anschließende Calciniierung synthetisiert wurde, wies unter identischen Reaktionsbedingungen eine deutlich geringere Aktivität auf (Bild 7.13, links unten). Die Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan lagen jeweils unter 2 %. Wiederum wurden jedoch beide Alkene umgesetzt. Durch HRTEM und EXAFS wurden die Rutheniumspezies in diesem Katalysator als wasserfreies Rutheniumoxid mit einer Partikelgröße von bis zu 3,0 nm identifiziert (Kapitel 7.1.2 und 7.1.3). Ein Großteil dieser Rutheniumoxidcluster befand sich auf der äußeren Zeolithoberfläche.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Materialien katalysiert Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) nahezu ausschließlich die Hydrierung von 1-Hexen (Bild 7.13, unterer rechter Teil,  $Y_{n\text{-Hexan}} = 92 \%$  bei einer Laufzeit von 20 min). Das sperrigere 2,4,4-Trimethyl-1-penten wird fast überhaupt nicht umgesetzt ( $Y_{2,2,4\text{-TM-Pn}} = 2 \%$  bei einer Laufzeit von 20 min). Dieser geringe Umsatz des sterisch anspruchsvolleren Alkens lässt sich durch die Hydrierung an den Rutheniumoxidpartikeln auf der äußeren Zeolithoberfläche erklären (siehe Kapitel 7.1.4). Ein so deutlicher Unterschied in den Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten ist ungewöhnlich. Er zeigt den starken Einfluss der Formselektivität bei der Umsetzung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI). Die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese in Abwesenheit von organischen Templaten ist also eine geeignete Methode, um RuO<sub>2</sub>-Nanopartikel zu synthetisieren. Diese befinden sich nahezu ausschließlich im Porensystem von Zeolith Na-ZSM-5 (MFI).

Um die Vorgänge während der Zeolithkristallisation in Anwesenheit von Rutheniumsalzen näher zu untersuchen, wurde die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an einer nicht vollständig kristallinen Probe von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) untersucht. Bricht man die Kristallisation bei 150 °C bereits nach 2 d ab, weist das erhaltene Produkt zwar die für Zeolith ZSM-5 (MFI) charakteristischen Beugungsreflexe auf, der breite Untergrund im XRD sowie die REM-Aufnahme (Bild 7.14, linke Seite) belegen jedoch die Existenz großer Mengen amorphen Materials (Bild 7.1). Die relative Kristallinität dieser Probe liegt im Vergleich zu Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 3 d bei nur ca. 40 % (Bild 7.2), das XRD enthält keine Signale, die auf rutheniumhaltige Partikel mit einer Größe von mehr als 1,0 nm schließen lassen.

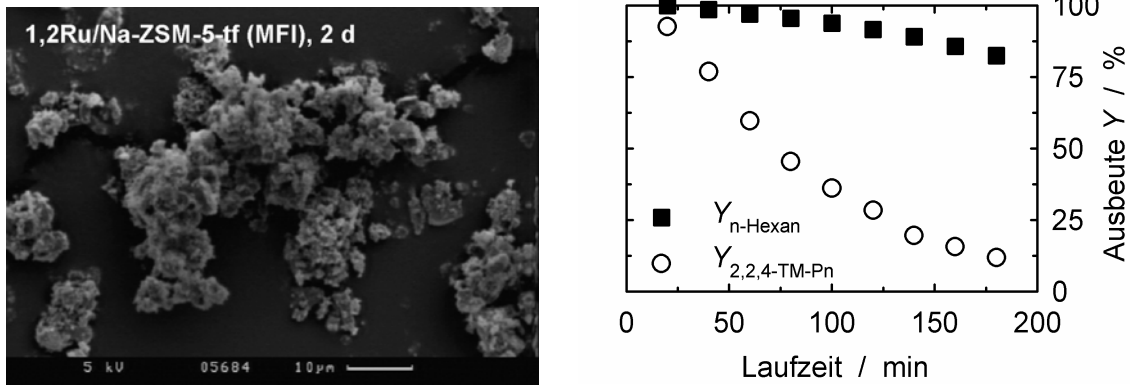


Bild 7.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 2 d (linke Seite) sowie konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $W/F_{\text{Olefine}} = 5 \text{ g h mol}^{-1}$  an Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 2 d (rechte Seite).

Die Rutheniumspezies in Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 2 d hydrieren sowohl 1-Hexen als auch 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Bild 7.14, rechte Seite). Bei einer Laufzeit von 20 min sind die Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan vergleichbar. Im weiteren Verlauf des Experiments verändern sich  $Y_{\text{n-Hexan}}$  und  $Y_{2,2,4\text{-TM-Pn}}$  in ähnlicher Weise wie bei Zeolith 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) (Bild 7.13, rechts oben). Dieser Zeolith enthielt einen großen Teil an  $\text{RuO}_2$ -Partikeln in den Zeolithporen, jedoch auch einen beträchtlichen Anteil auf der äußeren Zeolithoberfläche. Die Ergebnisse der katalytischen Testreaktion können dadurch erklärt werden, dass die  $\text{RuO}_2$ -Nanopartikel im Laufe der Hydrothermalsynthese innerhalb der Zeolithkristalle eingeschlossen werden. Nach 2 d bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  war noch ein großer Teil der Rutheniumoxidcluster für beide Alkene zugänglich. Beim vollständig kristallisierten Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 3 d waren nahezu alle Rutheniumoxidpartikel in den Poren der MFI-Struktur eingeschlossen.

Vergleicht man die Katalysatoren 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) und 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) bei identischer Menge an Ruthenium im Reaktor in Hydrierexperimenten, werden die unterschiedlichen Aktivitäten der drei Katalysatoren deutlich (Bild 7.15). Die unterschiedliche Struktur, Partikelgröße und Position der Rutheniumoxidpartikel spiegeln sich in deutlich unterschiedlichen Ausbeuten an n-Hexan klar wider: In Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) liegt das Rutheniumoxid in der aktivsten Form vor, nämlich als Rutheniumoxidhydratnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von unter 1 nm.  $Y_{\text{n-Hexan}}$  beträgt 92 % bei einer Laufzeit von 20 min. Mit n-Hexanausbeuten von 14 und 1 % (bei 20 min Laufzeit) sind die  $\text{RuO}_2$ -Partikel deutlich weniger aktiv.

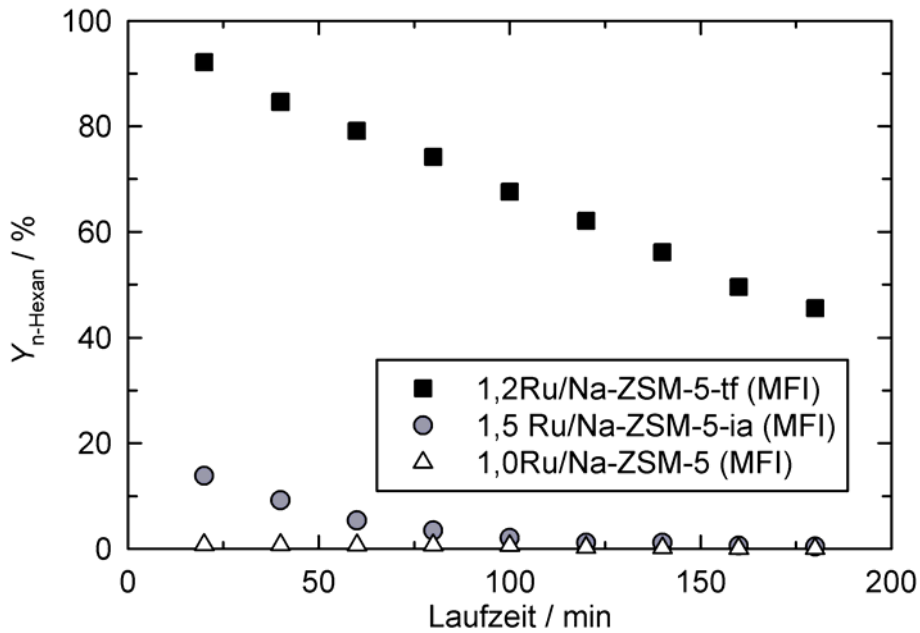


Bild 7.15: Ausbeuten an n-Hexan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ °C}$  an verschiedenen rutheniumhaltigen Zeolithen mit MFI-Struktur. Für das Experiment an Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) betrug  $W/F_{\text{Alkene}} = 2,5\text{ g h mol}^{-1}$  und  $m_{\text{Z,tr.}} = 25\text{ mg}$ . Für die anderen beiden Katalysatoren wurde der Reaktor mit der gleichen Menge an Ruthenium beladen. Dies wurde ohne Änderung von  $F_{\text{Alkene}}$  durch Verwendung unterschiedlicher Katalysatortrockenmassen ( $m_{\text{Z,tr.},1,5\text{Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI)}} = 20\text{ mg}$  und  $m_{\text{Z,tr.},1,0\text{Ru/Na-ZSM-5 (MFI)}} = 30\text{ mg}$ ) erreicht.

### 7.1.5 Charakterisierung durch Wasserstoffchemisorption

Zur Bestimmung der Rutheniumdispersion wurde an ausgewählten Zeolithen Wasserstoffchemisorptionsisothermen gemessen. Unter der Annahme von  $n_{\text{H}}/n_{\text{Ru}} = 1$  wurden für die Zeolithe 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) und 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI) Rutheniumdispersionen von 12,4 und 4,7 % ermittelt. Für Zeolith 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI) war die chemisorbierte Menge an Wasserstoff so gering, dass kein verlässlicher Wert für die Rutheniumdispersion bestimmt werden konnte. Kleine und für die Reaktanden zugängliche Rutheniumpartikel sind also die Voraussetzung für hohe Umsätze in der Hydrierung von 1-Hexen (Bild 7.15).

### 7.1.6 Rutheniumspezies auf Gerüstpositionen der MFI-Struktur

Latham et al. [140] beschrieben die Möglichkeit der isomorphen Substitution des MFI-Gerüsts durch Rutheniumspezies mittels der Zugabe von Kaliumruthenat(VI)  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  oder Kaliumperruthenat(VII)  $\text{KRuO}_4$  zum Synthesegel der Hydrothermalsynthese in Anwesenheit

von  $\text{TPA}^+$ -Kationen als organischen Templaten. Die mit  $\text{KRuO}_4$  synthetisierten Zeolithe sollen jedoch temperaturinstabil sein. Während der Calcinierung der mit  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  synthetisierten Zeolithe sollen bei hohen Rutheniumgehalten ( $n_{\text{Ru}} / n_{\text{Si}} > 3\%$ ) geringe Mengen an Rutheniumoxid entstehen. Der Hauptteil des Rutheniums soll sich jedoch auf Gerüstpositionen der MFI-Struktur befinden. Für diesen Befund wurde neben unterschiedlichen Gitterkonstanten ein zusätzliches IR-Signal im Bereich der Gerüstschwingungen angeführt [140].

In dieser Arbeit wurde der Ansatz von Latham et al. [140] bei der Modifizierung einer templatfreien Synthese von Zeolith ZSM-5 (MFI) aufgegriffen. Durch Zugabe von Kaliumruthenat in Abwesenheit organischer Template gelang es nach einer Kristallisationszeit von 3 d bei  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , einen rutheniumhaltigen Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) mit  $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}} + n_{\text{Ru}}) = 5,3\%$  und  $n_{\text{Ru}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}} + n_{\text{Ru}}) = 0,3\%$  zu synthetisieren. Dieser Zeolith war intensiv grau gefärbt, was auf metallisches Ruthenium oder Rutheniumoxidpartikel hindeutete. Nach einem Ionenaustausch dieses Materials mit Natriumionen wurde die Position der Signale im XRD mit Siliziumpulver als internem Standard mit Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) verglichen, der einen vergleichbaren Aluminiumgehalt aufwies ( $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}}) = 5,0\%$ ). Tatsächlich konnte dabei, wie in Zitat [140] beschrieben, eine Verschiebung der Reflexposition zu größeren Winkeln beobachtet werden, die nur anhand einer isomorphen Substitution des Zeolithgerüsts durch Rutheniumspezies erklärt werden kann (Bild 7.16, linker Teil).

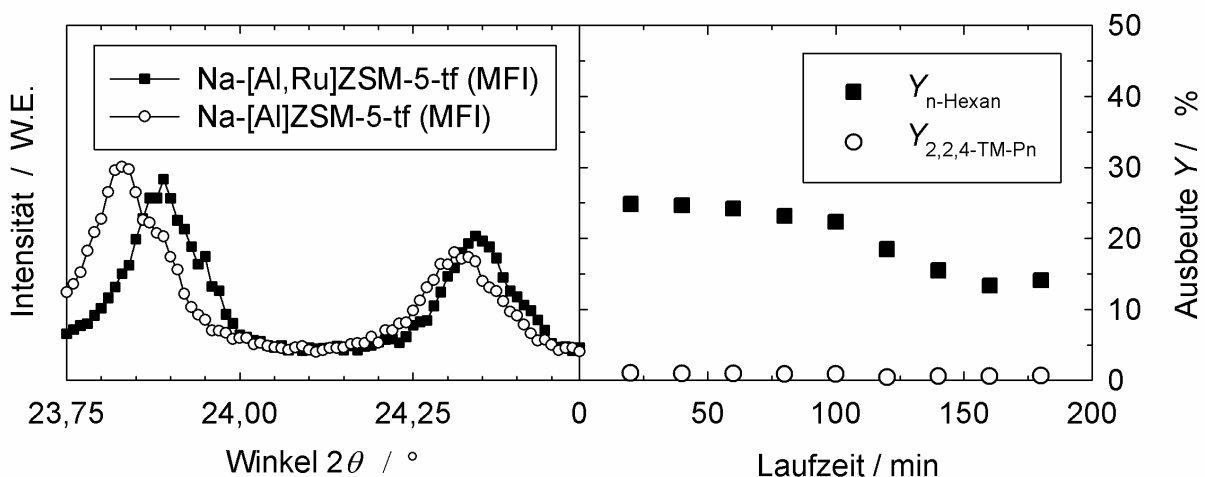


Bild 7.16: Reflexpositionen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Zeolithe Na[Al]ZSM-5-tf (MFI) und Na-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) (linke Seite) sowie Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 10\text{ g h mol}^{-1}$  für Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) (rechte Seite).

