

Synthese und katalytische Charakterisierung von Zeolith Y mit unterschiedlicher Kristallgröße

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

vorgelegt von

Christine Berger

aus Esslingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp

Mitberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 23. März 2006

Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart

2006

Mitten in der Schwierigkeit liegt die Gelegenheit.

Albert Einstein

Meinem Vater und meiner Tante Uschi in Dankbarkeit gewidmet.

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2002 bis September 2005 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp für die Überlassung eines interessanten und vielfältigen Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen am Institut.

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonders herzlich danke ich Herrn Dr. Roger Gläser für die engagierte Betreuung meiner Arbeit und Frau Dr. Yvonne Traa für die Betreuung der Synthese von nanokristallinem Zeolith Y.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Rainer A. Rakoczy für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Zeolithsynthese, die zum positiven Ergebnis dieser Arbeit beigetragen hat. Während eines Fortgeschrittenenpraktikums hat Herr Christopher Jensen einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet, wofür ich ihm an dieser Stelle danke.

Den technischen Angestellten, Frau Siglinde Mierke, Frau Barbara Gehring und Frau Heike Fingerle sowie Herrn Ingo Nägele und Herrn Andreas Stieber danke ich für das Anfertigen zahlreicher Analysen bzw. für Sonderanfertigungen in der mechanischen Werkstatt; beides wurde stets schnell und zuverlässig ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Michael Hunger und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für die Aufnahme von NMR-Spektren gedankt.

Auch möchte ich mich bei meinen Kollegen für die Unterstützung und freundschaftliche Atmosphäre bedanken, allen voran seien hier Stefan Altwasser, Patrizia Laura De Cola, Fehime Demir, Thomas Donauer, Jian Jiao, Andreas Raichle, Matthias Schmidt, Sarah Sealy und Dirk Singer genannt.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des EU-Projekts "TROCAT" für die exzellente Kooperation und fruchtbare Diskussionen.

I Inhaltsverzeichnis

1.	Abstract	1
2.	Zusammenfassung	6
3.	Einleitung und Aufgabenstellung	8
4.	Literaturübersicht	10
4.1	Zeolithe.....	10
4.1.1	Allgemeines.....	10
4.1.2	Die Faujasitstruktur	11
4.1.3	Industrielle Anwendung von Zeolith Y	13
4.2	Synthese von Zeolith Y	14
4.2.1	Faktoren, die die Zeolithsynthese beeinflussen.....	14
4.2.2	Synthese großer Kristalle von Zeolith Y	16
4.2.2.1	Synthese in Gegenwart von Triethanolamin	16
4.2.2.2	Synthese in Gegenwart von Kronenethern.....	17
4.2.2.3	Gelzusammensetzungen	19
4.2.3	Synthese von nanokristallinem Zeolith Y	19
4.3	Charakterisierung von Zeolith Y	21
4.3.1	MAS-NMR-Spektroskopie.....	21
4.3.2	Katalytische Testreaktionen	22
4.3.2.1	Disproportionierung von Ethylbenzol	22
4.3.2.2	Cracken von Kohlenwasserstoffen.....	23
4.4	Einfluss von Stofftransport auf heterogen katalysierte Reaktionen	24
4.4.1	Diffusion.....	24
4.4.2	Porendiffusionshemmung.....	25
4.4.3	Diffusion ausgewählter Moleküle in Faujasit	26
4.4.4	Testreaktionen zur Bestimmung von Diffusionseigenschaften.....	27
4.4.4.1	Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol.....	27
4.4.4.2	Sonstige Testreaktionen	30
5.	Experimenteller Teil	32
5.1	Synthese von Zeolith Y	33
5.1.1	Synthese in Gegenwart von Triethanolamin	33
5.1.2	Synthese in Gegenwart von Kronenethern.....	34

5.2	Ammoniumaustausch	36
5.3	Charakterisierungsmethoden	37
5.4	Katalytische Umsetzungen	40
5.4.1	Versuchsapparatur	40
5.4.2	Durchführung der katalytischen Umsetzungen	41
5.4.3	Analytik	43
5.5	Auswertung der katalytischen Umsetzungen	43
5.5.1	FID-Faktoren	43
5.5.2	Umsatz X_i und Ausbeute Y_i	45
5.5.3	Modifizierte Verweilzeit W/F	46
6.	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Synthese von Zeolith Y	47
6.1.1	Synthese großer Kristalle von Zeolith Y	47
6.1.1.1	Synthese in Gegenwart von Triethanolamin	47
6.1.1.2	Synthese in Gegenwart von 15-Krone-5	52
6.1.1.3	Synthese in Gegenwart von Triethanolamin und Kronenether	59
6.1.2	Synthese von nanokristallinem Zeolith Y	60
6.1.3	Zusammenfassung Zeolithsynthese	62
6.2	Charakterisierung	63
6.2.1	Allgemeines	63
6.2.2	^1H -MAS-NMR-Spektroskopie	63
6.2.3	Katalytische Testreaktionen	66
6.2.3.1	Disproportionierung von Ethylbenzol	66
6.2.3.2	Cracken von n-Octan	71
6.3	Stofftransport in Zeolith Y	75
6.3.1	Stofftransport von großen Molekülen ($d_{\text{Molekül}} \geq d_{\text{Pore}}$)	75
6.3.2	Stofftransport von kleinen Molekülen ($d_{\text{Molekül}} < d_{\text{Pore}}$)	78
6.3.2.1	Vorversuche	78
6.3.2.2	Isomerisierung von 1-Hexen	80
7.	Literatur	86
8.	Anhang	92

II Verzeichnis der Symbole

A	m^2	Fläche bzw. Oberfläche
A	$m^2 \cdot g^{-1}$	spezifische Oberfläche
CMR	-	Cracking Mechanism Ratio
c	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration
D	$mol \cdot kg^{-1}$	Defizit
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
E	$J \cdot mol^{-1}$	Energie
F	$mol \cdot s^{-1}$	Stoffmengenstrom
f	-	FID-Faktor
J	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Teilchenfluss
I	-	Isomerenverteilung
I	A	Stromstärke
k	-	gerätespezifische Konstante
k	-	Geschwindigkeitskonstante
l	m	Länge
n	-	Reaktionsordnung
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	$mol \cdot s^{-1}$	Stoffmengenstrom
M	$kg \cdot mol^{-1}$	Molmasse
m	kg	Masse
p	Pa	Druck, Partialdruck
R	m	Radius
S	-	Selektivität
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
U	V	Spannung
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumenstrom
W	kg	Katalysatormasse
X	-	Umsatz
Y	-	Ausbeute

Z	-	Anzahl an Atomen
z	m	Länge
Δ	-	Differenz
∂	-	partielle Ableitung
δ	ppm	chemische Verschiebung
ϕ	-	Thiele-Modul
η	-	Porennutzungsgrad
λ	m	Wellenlänge
ν	s ⁻¹	Frequenz
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
Θ	°	Winkel

III Verzeichnis der Indices

A	Aktivierung
BET	Brunauer, Emmet und Teller
C	Kohlenstoff
ein	eintretend
i	innen
i, j	Edukt, Produkt
i, ein	Eintrag an Edukt
i, aus	Austrag an Edukt
j, ein	Eintrag an Produkt
j, aus	Austrag an Produkt
Kat	Katalysator

IV Verzeichnis der Abkürzungen

AES-ICP	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
AR	Aufheizrate
CHA	Chabasit
DAY	Dealuminierter Zeolith Y

DTA	Differentialthermoanalyse
EMT	Elf Mulhouse Two
Erf.	Erfinder
FAU	Faujasit
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GIS	Gismondine
IZA	International Zeolite Association
LTA	Linde Typ A
Ma.	Masse
MAS	Magic Angle Spinning
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PFG	Pulsed Field Gradient
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBU	Secondary Building Units
SOD	Sodalith
TCI	Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid
TEA	Triethanolamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMAOH	Tetramethylammoniumhydroxid
US	Ultrastabilisierung
VGO	Vakuumgasöl
w.E.	willkürliche Einheiten

1. Abstract

Since the feasibility of their large-scale industrial production zeolites have occupied an irreplaceable role in the petroleum refining industry. In the early 1960s amorphous silica-alumina was replaced by zeolite Y in the Fluid Catalytic Cracking (FCC) process. In the FCC catalysts crystals of zeolite Y are embedded into a matrix. With a production capacity of $625 \cdot 10^6$ t in 2004 the FCC process represents the second most important heterogeneously catalyzed process [1]. The main purpose of this process is the production of gasoline from heavy petroleum distillates. For further improvement of the FCC catalyst a detailed knowledge of the diffusion properties of the reactants to the active sites on the internal surface of the zeolite Y crystals is necessary.

The aim of this thesis was the synthesis of zeolite Y with at least two different crystal sizes. It was vital that these zeolite Y samples were phase-pure. And, as this work was performed within an EU-project ("TROCAT", contract No. G5RD-CT-2001-00520), zeolite Y should have a minimum crystal size of 2 to 3 μm and a sufficiently high $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio. These requirements were set by the project partners, so that they could perform Pulsed Field Gradient (PFG) NMR measurements and steam dealumination without destroying the zeolite framework. Following the synthesis, an extensive characterization of zeolite Y should be carried out, and the results were to be compared with data obtained from commercially available zeolite Y.

Another aim of this work was to search for a suitable test reaction in order to predict the diffusion behavior of hydrocarbons within the pore system of zeolites. As molecules have longer diffusion pathways to the active sites within larger crystals, different conversion levels and/or product selectivities were expected for zeolite samples containing differently sized crystals. With regard to the FCC-process, preferably cracking reactions with different reaction rates should be tested.

For the synthesis of larger crystals of zeolite Y, two main routes are known in the literature: One uses triethanol amine (TEA) as chelating agent for Al^{3+} -ions and the other 15-crown-5 as a template. The first synthesis of phase-pure crystals of zeolite X (FAU, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} < 1.5$) was reported by Charnell [2]. This synthesis was performed in the presence of TEA and yielded crystals with sizes up to 140 μm . Recently, crystals of zeolite Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.7$) could be synthesized with bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium

chloride in addition to TEA. Crystal sizes of up to 245 μm were attained, but the product was contaminated with significant amounts of zeolite P (GIS, 20 to 60 %) [3]. The synthesis route for zeolite Y with 15-crown-5 as a template was first described by Delprato *et al.* [4, 5]. In the presence of 15-crown-5 and sodium fluoride, crystals of zeolite Y with a size of 3 μm and an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of up to 4.5 were obtained. Later, this synthesis was re-investigated by Karim *et al.* [6]. The influence of different concentrations of 15-crown-5 and sodium fluoride on the crystal size and crystallization time was examined. By this procedure, zeolite Y with a uniform size of 2 to 4 μm and $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3.8$ can be obtained.

Zeolite Y with the high $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio as mentioned before has not been sufficiently characterized yet. Until now, results of ^1H MAS NMR and ethylbenzene disproportionation were almost exclusively reported for zeolite Y samples exchanged to different degrees with lanthanum ions [7]. So far, only ^{23}Na MAS NMR spectroscopy was performed on zeolite H₃Na-Y, and no clear differentiation between cations in the supercages and in the sodalite cages could be made [8]. Also, only steam-dealuminated samples of zeolite Y with high $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio were characterized by ethylbenzene disproportionation. However, during steaming, the framework $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of zeolite Y is often increased to a greater extent than by the synthesis after Delprato *et al.* [4]. Cracking of n-heptane was studied independently by Dougnier *et al.* [8] and Lohse *et al.* [9]. Each group investigated zeolite Y with a single exchange degree. In both studies, a strong deactivation within 1 h time-on-stream was observed.

Catalytic test reactions showing different diffusion behavior of the reactants inside the pores of zeolite Y with varying crystal size were only reported for molecules with a size in the range of the pore openings. In that respect, 1,3,5-triisopropylbenzene is a common reactant for catalytic test reactions with zeolite Y. Depending on the reaction temperature, effects originating from the external surface area have to be distinguished from those originating from diffusion effects. Aguiar *et al.* [10] claimed that different conversions at $T_{\text{reaction}} = 350$ °C have their origin in different external surface areas for FCC catalysts containing crystals with sizes of 0.063 μm and 0.193 μm . In contrast, it was shown by Al-Khattaf and de Lasa [11] and Al-Khattaf *et al.* [12] that 1,3,5-triisopropylbenzene can enter the pores of a steam-dealuminated FCC catalyst. However, according to these authors, diffusion inside the pores is the rate-determining step at

reaction temperatures lower than 350 °C. Therefore, reaction temperatures in the range of 350 °C and 550 °C have been investigated. No test reactions with molecules being substantially smaller than the pore openings of zeolite Y are reported in the literature. Only the cracking of alkenes on zeolite H-ZSM-5 was investigated in this respect. With 1-hexene as the feed, the observed reaction rate for the larger crystals was reduced by 14 %. The reaction rates could even be suppressed by 51 % (3-methyl-2-pentene) or 97 % (3,3-dimethyl-1-butene) upon increasing the steric constraints [13].

In this thesis, differently sized crystals of zeolite Y were synthesized basically after the method described by Karim *et al.* [6] which was, however, substantially modified. Catalytic experiments were carried out in a flow-type apparatus with a fixed-bed reactor at atmospheric pressure. The compositions of the products were analyzed periodically by gas chromatography.

Charnell's recipe [2] was also used as a basis for the synthesis of large crystals of zeolite Y. The $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio in the synthesis gel was gradually increased while keeping the total amount of T-atoms constant. Up to an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of 2.5 in the synthesis gel the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio in the product also increased monotonously. However, for $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratios in the synthesis gel larger than 2.5, no significant increase in the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of the product was observed. The $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of the product reached a limiting value of 1.8. For $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratios in the synthesis gel larger than ca. 2.0, the crystal sizes of the corresponding products decreased from 10 to 15 μm to 4 to 7 μm . Simultaneously, more and more zeolite P (GIS) occurred as a side product. Moreover, the crystals with a higher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio were less perfectly developed.