Über die katalytischen Eigenschaften isomorph mit Ruthenium substituierter Zeolithe liegen bislang keine Informationen aus der Literatur vor. In der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten wurde eine deutliche Bevorzugung der Umsetzung von 1-Hexen festgestellt, wobei auch geringe Mengen an 2,2,4-Trimethylpentan im Reaktionsgemisch detektiert wurden. Die Zugabe von Rutheniumsalzen in hohen Oxidationsstufen, wie etwa bei Kaliumruthenat(VI), scheint also ein weiterer Weg zu sein, Rutheniumspezies in das Porensystem von Zeolith ZSM-5 (MFI) einzubringen, wobei die Verschiebung der Reflexpositionen im XRD eindeutig die isomorphe Substitution, zumindest eines erheblichen Teils der Rutheniumatome, in das Zeolithgerüst belegt.

### 7.1.7 Zusammenfassung

Rutheniumspezies konnten auf unterschiedliche Weise in Zeolith ZSM-5 (MFI) eingebracht werden. Die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel bei einer Hydrothermalsynthese verlängerte die für die vollständige Kristallisation benötigte Zeit erheblich. Die Größe und die Morphologie der Zeolithkristalle wurden jedoch nur bei einer templatfreien Synthese verändert. XANES- und EXAFS-Untersuchungen belegen, dass die Rutheniumspezies während des Ionenaustauschs mit einer wässrigen Rutheniumchloridlösung bzw. während der Hydrothermalsynthese zu Ruthenium(IV)oxid oxidiert wurden. Die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel in Abwesenheit organischer Template ist eine geeignete Methode, um RuO<sub>2</sub>-Nanopartikel in den Poren von Zeolithen mit MFI-Struktur zu synthetisieren. Nahezu alle diese Partikel haben einen Durchmesser zwischen 0,5 und 0,9 nm, was genau den Porenabmessungen der MFI-Struktur entspricht. Deutlich größere, wasserfreie Rutheniumoxidcluster wurden durch Ionenaustausch mit einer wässrigen Rutheniumchloridlösung bzw. durch Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel in Anwesenheit von TPA<sup>+</sup>-Kationen und anschließende Calciniierung erhalten.

Die konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten hat sich als effiziente Methode zur Bestimmung der Position von Rutheniumoxidpartikeln in Zeolith ZSM-5 (MFI) erwiesen. Ein durch Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel einer templatfreien Hydrothermalsynthese präparierter Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) hydrierte dabei nahezu ausschließlich das schlankere 1-Hexen. Wie durch HRTEM-Aufnahmen bestätigt wurde, befanden sich die aktiven Rutheniumoxidhydratpartikel fast vollständig in den Zeolithporen. Eine alternative Methode zum Einbringen von Rutheniumspezies stellt die Zugabe von Kaliumruthenat(VI) K<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> zum Synthesegel dar. Ein auf diese Weise synthetisierter Zeolith Na,K-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) enthielt Rutheniumatome im Zeolithgerüst



und bevorzugte in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-Penten die Umsetzung des schlankeren 1-Hexens.

## 7.2 Rutheniumhaltige engporige Zeolithe

In Kapitel 7.1 wurde gezeigt, dass die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Gel einer Hydrothermalsynthese in Abwesenheit organischer Template eine geeignete Methode ist, um Rutheniumoxidnanopartikel zu präparieren. Diese befinden sich nahezu ausschließlich in den Poren von Zeolith ZSM-5 (MFI). Im Folgenden wurde erprobt, ob diese Synthesestrategie auch auf engporige Zeolithe mit unterschiedlichen Porensystemen übertragen werden kann. Außerdem wurden die Kristallisation engporiger Zeolithe sowie die Position der Rutheniumspezies in Abhängigkeit vom Rutheniumgehalt systematisch untersucht.

### 7.2.1 Synthese

Zunächst wurde die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese von Zeolith Na-A (LTA) erprobt. Ausgehend von einer Gelzusammensetzung  $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{SiO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{Na}_2\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 0 : 3,165 : 1 : 1,926 : 128$  kann innerhalb von 4 bis 5 h bei 99 °C ein phasenreiner Zeolith Na-A (LTA) erhalten werden (Bild 7.17 und XRD in Bild 9.8 im Anhang).

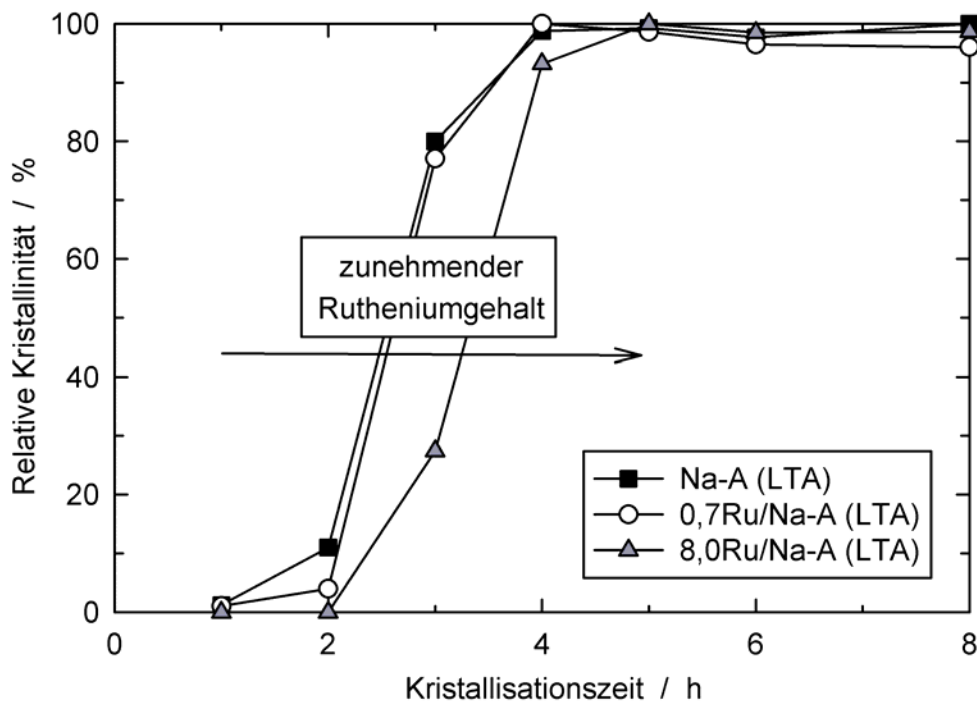


Bild 7.17: Kristallisationsprofile für Zeolith Ru/Na-A (LTA) mit unterschiedlichen Rutheniumgehalten.

Durch Zugabe geringer Mengen an Rutheniumchlorid ( $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,026 : 1$ ) verändert sich das Kristallisationsprofil nur unwesentlich (Bild 7.17). Zeolith 0,7Ru/Na-A (LTA) kristallisiert innerhalb von ca. 4 h phasenrein. Das XRD weist wie im Fall von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) (siehe Bild 7.1 in Kapitel 7.1.1.1) keine Reflexe auf, die metallischem Ruthenium, Rutheniumoxid oder anderen Rutheniumverbindungen zuzuordnen wären. Zudem konnte beim Vergleich der XRDs von rutheniumfreien und rutheniumhaltigen Zeolithen unter Verwendung eines internen Standards keine Verschiebung der Reflexpositionen im XRD beobachtet werden, welche für einen Einbau der Rutheniumspezies in das Zeolithgerüst sprechen würde. Zusammen deuten diese Befunde auf Rutheniumspezies mit einer Partikelgröße von  $\leq 1$  nm hin. Davis et al. [133, 134] beschreiben die Zugabe von  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  zum Synthesegel von Zeolith Na-A (LTA). Auch in Anwesenheit von  $\text{RuCl}_3$  als Rutheniumvorläufer gelingt die Synthese rutheniumhaltiger Zeolithe des LTA-Typs.

Erst durch die Zugabe größerer Mengen an Rutheniumchlorid ( $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,264 : 1$ ) wurde das Kristallisationsprofil signifikant verändert. Innerhalb der ersten zwei Stunden kann nun keine Erhöhung der relativen Kristallinität beobachtet werden. Für die vollständige Kristallisation von Zeolith 8,0Ru/Na-A (LTA) werden ca. 5 h benötigt. Sogar bei Zugabe größerer Mengen an Rutheniumchlorid zum Synthesegel kann also ein phasenreiner Zeolith Ru/Na-A (LTA) mit Rutheniumbeladungen von bis zu 8 Ma.-% präpariert werden. Selbst im Fall von Zeolith 8,0Ru/Na-A (LTA) weist das XRD keine Reflexe auf, welche auf Ruthenium- bzw. Rutheniumoxidpartikel mit einem Partikeldurchmesser von mehr als 1 nm hindeuten würden (Bild 9.8 im Anhang). Eine Verschiebung der XRD-Reflexe im Vergleich zu Zeolith Na-A (LTA) wurde wiederum nicht beobachtet. Die REM-Aufnahme von Zeolith 8,0Ru/Na-A (LTA) befindet sich in Bild 9.9 im Anhang. Im Vergleich zu Zeolith Na-A (LTA) (nicht abgebildet) konnte keine Veränderung von Morphologie oder Kristallgröße festgestellt werden.

Im nächsten Schritt wurde die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel bei der Synthese engporiger Zeolithe auf weitere Strukturtypen ausgeweitet. Neben den Zeolithen ZK-5 (KFI) und Rho (RHO) wurde hierzu Zeolith Linde W mit MER-Struktur ausgewählt. Für all diese Zeolithe gelingt die Hydrothermalsynthese auch bei Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel problemlos. Die Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe stimmen gut mit denen der rutheniumfreien Zeolithe sowie den von der Structure Commission der IZA [198] angegebenen Werten überein (Bild 9.8 im Anhang). Wie schon in der templatfreien Synthese von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI), weisen auch die XRDs der Zeolithe 1,4Ru/Sr,K-ZK-5 (KFI), 0,8Ru/Cs,Na-Rho (RHO) und 1,5Ru/K-Linde W (MER) keine Reflexe

auf, die Rutheniumpartikeln mit einem Durchmesser von über 1 nm zugeschrieben werden müssten (Bild 9.8 im Anhang). Auch wurden gegenüber den jeweiligen rutheniumfreien Zeolithen keine Verschiebungen der Positionen der Beugungsreflexe beobachtet. Die von Zhan et al. [136, 137] für Zeolith Ru/Na-X (FAU) beschriebene Synthesemethode lässt sich also auf andere templatfreie Hydrothermalsynthesen übertragen. Berücksichtigt werden muss lediglich eine Zunahme der benötigten Kristallisationszeit mit zunehmendem Rutheniumgehalt.

### **7.2.2 Charakterisierung durch konkurrierende Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten**

An Zeolith 0,7Ru/Ca,Na-A (LTA) wird in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ °C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 5\text{ g h mol}^{-1}$ , wie erwartet, eine deutlich bevorzugte Hydrierung des schlanken 1-Hexens beobachtet (Bild 7.18). Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde überhaupt kein 2,2,4-Trimethylpentan im Reaktionsgemisch detektiert. Durch eine Erhöhung des Rutheniumgehalts auf 1,6 bzw. 4,0 Ma.-% erhöhte sich die Ausbeute an n-Hexan mit der Rutheniumbeladung. Eine Hydrierung des sperrigen 2,4,4-Trimethyl-1-pentens konnte weiterhin nicht festgestellt werden (Bild 7.18). Erst bei einem Rutheniumgehalt von 8,0 Ma.-% war dies der Fall (Bild 7.18, rechts unten). Gleichzeitig lag die Ausbeute an n-Hexan trotz einer Verdopplung der Metallbeladung bei nur ca. einem Drittel des an Zeolith 4,0Ru/Ca,Na-A (LTA) gemessenen Werts.

Die Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel von Zeolith Na-A (LTA) ist demnach eine effiziente Methode, um Rutheniumspezies, vermutlich Rutheniumoxidhydrat, in die Poren der LTA-Struktur einzubringen. Dies gelang bis zu einem Rutheniumgehalt von  $n_{\text{RuO}_2} : n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,132 : 1$ . Eine weitere Erhöhung führte dazu, dass sich Rutheniumpartikel auf der äußeren Zeolithoberfläche bilden, die für beide Alkene zugänglich sind.

Weisz et al. [170] beschrieben bereits 1962, dass die Zugabe von Hexachloroplatinsäure zum Gel bei der Hydrothermalsynthese eine geeignete Möglichkeit ist, um Platinpartikel in die Poren von Zeolith Na-A (LTA) einzubringen. In der konkurrierenden Hydrierung von Propen und Isobuten wurde jedoch nur dann kein Umsatz an Isobuten beobachtet, wenn die nach der Synthese auf der äußeren Oberfläche befindlichen Platincluster durch einen mehrfachen Ionenaustausch mit einer wässrigen Calciumchloridlösung entfernt wurden [170] (siehe Kapitel 4.5).

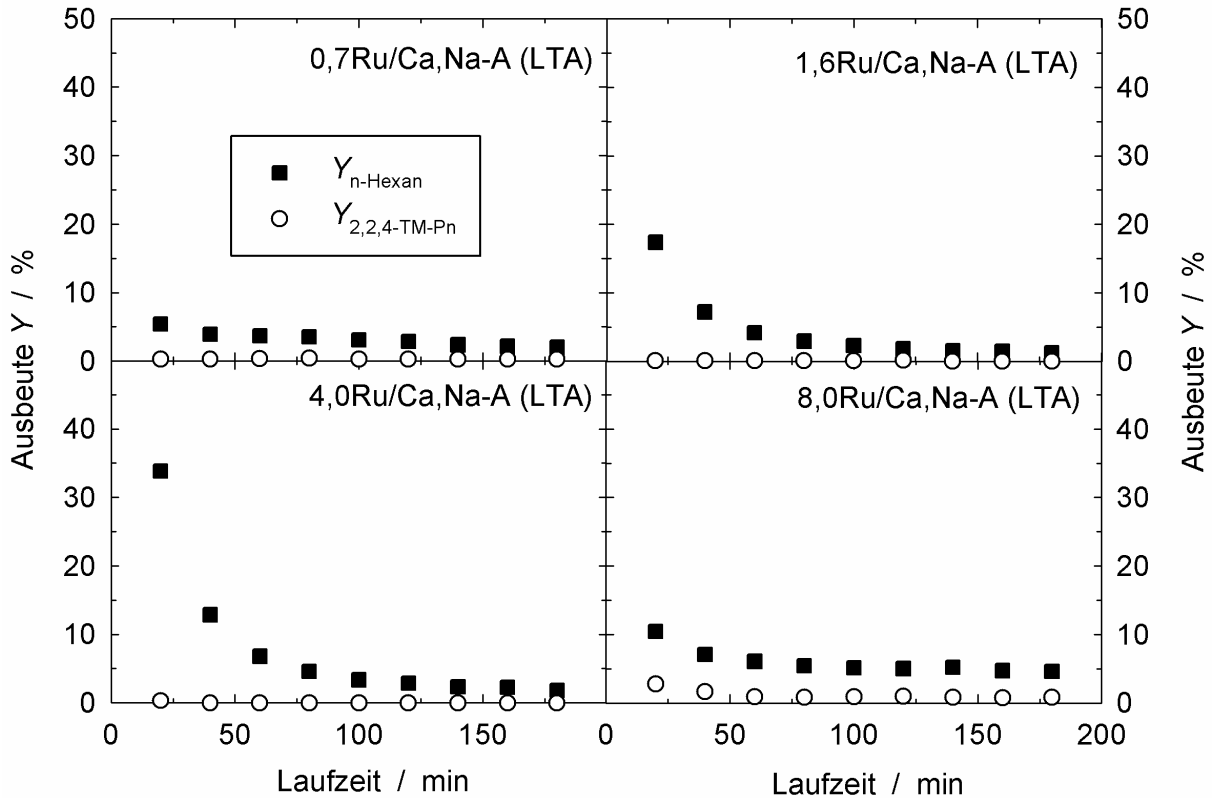


Bild 7.18: Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ °C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 5\text{ g h mol}^{-1}$  an den Zeolithen Ru/Ca,Na-A mit Rutheniumgehalten zwischen 0,7 und 8,0 Ma.-%.

Ein ähnliches Phänomen wurde bei den rutheniumhaltigen Zeolithen mit LTA-Struktur beobachtet. Der nicht ausgetauschte Zeolith 4,0Ru/Na-A (LTA) hydrierte nicht nur 1-Hexen. Bei einer Laufzeit von 20 min wird eine 2,2,4-Trimethylpentanausbeute von 10 % gemessen (Bild 7.19, links oben). Ruthenium(oxid)partikel auf der äußeren Oberfläche von Zeolith 4,0Ru/Na-A (LTA) ließen sich also durch Ionenaustausch in wässriger Lösung effektiv entfernen. Per AES/ICP konnte jedoch keine signifikante Abnahme des Rutheniumgehalts detektiert werden. Eine geringe Menge an Rutheniumspezies, die sich nicht innerhalb des Porensystems befinden, bewirkt also offenbar schon einen deutlichen Rückgang des Verhältnisses der Hydrierungsgeschwindigkeit von 1-Hexen gegenüber der von 2,4,4-Trimethyl-1-penten.

Auch die konkurrierende katalytische Hydrierung an den Zeolithen 1,4Ru/Ca,Cs,K-ZK-5 (MFI), 1,5Ru/Ca,K-Linde W (MER) und 0,8Ru/Ca,Cs,K-Rho (RHO) zeigt den Einfluss formselektiver Effekte (Bild 7.19). Alle drei Katalysatoren liefern eindeutig höhere Ausbeuten an n-Hexan als an 2,2,4-Trimethylpentan. Lediglich an den Zeolithen 1,5Ru/Ca,K-Linde W

(MER) und 0,8Ru/Ca,Cs,K-Rho (RHO) werden geringe Mengen des sperrigen Alkens hydriert. Die Zunahme der Ausbeuten mit der Laufzeit in den ersten 60 min der Hydrierung an Zeolith 1,5Ru/Ca,K-Linde W (MER) lässt sich durch eine langsam ablaufende Reduktion von Rutheniumoxidspezies während des katalytischen Experiments erklären.

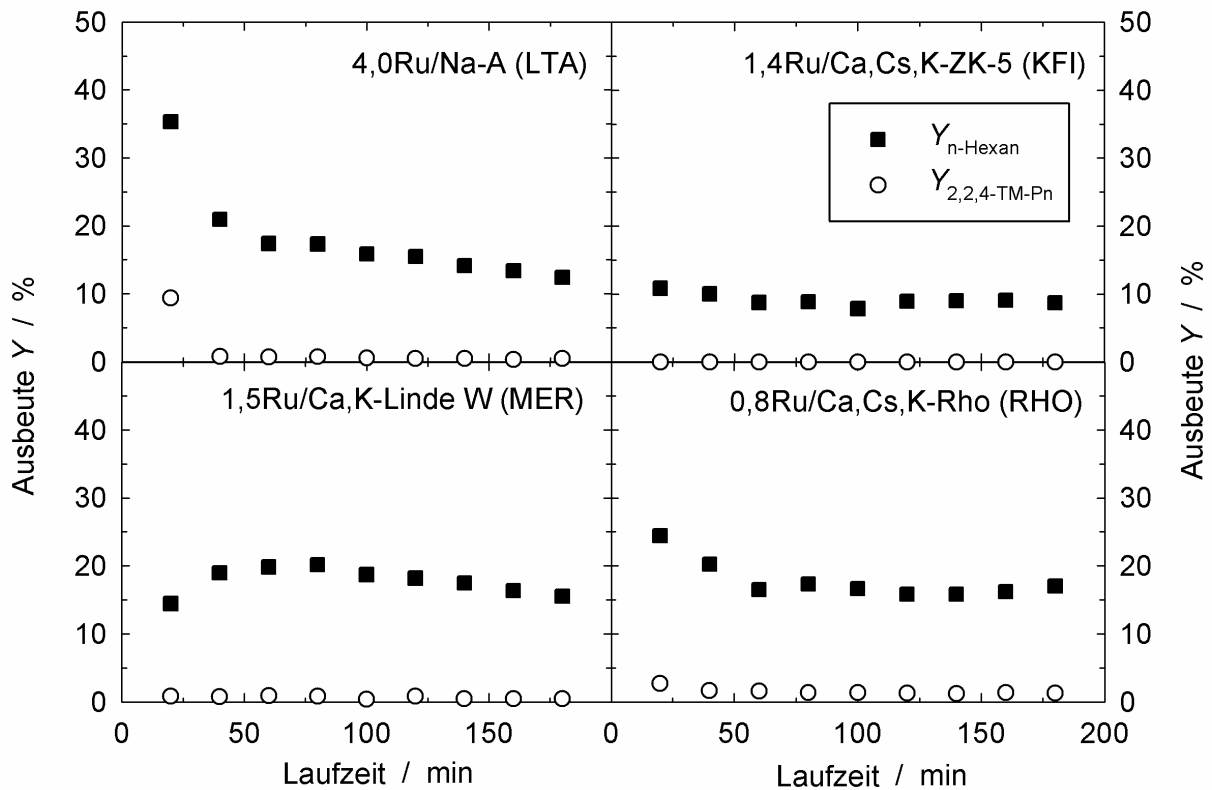


Bild 7.19: Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100\text{ °C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 5, 10, 40$  bzw.  $40\text{ g h mol}^{-1}$  an den Zeolithen 4,0Ru/Na-A (LTA), 1,4Ru/Ca,Cs,K-ZK-5 (KFI), 1,5Ru/Ca,K-Linde W (MER) und 0,8Ru/Ca,Cs,K-Rho (RHO).

### 7.3 Goldhaltige Zeolithe

Laut Literaturangaben gibt es mehrere Synthesemethoden, um Goldnanopartikel in mittelporigen Zeolithen zu präparieren, u. a. die Zugabe von Goldsalzen zum Synthesegel bei der Hydrothermalsynthese [163] und den Festkörperionenaustausch von Zeolithen in ihrer Ammoniumform mit Tetrachlorogoldsäure [167]. Analog zur Zugabe von Rutheniumchlorid zum Synthesegel einer templatfreien Synthese von Zeolith ZSM-5 (MFI) wurde zunächst die Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Synthesegel erprobt. Dabei konnte zwar ein phasenreiner Zeolith 1,0Au/Na-ZSM-5-tf (MFI) erhalten werden (Bild 7.20),

im XRD wurde jedoch ein intensitätsstarker Au(111)-Reflex bei  $38,2^\circ$  beobachtet, welcher die Existenz von Goldpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von deutlich über 1 nm belegt.

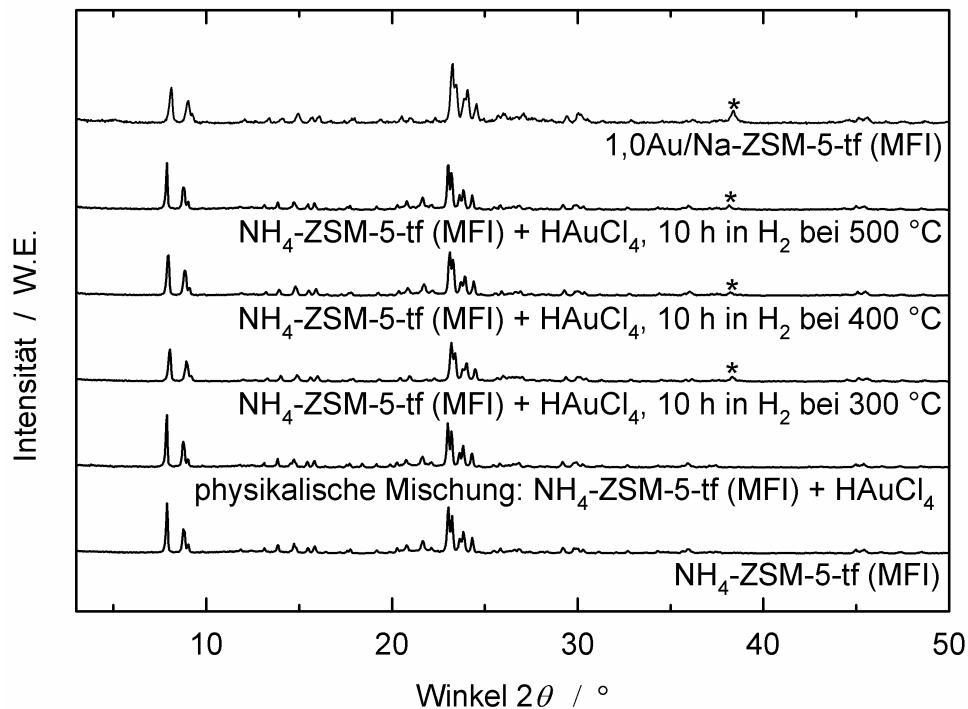


Bild 7.20: Röntgenpulverdiffraktogramme von Zeolith NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (MFI), einer physikalischen Mischung mit Tetrachlorogoldsäure vor und nach dem Festkörperionenaustausch in Wasserstoff bei  $300^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$  sowie von Zeolith 1,0Au/Na-ZSM-5-tf (MFI), präpariert durch Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Gel der templاتفreien Hydrothermalsynthese. Der Au(111)-Reflex ist mit einem Stern markiert.

Ein wesentlicher Teil der gebildeten Goldcluster ist erheblich zu groß, um im Porensystem der MFI-Struktur vorliegen zu können. Auch die Synthese goldhaltiger Zeolithe des LTA-Typs gelang durch Zugabe von HAuCl<sub>4</sub> zum Synthesegel nur unter Bildung von Goldpartikeln mit einem mittleren Durchmesser von über 1 nm, die bereits durch XRD detektiert werden können (Bild 9.8 im Anhang). Eine direkte Übertragung der für die Synthese von rutheniumhaltigen Zeolithen erarbeiteten Synthesemethoden auf goldhaltige Zeolithe ist also nicht ohne weiteres möglich.

Eine weitere in der Literatur für die Präparation von goldhaltigen Zeolithen beschriebene Methode ist der Festkörperionenaustausch [167]. Dieser wird mit Zeolithen in ihrer Ammoniumform und Tetrachlorogoldsäure im Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 300 und 500 °C durchgeführt [167]. Bild 7.20 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von

Zeolith  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-tf}$  (MFI), einer Mischung diese Zeoliths mit Tetrachlorogoldsäure sowie der  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-tf}/\text{HAuCl}_4$ -Mischungen nach Behandlung im Stickstoffstrom für 10 h bei Temperaturen zwischen 300 und 500 °C. Dabei konnte die Bildung von metallischem Gold beobachtet werden (Bild 7.20). Dies deutet, wie im Fall von Zeolith  $1,0\text{Au}/\text{Na-ZSM-5-tf}$  (MFI), auf eine mittlere Partikelgröße der Goldcluster von deutlich über einem Nanometer hin.

Bei der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten als katalytische Testreaktion zur Bestimmung der Position der Goldpartikel in Zeolith  $1,0\text{Au}/\text{Na-ZSM-5-tf}$  (MFI) wurden beide Alkene mit einer ähnlichen Geschwindigkeit hydriert (Bild 7.21). Die Goldcluster müssen sich also nahezu ausschließlich auf der äußeren Zeolithoberfläche befunden haben. Unter den für die rutheniumhaltigen Zeolithe beschriebenen Reaktionsbedingungen gelang die Hydrierung an Katalysator  $1,0\text{Au}/\text{Na-ZSM-5-tf}$  (MFI) jedoch nicht. Erst bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $T = 250\text{ °C}$  sowie der modifizierten Verweilzeit  $W/F_{\text{Alkene}}$  auf  $100\text{ g h mol}^{-1}$  wurden die in Bild 7.21 beschriebenen Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan erzielt.