When the synthesis reported by Ferchiche *et al.* [3] was reproduced, significant amounts of zeolite P were formed as a side product, as already reported in the original publication. In an attempt to reduce or even suppress this side product formation, the crystallization period was optimized. By reducing the synthesis time to 10 d (instead of 14 to 21 d), the amount of by-product could be reduced by one half. Even more effective was the addition of phase-pure seeding crystals. The amount of zeolite P in the product could thus be reduced to 1 to 5 %, but the octahedral crystals were then covered by an overgrowth.

For the synthesis route in the presence of 15-crown-5, it was found that larger crystals could be obtained, if the amount of crystallization nuclei was significantly reduced. In fact, the length of the ageing period was found to have a marked influence on the crystal size. When an ageing period of 24 h, as described by Karim *et al.* [6], was applied, crystals of only 1 to 2 μm in size were obtained. Upon reducing the ageing period of the gel to 12 h and 6 h, the crystal size increased to 2.4 μm and 3.0 μm , respectively. Omitting the ageing period completely resulted in phase-pure and evenly shaped crystals with 4.7 μm in size.

When the same approach, *i.e.*, omitting the ageing period, was followed in the crown-ether based synthesis after Chatelain *et al.* [14], a broad crystal size distribution was obtained. This showed that not only the concentration of nuclei but also the gel composition has a decisive influence. Using further methods like feeding more synthesis gel during the crystallization or adding seeding crystals directly after the gel preparation resulted in even larger crystals. These were, however, covered by significant amounts of overgrowth, and the latter contained zeolite P as a side product.

For further investigations, zeolite Y with 1 to 2 μm and 4 μm average crystals size and $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratios of ca. 3.5 were synthesized by variation of the ageing period of the synthesis gel. The quality of all other zeolite Y samples was insufficient for detecting diffusion phenomena. Side products which possess a different pore structure as well as crystals with a broad crystal size distribution would falsify any results in the diffusion-limited regime of heterogeneous catalysis. A different diffusion behavior was also expected for overgrown zeolite Y, as between the crystal surface and overgrowth mesopores could have been generated. In addition, the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of crystals grown in the presence of triethanol amine was much lower than for zeolite Y employed in the FCC process.

In contrast to commercially available zeolite Y with an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio of ca. 2.7, the Brønsted acid sites were equally distributed between the supercages and sodalite cages for zeolite Y with an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio ≈ 3.5 for all ammonium exchange degrees investigated. These results were obtained by ^1H MAS NMR spectroscopy.

During ethylbenzene disproportionation and cracking of n-octane, the conversion increased with increasing ammonium exchange degree. In addition, zeolite Y samples with a higher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio were much more active than their counterparts with low $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratios. Slight differences in the conversions did not originate from the crystal sizes but from minor changes in the $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -ratio. Only the most active zeolite Y samples showed deactivation during n-octane cracking. Deactivation was observed after 4 h time-on-stream only for samples with $X_{\text{n-octane}} \geq 52 \%$.

With 1,3,5-triisopropylbenzene as a reactant in the test reactions, higher conversions were observed during cracking on catalysts containing the smaller zeolite crystals. This effect is attributed to differently sized external surface areas rather than to different lengths of the intracrystalline diffusion pathways. In experiments by other groups, higher reaction temperatures and FCC-catalysts with mesopores were used [11, 12]. There, diffusion limitation was already observed for zeolite Y crystals with sizes up to 1.0 μm . By contrast, no different conversions originating from diffusion effects in differently sized zeolite Y were found for the cracking of n-octane, n-decane and iso-octane. Also, no marked changes in the $Y_{\text{t-2-Bu=}}/Y_{\text{c-2-Bu=}}$ -ratio were detected in the cracking products. Cis-2-butene diffuses more slowly through the pores of faujasite than trans-2-butene [15, 16], in fact a higher $Y_{\text{t-2-Bu=}}/Y_{\text{c-2-Bu=}}$ -ratio would be expected for the larger crystals.

Besides the 1,3,5-triisopropylbenzene molecule which is as large as the pore openings of zeolite Y, also substantially smaller molecules were used. Most suitable as a test reaction for diffusion effects in zeolite Y is the double bond isomerization of 1-hexene. The double bond isomerization occurs much faster than cracking reactions [17, 18]. If the isomerization reaction is fast enough, the diffusion becomes the rate-determining step. First experiments revealed that there is a lower conversion over the larger crystals. However, the latter results seemed to be affected by film diffusion limitation. When the flow rate was increased in order to suppress this limitation, no differences in the conversion levels were observed. Only by increasing the flow rate and the partial pressure of the reactant, differences in the diffusion properties could be demonstrated. Again, lower conversions were observed for zeolite samples containing larger crystals due to extended diffusion pathways inside the crystals. These results are overlapping only to a minor degree with film diffusion and/or diffusion effects.

2. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Zeolith Y mit einem möglichst großen Unterschied in der Kristallgröße zu synthetisieren. Im Anschluss daran sollte eine Testreaktion gefunden werden, mit Hilfe derer ein unterschiedliches Diffusionsverhalten von Reaktanden nachgewiesen werden kann. Da die Zeolithproben mit großen und kleinen Kristallen bedingt durch verschiedene Synthesemethoden ein für Zeolith Y ungewöhnlich hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (ca. 3,5) aufweisen, wurden diese Proben genauer charakterisiert und mit handelsüblichem Zeolith Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,8$) verglichen. Eine genaue Kenntnis des Diffusionsverhaltens ist unerlässlich, um Katalysatoren weiter zu verbessern (und damit Verfahren, z.B. den FCC-Prozess, zu optimieren).

Zur Synthese unterschiedlich großer Kristalle wurden zwei verschiedene Routen verfolgt. In einer Route wird Triethanolamin als Komplexbildner für Al^{3+} -Ionen und in der anderen 15-Krone-5 als Templat verwendet. Es wurden literaturbekannte Synthesen zunächst reproduziert und schließlich gezielt zur Herstellung großer und phasenreiner Kristalle modifiziert. In Anwesenheit von Triethanolamin wurden Kristalle mit bis zu 100 μm Größe und einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ca. 1,5 synthetisiert. Dieser Syntheseweg war von einer nicht unerheblichen Nebenproduktbildung an Zeolith P (GIS, 20 bis 60 %) begleitet. Durch eine Verkürzung der Synthesedauer oder durch Zugabe phasenreiner Impfkristalle konnte die Nebenproduktbildung zwar minimiert, aber nicht beseitigt werden.

In Gegenwart von Kronenether bildeten sich kleinere Kristalle aus als in Gegenwart von Triethanolamin. Diese waren phasenrein, und die Kristallgröße war nur über einen kleinen Bereich gestreut. Die Kristallgröße konnte durch Variation der Alterung des Synthesegels auf bestimmte Werte eingestellt werden. Ohne Alterung wurden Kristalle mit bis zu 4,7 μm Größe erhalten; eine Verlängerung der Alterung auf 22 d resultierte in einer Kristallgröße von 0,5 μm . Weitere Ansätze zur Vergrößerung der Kristalle, wie z.B. die Zugabe von Impfkristallen oder von Synthesegel während der Kristallisation, lieferten noch größere Kristalle (13,0 μm bzw. 6,0 μm). Diese waren jedoch mit Zeolith P verunreinigt, und die Kristalle waren mit Überwachsungen bedeckt. Es gelang nicht, sehr große und phasenreine Kristalle durch Kombination von Triethanolamin und Kronenether zu synthetisieren.

Per ^1H -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Verteilung der Brønsted-Säurezentren über die Super- und Sodalithkäfige durch das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beeinflusst

wird. Im Gegensatz zu Zeolithproben mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis waren die Säurezentren von Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 3,5$, unabhängig vom Ammoniumaustauschgrad (und damit von der Anzahl der Säurezentren), gleichmäßig über Super- und Sodalithkäfige verteilt. Sowohl während der Disproportionierung von Ethylbenzol als auch beim Cracken von n-Octan wurde an den Zeolithproben mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ein höherer Umsatz erzielt. Dieser Effekt wurde durch stärkere Säurezentren hervorgerufen.

In Testreaktionen auf Diffusionsunterschiede von Eduktmolekülen wurden sowohl große als auch kleine Moleküle erprobt. Der Umsatzunterschied, der aus dem Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol resultierte, war größtenteils ein Effekt der größeren äußeren Kristalloberfläche an den kleineren Kristallen. Aufgrund der hohen Reaktivität von 1,3,5-Triisopropylbenzol musste zwangsläufig eine niedrige Reaktionstemperatur gewählt werden, um die Umsätze unter 100 % zu halten und somit Umsatzunterschiede beobachten zu können. Bei einer Reaktionstemperatur von nur 170 °C waren die Deformationsschwingungen des Zeolithgerüsts zu gering, um einem voluminösen Molekül die Diffusion zu ermöglichen. Für das Cracken von niedermolekularen Alkanen (n-Octan, iso-Octan, n-Decan) konnten keine Umsatzunterschiede an Zeolithproben mit unterschiedlich großen Kristallen festgestellt werden. Auch im Quotienten der Ausbeuten an trans-2-Buten und cis-2-Buten, zweier unterschiedlich schnell in Faujasit diffundierender Isomere, war kein kristallgrößenbedingter Trend zu erkennen.

Am besten eignete sich die Isomerisierung von 1-Hexen als Testreaktion für Diffusionseffekte in Zeolith H,Na-Y. An kleineren Kristallen von Zeolith H,Na-Y wurde aufgrund kürzerer Diffusionswege ein höherer Umsatz beobachtet als an großen Kristallen. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten und einer niedrigen Beladung des Trägergasstroms mit Edukt wurde jedoch Filmdiffusionshemmung beobachtet. Durch Erhöhung des Trägergasstroms konnte die Filmdiffusionshemmung zwar beseitigt werden; parallel dazu wurden die Umsatzunterschiede zwischen kleinen und großen Kristallen aber immer geringer, bis gleich hohe Umsätze erhalten wurden. Dies konnte durch eine Erhöhung des Partialdrucks an 1-Hexen umgangen werden. Auf diese Weise wurden wiederum an kleinen Kristallen von Zeolith Y höhere Umsätze erhalten als an größeren Kristallen. Dieser Effekt wurde jedoch teilweise von Filmdiffusionshemmung und/oder Diffusionseffekten überlagert.

3. Einleitung und Aufgabenstellung

Zeolithe haben spätestens seit der Entdeckung ihrer industriellen Herstellung eine unersetzbare Rolle in der erdölverarbeitenden Industrie sowie in der Petrochemie eingenommen. Sowohl ihre Temperaturbeständigkeit als auch ihre unterschiedlich hohe Säurestärke machen sie für die heterogene Katalyse unverzichtbar. Je nach Strukturtyp besitzen Zeolithe unterschiedlich große Poren. Durch geeignete Wahl des Strukturtyps können formselektive Umsetzungen durchgeführt werden. Besitzen Porendurchmesser und Moleküldurchmesser die gleiche Größe, ist die Diffusion erschwert.

Das FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) stellt mit einer weltweiten Produktionskapazität von $625 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ im Jahr 2004 den zweitwichtigsten heterogen katalysierten Prozess dar. Hauptzweck dieses Verfahrens ist die Herstellung von Benzin. Der hierfür verwendete Katalysator enthält den weitporigen Zeolith Y in modifizierter Form als Aktivkomponente, der in eine Matrix eingebettet ist. Als Einsatz für das FCC-Verfahren dient Vakuumgasöl (VGO), welches aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen besteht. Diese höhermolekularen Kohlenwasserstoffe werden von der Matrix zu einem gewissen Grad gecrackt. Die daraus hervorgehenden Produkte sind jedoch immer noch so groß, dass sie nicht ungehindert innerhalb des Porensystems von Zeolith Y diffundieren können. Folglich ist es notwendig, detaillierte Informationen über die Diffusion von Kohlenwasserstoffen in Zeolith Y zu erhalten. Mit dieser Kenntnis kann dann Zeolith Y entsprechend weiter modifiziert und der FCC-Katalysator damit verbessert werden.

Um die Diffusionseigenschaften von Kohlenwasserstoffen in Zeolith Y bestimmen zu können, ist, je nach Methode, eine Mindestgröße der Zeolithkristalle erforderlich. Für die Synthese von Faujasit (Zeolith X ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 1,5$) und Zeolith Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 1,5$)) sind bisher nur Herstellungsmethoden für große Kristalle mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 2,1$ bekannt. Im FCC-Verfahren findet aber Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 2,5$ Verwendung, dessen Aluminiumgehalt durch Ultrastabilisierung postsynthetisch weiter erhöht wird. Für die Herstellung von Zeolith Y mit höherem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wurde vor kurzem eine neue Methode entwickelt. Mit Hilfe eines Kronenethers als Templat kann ein siliciumreicher Zeolith Y mit hoher Kristallinität synthetisiert werden. Mittels dieser Methode können jedoch nur relativ kleine Kristalle von Zeolith Y synthetisiert werden.