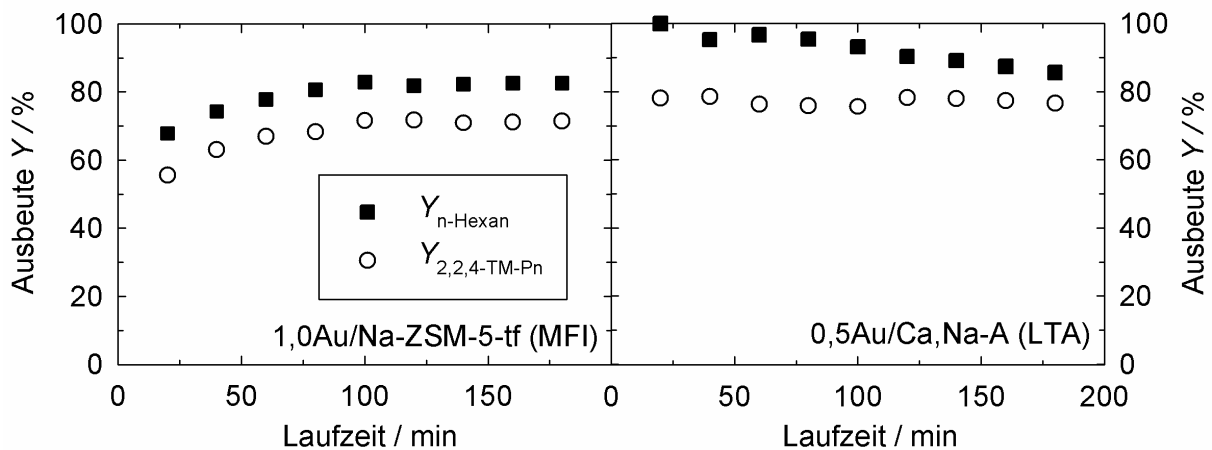


Bild 7.21: Ausbeuten an n-Hexan und 2,2,4-Trimethylpentan in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten an den Zeolithen  $1,0\text{Au}/\text{Na-ZSM-5-tf}$  (MFI) (linke Seite) sowie  $0,5\text{Au}/\text{Ca,Na-A}$  (LTA) (rechte Seite) bei  $T = 250\text{ °C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 100$  bzw.  $300\text{ g h mol}^{-1}$ .

Die Zunahme der Ausbeuten mit der Laufzeit lässt auf eine langsam ablaufende Reduktion partiell oxidierter Goldspezies während des Hydrierexperiments schließen. Ein konkurrierendes Hydrierexperiment an Zeolith  $0,5\text{Au}/\text{Ca,Na-A}$  (LTA) verlief in ähnlicher Weise. Wiederum wurden beide Alkene mit vergleichbarer Geschwindigkeit hydriert (Bild 7.21, rechte Seite). Auch an Zeolith  $1,0\text{Au}/\text{H,-ZSM-5-tf}$  (MFI) wurden beide Alkene mit ähnlicher Reaktionsgeschwindigkeit hydriert (nicht gezeigt). Zudem wurden aufgrund einer

unvollständigen Vergiftung der Brønsted-Säurezentren durch Ammoniak in erheblichem Ausmaß säurekatalysierte Isomerisierungs- und Crackreaktionen beobachtet.

Die Präparation von Goldnanopartikeln im Porensystem von Zeolith ZSM-5 (MFI) war also weder durch Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Synthesegel (analog zur Zugabe von Rutheniumchloridhydrat zur Präparation von RuO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in den Poren von Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI)) noch durch Festkörperionenaustausch von Zeolith NH<sub>4</sub>-ZSM-5-tf (MFI) mit Tetrachlorogoldsäure möglich.

#### **7.4 Versuche zur katalytischen Selektivoxidation von n-Alkanen mit molekularem Sauerstoff**

Die katalytische Aktivität der synthetisierten ruthenium- und goldbeladenen Zeolithkatalysatoren wurde zunächst in der Gasphasenoxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff erprobt. Dazu wurde die Temperatur gesucht, ab der n-Octan in Luft autokatalytisch oxidiert wird. Bild 7.22 zeigt den Umsatz an n-Octan bei Experimenten in der Gasphase,  $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{\text{Luft}} = 50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  und  $p_{\text{n-Oct}} = 1,4\text{ kPa}$ . Bei Temperaturen bis 200 °C konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein signifikanter Umsatz an n-Octan gemessen werden. Erst bei höheren Temperaturen nahm die Ausbeute an Oxidationsprodukten exponentiell zu, wobei bei Temperaturen ab 220 °C eine Vielzahl verschiedener Alkohole, Ketone, Carbonsäuren, einfach und mehrfach oxyfunktionalisierter Kohlenwasserstoffe sowie CO<sub>x</sub> gebildet wurde (Bild 7.22).

Die Gasphasenoxidationen wurden bei Temperaturen im Bereich  $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$ ,  $m_{\text{Z,tr}} = 200\text{ mg}$  und den in Bild 7.22 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Mit den präparierten ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen konnte im Vergleich zu den Experimenten ohne Katalysator keine nennenswerte Erhöhung der Selektivitäten zu Partialoxidationsprodukten festgestellt werden. In einem weiteren Schritt wurden die ruthenium- und goldhaltigen Zeolithe auf ihre Aktivität in der Flüssigphasenoxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff untersucht. Unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen ( $T = 150\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Sauerstoff}} = 1,0\text{ MPa}$ ) konnte keine katalytische Aktivität beobachtet werden. Unter weniger milden Reaktionsbedingungen ( $T = 180\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Luft}} = 10,0\text{ MPa}$ ) wurden bei Verwendung verschiedener ruthenium- und goldhaltiger Zeolithkatalysatoren keine signifikant höheren Umsätze detektiert als bei einem entsprechenden Experiment ohne Verwendung eines Katalysators. Auch unterschiedliche Vorbehandlungen der Zeolithe (bei 100 °C wahlweise entweder in Luft bzw. in Stickstoff oder



bei 450 °C im Stickstoff-, Luft- oder Wasserstoffstrom) hatten keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität für die Oxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff.

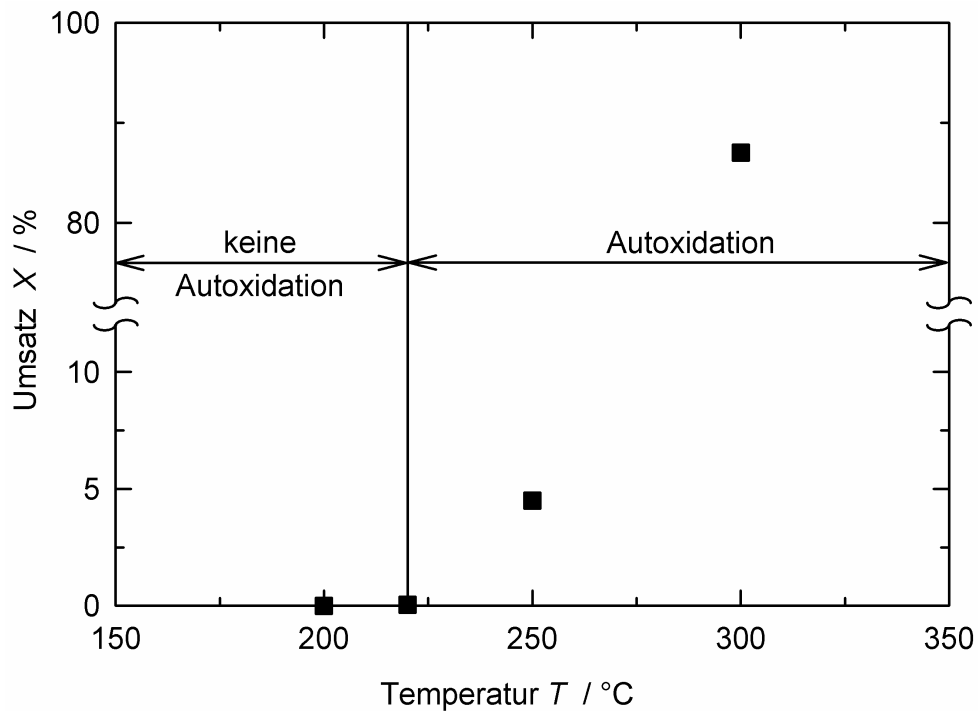


Bild 7.22: Autoxidation von n-Octan bei  $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{\text{Luft}} = 50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ,  $p_{\text{n-Oct}} = 1,4\text{ kPa}$  und  $t_{\text{R}} = 1\text{ h}$  (ohne Katalysator).

## 7.5 Katalytische Selektivoxidation von n-Alkanolen mit molekularem Sauerstoff

Rutheniumhaltige Zwölf- und Zehnringzeolithe sind effektive und selektive Katalysatoren für die Umsetzung aktivierter und nichtaktivierter Alkohole mit Luftsauerstoff zu den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen (siehe Kapitel 4.4.2). Dabei wurde von *TON*-Werten in der Größenordnung von 10 berichtet (Tabelle 4.7 in Kapitel 4.4.2). Engporige rutheniumhaltige Zeolithe wurden bisher nicht als Katalysatoren für die aerobe Selektivoxidation von Alkoholen verwendet. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über Umsatz und *TON* bei der aeroben Oxidation von 1-Octanol an rutheniumhaltigen Zeolithen. Die katalytischen Experimente wurden unter Bedingungen durchgeführt, bei denen ohne Katalysator kein Umsatz an 1-Octanol detektiert wurde (Tabelle 7.2). Ein edelmetallfreier Zeolith Na-ZSM-5-tf (MFI) ist in der aeroben Oxidation von 1-Octanol inaktiv. Der höchste Umsatz wurde an Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) detektiert. Rutheniumhaltige Zeolithe des MFI-Typs, welche durch Ionenaustausch in wässriger Lösung, Auffällung von Ruthenium(oxid)spezies aus einer wässrigen Rutheniumchloridlösung oder Zugabe von

Ruthenium(III)chlorid zum Synthesegel in Anwesenheit organischer Template hergestellt wurden, liefern Umsätze von ca. 10 % (Tabelle 7.2). An Zeolith 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI) liegt  $X_{1\text{-Oc-OH}}$  mit 23 % wesentlich höher, was auf eine deutlich höhere Aktivität von Rutheniumoxidpartikeln hinweist, die sich in den Zeolithporen befinden.

Tabelle 7.2: Umsatz und  $TON$  in der aeroben Oxidation von 1-Octanol an rutheniumhaltigen Zeolithen:  $n_{\text{Alkohol}} = 1 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ cm}^3$ ,  $m_{\text{CB}} = 50 \text{ mg}$ ,  $m_{\text{Z.tr.}} = 100 \text{ mg}$ ,  $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{R}} = 24 \text{ h}$ .

| Zeolith                  | $X_{1\text{-Oc-OH}} / \%$ | $TON^{\text{a)}}$ |
|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| -                        | 0                         | -                 |
| Na-ZSM-5-tf (MFI)        | 0                         | -                 |
| 1,2Ru/Na-X (FAU)         | 37                        | 31                |
| 1,5Ru/Na-ZSM-5-ia (MFI)  | 12                        | 8                 |
| 1,0Ru/Na-ZSM-5-af (MFI)  | 10                        | 10                |
| 1,0Ru/Na-ZSM-5 (MFI)     | 10                        | 10                |
| 1,2Ru/Na-ZSM-5-tf (MFI)  | 23                        | 19                |
| Na-[Al,Ru]ZSM-5-tf (MFI) | 12                        | 24                |
| 0,7Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 9                         | 13                |
| 1,6Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 18                        | 11                |
| 4,0Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 38                        | 10                |
| 8,0Ru/Ca,Na-A (LTA)      | 28                        | 4                 |
| 1,4Ru/Ca,Cs,K-ZK-5 (KFI) | 38                        | 27                |
| 1,5Ru/Ca,K-Linde W (MER) | 28                        | 19                |
| 0,8Ru/Ca,Cs,K-Rho (RHO)  | 3                         | 4                 |

$$\text{a) } TON = \frac{n_{1\text{-Oc-OH}, t_{\text{R}}=0 \text{ h}} - n_{1\text{-Oc-OH}, t_{\text{R}}=24 \text{ h}}}{n_{\text{Ru}}}$$

Noch deutlicher wird dies bei einem Blick auf die katalytische Aktivität der rutheniumhaltigen Zeolithe des LTA-Typs. Bei einer Erhöhung des Rutheniumgehalts von 0,7 bis auf 4,0 Ma.-% nahm der Umsatz an 1-Octanol von 9 auf 38 % zu, lediglich an Katalysator 8,0Ru/Ca,Na-A (LTA) sank  $X_{1\text{-Oc-OH}}$  trotz einer Verdopplung der Rutheniumbeladung im Vergleich zum Zeolith 4,0Ru/Ca,Na-A (LTA). Korreliert man nun diese Umsatzdaten mit der Position der Rutheniumpartikel (anhand der Differenz  $(Y_{\text{n-Hexan}} - Y_{2,2,4\text{-TM-Pn}})_{TOS=20 \text{ min}}$  in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 5 \text{ g h mol}^{-1}$ ), so zeigt sich, dass für Rutheniumgehalte bis 4,0 Ma.-% der Umsatz an 1-Octanol in der Oxidation von 1-Octanol mit Luftsauerstoff zunimmt (Bild 7.23). Für diese

Zeolithe mit Rutheniumbeladungen bis 4,0 Ma.-% konnte durch die konkurrierende Hydrierung als katalytische Testreaktion gezeigt werden, dass sich die Rutheniumspezies in diesen Katalysatoren nahezu ausschließlich in den Zeolithporen befinden (Kapitel 7.2.2). Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wie bei Zeolith 8,0Ru/Ca,Na-A (LTA), geht der Umsatz im Vergleich zu Zeolithen mit niedrigeren Rutheniumgehalten deutlich zurück.

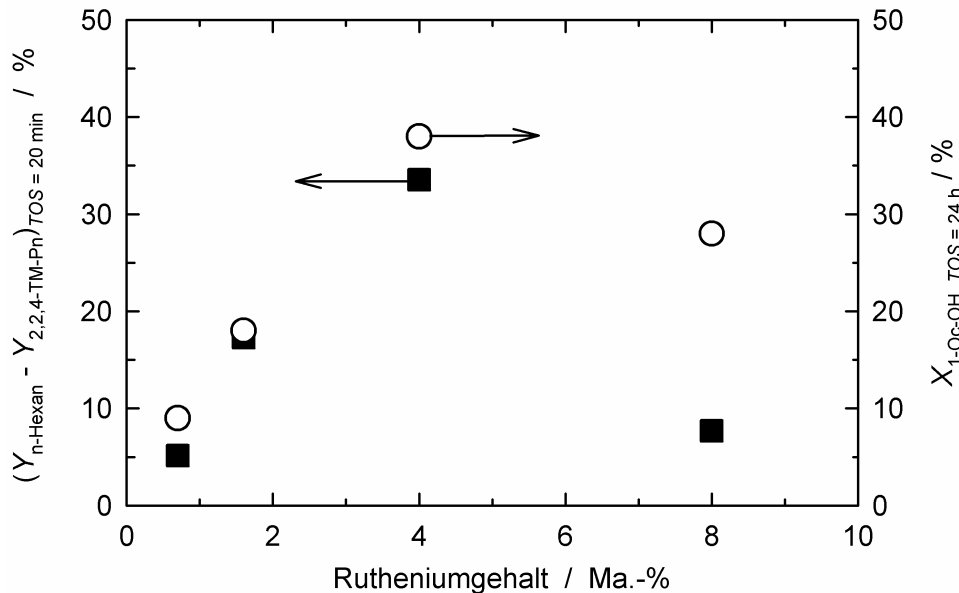


Bild 7.23: Korrelation zwischen der Position der Rutheniumspezies (indirekt bestimmt anhand der Differenz  $(Y_{n\text{-Hexan}} - Y_{2,2,4\text{-TM-Pn}})_{TOS = 20 \text{ min}}$  in der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten bei  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $W/F_{\text{Alkene}} = 5 \text{ g h mol}^{-1}$ ) und dem Umsatz an 1-Octanol an den Zeolithen Ru/Ca,Na-A (LTA) mit Rutheniumgehalten zwischen 0,7 und 8,0 Ma.-%.