In dieser Arbeit werden die Synthese und die Charakterisierung von Zeolith Y sowie die Durchführung von heterogen katalysierten Reaktionen an Zeolith Y beschrieben. Ziel war es, Zeolith Y mit mindestens zwei unterschiedlichen Kristallgrößen zu synthetisieren. Eine hohe Reinheit von Zeolith Y ist dabei unerlässlich. Im Anschluss an die Synthese sollte eine umfangreiche Charakterisierung durchgeführt werden. Bisher wurde in der Literatur nur wenig über die Charakterisierung von Zeolith H₂Na-Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 3,0$ (ohne postsynthetische Dealuminierung) sowie verschieden hohem Austauschgrad (Na⁺ vs. H⁺) berichtet. Anhand der Ergebnisse der Charakterisierung sollen die Eigenschaften des selbst hergestellten Zeoliths Y mit denen von kommerziellem Zeolith Y verglichen werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, eine Testreaktion zu finden, aus der direkt Rückschlüsse auf das Diffusionsverhalten verschiedener Moleküle in großen und kleinen Kristallen von Zeolith Y gezogen werden können. Da Moleküle in großen Kristallen längere Diffusionswege zu den aktiven Zentren zurücklegen, werden an verschieden großen Kristallen unterschiedlich hohe Umsätze und/oder Produktselektivitäten erwartet. In Anlehnung an das FCC-Verfahren sollen für solche Experimente zunächst unterschiedlich schnell ablaufende Crackreaktionen getestet werden.

Die hier vorliegende Arbeit erfolgte im Rahmen des EU-Projekts "TROCAT" (New dealumination routes to produce transport-optimized catalysts for crude oil conversion, Vertrag Nr. G5RD-CT-2001-00520). Daher wurden zwei zusätzliche Anforderungen an die Eigenschaften von Zeolith Y gestellt. Um eine Zerstörung des Zeolithgerüsts während der Dealuminierung mit Hilfe von Wasserdampf (Steaming) zu vermeiden, mussten die Proben von Zeolith Y ein ausreichend hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis besitzen. Außerdem ist für die Durchführung von PFG-NMR-Messungen eine Kristallgröße von mindestens 2 bis 3 μm erforderlich. Sowohl die Dealuminierung als auch die Charakterisierung mittels PFG-NMR-Spektroskopie wurden ausschließlich von den Projektpartnern durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits teilweise veröffentlicht [19-21].

4. Literaturübersicht

4.1 Zeolithe

4.1.1 Allgemeines

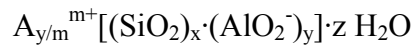
Zeolithe sind natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Materialien und werden wie folgt definiert [22]:

„Ein Zeolithmineral 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.“

Ein Zeolith ist demnach ein anorganisches Makromolekül, welches aus eckenverknüpften Tetraedern zusammengesetzt ist. An den Ecken eines solchen Tetraeders befinden sich Sauerstoffatome, die ein Zentralatom (T-Atom, bei Aluminosilicaten Si^{4+} oder Al^{3+}) umgeben. Durch unterschiedliche Verknüpfung der Tetraeder gelangt man zu den Zeolithstrukturen. Sekundäre Baueinheiten (SBU; Secondary Building Units) und tertiäre Baueinheiten (z. B. Sodalith- und Pentasil-Einheit) sind Strukturausschnitte, aus denen man sich die Zeolithstruktur aufgebaut denken kann [23, 24].

Durch solche Verknüpfungen entstehen im Inneren des Makromoleküls Porensysteme, die eine 1-, 2- oder 3-dimensionale Struktur aufweisen. Stellenweise weiten sich diese Poren auch zu sog. Käfigen auf. Je nach Anzahl der Tetraeder, die einen Porenquerschnitt aufspannen, können die Zeolithe in engporig (8-Ring-Poren); mittelporig (10-Ring-Poren) und weitporig (12-Ring-Poren) eingeteilt werden. Alle Zeolithe besitzen einen Porendurchmesser unter 2 nm und zählen damit zu den mikroporösen Feststoffen [25].

Im Inneren der Poren eines Zeoliths befinden sich Kationen, die die negative Ladung der $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder kompensieren. Darüber hinaus adsorbieren Zeolithe eine definierte Anzahl von Wassermolekülen, woraus sich folgende Summenformel ergibt [25]:



Hierbei stellen m und z die Ladung der Kationen bzw. die Anzahl der Wassermoleküle dar. Der Quotient x/y repräsentiert das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, welches gemäß Loewenstein [26] nur Werte ≥ 1 annehmen kann. Demnach können $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder nicht direkt benachbart sein.

Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis stellt eine wichtige Größe dar, da sich der Aluminiumgehalt auf die Eigenschaften eines Zeoliths auswirkt. Beispielsweise können mit dem Aluminiumgehalt die Ionenaustauschkapazität, die Dichte und Stärke von Säurezentren sowie die Polarität der Oberfläche variiert werden.

4.1.2 Die Faujasitstruktur

Faujasit ist ein in der Natur vorkommendes Mineral. Es wurde 1842 von Damour entdeckt und zu Ehren des französischen Geologen und Vulkanologen Berthelemy Faujas de Saint-Fond (1741-1819) benannt [27, 28]. Die zentrale Baueinheit des Faujasits ist der Sodalith- oder β -Käfig [4^66^8] (Durchmesser: 0,22 nm), welcher die Gestalt eines Kuboktaeders besitzt. Die Oberfläche eines Kuboktaeders setzt sich aus sechs Vierecken und acht Sechsecken zusammen. Bei dieser vereinfachten Darstellungsweise entspricht jede Kantenmitte einem Sauerstoffatom und jede Ecke einem T-Atom (Aluminium oder Silicium). Die Sodalithkäfige sind mit einer weiteren tertiären Baueinheit, dem hexagonalen Prisma [4^66^2], über die sechseckigen Grundflächen miteinander verbunden. Dabei sind jedem Sodalithkäfig vier hexagonale Prismen in tetraedrischer Anordnung aufgesetzt. Den verbleibenden vier Sechsecken eines Sodalithkäfigs ist kein hexagonales Prisma aufgesetzt; sie bilden eine Abgrenzung zu anderen Hohlräumen. Wird diese Art der Verknüpfung beliebig oft fortgesetzt, so entsteht ein dreidimensionales Porensystem. In diesem Porensystem existieren neben den Sodalithkäfigen noch andere größere Hohlräume, die sog. Superkäfige, die einen Durchmesser von 1,3 nm besitzen. Jeder Superkäfig ist mit weiteren vier Superkäfigen über tetraedrisch angeordnete 12-Ring-Fenster mit einem Durchmesser von 0,74 nm verbunden [29].

Faujasit besitzt eine kubische Struktur, die der Raumgruppe $Fd3m$ angehört. Pro Elementarzelle enthält Faujasit formal 8 Sodalithkäfige, 8 Superkäfige sowie 16 hexagonale Prismen. Die chemische Zusammensetzung einer Elementarzelle wird wie folgt beschrieben:



Das Alumosilicat Faujasit wird anhand seines Aluminiumgehalts in Zeolith X und Zeolith Y eingeteilt. Dabei stellt Zeolith X mit $1,0 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 1,5$ die aluminiumreiche und Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 1,5$ die aluminiumarme Form von Faujasit dar [30].

Wie in Bild 4.1 und Tabelle 4.1 dargestellt, können Kationen in der Faujasitstruktur an fünf verschiedenen Positionen lokalisiert sein. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass die Position S III nur in Zeolith X besetzt ist und dass sich die Kationen entweder auf Position S I oder S I' und entweder auf Position S II oder S II' befinden [30].

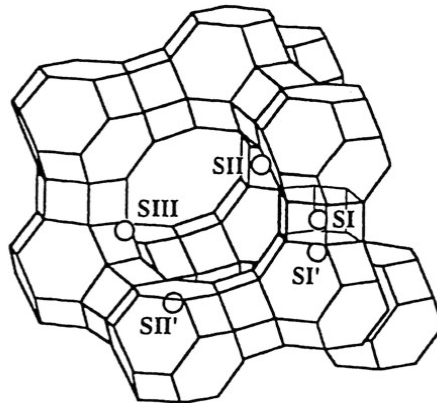


Bild 4.1: Kationenpositionen in Faujasit.

Tabelle 4.1: Kationenpositionen in Faujasit.

Position	Anzahl pro Elementarzelle	Beschreibung
S I	16	Im Zentrum eines hexagonalen Prismas
S I'	32	Im Sodalithkäfig vor den 6-Ring Fenstern, die zu den hexagonalen Prismen führen
S II	32	Im Superkäfig vor den 6-Ring Fenstern, die zu den Sodalithkäfigen führen
S II'	32	Im Sodalithkäfig vor den 6-Ring Fenstern, die zu den Superkäfigen führen
S III	48	Unterschiedliche Positionen in der Nähe von 4-Ring Fenstern im Superkäfig

4.1.3 Industrielle Anwendung von Zeolith Y

Seine Hauptanwendung findet Zeolith Y im Fluid Catalytic Cracking (FCC). Hierbei handelt es sich um den zweitwichtigsten heterogen katalysierten Prozess. Dies belegt nicht nur eine weltweite Produktionskapazität von $625 \cdot 10^6$ t im Jahr 2004 [1], sondern auch erwartete Ausgaben für FCC-Katalysatoren in Höhe von ca. $800 \cdot 10^6$ US-\$ im Jahr 2005 [31]. Hauptzweck des FCC-Verfahrens ist die Produktion von Benzin. Angesichts einer extrem schnellen Desaktivierung des Katalysators durch Verkoken muss der Katalysator kontinuierlich regeneriert werden. Im Regenerator (Bild 4.2) wird dieser Koks in Luft bei Temperaturen bis zu 750 °C verbrannt. Der regenerierte Katalysator wird dann mit dem Einsatz (Vakuumgasöl, VGO) sowie mit Wasserdampf vermischt und strömt den Riser-Reaktor empor. Innerhalb von wenigen Sekunden Kontaktzeit werden die sperrigen Eduktmoleküle bei Temperaturen von 480 °C bis 540 °C gecrackt. Im Stripper angelangt werden die Produkte unterstützt durch Wasserdampf vom Katalysator abgetrennt; der Katalysator wird dann dem Regenerator zugeführt (Bild 4.2).

Der FCC-Katalysator besteht aus Zeolith Y, einer Matrix, Füllstoffen sowie Additiven und wird mit einem Binder zu ca. 75 µm großen Partikeln zusammengehalten. Die Matrix crackt voluminöse Moleküle vor, die nicht in die Poren von Zeolith Y gelangen können. Seit Anfang der 60er Jahre wird Zeolith Y als Aktivkomponente anstelle von Silica-Alumina im FCC-Katalysator verwendet, da dieser aktiver ist und höhere Produktselektivitäten gewährleistet. Seit den späten 70er Jahren wird nur noch

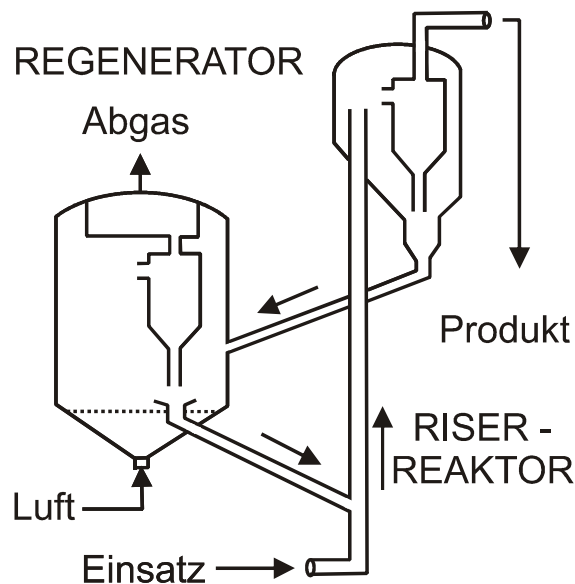


Bild 4.2: Schematische Darstellung des FCC-Verfahrens.

modifizierter Zeolith Y verwendet. Austausch eines Teils der Protonen mit Seltenerdmetallionen (vornehmlich Lanthan- und Cerionen) sowie später die Ultrastabilisierung (US, Behandlung mit Wasserdampf bei Temperaturen im Bereich von 700 °C bis 800 °C, ab ca. 1986) dienen zur Stabilisierung der Zeolithstruktur. Ferner wird durch die Ultrastabilisierung eine höhere Octanzahl der Produkte erzielt. Heute werden hauptsächlich FCC-Katalysatoren verwendet, die sowohl ultrastabilisiert als auch mit Seltenerdmetallionen ausgetauscht wurden [32, 33].

In kleinerem Maßstab wird Zeolith Y auch in der Adsorption verwendet. Dealuminierter Zeolith Y mit n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen > 100 ist extrem hydrophob, säurebeständig und bei Temperaturen bis zu 1000 °C stabil. Er eignet sich für die Adsorption organischer Lösungsmittel, kann aber auch als Stickoxidpuffer und Katalysator zur Oxidation von NO zu NO₂ in feuchten Abgasen verwendet werden [34].

4.2 Synthese von Zeolith Y

4.2.1 Faktoren, die die Zeolithsynthese beeinflussen

Im Allgemeinen wird die Zeolithsynthese von den unterschiedlichsten Parametern beeinflusst. Zu ihnen zählen z.B. Reaktionstemperatur, Aufheizrate, Natur der Edukte und der darin vorkommenden Verunreinigungen, Konzentration der Edukte, Viskosität des Synthesegels sowie die Zugabe von Impfkristallen und die Alterung des

Synthesegels. Im Nachfolgenden seien daher nur die Faktoren erwähnt, die für diese Arbeit von essentieller Bedeutung sind.

Zugabe von Impfkristallen

Im Allgemeinen kann durch die Zugabe von Impfkristallen die Kristallisationsgeschwindigkeit gesteigert und damit die Synthesedauer verkürzt werden. Es kann aber auch die Produktbildung in eine bestimmte Richtung gelenkt werden [35]. Dies wurde bereits früh von Kacirek und Lechert [36] erkannt. Aus einem Synthesegel, das ohne Impfkristalle zu reinem Zeolith P kristallisierte, wurde durch Hinzufügen von Impfkristallen (Zeolith Y) bis zu einem Stoffmengenanteil von 4,4 % die Ausbeute an Zeolith Y schließlich bis auf 100 % gesteigert. Neben der Vorgabe der Struktur resultiert die Zugabe von Impfkristallen auch in einem Oberflächeneffekt. Je mehr Impfkristalle verwendet wurden und je kleiner diese waren, desto kleiner wuchsen auch die Kristalle von Zeolith Y. Eine Erklärung dafür geben Gonthier und Thompson [37]: Die Kristallisationskeime bilden sich auf der Oberfläche eines Impfkristalls und setzen sich kurz nach ihrer Entstehung in die Lösung ab. Sowohl Keim als auch Impfkristall wachsen weiter. Besitzt das Synthesegel jedoch eine höhere Viskosität, können sich die Keime nicht weit genug vom Impfkristall entfernen und folglich wachsen Impfkristalle und Keime ineinander. Dies wird in der Literatur auch als "overgrowth" bezeichnet. Zwischen Impfkristall und aufgewachsenem Keim/kleinerem Kristall besteht nur eine schwache Bindung. Aufgewachsene Kristalle können leicht abbrechen und hinterlassen dann Löcher auf der äußeren Oberfläche des Impfkristalls.

Alterung des Synthesegels

Ebenfalls systematisch wurde die Alterung des Synthesegels zur Synthese von Zeolith Y untersucht. Es existieren Parallelen zu der Zugabe von Impfkristallen, schließlich bilden sich bedingt durch die Alterung auch Kristallisationskeime aus. Ginter et al. [38] zeigten unter Verwendung von kolloidalem Kieselgel (Ludox) als Siliciumquelle, wie sich das Reaktionsprodukt durch immer längere Alterungsperioden (0 bis 86 h) des Synthesegels vor der Kristallisation verändert. Ohne oder nach nur kurzer Alterung war das Kristallisationsprodukt stark mit Nebenprodukten verunreinigt. Ohne Alterung des Synthesegels wurden ca. 4 μm große Kristalle von Zeolith Y mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 3,0 erhalten. Wurde die Alterungsdauer verlängert, so entstanden innerhalb von immer kürzerer Zeit (Synthesedauer) kleinere Kristalle mit einem

niedrigerem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Bei einer Alterungsdauer von 48 h und länger wurde für die Kristallisation von Zeolith Y eine Induktionsphase beobachtet, nach der das Kristallwachstum dann "explosionsartig" einsetzte. Die Kristallgröße von Zeolith Y nach langer Alterung betrug 1,1 μm . Bisher blieb jedoch ungeklärt, zu welchem Zeitpunkt die Keime gebildet werden. Da nach der Alterung im Synthesegel keine kristalline Phase nachzuweisen war, folgerten Ginter et al. [38], dass die Keime entweder besonders klein ($< 5 \text{ nm}$) und damit röntgenamorph waren oder aber erst durch die Temperaturerhöhung nach der Alterung entstanden waren.

4.2.2 Synthese großer Kristalle von Zeolith Y

4.2.2.1 Synthese in Gegenwart von Triethanolamin

Erstmalig berichtete Charnell [2] von der Synthese phasenreiner Kristalle von Zeolith X ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 1,5$) in Gegenwart von Triethanolamin (TEA). Die erhaltenen Kristalle waren bis zu 140 μm groß; jedoch wird die Reproduzierbarkeit dieser Synthesevorschrift angezweifelt [39]. Der Einfluss von Triethanolamin auf die Zeolithsynthese wurde von Scott et al. [40] näher untersucht. Triethanolamin komplexiert, unabhängig von dessen Konzentration, Al^{3+} -Ionen im Verhältnis 1:1 und verzögert dadurch Keimbildung und Kristallwachstum. Anhand der Synthese von Zeolith A konnte gezeigt werden, dass bei höheren TEA-Konzentrationen im Synthesegel zwar größere Kristalle wachsen, jedoch resultiert dies in einer breiteren Verteilung der Kristallgröße. Hierfür wurden Gele mit einer Zusammensetzung von $0,0 \leq n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 6,3$ kristallisiert.

In jüngerer Zeit konnte Zeolith Y mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 1,7 und einer Kristallgröße bis zu 245 μm synthetisiert werden [3]. Neben Triethanolamin wurde Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid (TCl) als Templat verwendet, welches laut [3, 41] während der Synthese in die Superkäfige der Faujasitstruktur eingebaut wird. Nachteilig bei dieser Synthesevorschrift ist die, je nach Art der Durchführung, teils starke Bildung von Zeolith P (GIS, 20 bis 60 %) als Nebenprodukt. Anhand der Ergebnisse von Breck und Flanigen [42] ist ersichtlich, dass die Kristallisationsbereiche von Faujasit (Zeolith X + Zeolith Y) und von Zeolith P benachbart sind. Bei einer Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses geht der Kristallisationsbereich von Faujasit in den von Zeolith P über (Bild 4.3).

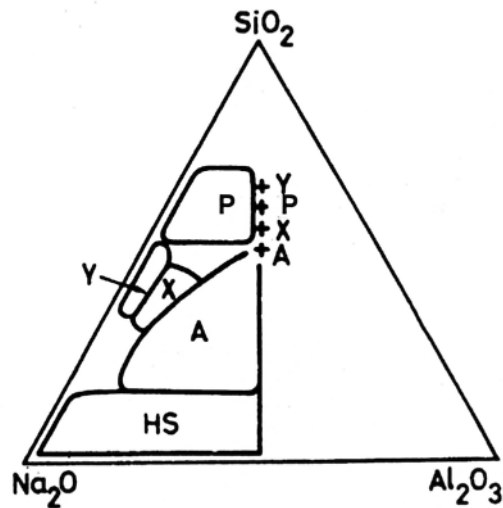


Bild 4.3: Dreiecksdiagramm für die Kristallisation eines Synthesegels bestehend aus Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 und 90 - 98 mol-% H_2O bei 100 °C; Siliciumquelle: Natriumsilicat [42].

Die Synthese nach Ferchiche et al. [3] wurde von den gleichen Autoren nochmals systematischer untersucht [43]. Dabei wurde auf den Zusatz von TCl als Templat verzichtet, und die Menge an Siliciumquelle im Synthesegel wurde schrittweise erhöht. Auf diese Weise konnte Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 1,7, 1,9 und 2,1 kristallisiert werden. Durch die höhere Siliciumkonzentration erhöhte sich die Kristallgröße von Zeolith Y von 95 μm bis auf 150 μm , jedoch waren die Kristalle in zunehmendem Maße mit Aufwachsungen bedeckt; für $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,1$ war die oktaedrische Kristallform von Zeolith Y nicht mehr zu erkennen. Zusätzlich wird die Kristallgröße auch von der Alterungsdauer der Aluminiumstammlösung beeinflusst. Bei einer Alterungsdauer von 0 bis 7 d wurde festgestellt, dass mit zunehmender Dauer kleinere Kristalle, aber weniger Nebenprodukt (Zeolith P) gebildet wurde. Eine Alterungsdauer > 7 d ergab keine weiteren Auswirkungen auf die Produktbildung, die Entstehung von Zeolith P konnte dadurch nicht vollständig unterdrückt werden.

4.2.2.2 Synthese in Gegenwart von Kronenethern

Anfang der 90er Jahre gelang Delprato et al. [4, 5] ein Durchbruch in der Synthese von Zeolith Y. Mit Hilfe des cyclischen Ethers 15-Krone-5 als Templat konnte nun Zeolith Y mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von bis zu 4,5 ohne postsynthetische Dealuminierung hergestellt werden. Zuvor war nur die Synthese bis zu einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ca. 3,0 durch Senkung des $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnisses im Synthesegel möglich. Dies hatte

außerdem eine niedrige Kristallinität sowie eine Nebenproduktbildung zur Folge. In Gegenwart des Kronenethers konnte die Menge an Natriumhydroxid im Synthesegel reduziert werden, das Synthesegel ist also weniger basisch, und es bilden sich keine Nebenprodukte. Während der Synthese wird ein Molekül 15-Krone-5 pro Superkäfig in Zeolith Y eingebaut. Die Autoren von [4] empfehlen zudem, das Synthesegel vor der Kristallisation entweder 24 h zu altern oder Impfkristalle zuzugeben. Auf diesem Weg wurden innerhalb von 6 Tagen Kristalle von ca. 3 µm Größe erhalten. Ferner wird über die erfolgreiche Synthese von Zeolith EMT, der hexagonalen Form von Zeolith Faujasit, mit 18-Krone-6 als Templatmolekül berichtet [4].

Unter nahezu identischen Bedingungen zu [4] konnten Dougnier et al. [8, 44] ebenfalls Kristalle von Zeolith Y, jedoch mit einer breiteren Größenverteilung von 1 bis 4 µm synthetisieren. Teilweise bildeten sich Zwillingskristalle [44]. Auch Karim et al. [6] erhielten ungleichmäßig große Kristalle von Zeolith Y in Gegenwart von 15-Krone-5 und untersuchten den Einfluss von Natriumfluorid genauer. Delprato et al. [4] fügten Natriumfluorid nur zu Synthesegelen hinzu, die entweder keinen Kronenether oder 18-Krone-6 enthielten. Karim et al. [6] bewiesen, dass durch Zugabe von Natriumfluorid und nach einer Alterung von 24 h die Kristallgrößen über einen kleineren Bereich (2 bis 4 µm anstelle von 1 bis 5 µm) gestreut sind. Durch Anreicherung des Synthesegels mit Natriumfluorid konnte darüber hinaus die Menge an (teurem) Kronenether um bis zu 50 % reduziert werden, wenn gleichzeitig die Kristallisationsdauer verlängert, die Kristallisationstemperatur erhöht oder (mehr) Impfkristalle hinzugefügt wurden.

Analog zu den Synthesen mit Triethanolamin wurde auch für die Synthesen mit Kronenethern der Einfluss von Cotemplaten untersucht. Die Synthesen erfolgten jedoch ohne Zugabe von Natriumfluorid und mit einer verringerten Menge an Kronenether (Tabelle 4.2). Durch Hinzufügen von Ethylenglycol oder 1,3,5-Trioxan als Cotemplat und bei einer Alterungsdauer von 24 h wurde die Kristallgröße von 1 bis 2 µm auf 3 bis 5 µm gesteigert [14]. Die Autoren erklären dieses Ergebnis mit einem Lösungsmittelleffekt; der Grad der Übersättigung werde in Gegenwart von Cotemplaten früher erreicht.

Zuletzt berichteten Chatelain et al. [45] über die Synthese von Zeolith Y mit 18-Krone-6 als Templat. Bisher suggerierte die Literatur, die Template 15-Krone-5 und 18-Krone-6

seien spezifisch für die Synthese der Zeolithe Y bzw. EMT. Wird jedoch die Menge an Natriumoxid um ein Viertel und damit die Basizität des Synthesegels erhöht ($n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,6$ anstelle von 2,1), so kristallisiert auch mit 18-Krone-6 als Templat Zeolith Y anstelle von Zeolith EMT. Bei Konzentrationen an Natriumoxid zwischen 2,1 und 2,6 im Synthesegel bilden sich Verwachsungen beider Strukturtypen. Solche Verwachsungen wurden bisher nur bei Verwendung beider Kronenether beobachtet [8].

4.2.2.3 Gelzusammensetzungen

In Tabelle 4.2 sind die Gelzusammensetzungen der Synthesen von Zeolith Y mit Triethanolamin und den Kronenethern zusammengefasst. Auffallend ist, dass für die Synthesen in Gegenwart von Triethanolamin ein stark verdünntes Synthesegel verwendet wird. Relativ zur Synthese mit Kronenether als Templat wird dem Synthesegel mehr Triethanolamin (bzgl. Al_2O_3) zugefügt. Zudem unterscheiden sich die Synthesen von Zeolith Y in Gegenwart von Triethanolamin und in Gegenwart von Kronenether in ihrer Gelpräparation. Während zu einem Gel der "Kronenether-Synthese" alle Reagenzien der Reihe nach hinzugefügt werden, werden bei der Synthese von Zeolith Y/Faujasit in Gegenwart von Triethanolamin zunächst getrennt ein Siliciumgel und ein Aluminiumgel hergestellt. Es wird beschrieben, dass das Aluminiumgel vor dem Vermischen mit dem Siliciumgel entweder gar nicht [2] oder 5 h bis 24 h [3, 43] gealtert wird. Im Gegensatz dazu wird ein Synthesegel, welches Kronenether enthält, immer vor der Kristallisation gealtert; alternativ können auch Impfkristalle hinzugefügt werden. Im Vergleich zur Synthese von Zeolith Y in Gegenwart von Kronenether werden mit Triethanolamin als Komplexbildner für Al^{3+} -Ionen größere Kristalle mit einem niedrigeren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis erhalten.

4.2.3 Synthese von nanokristallinem Zeolith Y

Nanokristalliner bzw. kolloidaler Zeolith Y wurde erstmalig von Schoeman et al. [46] synthetisiert. Unter Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) als Templat sowie einer äußerst geringen Konzentration an Na_2O im Synthesegel konnte Zeolith Y mit einer Größe von 100 nm und einer engen Kristallgrößenverteilung kristallisiert werden. Tetramethylammoniumhydroxid stabilisiert durch seinen Einbau in das Zeolithgerüst die Sodalithkäfige [47] und fand bisher nur für die Synthese von nanokristallinem Zeolith A (LTA) Verwendung [48]. Wegen des Einbaus von TMAOH

Tabelle 4.2: Molare Gelzusammensetzungen ausgewählter Synthesen von Faujasit in Gegenwart von Triethanolamin und Kronenethern (vgl. Kapitel 4.2.2.1 und 4.2.2.2).