Die meisten der katalytisch aktiven Zentren für die aerobe Alkoholoxidation von 1-Octanol befanden sich also in den Poren der Zeolithe des LTA-Typs. Auch die rutheniumhaltigen Zeolithe mit KFI-, MER- und RHO-Struktur sind aktive Katalysatoren für die aerobe Selektivoxidation von 1-Octanol zu Octanal, die Umsätze unter den in Tabelle 7.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen liegen zwischen 3 und 38 % mit  $3 \leq TON \leq 27$ . Die Selektivitäten zu Octanal lagen für alle rutheniumhaltigen Zeolithkatalysatoren meist deutlich über 90 %. In geringeren Mengen wurde auch die Bildung von Caprylsäure beobachtet.

## 7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese eines rutheniumhaltigen Zeoliths 1,2Ru/Na-ZSM-5 (MFI), bei dem sich die Rutheniumpartikel nahezu vollständig in den Zeolithporen befinden, gelang durch Zugabe

von Rutheniumchlorid zum Gel bei einer templatfreien Hydrothermalsynthese. Durch die Kombination von röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten als katalytischer Testreaktion konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Rutheniumspezies um intrazeolithische Rutheniumoxidhydratpartikel mit Ruthenium in der Oxidationsstufe +IV handelt. Diese Synthesestrategie konnte auch auf engporige Zeolithe unterschiedlicher Strukturtypen übertragen werden. Goldhaltige Zeolithe mit MFI- und LTA-Struktur konnten durch Zugabe von Tetrachlorogoldsäure zum Gel bei der Hydrothermalsynthese hergestellt werden. Goldhaltige Zeolithe des MFI-Typs wurden zudem durch Festkörperionenaustausch mit  $\text{HAuCl}_4$  präpariert. Die Goldpartikel befanden sich jedoch in beiden Fällen überwiegend auf der äußeren Zeolithoberfläche.

Die rutheniumhaltigen Zeolithen sind aktive und selektive Katalysatoren für die aerobe Flüssigphasenoxidation von Alkoholen, insbesondere dann, wenn sich die Ruthenium(oxid)-partikel vollständig in den Zeolithporen befinden. Anhand einer Korrelation der Position der Rutheniumcluster (indirekt in konkurrierenden Hydrierexperimenten bestimmt) mit dem Umsatz an 1-Octanol in der aeroben Flüssigphasenoxidation wurde festgestellt, dass der Umsatz mit dem Rutheniumgehalt nahezu linear anstieg. Sobald sich die Rutheniumcluster jedoch nicht mehr komplett in den Zeolithporen befanden, resultierte trotz erhöhter Rutheniumbelastung ein deutlicher Umsatzrückgang. Die regioselektive Oxidation von n-Octan mit molekularem Sauerstoff gelang an den synthetisierten ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen bisher weder in Gas- noch in Flüssigphasenexperimenten. Weitere Arbeiten zur regioselektiven Oxyfunktionalisierung von n-Alkanen an ruthenium- und goldhaltigen Zeolithkatalysatoren könnten an den folgenden Punkten ansetzen:

- Effektive und reproduzierbare Synthese von Goldnanopartikeln, die sich vollständig in den Poren von mittel- bzw. engporigen Zeolithen befinden sowie systematische katalytische Untersuchungen an diesen Materialien.
- Übertragung der für die Präparation von intrazeolithischen Rutheniumoxidhydratnanopartikeln erarbeiteten Synthesemethode auf Zeolithe mit geringerem Aluminiumgehalt bzw. aluminiumfreie Zeolithe. Dazu müssten Methoden entwickelt werden, welche es erlauben, die zur Synthese solcher Zeolithe benötigten organischen Template ohne Agglomeration der Metallpartikel bzw. ohne Bildung von Metall(oxid)partikeln auf der äußeren Zeolithoberfläche zu entfernen oder die Rutheniumspezies erst nach der Calcinierung einzubringen.
- Systematische Arbeiten zur Synthese rutheniumhaltiger Acht- und Zehnringzeolithe mit Rutheniumatomen auf Gerüstpositionen. Dabei sollte die isomorphe Substitution

des Zeolithgerüsts durch Rutheniumspezies mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Charakterisierungsmethoden zweifelsfrei sichergestellt werden.

- Erweiterung der Experimente zur aeroben Gasphasenoxidation auf niedermolekulare n-Alkane wie n-Butan oder n-Pentan. Diese weisen niedrigere Zündtemperaturen auf [207]. Dadurch könnten die Reaktionsbedingungen ohne das Auftreten von Autoxidation in einem breiteren Temperaturbereich variiert werden.
- In Anlehnung an die von Herron und Tolman [92, 93] beschriebenen Arbeiten zur regioselektiven Oxyfunktionalisierung von n-Alkanen mit Wasserstoffperoxid an Fe<sup>2+</sup>-haltigen mittel- und engporigen Zeolithen sollten die Aktivität und Selektivität von ruthenium- und goldhaltigen Zeolithen in der Selektivoxidation von n-Alkanen mit anderen Oxidationsmitteln als molekularem Sauerstoff, z. B. Wasserstoffperoxid, systematisch erprobt werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51-66.
- [2] S. Altwasser, C. Welker, Y. Traa, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 345-356.
- [3] S. Altwasser, R. Gläser, A.S. Lo, P.-H.-Liu, K.-J. Chao, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, zur Veröffentlichung angenommen.
- [4] D.S. Combs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Can. Mineral.* 35 (1997) 1571-1606.
- [5] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2001, 302 Seiten.
- [6] <http://www.iza-structure.org> (Zugriff am 28.10.05)
- [7] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [8] R. Gläser, J. Weitkamp, in: "Basic Principles in Applied Catalysis", M. Baerns (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004, S. 161-212.
- [9] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 257-292.
- [10] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, in: "Catalysis and Zeolites", J. Weitkamp, L. Puppe (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, S. 437-538.
- [11] R. van Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", 1. Aufl., G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 4, VCH, Weinheim, 1997, S. 1955-1986.
- [12] A. Fu, D. Hunt, J.A. Bonilla, A. Batachari, *Oil Gas J.* 96 (Nr. 2) (1998) 49-53.
- [13] H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), "Molecular Sieves, Science and Technology", Bd. 3, "Post-Synthesis Modification I", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002, 442 Seiten.
- [14] G. Perego, R. Millini, G. Bellussi, in: "Molecular Sieves, Science and Technology", H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 1, "Synthesis", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998, S. 187-228.
- [15] N.Y. Chen, J. Maziuk, A.B. Schwartz, P.B. Weisz, *Oil Gas J.* 66 (Nr. 47) (1968) 154-157.
- [16] B.V. Vora, T.L. Marker, P.T. Barger, H.R. Nilse, S. Kvisle, T. Fuglerud, in: "Natural Gas Conversion IV", M. de Pontes, R.L. Espinoza, C.P. Nicolaidis, J.H. Scholz, M.S. Scurrrell (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 107, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 87-98.
- [17] <http://www.uop.com/lightolefins/5033.html> (Zugriff am 28.10.05).

- [18] D.R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen, *Catal. Today* 37 (1997) 71-102.
- [19] N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer, "Shape-Selective Catalysis in Industrial Applications", 1. Aufl., Marcel Dekker, New York, Basel, 1989, S. 158-165.
- [20] S.D. Burd, Jr., J. Maziuk, *Hydrocarbon Process.* 51 (Nr. 5) (1972) 97-102.
- [21] N.Y. Chen, W.E. Garwood, R.H. Heck, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 706-711.
- [22] J. Liers, J. Meusinger, A. Mösch, W. Reschetilowski, *Hydrocarbon Process.* 72 (Nr. 8) (1993) 165-168.
- [23] J. Meusinger, T. Neubauer, W. Reschetilowski, *Chem. Ing. Tech.* 68 (1996) 228-238.
- [24] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 3-48.
- [25] F.J. Keil, *Micropor. Mesopor. Mater.* 29 (1999) 49-66.
- [26] M.A. Djieugoue, A.M. Prakash, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6452-6461.
- [27] R.D. Shannon, M. Keane, Jr., L. Abrams, R.H. Staley, T.E. Gier, D.R. Corbin, G.C. Sonnichsen, *J. Catal.* 113 (1988) 367-382.
- [28] R.D. Shannon, M. Keane, Jr., L. Abrams, R.H. Staley, T.E. Gier, D.R. Corbin, G.C. Sonnichsen, *J. Catal.* 114 (1988) 8-16.
- [29] M. Keane, Jr., G.C. Sonnichsen, L. Abrams, D.R. Corbin, T.E. Gier, R.D. Shannon, *Appl. Catal.* 32 (1987) 361-366.
- [30] H.E. Bergna, M. Keane, Jr., D.H. Ralston, G.C. Sonnichsen, L. Abrams, R.D. Shannon, *J. Catal.* 115 (1989) 148-158.
- [31] R.D. Shannon, M. Keane, Jr., L. Abrams, R.H. Staley, T.E. Gier, G.C. Sonnichsen, *J. Catal.* 115 (1989) 79-85.
- [32] M.C. Ilao, H. Yamamoto, K. Segawa, *J. Catal.* 161 (1996) 20-30.
- [33] D.R. Corbin, L. Abrams, G.A. Jones, M.M. Eddy, W.T.A. Harrison, G.D. Stucky, D.E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4821-4830.
- [34] US Patent 5 844 114, 1. Dezember 1998, DSM N.V. (Erf.: F.H.A.M.J. Vandenbooren, H.J.M. Bosman, J. van der Spoel).
- [35] US Patent 4 544 538, 1. Oktober 1985, Chevron Research Company (Erf.: S.I. Zones).
- [36] EP Patent, 29. Januar 1986, Mobil Oil Corporation (Erf.: E.W. Valyocsik, D.H. Olson, P.G. Rodewald).
- [37] H. Gies, *Z. Kristallogr.* 175 (1986) 93-104.
- [38] P.A. Barrett, T. Boix, M. Buche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller, *Chem. Commun.* (2003) 2114-2115.
- [39] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature* 431 (2004) 287-290.
- [40] US Patent 2 882 243, 14. April 1959, Union Carbide Corporation (Erf.: R.M. Milton).
- [41] US Patent 3 314 752, 18. April 1967, Mobil Oil Corporation (Erf.: G.T. Kerr).

- [42] US Patent 3 306 922, 28. Februar 1967, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen).
- [43] US Patent 3 375 205, 26. März 1968, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank).
- [44] US Patent 6 713 041, 30. März 2004, UOP LLC (Erf.: J.G. Moscoso, G.J. Lewis, J.L. Gisselquist, M.A. Miller, M.L. Rohde).
- [45] D. Nakamura, *Oil Gas J.* 102 (Nr. 47) (2004) 46-53.
- [46] D. Greer, M. Houdek, R. Pittmann, J. Woodcock, *Erdöl, Erdgas, Kohle* 118 (2002) 242-246.
- [47] D. Dharia, W. Letzsch, H. Kim, D. McCue, L. Chapin, *Hydrocarbon Process.* 83 (Nr. 4) (2004) 61-66.
- [48] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 11-20.
- [49] A. Corma, A.V. Orchilles, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 21-30.
- [50] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2573-2584.
- [51] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: "Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis", Berlin, 2.-6. Juli 1984, Bd. 2, VCH, Weinheim, 1984, S. 305-316.
- [52] S.T. Sie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1881-1889.
- [53] S.T. Sie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 397-402.
- [54] S.T. Sie, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 403-408.
- [55] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123-141.
- [56] J.S. Buchanan, J.G. Santiesteban, W.O. Haag, *J. Catal.* 158 (1996) 279-287.
- [57] W.O. Haag, R.M. Dessau, R.M. Lago, in: "Chemistry of Microporous Crystals", T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 60, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 255-265.
- [58] B.A. Williams, W. Ji, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 179-190.
- [59] H. Kranilla, W.O. Haag, B.C. Gates, *J. Catal.* 135 (1992) 115-124.
- [60] S.J. Collins, P.J. O'Malley, *J. Catal.* 153 (1995) 94-99.
- [61] J.S. Jung, T.J. Kim, G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 777-781.
- [62] V.S. Nayak, J.B. Moffat, *Appl. Catal.* 60 (1990) 87-99.
- [63] P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 800-813.
- [64] J. Abbot, B.W. Wojciechowski, *J. Catal.* 109 (1988) 274-283.
- [65] E. Benazzi, T. Chapus, T. Cheron, H. Cauffriez, C. Marcilly, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84, Teil C, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 1663-1669.