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	TEA	Cotemplat	15-Krone-5	NaF	$d_{\text{Kristall}} / \mu\text{m}$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ (Produkt)	Literatur
2,9 ^{a)}	1,0 ^{a)}	1,7	382	7,1	-	-	-	140	<i>n.b.</i> ^{b)}	[2]
4,8	1,0	3,5	454	5,0	0,6 ^{c)}	-	-	245	1,7	[3]
4,8	1,0	5,3 - 8,8	454	5,0	-	-	-	150	1,7 - 2,1	[43]
2,4	1,0	10,0	140	-	-	0,7	-	3	4,2	[4]
2,1	1,0	10,0	140	-	-	0,7	-	2 - 4	3,8	[44]
2,4	1,0	10,0	140	-	-	0,5 - 1,0	0,0 - 0,8	5	3,8	[6]
2,1	1,0	10,0	100	-	0,5 - 2,0 ^{d)}	0,5	-	5	3,7 - 4,0	[14]
2,6	1,0	10,0	100	-	-	0,4 ^{e)}	-	1,4	3,8	[45]

^{a)} berechnet unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des Natriumaluminats die folgende war: 54 Ma.-% Al₂O₃, 41 Ma.-% Na₂O.

^{b)} nicht bestimmt; Zeolith X ($1,0 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 1,5$).

^{c)} TCl (Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid).

^{d)} Ethylenglycol oder 1,3,5-Trioxan.

^{e)} 18-Krone-6.

in Sodalithkäfige kann TMAOH auch als Templat für andere Zeolithe dienen, die aus Sodalithkäfigen aufgebaut sind. Wird z.B. die Konzentration an Na^+ -Ionen im Synthesegel erhöht, kristallisiert Zeolith A anstelle von Zeolith Y [46, 49, 50]. Des Weiteren begünstigen Faktoren wie eine hohe Menge an Templat [50], eine hohe Verdünnung und, ebenfalls wie bei der Synthese von großen Kristallen, eine niedrigere Synthesetemperatur [50, 51] die Bildung von Nanokristallen. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von nanokristallinem Zeolith Y ist meist sehr gering ($< 2,0$) und beschränkt sich auf Bereiche mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 2,4$ [52] bzw. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 2,2$ [50]. Bei weiterer Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses im Synthesegel entstand neben Zeolith Y eine amorphe Phase [50].

Wie für die Synthese großer Kristalle von Zeolith Y wurde auch für die Synthese von Nanokristallen die Auswirkung von Cotemplaten untersucht (siehe Kapitel 4.2.2.1 und 4.2.2.2). Mintova und Valtchev [50] wählten dafür den Kronenether 15-Krone-5 aus, welcher für die Synthese von großen Kristallen von Zeolith Y als einziges Templat verwendet wird [4-6, 8, 44]. Die so erhaltenen Nanokristalle zeichneten sich durch eine engere Kristallgrößenverteilung aus, jedoch bezweifeln die Autoren, dass der Kronenether in das Zeolithgerüst eingebaut wurde.

4.3 Charakterisierung von Zeolith Y

4.3.1 MAS-NMR-Spektroskopie

Der in Kapitel 4.2.2.2 beschriebene Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wurde bislang nur unzureichend per MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es wurde nur die Verteilung von Lanthan- und Natriumionen sowie von Lanthan- und Kaliumionen zwischen Super- und Sodalithkäfigen untersucht [53]. Bei $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 4,5$ sind die La^{3+} -Kationen in Zeolith La,Na-Y zu über 90 % in den Superkäfigen lokalisiert. Des Weiteren fanden Dwyer et al. [54], dass die Verteilung von T-Atomen (Silicium und Aluminium) für Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine andere ist, je nachdem, ob das hohe $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis durch spezielle Synthese oder durch Dealuminierung mit Hexafluorosilicat erzeugt wurde. Dognier et al. [8] hingegen untersuchten ammoniumausgetauschten und aktivierten Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis per ^{23}Na -MAS-NMR-Spektroskopie. Sie erhielten ein asymmetrisches Signal im Bereich von -10 bis -20 ppm, dessen Intensität mit zunehmendem Austauschgrad geringer wurde. Anhand der Ergebnisse von Welsh und Lambert [55] mit Zeolith Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,7$) folgerten die Autoren von [8], dass dieses asymmetrische Signal durch Natriumionen,

die sich in Sodalithkäfigen und hexagonalen Prismen befinden, hervorgerufen wurde. Auf eine eingehende Analyse der Protonenpositionen per ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie wurde jedoch verzichtet.

4.3.2 Katalytische Testreaktionen

4.3.2.1 Disproportionierung von Ethylbenzol

Die Disproportionierung von Ethylbenzol wurde von der International Zeolite Association (IZA) als Testreaktion für saure Zeolithkatalysatoren vorgeschlagen [56]. Anhand bestimmter Parameter (Induktionsphase, Defizit) können Rückschlüsse auf das Porensystem sowie Anzahl und Stärke von Brønsted-Säurezentren gezogen werden. Bei Zeolith Y tritt, wie auch bei anderen weitporigen Zeolithen, bei der Umsetzung von Ethylbenzol eine Induktionsphase auf. Während dieser steigt der Ethylbenzolumsatz an, bis ein stationärer Umsatz erreicht wird [57, 58]. Während der Induktionsphase bilden sich zunächst katalytisch aktive Spezies (vermutlich polyalkylierte Diphenylethane [59]). Dies geschieht umso schneller, je mehr und/oder je stärkere Brønstedsaure Zentren vorhanden sind. Da die katalytisch aktiven Spezies ausschließlich ausgehend von Diethylbenzolen aufgebaut werden, ist ein Defizit gegenüber Benzol während der Induktionsphase zu beobachten. Dieses Defizit lässt sich mit der Zahl an zugänglichen Säurezentren korrelieren [59]. Das Verhältnis von Diethylbenzol zu Benzol im stationären Bereich beträgt für Zeolith Y und andere weitporige Zeolithe typischerweise ungefähr 1. Der Gleichgewichtsumsatz ist, ähnlich wie die Länge der Induktionsphase, ein Maß für die Zahl und die Stärke der Brønsted-Säurezentren. Neuber et al. [60] zeigten dies an Zeolith Y, dessen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis durch Dealuminierung erhöht wurde. Die Isomerenverteilung der Diethylbenzole hängt sowohl während der Induktionsphase als auch während der stationären Phase nur vom Umsatz ab [59].

Die Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (ohne postsynthetische Modifizierung) hingegen wurde bislang nur unzureichend untersucht. Weihe [7] beschränkte sich bei ihren Experimenten auf Zeolith Y, der zu unterschiedlichem Grad mit Lanthankationen ausgetauscht war. Eine Zunahme des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von 2,4 auf 4,1, erzielt durch die Anwendung verschiedener Synthesevorschriften, war von einer nur unwesentlichen Aktivitätssteigerung begleitet. Wurde ein Teil der Natriumionen durch Lanthan- und Kaliumionen ausgetauscht, so

hatte dies eine Verlängerung der Induktionsphase sowie einen wesentlich geringeren Umsatz zur Folge.

4.3.2.2 Cracken von Kohlenwasserstoffen

Das Cracken von Kohlenwasserstoffen kann nach zwei unterschiedlichen Mechanismen, dem klassischen und dem Haag/Dessau-Mechanismus (nichtklassisch), ablaufen. Beim klassischen Crackmechanismus werden durch intermolekularen Hydridtransfer Carbeniumionen gebildet. Bevor eine β -Spaltung (Zerfall eines Carbeniumions in ein kleineres Carbeniumion und in ein Olefin) eintritt, isomerisieren diese Carbeniumionen in der Regel zu stärker verzweigten Isomeren. Da für eine β -Spaltung eine Mindestzahl an Kohlenstoffatomen erforderlich ist, werden als Produkte hauptsächlich C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe gebildet [61, 62].

Das nichtklassische Cracken nach dem Haag/Dessau-Mechanismus hingegen wird durch Protonierung eines Reaktanden zu einem 5fach koordinierten Carboniumion initiiert. Durch Bindungsbruch entstehen dann auch niedermolekulare n-Alkane und Wasserstoff. Der Haag/Dessau-Mechanismus wird durch Faktoren wie hohe Temperatur, geringen Umsatz, geringe Zahl an Kohlenstoffatomen des Reaktanden sowie durch sterische Zwänge (enges Porensystem) begünstigt [63].

Häufig laufen die beiden Crackmechanismen gleichzeitig ab. Daher definierten Wielers et al. [64] das Cracking Mechanism Ratio (*CMR*, Gleichung 4.1), um abschätzen zu können, welcher der beiden Crackmechanismen dominiert. Bei $0 < CMR < 1$ liegt hauptsächlich der klassische Mechanismus vor; nimmt das *CMR* Werte > 1 an, läuft der nichtklassische Crackmechanismus bevorzugt ab.

$$CMR = \frac{Y_{\text{Methan}} + Y_{\text{Ethan}} + Y_{\text{Ethen}}}{Y_{\text{iso-Butan}}} \quad (4.1)$$

An Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 3,1$ (hergestellt ohne postsynthetische Dealuminierung) wurde bisher nur das Cracken von n-Heptan und n-Hexan untersucht. n-Heptan diente als Modellverbindung für Dognier et al. [8] und Lischke et al. [9]. Beide Gruppen verwendeten dabei nur unvollständig ammoniumausgetauschte Zeolithproben; Dognier et al. [8] berichteten von einem verbleibenden Natriumgehalt von 1 Ma.-% (das

entspricht einem Austauschgrad von maximal 90 %), und Lischke et al. [9] tauschten nur 67 % der Natriumionen gegen Ammoniumionen aus. In beiden Fällen wurde schon innerhalb einer Laufzeit von 1 h eine starke Desaktivierung beobachtet. Als Hauptprodukte wurden größtenteils Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül erhalten, was auf das Vorliegen des klassischen Crackmechanismus schließen lässt. Zu Beginn der Reaktion wurden mehr Paraffine als Olefine gebildet, da zu diesem Zeitpunkt ein besserer Hydridtransfer vorliegt als nach einigen Stunden Laufzeit. Während des Crackens von n-Heptan beobachteten Dwyer et al. [54] für Zeolith Y synthetisiert mit 15-Krone-5 als Templat eine höhere Aktivität als für Zeolith Y, dessen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nach der Synthese durch Dealuminierung (mit Hexafluorsilicat) erhöht wurde. Als Gründe führen die Autoren u.a. eine unterschiedliche Anordnung der Si- und Al-Atome auf den Positionen der T-Atome an. Folglich sind auch die Säurezentren in den verschiedenen Proben von Zeolith Y anders verteilt.

4.4 Einfluss von Stofftransport auf heterogen katalysierte Reaktionen

4.4.1 Diffusion

Diffusion ist der Ausgleich eines Konzentrationsunterschiedes von gasförmigen oder gelösten Stoffen, bei dem sich die Teilchen im statistischen Mittel durch Brownsche Molekularbewegung temperaturabhängig von der höheren zur niedrigeren Konzentration bewegen [65]. Wird der Konzentrationsgradient ständig aufrechterhalten (stationärer Fall), so kann der Teilchenfluss J folgendermaßen beschrieben werden:

$$J = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dz} \quad (4.1)$$

Gleichung 4.1 wird auch als 1. Ficksches Gesetz bezeichnet. Es besagt, dass der Teilchenfluss dem Konzentrationsgefälle proportional ist. D_i stellt dabei den Diffusionskoeffizienten der Substanz i dar; dessen Wert hängt von der Natur der diffundierenden Substanz, dem Medium und von der Temperatur ab.

Häufig ändert sich jedoch die Konzentration der Substanz i an der Stelle z (instationärer Fall). Um dies mathematisch beschreiben zu können, muss eine orts- und zeitabhängige Gleichung aufgestellt werden, welche als 2. Ficksches Gesetz bezeichnet wird (Gleichung 4.2).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

4.4.2 Porendiffusionshemmung

Der Stofftransport von Molekülen aus der Gasphase bis hin zu den aktiven Zentren auf der inneren Katalysatoroberfläche lässt sich in folgende Teilschritte untergliedern:

- Diffusion der Reaktanden durch die Filmschicht um die äußere Oberfläche des Katalysators (Filmdiffusion),
- Diffusion der Reaktanden durch das Porensystem bis zu den aktiven Zentren (Porendiffusion),
- Adsorption der Reaktanden auf der inneren Oberfläche des Katalysators.

Nach der chemischen Reaktion erfolgt der Transport der Produkte in umgekehrter Reihenfolge zurück in die Gasphase.