- [66] B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P. Singh, R.A. van Santen, J. Mol. Catal. A: Chem. 181 (2002) 291-301.
- [67] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, J. Catal. 93 (1985) 246-255.
- [68] A. Kogelbauer, J.A. Lercher, J. Catal. 125 (1990) 197-206.
- [69] P. Magnoux, M. Guisnet, Zeolites 9 (1989) 329-335.
- [70] L.D. Rollmann, J. Catal. 47 (1977) 113-121.
- [71] D. Barthomeuf, C. Mirodatos, Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 34 (1989) 714-718.
- [72] N.Y. Chen, S.J. Lucki, E.B. Mower, J. Catal. 13 (1969) 329-332.
- [73] N.Y. Chen, W.E. Garwood, in: "Molecular Sieves", W.M. Meier, J.B. Uytterhoeven (Hrsg.), Advances in Chemistry Series, Bd. 121, American Chemical Society, Washington, 1971, S. 575-582.
- [74] R.L. Goring, J. Catal. 31 (1973) 13-26.
- [75] R.H. Heck, N.Y. Chen, Appl. Catal. A: General 83 (1992) 83-99.
- [76] R.H. Heck, N.Y. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1003-1006.
- [77] H. Kalies, F. Roessner, H.G. Karge, K.-H. Steinberg, in: "Zeolite Chemistry and Catalysis", P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelková, B. Wichterlová (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 69, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 425-434.
- [78] F. Roessner, A. Hagen, R.V. Dmitriev, in: "Catalysis by Microporous Materials", H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 94, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 472-478.
- [79] D. Dubbeldam, S. Calero, T.L.M. Maesen, B. Smit, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 245901/1-245901/4.
- [80] D. Dubbeldam, S. Calero, T.L.M. Maesen, B. Smit, Angew. Chem., Int. Ed. 42 (2003) 3624-3626.
- [81] D.S. Santilli, S.I. Zones, Catal. Lett. 7 (1990) 383-388.
- [82] V.J. Frilette, W.O. Haag, R.M. Lago, J. Catal. 67 (1981) 218-222.
- [83] S.I. Zones, T.V. Harris, Micropor. Mesopor. Mater. 35-36 (2000) 31-46.
- [84] US Patent 5 958 370, 28. September 1999, Chevron U.S.A. Inc. (Erf.: S.I. Zones, Y. Nakagawa, S.T. Evans, G.S. Lee).
- [85] US Patent 3 354 078, 21. November 1967, Mobil Oil Corporation (Erf.: J.N. Miale, P.B. Weisz).
- [86] J.N. Miale, N.Y. Chen, P.B. Weisz, J. Catal. 6 (1966) 278-287.
- [87] O. Kresnawahjuesa, R. Heussner, C.-C. Lee, G. Kühn, R.J. Gorte, Appl. Catal. A: General 199 (2000) 53-60.
- [88] K. Haas-Santo, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998.
- [89] M. Misk, G. Joly, P. Magnoux, S. Jullian, M. Guisnet, Zeolites 16 (1996) 265-270.

- [90] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092-6093.
- [91] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Aufl., F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville (Hrsg.), Bd. A1, VCH, Weinheim, 1985, S. 279-303.
- [92] N. Herron, C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2837-2839.
- [93] N. Herron, *New J. Chem.* 13 (1989) 761-766.
- [94] R. Raja, J.M. Thomas, *Chem. Commun.* (1998) 1841-1842.
- [95] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature* 398 (1999) 227-230.
- [96] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191-200.
- [97] J.M. Thomas, R. Raja, *Chem. Commun.* (2001) 675-687.
- [98] J.M. Thomas, *Top. Catal.* 15 (2001) 85-91.
- [99] R. Raja, J.M. Thomas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 3-14.
- [100] P. Tian, L. Xu, T. Huang, P. Xie, Z.-M. Liu, *Chem. J. Chin. Univ.* 23 (2002) 656-660.
- [101] M. Hartmann, S. Ernst, *Angew. Chem.* 112 (2000) 916-918.
- [102] D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker, P.A. Jacobs, *Nature* 345 (1990) 240-242.
- [103] P.R.H.P. Rao, A.V. Ramaswamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1245-1246.
- [104] H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt, Y.D. Kim, M. Knapp, H. Over, J. Aßmann, E. Löffler, M. Muhler, *J. Catal.* 202 (2001) 296-307.
- [105] W.B. Wang, M.S. Zei, G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002) 301-305.
- [106] L. Zang, H. Kisch, *Angew. Chem.* 112 (2000) 4075-4076.
- [107] H. Over, Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* 287 (2000) 1474-1476.
- [108] H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11807-11808.
- [109] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* 114 (2002) 4720-4724.
- [110] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem.-Eur. J.* 9 (2003) 4353-4361.
- [111] H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2155-2163.
- [112] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, S.T. Kolaczkowski, P.K. Plucinski, *Appl. Catal. A: General* 288 (2005) 175-184.
- [113] A. Bleloch, B.F.G. Johnson, S.V. Ley, A.J. Price, D.S. Shephard, A.W. Thomas, *Chem. Commun.* (1999) 1907-1908.
- [114] I. Balint, A. Miyazaki, K.-I. Aika, *J. Catal.* 220 (2003) 74-83.
- [115] T. Matsushita, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1999) 265-266.
- [116] R. Neumann, M. Dahan, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11969-11976.
- [117] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *New J. Chem.* 26 (2002) 972-974.
- [118] P.K. Dutta, A.S. Vaidyalingam, *Micropor. Mesopor. Mater.* 62 (2003) 107-120.

- [119] S.K. Das, P.K. Dutta, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 475-483.
- [120] M. Ichikawa, T. Tanaka, W. Pan, T. Ohtani, R. Ohnishi, T. Shido, in: "11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary", J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 101, Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 1075-1084.
- [121] M.D. Cisneros, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 141 (1993) 191-205.
- [122] J. Wellenbüscher, F. Rosowski, U. Klengler, M. Muhler, G. Ertl, U. Guntow, R. Schlögl, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84, Teil B, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 941-948.
- [123] U. Guntow, F. Rosowski, M. Muhler, G. Ertl, R. Schlögl, in: "Preparation of Catalysts VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 91, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 217-226.
- [124] W. Mahdi, U. Sauerlandt, J. Wellenbüscher, J. Schütze, M. Muhler, G. Ertl, R. Schlögl, *Catal. Lett.* 14 (1992) 339-348.
- [125] B.C. McClaine, S.E. Siporin, R.J. Davis, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7525-7532.
- [126] G.-C. Shen, A.M. Liu, M. Ichikawa, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5497-5506.
- [127] S. Shinoda, K. Fujimura, T. Ohnishi, T. Yamakawa, *Appl. Catal. A: General* 194-195 (2000) 375-381.
- [128] V.I. Pârvulescu, S. Coman, P. Palade, D. Macovei, C.M. Teodorescu, G. Filoti, R. Molina, G. Poncelet, F.E. Wagner, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 164-176.
- [129] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) 401-409.
- [130] J. Wellenbüscher, M. Muhler, W. Mahdi, U. Sauerlandt, J. Schütze, G. Ertl, R. Schlögl, *Catal. Lett.* 25 (1994) 61-74.
- [131] I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environmental* 48 (2004) 195-203.
- [132] I. Rosso, M. Antonimi, C. Galletti, G. Saracco, V. Specchia, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 475-480.
- [133] J.C.S. Wu, J.G. Goodwin, M. Davis, *J. Catal.* 125 (1990) 488-500.
- [134] M.E. Davis, C. Saldarriaga, J.A. Rossin, *J. Catal.* 103 (1987) 520-523.
- [135] D.L. Wu, A.P. Wight, M.E. Davis, *Chem. Commun.* (2003) 758-759.
- [136] B.-Z. Zhan, M.A. White, T.-K. Sham, J.A. Pincock, R.J. Doucet, K.V.R. Rao, K.N. Robertson, T.S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2195-2199.
- [137] B.-Z. Zhan, M.A. White, J.A. Pincock, K.N. Robertson, T.S. Cameron, T.-S. Sham, *Can. J. Chem.* 81 (2003) 764-769.

- [138] G. Qian, R. Zhao, G. Lu, Y. Qi, J. Suo, *Synth. Commun.* 34 (2003) 1753-1758.
- [139] D.A. McKeown, P.L. Hagans, L.P.L. Carette, A.E. Russell, K.E. Swider, D.R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4825-4832.
- [140] K. Latham, D. Thompsett, C.D. Williams, C.I. Round, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1235-1240.
- [141] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 319-388.
- [142] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293-346.
- [143] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301-309.
- [144] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 144 (1993) 175-192.
- [145] C.-M. Yang, M. Kalwei, F. Schüth, K.-J. Chao, *Appl. Catal. A: General* 254 (2003) 289-296.
- [146] G.J. Hutchings, *Catal. Today* 100 (2005) 55-61.
- [147] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 178 (1998) 566-575.
- [148] Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, N. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 115-123.
- [149] A.K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Top. Catal.* 29 (2004) 95-102.
- [150] S. Qiu, W. Pang, W. Xu, R. Xu, R. Ohnishi, M. Ichakawa, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84, Teil B, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 1059-1066.
- [151] S. Qiu, R. Ohnishi, M. Ichakawa, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2719-2721.
- [152] T.M. Salama, R. Ohnishi, M. Ichakawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 301-306.
- [153] T.M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichakawa, *J. Catal.* 162 (1996) 169-178.
- [154] T.M. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M. Ichakawa, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3688-3694.
- [155] T.M. Salama, R. Ohnishi, M. Ichakawa, *Chem. Commun.* (1997) 105-106.
- [156] M.M. Mohamed, T.M. Salama, M. Ichakawa, *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000) 366-371.
- [157] M.M. Mohamed, M. Ichakawa, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 381-388.
- [158] Z.-X. Gao, Q. Sun, H.-Y. Chen, X. Wang, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 72 (2001) 1-5.
- [159] D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catal. Lett.* 41 (1996) 143-148.
- [160] D. Guillemot, V.Y. Borovkov, V.B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Raissard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 3587-3591.
- [161] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A.A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catal. Today* 72 (2002) 115-121.

- [162] D. Horvath, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, L. Gucci, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 153-156.
- [163] R. Zhao, D. Ji, G. Lu, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo, *Chem. Commun.* (2004) 904-905.
- [164] D.B. Akolekar, G. Foran, S.K. Bhargava, *J. Synchrotron Radiat.* 11 (2004) 284-290.
- [165] G. Lü, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Catal. Lett.* 97 (2004) 115-118.
- [166] G. Lü, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal. A: General* 280 (2005) 175-180.
- [167] S. Ernst, M. Hartmann, M. Oberlinger, "Book of Abstracts zur 17. Deutschen Zeolith-Tagung", 2. bis 4. März 2005, Justus-Liebig-Universität Gießen, Beitrag C3.
- [168] US Patent, 12. August 2004, Solutia Inc. (Erf.: L.V. Pirutko, A.S. Kharitonov, M.I. Khramov, A.K. Uriarte).
- [169] T. Kromminga, Dissertation, Universität Stuttgart, 1992.
- [170] P.B. Weisz, V.J. Frilette, R.W. Maatman, E.B. Mower, *J. Catal.* 1 (1962) 307-312.
- [171] US Patent 3 136 713, 9. Juni 1964, Socony Mobil Oil Company (Erf.: J.N. Miale, P.B. Weisz).
- [172] R.M. Dessau, *J. Catal.* 77 (1982) 304-306.
- [173] R.M. Dessau, *J. Catal.* 89 (1984) 520-526.
- [174] J. Weitkamp, T. Kromminga, S. Ernst, *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 1112-1114.
- [175] DE Patent 4 304 821, 17. Februar 1993, Degussa AG (Erf.: J. Weitkamp, S. Ernst, T. Bock, T. Kromminga, A. Kiss, P. Kleinschmit).
- [176] J. Weitkamp, S. Ernst, T. Bock, A. Kiss, P. Kleinschmit, in: "Catalysis by Microporous Materials", H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 94, Elsevier, Amsterdam, 1995, S. 278-285.
- [177] T. Bock, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [178] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* 63 (1991) 748-750.
- [179] R.W. Thompson, M.J. Huber, *J. Cryst. Growth* 56 (1982) 711-722.
- [180] US Patent 3 375 205, 26. März 1968, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank).
- [181] J. Perez-Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Zeolites* 8 (1988) 46-53.
- [182] US Patent 4 503 024, 5. März 1985, Compagnie Française de Raffinage (Erf.: M. Bourgogne, J.-L. Guth, R. Wey).
- [183] US Patent 3 012 853, 12. Dezember 1961, Union Carbide Corporation (Erf.: R.M. Milton).
- [184] J. Warzywoda, R.W. Thompson, *Zeolites* 11 (1991) 577-581.
- [185] UK Patent 2 193 202, 3. Februar 1987, Imperial Chemical House (Erf.: A. Stewart).
- [186] L. Anstov, *Zeolites* 11 (1991) 758-765.

- [187] M.J. Edmondson, P.D. Barker, A. Porch, P.A. Anderson, P.B. Edwards, *Z. Phys. Chem.* 217 (2003) 939-955.
- [188] EP Patent 255 770, 10. Februar 1987, Imperial Chemical Industries PLC (Erf.: A. Stewart).
- [189] US Patent 4 994 249, 19. Februar 1991, Exxon Chemical Patents Inc. (Erf.: J.P. Verduijn).
- [190] US Patent 3 720 753, 13. März 1973, Esso Research and Engineering Company (Erf.: H.E. Robson).
- [191] US Patent 3 702 886, 14. November 1972, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.J. Argauer, G.R. Landolt).
- [192] G. Green, W.P. Griffith, D.M. Hollinshead, S.V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1984) 681-686.
- [193] S. Schwarz, D.R. Corbin, G.C. Sonnichsen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 409-418.
- [194] T. Joseph, D.P. Sawant, C.S. Gopinath, S.B. Haligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 184 (2002) 289-299.
- [195] J. Weitkamp, H. Dauns, *Chem. Ing. Tech.* 56 (1984) 929-930.
- [196] R.A. Rakoczy, Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.
- [197] W.A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.* 5 (1967) 68-71.
- [198] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2001, 379 Seiten.
- [199] G. Engelhardt, D. Michel, "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons, Chichester, 1987, S. 134.
- [200] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, *Appl. Catal.* 72 (1991) 139-152.
- [201] S. Altwasser, J. Jiao, S. Steuernagel, J. Weitkamp, M. Hunger, in: "Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials", E. van Steen, L. Callanan, M. Claeys (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 154, Teil C, Elsevier, Amsterdam, 2004, S. 3098-3105.
- [202] D. Freude, E. Brunner, H. Pfeiffer, D. Prager, H.-G. Jerschke, U. Lohse, G. Oehlmann, *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987) 325-330.
- [203] L. Zhongqing, F. Jun, H. Mingyuan, L. Minggang, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 48 (2003) 712-714.
- [204] H.P. Eugster, *Science* 157 (1967) 1177-1180.
- [205] J.L. Casci, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 217-226.
- [206] L.M. Rossi, J. Dupont, G. Machado, P.F.P. Fichtner, C. Radtke, I.J.R. Baumvol, S.R. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 904-910.

[207] M. Gödde, E. Brandes, H.K. Cammenga, PTB-Mitt. 108 (1998) 79-92.