Stofftransportprozesse werden von vielen Faktoren wie z.B. Temperatur, Korngröße des Katalysators oder aber auch von Molekülabmessungen beeinflusst. Daher tritt in einigen Fällen auch eine Limitierung des Stofftransports ein. Es wird zwischen zwei verschiedenen Arten der Stofftransportlimitierung, der Filmdiffusionshemmung und der Porendiffusionshemmung, differenziert. Liegt Filmdiffusionshemmung vor, so ist die Konzentration an Reaktanden an der äußeren Oberfläche des Katalysatorpellets bereits verschwindend gering. Der Grad der Porendiffusionshemmung wird häufig auch mit den Parametern Porennutzungsgrad η sowie dem Thiele-Modul ϕ ausgedrückt. Der Porennutzungsgrad gibt das Verhältnis der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit zu der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung an. Der Thiele-Modul für eine Reaktion n -ter Ordnung kann nach Gleichung 4.3 berechnet werden und stellt das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Diffusionshemmung zur Diffusionsgeschwindigkeit dar.

$$\phi = R \cdot \sqrt{\frac{k \cdot c^{n-1}}{D}} \quad (4.3)$$

Der Porennutzungsgrad wird mit Zahlen zwischen 0 und 1 angegeben. Liegt eine starke Porendiffusionshemmung vor, erreicht η einen Grenzwert von 0. Im Gegensatz dazu wird der Thiele-Modul mit Zahlenwerten ≥ 0 angegeben. Für $0 \leq \phi \leq 1$ können Moleküle ungehindert diffundieren; bei starker Diffusionshemmung gehen die Werte von ϕ gegen ∞ .

4.4.3 Diffusion ausgewählter Moleküle in Faujasit

Die Diffusion von Modellverbindungen wurde im Strukturtyp Faujasit bereits eingehend studiert. Jedoch beschränken sich diese Untersuchungen größtenteils auf Zeolith X, der mit Kristallgrößen von 340 μm [66] bis 500 μm [67] synthetisiert werden kann. Große Kristalle von Zeolith Y konnten bisher nur in verunreinigter Form und mit relativ niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 2,1$) hergestellt werden [3, 43]. Eine Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses durch Dealuminierung ist ebenfalls problematisch, da das Zeolithgerüst dabei durch die große Anzahl an Säurezentren zerstört werden kann. Folglich existieren bisher keine großen Kristalle von Zeolith Y, die ein ähnlich hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wie im FCC-Katalysator aufweisen.

Durch Diffusionsexperimente konnte belegt werden, dass mit zunehmender Konzentration der Diffusionskoeffizient sinkt, und zwar bis zur Sättigung um bis zu zwei Größenordnungen. Grund hierfür ist eine geringere Mobilität des Adsorptivs bedingt durch intermolekulare Stöße. Ebenfalls ein geringerer Diffusionskoeffizient wurde mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen in Alkanen beobachtet; dabei ist es unerheblich, ob es sich um n- oder iso-Alkane handelt. Eine Auswahl an Diffusionskoeffizienten für verschiedene n-Alkane in Zeolith Na-X ist in Tabelle 4.3 dargestellt [68, 69].

Tabelle 4.3: Diffusionskoeffizienten verschiedener n-Alkane in Zeolith Na-X (experimentell bestimmt per PFG-NMR bei 150 °C).

Molekül	n-Butan	n-Hexan	n-Octan	n-Hexadecan
$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$

Für ungesättigte Verbindungen ergeben sich Sonderfälle im Diffusionsverhalten. Wurden zum Beispiel in Zeolith Na-X die Natriumionen teilweise durch Silberionen ausgetauscht, so wurde eine langsame Diffusion beobachtet, da die Silberionen mit der Doppelbindung in Wechselwirkung treten [70]. Außerdem sinkt der Diffusionskoeffizient um eine Größenordnung für die folgenden Moleküle: n-Butan > trans-2-Buten > 1-Buten > cis-2-Buten. Die Autoren erklären dies anhand des Dipols von cis-2-Buten. Bevor cis-2-Buten in einen benachbarten Superkäfig gelangt, kollidiert es ca. 8-mal mit der Wand des Superkäfigs, in dem es sich zuvor aufgehalten hat. Für trans-2-Buten hingegen wurden nur ca. 2 Kollisionen beobachtet [15, 16].

Mit Benzol als Adsorptiv wurde mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, d.h. beim Übergang von Zeolith X zu Zeolith Y, ein geringfügig kleinerer Diffusionskoeffizient gemessen. Besitzt ein Zeolith einen niedrigeren Aluminiumgehalt, so liegt eine geringere Kationendichte vor. Kationenpositionen stellen Adsorptionsplätze dar. Besonders bei einem hohen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis, also in Zeolith Y, treten an Kationenpositionen Energieminima auf. Benzol wird dabei an tetraedrischen SII-Positionen (vgl. Kapitel 4.1.2) adsorbiert. Der Weg, den ein Benzolmolekül zwischen zwei Kollisionen mit dem Zeolithgerüst zurücklegt, beträgt bei einer niedrigen Beladung 0,4 nm, was ungefähr dem Abstand von zwei benachbarten SII-Positionen entspricht. Im Gegensatz dazu "hüpfen" gesättigte Kohlenwasserstoffe während der Diffusion von Käfig zu Käfig anstelle von Kationenposition zu Kationenposition [68, 71].

4.4.4 Testreaktionen zur Bestimmung von Diffusionseigenschaften

In den folgenden zwei Unterkapiteln wird ein Überblick über Testreaktionen auf unterschiedlich schnelle Diffusion gegeben. Die dort zitierten Autoren verwendeten dabei in separaten Experimenten Zeolithkatalysatoren mit großen und kleinen Kristallen. In Kapitel 4.4.4.1 werden dabei ausschließlich Katalysatoren beschrieben, die Zeolith Y enthalten.

4.4.4.1 Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol

Für Testreaktionen mit Zeolith Y von unterschiedlicher Kristallgröße wurden bisher nur sehr kleine Kristalle ($< 1 \mu\text{m}$) verwendet. So zum Beispiel stellten Aguiar und Mitarbeiter [10] zwei verschiedene, mit Seltenerdmetallionen ausgetauschte FCC-Katalysatoren her, die Kristalle von Zeolith Y von $0,063 \mu\text{m}$ und $0,193 \mu\text{m}$ Größe enthielten. An beiden Katalysatoren wurde das Cracken von n-Heptan und 1,3,5-Triisopropylbenzol bei Reaktionstemperaturen von $340 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Das Cracken von n-Heptan lieferte für beide Katalysatoren die gleichen Ergebnisse; im Gegensatz dazu wurde am FCC-Katalysator, der die kleineren Kristalle enthielt, beim Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Die Autoren schreiben diesen Effekt allein der verschiedenen äußeren Kristalloberfläche zu. Mit einem kinetischen Durchmesser von $> 0,9 \text{ nm}$ könne ein 1,3,5-Triisopropylbenzolmolekül die Porenöffnungen von Zeolith Y ($d_{\text{pore}} = 0,74 \text{ nm}$) nicht passieren. Anlass für diese Schlussfolgerung war folgender Rechengang: Die unterschiedlich großen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch die jeweilige äußere

Oberfläche geteilt, zudem wurde die geringfügige Abweichung im n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis berücksichtigt. Das Resultat waren wieder zwei identische Umsatzkurven.

Der Einfluss der Kristallgröße während verschiedener Crackreaktionen wurde von Al-Khattaf und de Lasa [11] eingehender studiert. Sie verwendeten FCC-Katalysatoren, die Kristalle mit 0,4 μm bzw. 0,9 μm Größe enthielten. Darüber hinaus wurden die Experimente im Temperaturbereich von 350 $^{\circ}\text{C}$ bis 550 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Als Reaktanden wurden Cumol, 1,3-Diisopropylbenzol und 1,3,5-Triisopropylbenzol verwendet, die kinetische Durchmesser von 0,68 nm, 0,84 nm und 0,95 nm besitzen. Die Umsätze, die während des Crackens von Cumol und 1,3-Diisopropylbenzol an den Katalysatorproben mit großen und kleinen Kristallen beobachtet wurden, waren jedoch identisch. Mit 1,3-Diisopropylbenzol als Edukt wurde bei Umsetzung an den größeren Kristallen bei tieferen Reaktionstemperaturen eine geringere Selektivität zu Cumol und eine höhere Selektivität zu Benzol erhalten. Die Autoren erklären dies anhand von Gegendiffusion; ein größeres Cumolmolekül diffundiere langsamer als ein kleineres Benzolmolekül.

Im Gegensatz zum Cracken von 1,3-Diisopropylbenzol konnte der Unterschied in der Kristallgröße beim Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol bereits aus dem Umsatz abgelesen werden. Bei Reaktionstemperaturen bis 500 $^{\circ}\text{C}$ wurde an den Katalysatorproben, die die größeren Kristalle von Zeolith Y enthielten, ein niedrigerer Umsatz beobachtet (Bild 4.4). Al-Khattaf und de Lasa [11] deuten dies anhand von unterschiedlich hohen Aktivierungsenergien für Diffusion und Reaktion. Bei tieferen Reaktionstemperaturen müsse für die Diffusion eine höhere Aktivierungsenergie aufgewendet werden als für die Crackreaktion. Diffusionskontrolle ist jedoch nur bei tieferen Reaktionstemperaturen zu beobachten, da bei einer Temperaturerhöhung die Diffusionsgeschwindigkeit in einem größeren Maß zunimmt als die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Selektivitäten für Cumol und Benzol verhalten sich gleich wie während des Crackens von 1,3-Diisopropylbenzol; die Selektivität für 1,3-Diisopropylbenzol ist an den kleineren Kristallen geringer.

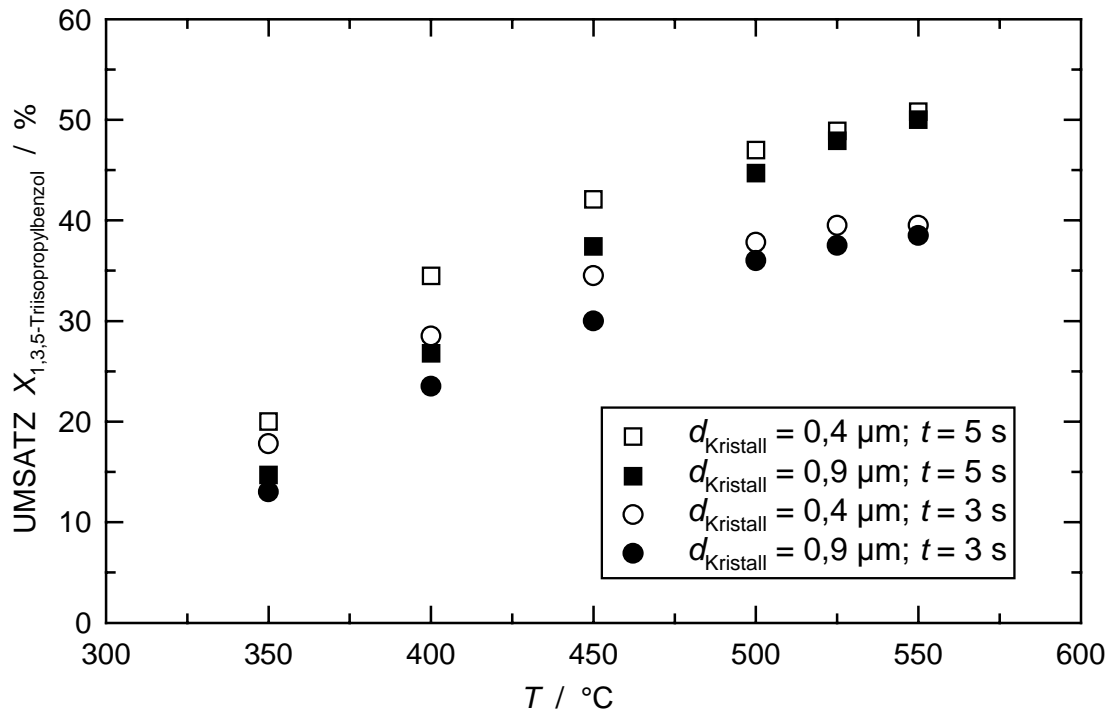


Bild 4.4: Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol an FCC-Katalysatoren mit unterschiedlich großen Kristallen von Zeolith Y und unterschiedlich langen Kontaktzeiten [11].

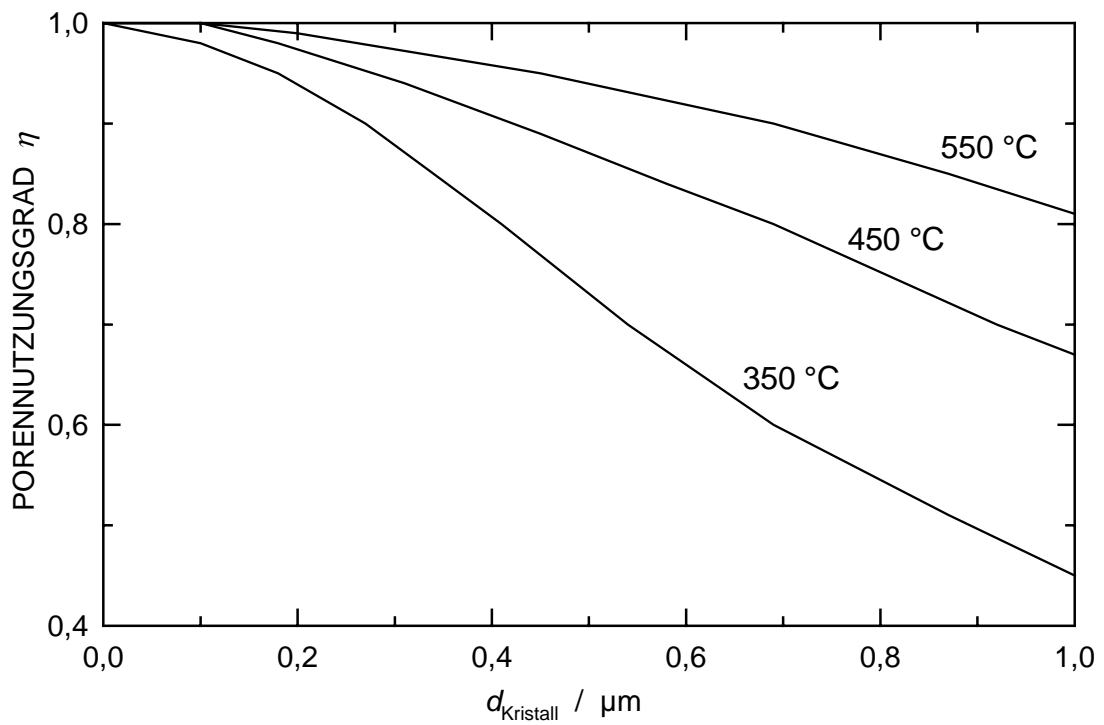


Bild 4.5: Porennutzungsgrad in Abhängigkeit von der Kristallgröße [12].

Der Zusammenhang von Diffusion und Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol wurde in einer zusätzlichen Studie von Al-Khattaf et al. [12] genauer betrachtet. Anhand experimentell ermittelter Daten wurden Thiele-Modul ϕ und Porennutzungsgrad η für Reaktionstemperaturen im Bereich von 350 °C bis 550 °C bestimmt. Für eine Temperatur von 350 °C ergaben sich Werte von $\phi > 1$ für kleine Kristalle und $\phi > 3$ für große Kristalle. Ein zusätzlicher Hinweis auf Porendiffusionshemmung gibt der Porennutzungsgrad, der für kleine Kristalle sichtbar größer ist. Die Abhängigkeit des Porennutzungsgrades von der Kristallgröße von Zeolith Y sowie der Reaktionstemperatur ist in Bild 4.5 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Diffusion von Triisopropylbenzol in ca. 1 μm großen Kristallen bei 350 °C bereits stark gehemmt ist. Grund für die ausgeprägte Diffusionshemmung im Bereich von 350 °C bis 450 °C ist eine höhere Aktivierungsenergie für die Diffusion ($E_{A,\text{Diffusion}} = 67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als für die Crackreaktion ($E_{A,\text{Cracken}} = 25 - 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

4.4.4.2 Sonstige Testreaktionen

Wie bereits in Kapitel 4.4.4.1 erläutert, werden diffusionskontrollierte Reaktionen an Zeolithen meist mit Molekülen durchgeführt, deren Abmessungen im Bereich der Porenöffnungen liegen. In der Literatur wird vor allem über Testreaktionen mit industriell relevanten Zeolithkatalysatoren, wie Zeolith Y und besonders Zeolith ZSM-5 berichtet.

Unter diesem Aspekt wurden die Disproportionierung von Ethylbenzol sowie die Alkylierung von Ethylbenzol zu Diethylbenzol an Zeolith ZSM-5 untersucht. Im Falle der Disproportionierung wurde an mit dem Faktor 20 größeren Kristallen eine um bis zu 40 % höhere Selektivität für 1,4-Diethylbenzol gefunden [72]. Ebenfalls mehr 1,4-Diethylbenzol bildete sich auch während der Alkylierung von Ethylbenzol an der Zeolithprobe, die die größeren Kristalle enthielt. Durch Austausch eines Teils der Protonen mit Magnesium und Phosphor, also durch zusätzliche Porenverengung, konnte die Selektivität zu 1,4-Diethylbenzol zusätzlich auf bis zu 99 % gesteigert werden [73]. Die Autoren von [72] und [73] begründen dies anhand des Moleküldurchmessers. 1,4-Diethylbenzol besitzt von allen Diethylbenzolisomeren den kleinsten kinetischen Durchmesser und kann somit am schnellsten aus den Poren herausdiffundieren. Die ortho- und meta-Isomere diffundieren jedoch langsamer und können dabei eine Isomerisierung eingehen. Moleküle legen in größeren Kristallen längere Wege bis zum

Erreichen der Kristalloberfläche zurück. Die Wahrscheinlichkeit, ein aktives Zentrum zu passieren und isomerisiert zu werden, ist in größeren Kristallen höher.

Das Vorhandensein von Diffusionseffekten an Zeolith ZSM-5 konnte aber auch bereits mit schlankeren Molekülen bestätigt werden. Kennedy et al. [74] crackten n-Dodecan an Kristallen von Zeolith ZSM-5 mit verschiedenen Durchmessern im Bereich von 0,12 μm bis 2,70 μm . Das Ergebnis war ein mit kleiner werdender Kristallgröße zunehmender Umsatz. Bekräftigt wurde dies mit der Berechnung von Porennutzungsgrad und Thiele-Modul. Während Kristalle mit einem Durchmesser von 0,12 μm keinerlei Diffusionshemmung aufwiesen, wurde für Kristalle mit Durchmessern von $d_{\text{Kristall}} \geq 0,35 \mu\text{m}$ bereits eine Diffusionskontrolle beobachtet, die parallel mit der Kristallgröße stetig zunahm.

Systematischer wurde das Cracken verschiedener Kohlenwasserstoffe von Haag et al. [13] betrachtet. Als Katalysator diente ebenfalls Zeolith ZSM-5 mit einer Kristallgröße von 0,05 μm bzw. 2,70 μm . Bei diesen Experimenten diente zunächst die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit als Kriterium für das Auftreten von Diffusionskontrolle. Mit n-Hexan, n-Nonan und n-Dodecan als Reaktanden wurden jedoch keine Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit an kleinen und größeren Kristallen festgestellt; d.h. es lag in keinem der Fälle Diffusionskontrolle vor. Dies steht zwar im Widerspruch zu den Ergebnissen von Kennedy et al. [74], könnte aber mit den sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zusammenhängen. Daraufhin wurden anstelle von n-Paraffinen Olefine gecrackt, da Olefine wesentlich schneller reagieren. Nun konnte mit 1-Hexen als Reaktand für größere Kristalle eine um 14 % niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden als für die kleineren Kristalle. Der Einfluss der Diffusion war beim Cracken von 3-Methyl-2-penten und 3,3-Dimethyl-1-buten, also mit Zunahme der Verzweigungen und der sterischen Zwänge, noch eindeutiger. Hier betrug die Reaktionsgeschwindigkeit an den größeren Kristallen nur noch 49 % bzw. 3 % des Wertes für die kleineren Kristalle.

5. Experimenteller Teil

Alle im Nachfolgenden aufgelisteten Synthesen wurden unter statischen Bedingungen in Polypropylen-Behältern (Nalgene) mit Schraubverschluss durchgeführt. Die Reinheiten und Hersteller der einzelnen hier verwendeten Chemikalien sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Für Membranfiltrationen wurden Filter mit 0,2 µm Porendurchmesser (Sartorius) verwendet.

Tabelle 5.1: Übersicht über die zur Synthese, zur Charakterisierung und für die katalytischen Experimente verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit/Spezifikation
Aluminium(band)	Merck	zur Analyse; 0.3 mm x 30 mm
Aluminiumoxid	Fluka	507 C, neutral
Aluminiumsulfat Octadecahydrat	Merck	puriss., ≥ 99,0 %
Aluminiumtriisopropylat	Merck	zur Synthese, > 98 %
Ammoniumnitrat	Merck	zur Analyse, ≥ 99,0 %
Cab-osil M5	Riedel-de Haën	k.A. ¹⁾
n-Decan	Merck	zur Synthese, > 99 %
Ethylbenzol	Fluka	p.a., > 99 %
Ethylenglycol	Fluka	purum, > 98 % (GC)
Flusssäure	Merck	40 Vol.-%
1-Hexen	Aldrich	97 %
Kieselgel 60	Merck	$d_{\text{Partikel}} = 40 - 63 \mu\text{m}$
15-Krone-5	Acros	98 %
18-Krone-6	Fluka	purum, > 99 % (GC)
Ludox AS-40	Aldrich	40 Ma.-% SiO ₂
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	technisch, 54 Ma.-% Al ₂ O ₃ , 41 Ma.-% Na ₂ O; Rest: H ₂ O
Natriumfluorid	Merck	p.a., 99 %
Natriumhydroxid	Merck	p.a., 99 %
Natriummetasilicat Pentahydrat	Fluka	purum, ≥ 97 %
iso-Octan	Fluka	purum, > 99 % (GC)

¹⁾ keine Angabe

Fortsetzung Tabelle 5.1

n-Octan	Fluka	puriss., p.a., $\geq 99,5\%$
Pural SB (Pseudoböhmit)	Condea	75 Ma.-% Al_2O_3 , Rest: H_2O
Tetramethylammoniumhydroxid Pentahydrat	Acros	97 %
Triethanolamin	Merck	99 %
Triisopropylbenzol	Fluka	$\approx 97\%$ (GC)
Bis(2-hydroxyethyl)dimethyl- ammoniumchlorid (TCl)	Acros	99 %
1,3,5-Trioxan	Fluka	purum, $> 99\%$

5.1 Synthese von Zeolith Y

5.1.1 Synthese in Gegenwart von Triethanolamin

Synthese von Zeolith Y nach einer modifizierten Methode nach Charnell [2]

Für die modifizierte Charnell-Synthese wurden zunächst ein aluminiumhaltiges Synthesegel (Lösung A) sowie ein siliciumhaltiges Synthesegel (Lösung B) getrennt hergestellt. Um Lösung A zu erhalten, wurden 7,20 g - 10,12 g Natriummetasilicat Pentahydrat (Tabelle 5.2) in 48,00 g demineralisiertem Wasser gelöst. (Um den Lösungsvorgang zu ermöglichen, musste das Natriummetasilicat zuvor zerkleinert werden.) Nachdem unter Rühren 8,00 g Triethanolamin hinzugefügt wurden, wurde die Lösung durch einen Membranfilter filtriert. Lösung B wurde hergestellt, indem 2,90 g - 1,10 g Natriumaluminat (Tabelle 5.2) in 48,00 g demineralisiertem Wasser gelöst wurden. Wiederum wurden 8,0 g Triethanolamin unter Rühren hinzugefügt. Im Anschluss daran wurden Verunreinigungen per Membranfiltration entfernt. Danach wurde Lösung A in einem 125 cm^3 PP-Behälter vorgelegt. Nach der Zugabe von Lösung B wurde diese Mischung 5 min lang kräftig geschüttelt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 8 Tagen bei $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5.2: Einwaagen von Natriummetasilicat Pentahydrat (m_{Si} / g) und von Natriummetasilicat (m_{Al} / g) für die modifizierte Synthese nach Charnell.

Ansatz	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
m_{Si} / g	7,20	7,30	7,50	7,70	7,90	8,10	8,25	8,40	8,66	8,53	8,89
m_{Al} / g	2,90	2,80	2,60	2,40	2,20	2,00	1,93	1,87	1,75	1,81	1,65

Ansatz	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22
m_{Si} / g	9,00	9,19	9,36	9,45	9,60	9,73	9,86	9,91	9,97	10,02	10,12
m_{Al} / g	1,60	1,51	1,44	1,40	1,33	1,27	1,22	1,19	1,17	1,14	1,10

Synthese von Zeolith Y mit Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid (TCl) nach Ferchiche et al. [3]

In einen 60 cm³ PP-Behälter wurde aus 1,16 g Cab-osil M-5 und 20,00 g demineralisiertem Wasser eine Suspension hergestellt. Parallel dazu wurden 12,94 g Natriumaluminat in einer heißen (80 °C) Lösung bestehend aus 23,02 g Natriumhydroxid und 340,00 g Wasser aufgelöst. Nachdem die Aluminatlösung auf 25 °C abgekühlt war, wurde durch ein Membranfilter filtriert. Zu 363,64 g des Filtrats wurden unter Rühren 55,24 g Triethanolamin sowie 15,24 g Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid hinzugefügt. Bevor das so erhaltene Aluminiumgel 24 h gealtert wurde, wurde das Gel erneut durch ein Membranfilter geleitet. Nun wurden 32,06 g des gealterten Aluminiumgels mit der Cab-osil-Suspension vereinigt und 20 s kräftig geschüttelt. Die Kristallisation erfolgte bei 95 °C innerhalb von 11 Tagen.

5.1.2 Synthese in Gegenwart von Kronenethern

Synthese mit 15-Krone-5 nach Karim et al. [6]

3,03 g Natriumaluminat, 1,49g Natriumhydroxid und 0,57 g Natriumfluorid wurden in je 8,55 g demineralisiertem Wasser gelöst. Im Anschluss daran wurden unter Rühren nacheinander die Natriumhydroxidlösung und die Natriumfluoridlösung zur Natriumaluminatlösung hinzugefügt. Nachdem 24,11 g Ludox AS-40 zugegeben und für 5 min gerührt wurde, wurden 3,53 g 15-Krone-5 hinzugegeben und weitere 2 h homogenisiert. Bei einigen Synthesen wurde das homogenisierte Synthesegel vor der Kristallisation bis zu 24 h gealtert. Die Kristallisation erfolgte in einem 60 cm³ PP-Behälter innerhalb von 7 d bei 110 °C.

Synthese mit 15-Krone-5 nach Dougnier et al. [44]

Aus 1,04 g Natriumhydroxid und 22,70 g demineralisiertem Wasser wurde eine Lösung hergestellt. Unter Rühren wurden 2,42 g 15-Krone-5, 3,02 g Natriumaluminat und 23,89 g Ludox AS-40 hinzugefügt und weitere 24 h gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 110 °C über einen Zeitraum von 6 Tagen.

Synthese mit 15-Krone-5 und Cotemplat nach Chatelain et al. [14]

Zuerst wurde eine Lösung von 1,51 g Natriumhydroxid in 19,45 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Nach der Zugabe von 4,19 g Natriumaluminat wurde noch so lange gerührt, bis sich das Natriumaluminat vollständig gelöst hatte. Im nächsten Schritt wurden 33,34 g Ludox AS-40 sowie 2,44 g 15-Krone-5 und 1,00 g 1,3,5-Trioxan (oder 0,69 g Ethylenglycol) unter Rühren hinzugefügt (Mischen der Reagenzien nach Methode III in der Originalvorschrift). Nach weiteren 24 h Rühren wurde das Synthesegel in einen 125 cm³ PP-Behälter überführt und innerhalb von 17 Tagen bei 110 °C kristallisiert.