## 9 Anhang

Tabelle 9.1: Abkürzungen, Retentionszeiten  $t_{\text{Ret.}}$  und FID-Faktoren  $f_{i,j}$  der während des Crackens von n-Octan detektierten Verbindungen.

| Verbindung     | Abkürzung | $t_{\text{Ret.}} / \text{min}$ | $f_{i,j}$ |
|----------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| Methan         | Me        | 4,6                            | 1,03      |
| Ethan          | Et        | 4,8                            | 1,03      |
| Ethen          | Et=       | 5,0                            | 0,98      |
| Propan         | Pr        | 5,3                            | 1,02      |
| Propen         | Pr=       | 6,0                            | 1,00      |
| iso-Butan      | i-Bu      | 6,4                            | 1,00      |
| n-Butan        | n-Bu      | 6,5                            | 0,97      |
| trans-2-Buten  | t-2-Bu=   | 7,5                            | 1,00      |
| 1-Buten        | 1-Bu=     | 7,7                            | 1,00      |
| iso-Buten      | i-Bu=     | 7,8                            | 1,00      |
| cis-2-Buten    | c-2-Bu=   | 8,0                            | 1,00      |
| i-Pentan       | i-Pn      | 8,3                            | 1,00      |
| n-Pentan       | n-Pn      | 8,5                            | 1,00      |
| trans-2-Penten | t-2-Pn=   | 9,8                            | 1,00      |
| 1-Penten       | 1-Pn=     | 10,1                           | 1,00      |
| cis-2-Penten   | c-2-Pn=   | 10,3                           | 1,00      |
| n-Hexan        | n-Hx      | 11,3                           | 1,00      |
| Benzol         | Bz        | 15,9                           | 1,00      |
| n-Octan        | n-Oc      | 20,0                           | 1,00      |

Tabelle 9.2: Abkürzungen, Retentionszeiten  $t_{\text{Ret.}}$  und FID-Faktoren  $f_{i,j}$  der während der konkurrierenden Hydrierung von 1-Hexen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten detektierten Verbindungen.

| Verbindung               | Abkürzung    | $t_{\text{Ret.}} / \text{min}$ | $f_{i,j}$ |
|--------------------------|--------------|--------------------------------|-----------|
| n-Hexan                  | n-Hx         | 4,4                            | 1,00      |
| 1-Hexen                  | 1-Hx=        | 6,6                            | 1,01      |
| 2,2,4-Trimethylpentan    | 2,2,4-TM-Pn  | 13,1                           | 1,00      |
| 2,4,4-Trimethyl-1-penten | 2,4,4-TM-Pn= | 15,2                           | 1,01      |



Tabelle 9.3: Abkürzungen und Retentionszeiten  $t_{\text{Ret.}}$  der während den Selektivoxidationen von n-Octan und 1-Octanol detektierten Verbindungen.

| Verbindung                        | Abkürzung                | $t_{\text{Ret.}}$ / min |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| n-Octan                           | n-Oc                     | 4,9                     |
| Chlorbenzol                       | CB                       | 8,0                     |
| 2-Octanon/<br>3-Octanon/4-Octanon | 2-Oc=O/<br>3-Oc=O/4-Oc=O | 9,7 bis 10,8            |
| Octanal                           | 1-Oc=O                   | 11,6                    |
| 4-Octanol                         | 4-Oc-OH                  | 16,2                    |
| 3-Octanol                         | 3-Oc-OH                  | 16,7                    |
| 2-Octanol                         | 2-Oc-OH                  | 18,3                    |
| 1-Octanol                         | 1-Oc-OH                  | 22,8                    |
| Caprylsäure                       | 1-Oc=OOH                 | 34,3                    |

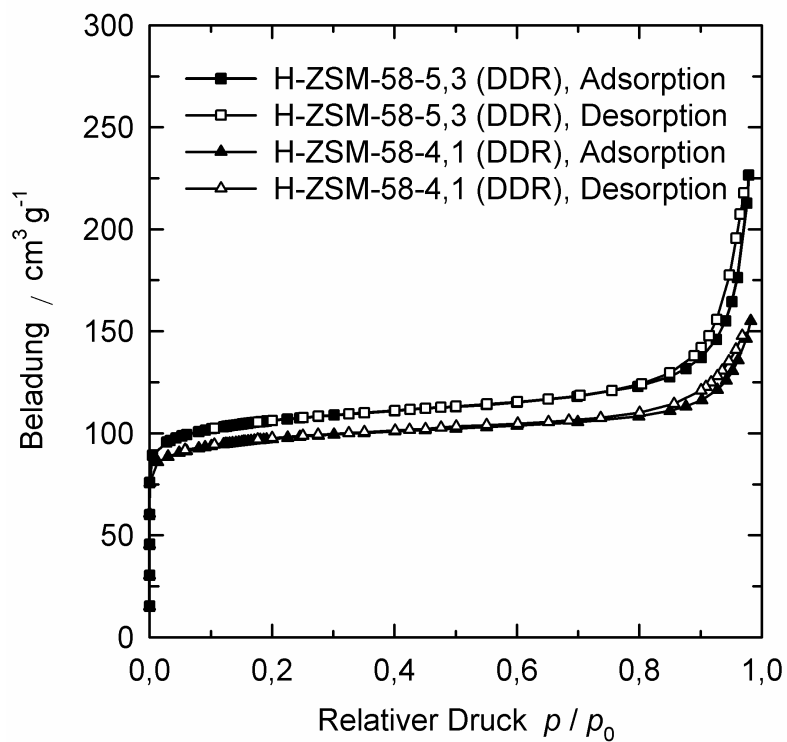


Bild 9.1: Stickstoffadsorptionsisothermen der Zeolithe H-ZSM-58-5,3 (DDR) und H-ZSM-58-4,1 (DDR).

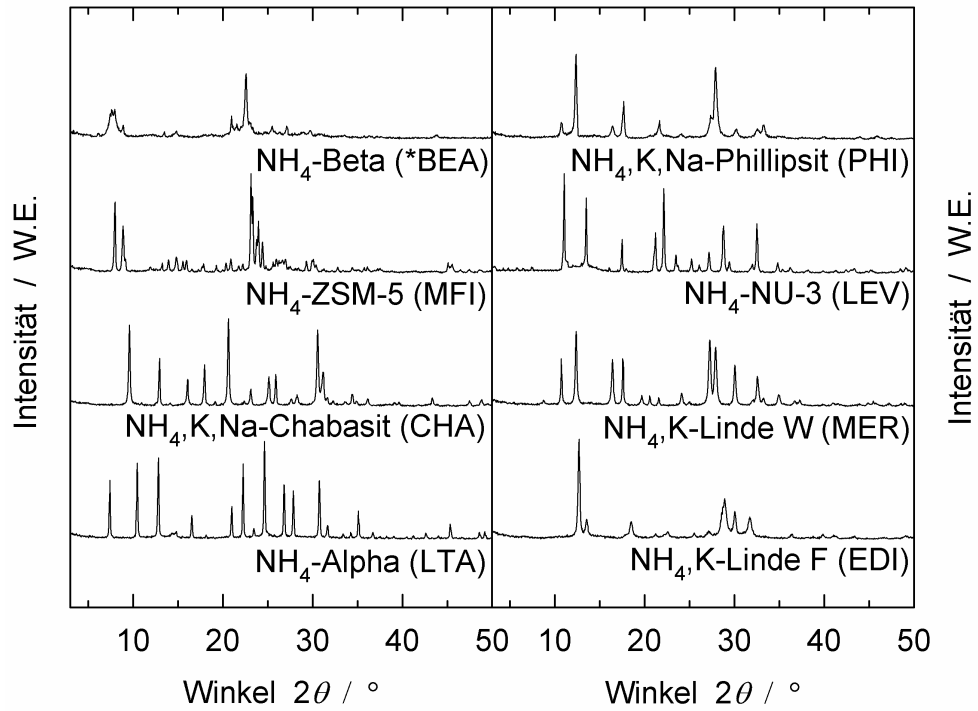


Bild 9.2: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe mit \*BEA-, MFI-, CHA-, LTA-, PHI-, LEV-, MER- und EDI-Struktur nach der Calcinierung in der Ammoniumform.

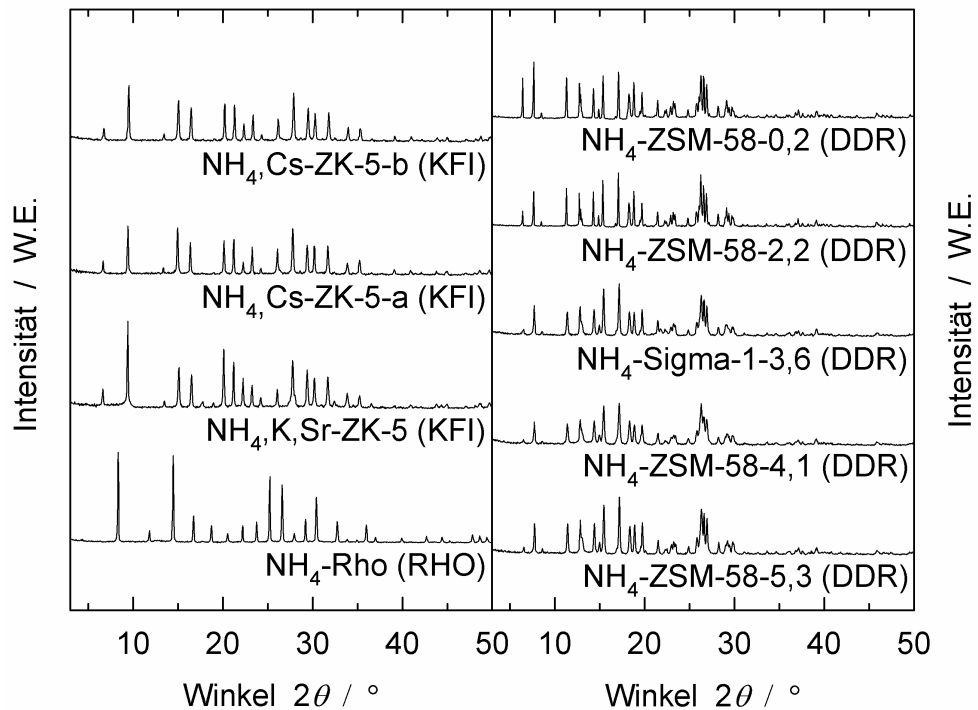


Bild 9.3: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe mit RHO-, KFI- und DDR-Struktur nach der Calcinierung in der Ammoniumform.

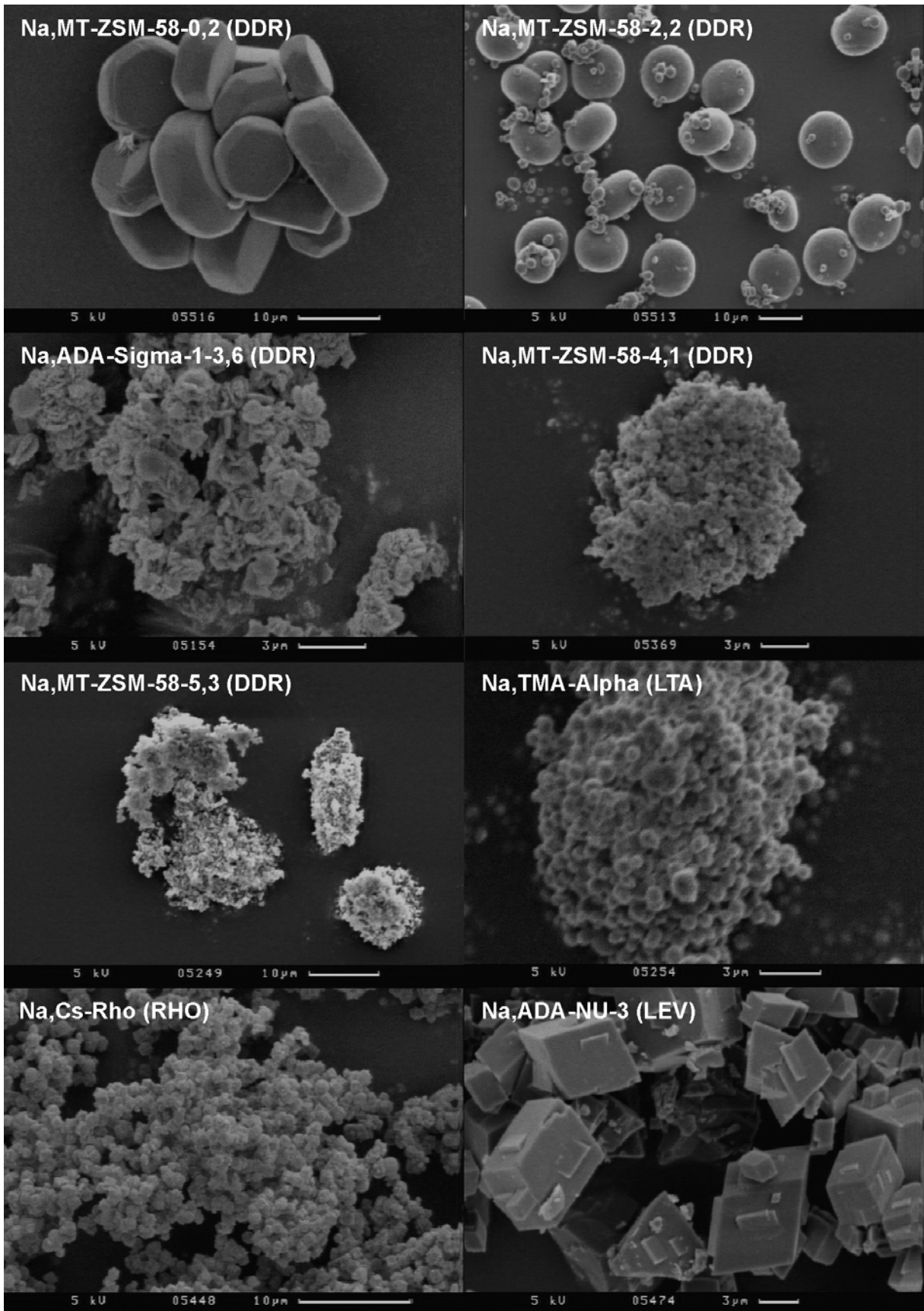


Bild 9.4: REM-Bilder der beim katalytischen Cracken von n-Octan verwendeten Zeolithe mit DDR-, LTA-, RHO- und LEV-Struktur.

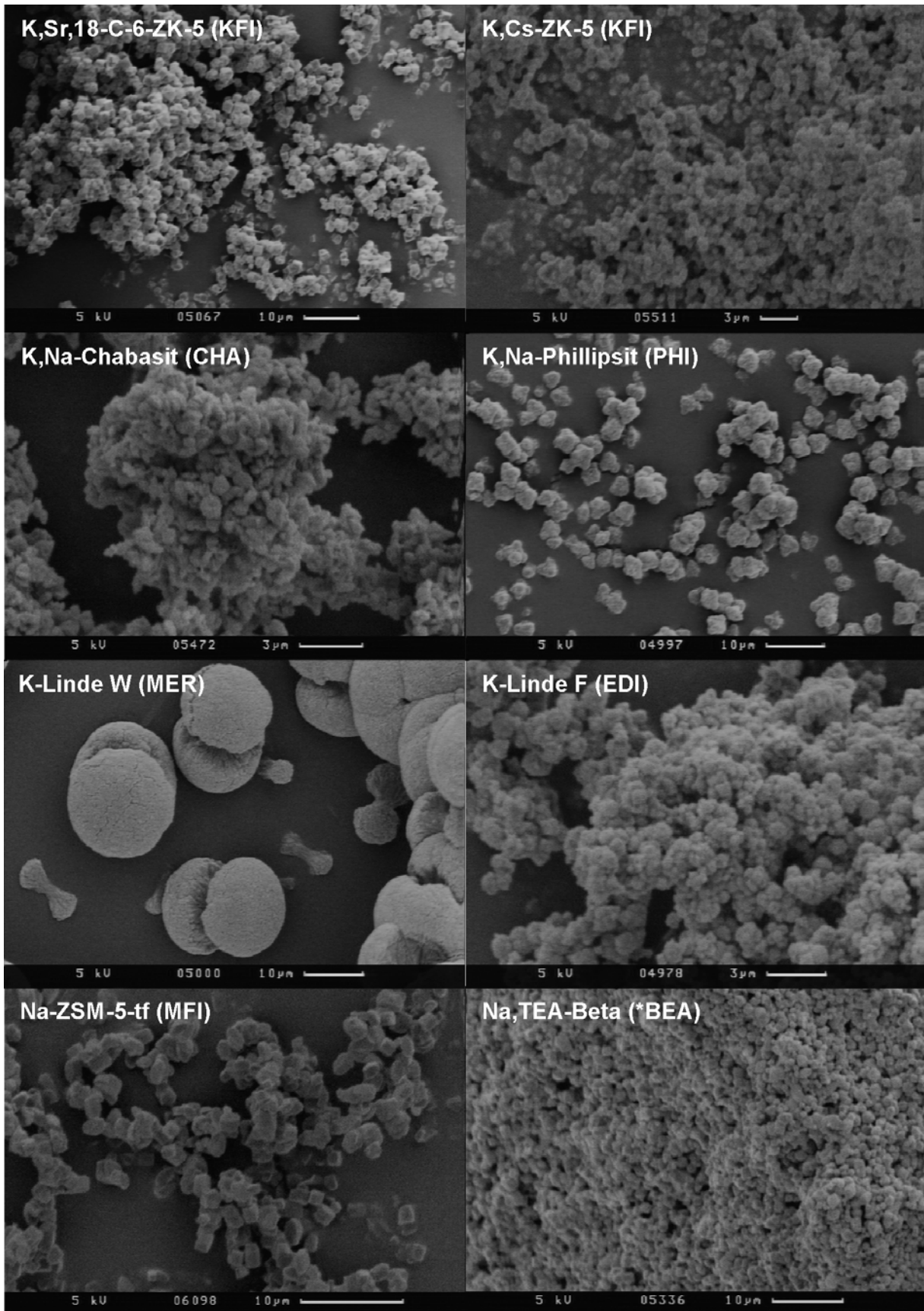


Bild 9.5: REM-Bilder der beim katalytischen Cracken von n-Octan verwendeten Zeolithe mit KFI-, CHA-, PHI-, MER-, EDI-, MFI- und \*BEA-Struktur.

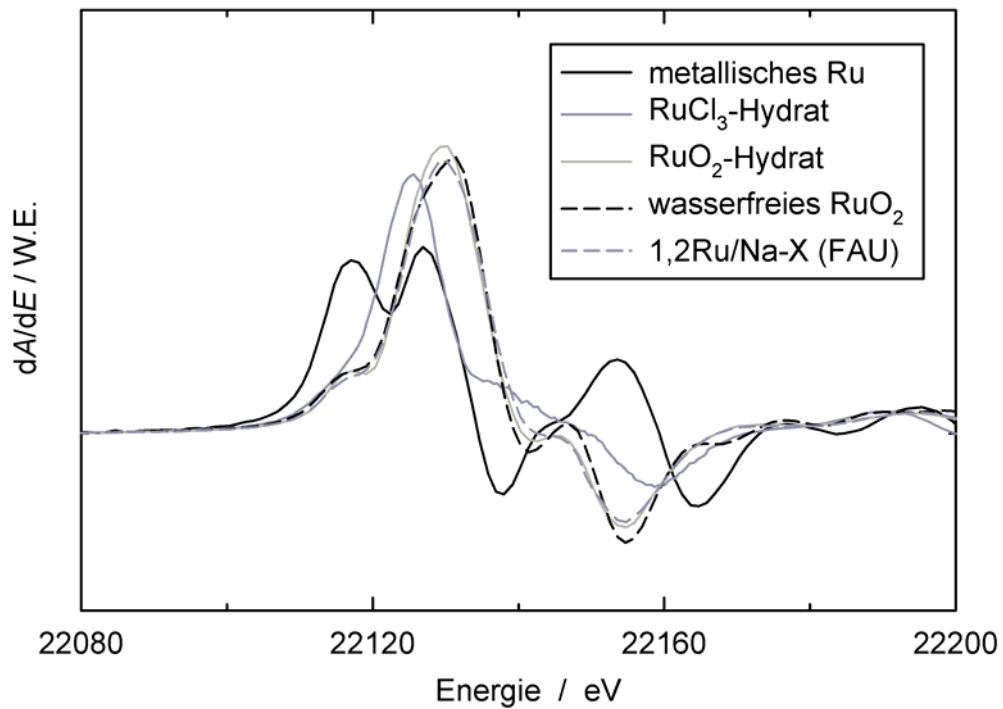


Bild 9.6: Erste Ableitung der XANES-Spektren von metallischem Ruthenium, Ruthenium(III)chloridhydrat, Rutheniumoxidhydrat, wasserfreiem Rutheniumoxid und von Zeolith 1,2Ru/Na-X (FAU) an der Ruthenium K-Kante.

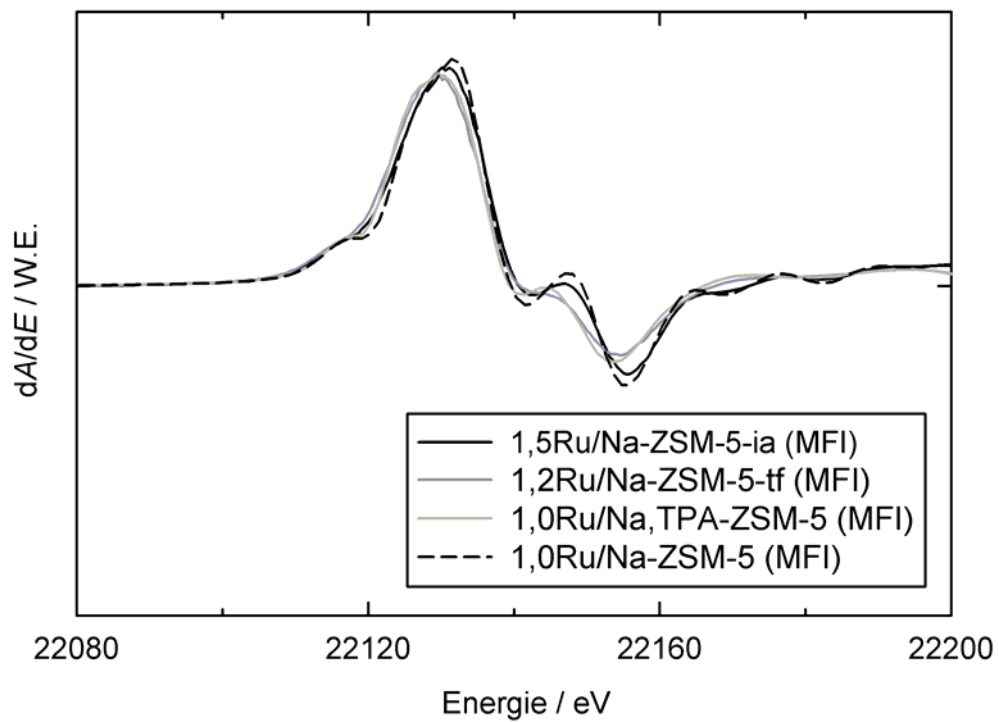


Bild 9.7: Erste Ableitung der XANES-Spektren der rutheniumhaltigen Zeolithe des MFI-Typs an der Ruthenium K-Kante.

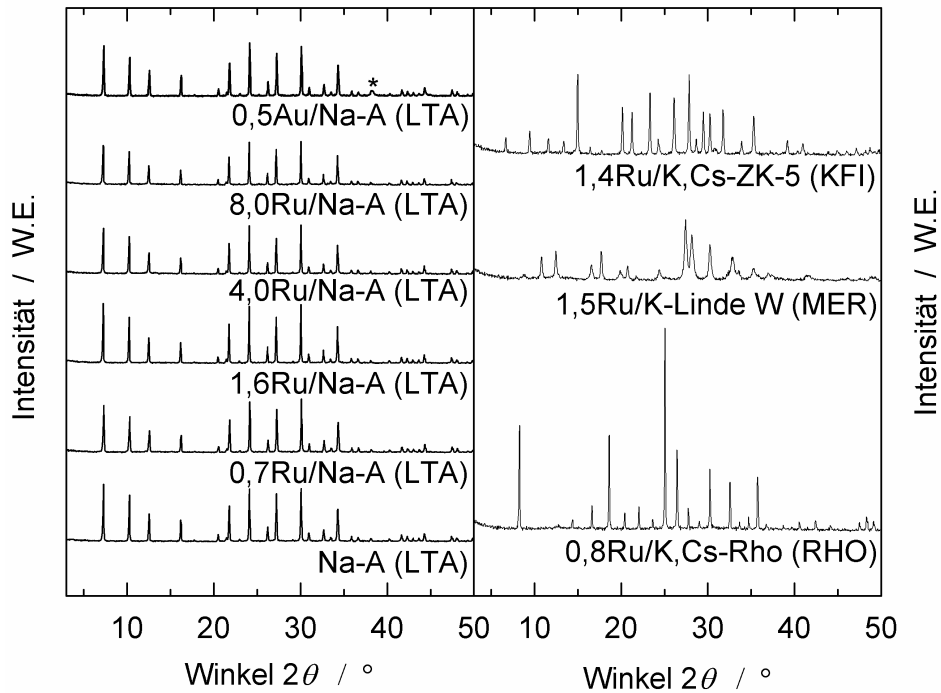


Bild 9.8: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe Ru/Na-A (LTA) mit Rutheniumgehalten zwischen 0 und 8 Ma.-%, des Zeoliths 0,5Au/Na-A (LTA) sowie der Zeolithe 1,4Ru/K,Cs-ZK-5 (KFI), 1,5Ru/K-Linde W (MER) und 0,8Ru/K,Cs-Rho (RHO). Der Au(111)-Reflex ist mit einem Stern markiert.

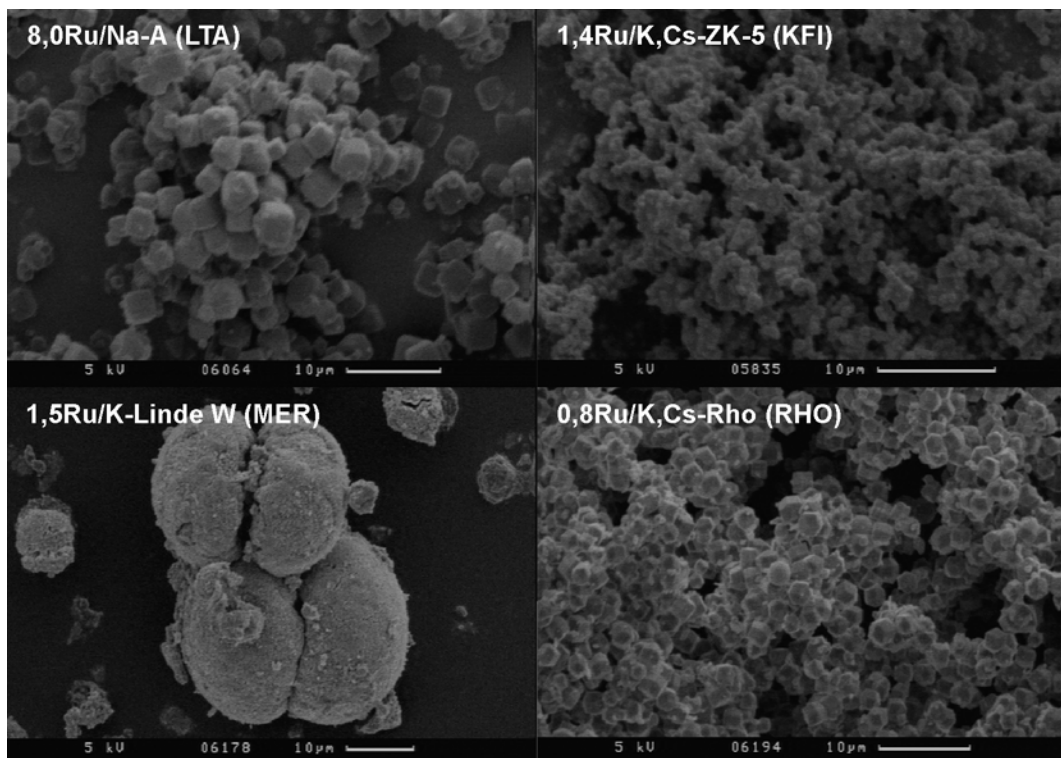


Bild 9.9: REM-Bilder der Zeolithe 8,0Ru/Na-A (LTA), 1,4Ru/K,Cs-ZK-5 (MFI), 1,5Ru/K-Linde W (MER) und 0,8Ru/K,Cs-Rho (RHO).