Synthese mit 18-Krone-6 nach Chatelain et al. [45]

2,35 g 18-Krone-6 wurden in 19,26 g demineralisiertem Wasser gelöst. Danach wurden unter Rühren 2,40 g Natriumhydroxid sowie 4,19 g Natriumaluminat hinzugefügt. Zum Schluss wurden 33,34 g Ludox AS-40 zugegeben und weitere 24 h lang gerührt. Das Gel wurde dann in einen 125 cm³ PP-Behälter überführt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 8 Tagen bei 110 °C.

Aufarbeitung und Calcinierung der Zeolithe

Nach Ende der Kristallisation wurden die PP-Becher unter fließendem Wasser abgekühlt, und die Zeolithsuspension wurde abfiltriert. Zeolithe, die in einem 60 cm³ PP-Behälter synthetisiert wurden, wurden üblicherweise mit ca. 2 l demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 80 °C getrocknet. Wurde mehr Synthesegel zur Herstellung der Zeolithe verwendet, so wurde mit entsprechend mehr demineralisiertem Wasser nachgespült. Zum Entfernen des Templats wurden die mit Hilfe des Kronenethers 15-Krone-5 hergestellten Zeolithproben im Anschluss bei 450 °C 24 h lang im Luftstrom calciniert. Zeolithe, die in Gegenwart von Triethanolamin synthetisiert wurden, wurden nicht calciniert, da sie weder charakterisiert noch für katalytische Umsetzungen verwendet wurden.

5.2 Ammoniumaustausch

Um die Zeolithe in die katalytisch aktive Form zu überführen, wurde zunächst ein Ammoniumaustausch durchgeführt. Unterschiedliche Austauschgrade wurden erzielt, indem die Proben in Ammoniumnitratlösungen mit Konzentrationen zwischen $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \geq c \geq 5,75 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unterschiedlich lange suspendiert wurden. Die genauen Bedingungen sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Beim Ammoniumaustausch von Kristallen von ca. $4 \text{ }\mu\text{m}$ Größe wurden die Zeolithproben mit möglichst viel demineralisiertem Wasser suspendiert, um den Abrieb der Kristalle zu minimieren. Die Probenbezeichnungen setzen sich wie folgt zusammen:

H,Na-Y-"Kristallgröße / μm "-" $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis"-"Ammoniumaustauschgrad / %".

Die Probenbezeichnung für Zeolith Y mit $d_{\text{Kristall}} = 4 \text{ }\mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,5$ und einem Austauschgrad von 99 % lautet damit H,Na-Y-4-3,5-99.

Tabelle 5.3: Übersicht über die ammoniumausgetauschten Proben sowie deren Herstellung.

Probenbezeichnung	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$c_{\text{NH}_4\text{NO}_3} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{Zeolith}} / \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	t / h
H,Na-Y-1-2,7-100	0,004	$5,00 \cdot 10^{-1}$	1,1	4,0 ^{a)}
H,Na-Y-1-2,8-78	0,216	$5,00 \cdot 10^{-1}$	50,0	1,5 ^{a)}
H,Na-Y-1-2,8-64	0,365	$1,25 \cdot 10^{-1}$	10,0	1,0
H,Na-Y-1-2,9-52	0,482	$3,75 \cdot 10^{-2}$	10,0	1,0
Na,H-Y-1-3,0-25	0,746	$1,25 \cdot 10^{-2}$	10,0	1,0
H,Na-Y-1-3,8-100	0,004	$1,00 \cdot 10^{-1}$	6,0	4,0 ^{a)}
H,Na-Y-1-3,8-94	0,060	$1,00 \cdot 10^{-1}$	6,0	4,0 ^{b)}
H,Na-Y-1-3,8-70	0,301	$2,50 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,0
H,Na-Y-1-3,5-52	0,481	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,7	1,0
H,Na-Y-4-3,5-99	0,007	$5,00 \cdot 10^{-1}$	1,1	4,0 ^{a)}
H,Na-Y-4-3,5-78	0,216	$1,25 \cdot 10^{-1}$	1,0	2,0
H,Na-Y-4-3,6-70	0,300	$2,53 \cdot 10^{-1}$	1,2	1,0
H,Na-Y-4-3,5-50	0,503	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,7	1,0

^{a)} Der Ammoniumaustausch wurde zweimal wiederholt; zweiter Austausch: 16 h bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1,5 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$; dritter Austausch: wie in Tabelle 5.3, Zeile 2 bzw. Zeile 3.

^{b)} Ammoniumaustausch wiederholt; 16 h bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1,5 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch die verschiedenen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse sowie durch die unterschiedlich hohen Austauschgrade wurden unterschiedliche Dichten an Säurezentren in den einzelnen Zeolithproben erzeugt. Die Dichten der Säurezentren wurden wie folgt berechnet: Zunächst wurde aus dem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bestimmt, wie viele der T-Atome ein Al-Atom darstellen. Wird dieser Wert mit dem Austauschgrad multipliziert, resultiert daraus der Anteil an T-Atomen, die nach der Aktivierung der Zeolithprobe eine Brücken-OH-Gruppe tragen. Diese Dichte an Säurezentren ist in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Probe mit hohem Austauschgrad und niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis weist die höchste rechnerische Dichte an Säurezentren auf. Eine ungefähr vergleichbare Dichte an Säurezentren liegt für die Proben H,Na-Y-1-2,8-78, H,Na-Y-1-3,8-100 und H,Na-Y-4-3,5-99 vor.

Tabelle 5.4: Rechnerische Dichte der Säurezentren in Proben von Zeolith Y mit hohem und niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und variierendem Austauschgrad.

Probenbezeichnung	Anteil Al-Atome an allen T-Atomen / %	H ⁺ pro T-Atom / %
H,Na-Y-1-2,7-100	27,03	27,03
H,Na-Y-1-2,8-78	26,32	20,53
H,Na-Y-1-2,8-64	26,32	16,84
H,Na-Y-1-2,9-52	25,64	13,33
Na,H-Y-1-3,0-25	25,00	6,25
H,Na-Y-1-3,8-100	20,83	20,83
H,Na-Y-1-3,8-94	20,83	19,58
H,Na-Y-1-3,8-70	20,83	14,58
H,Na-Y-1-3,5-52	22,22	11,55
H,Na-Y-4-3,5-99	22,22	22,00
H,Na-Y-4-3,5-78	22,22	17,33
H,Na-Y-4-3,6-70	21,74	15,22
H,Na-Y-4-3,5-50	22,22	11,11

5.3 Charakterisierungsmethoden

Phasenreinheit und Kristallinität

Im Anschluss an die Synthese wurden sämtliche Zeolithproben zunächst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit und Kristallinität untersucht. Hierfür

wurde ein Gerät der Fa. Siemens (Modell D 5000) verwendet. Es wurde stets mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 154 \text{ pm}$ sowie mit 40 kV und 30 mA gearbeitet. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte bei Beugungswinkeln von 2θ zwischen 3° und 50° mit einer Schrittweite von $0,04 \text{ Grad}$.

Die Kristallinität der Y-Zeolithe wurde anhand der Reflexe bei 2θ -Werten von $11,9^\circ$, $15,7^\circ$, $20,4^\circ$ und $23,7^\circ$ entsprechend den (hkl)-Werten von (311), (331), (440) und (533) bestimmt (mit "*" markierte Reflexe in Bild 5.1). Dabei wurde die Fläche unter den Reflexen aufsummiert und die größte Fläche als 100 % angenommen.

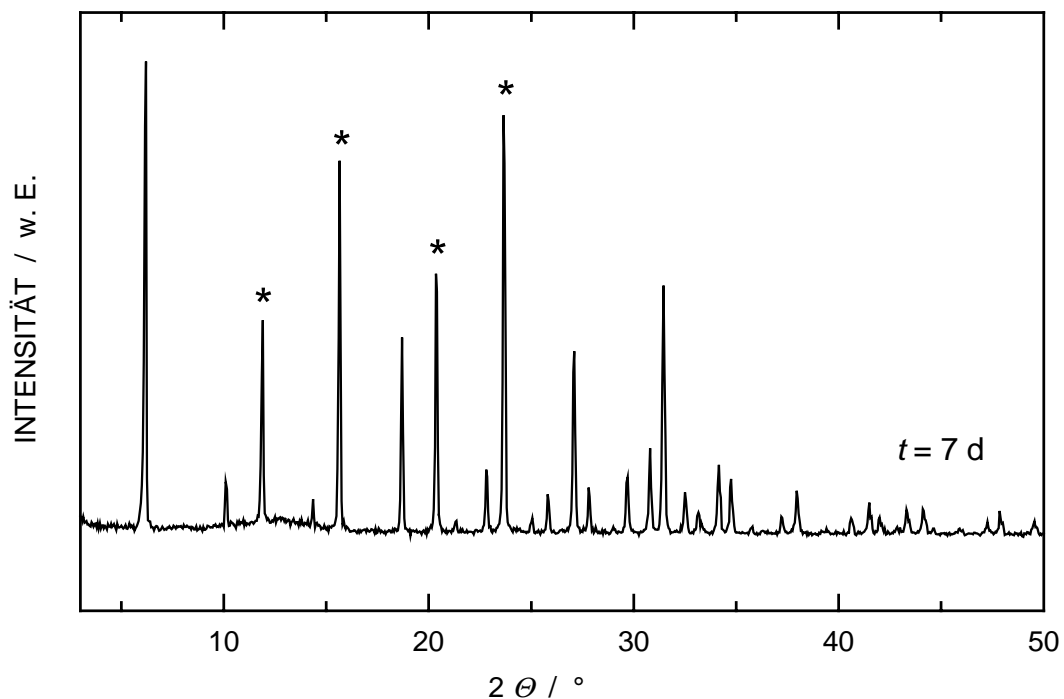


Bild 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zeolith Y hergestellt in Gegenwart von 15-Krone-5 als Templat (ohne Alterung des Synthesegels).

Kristallgröße

Die Größe von Kristallen mit Abmessungen von ca. $1 \mu\text{m}$ und größer wurden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen entnommen. Dafür wurden kleine Probenmengen auf einen Probenträger aufgebracht und vor dem Einbau in das Mikroskop mit Goldatomen besputtert, um Röntgenfluoreszenz zu verhindern. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV an einem Gerät des Typs CAM SCAN 44 (Fa. Cambridge) aufgenommen.

Die Größe der Kristalle, die in Versuchen zur Herstellung von nanokristallinem Zeolith Y entstanden sind, wurden per dynamischer Lichtstreuung vermessen. Dazu wurde eine Suspension aus ca. 0,1 g des betreffenden Materials und ca. 2,5 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Um eine Verfälschung der Messwerte durch Agglomerate zu vermeiden, wurde jede Probe zuvor ca. 10 min mit Ultraschall behandelt. Es wurde ein "Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer" LB-500 der Fa. Horiba verwendet.

Chemische Zusammensetzung

Elementaranalysen der Zeolithe wurden mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES-ICP) durchgeführt. Das hierfür verwendete Gerät war ein Atomemissionsspektrometer Plasma 400 der Fa. Perkin Elmer. Proben von ca. 100 mg wurden vor den Messungen in 1 bis 2 cm³ Flusssäure (10 Vol.-%) aufgeschlossen. Auf diese Weise wurde der Gehalt an den Elementen Silicium, Aluminium, Natrium sowie Eisen (oxidisch als Verunreinigung im Natriumaluminat; vgl. Tabelle 5.1) quantitativ ermittelt.

Thermogravimetrische Analyse/Differentialthermoanalyse (TGA/DTA)

Zur Berechnung der Trockenmasse der Katalysatoren wurde der Wassergehalt per Thermogravimetrie ermittelt. Hierbei wurden die Proben im Stickstoffstrom mit einer Aufheizrate von 20 K·min⁻¹ auf 600 °C aufgeheizt; es wurde ein Gerät des Typs Setsys 16/18 (Fa. Setaram) verwendet. Ferner diente die Differentialthermoanalyse zur Bestimmung des Koksgehalts von gebrauchten Katalysatoren. In einem Gerät des Typs TG-DTA 92 der Fa. Setaram wurde der Koks in einem Luftstrom bei Temperaturen bis 950 °C verbrannt. Die Aufheizrate betrug 20 K·min⁻¹.

¹H- und ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie

Mit ²⁷Al-MAS-NMR-Spektroskopie wurden ausgewählte Zeolithproben auf die Existenz von Extragerüstaluminium untersucht. Hierfür ist eine möglichst vollständige Hydratisierung der Proben wichtig. Eine vollständige Hydratisierung der Zeolithproben wurde durch 24-stündige Lagerung in einem Exsikkator über einer gesättigten Calciumnitratlösung erreicht. Zusätzlich diente die ¹H-MAS-NMR-Spektroskopie zur Lokalisierung und Quantifizierung der Brønstedsauren Zentren. Dazu wurden die ammoniumausgetauschten Zeolithproben bei 450 °C im Vakuum ($p < 10^{-2}$ Pa) über einen Zeitraum von 12 h aktiviert. Für die Messungen wurde ein Gerät des Typs MSL 400 (Fa.

Bruker) verwendet. Die Resonanzfrequenzen betragen 400,13 MHz und 104,3 MHz für ^1H bzw. für ^{27}Al .

5.4 Katalytische Umsetzungen

5.4.1 Versuchsapparatur

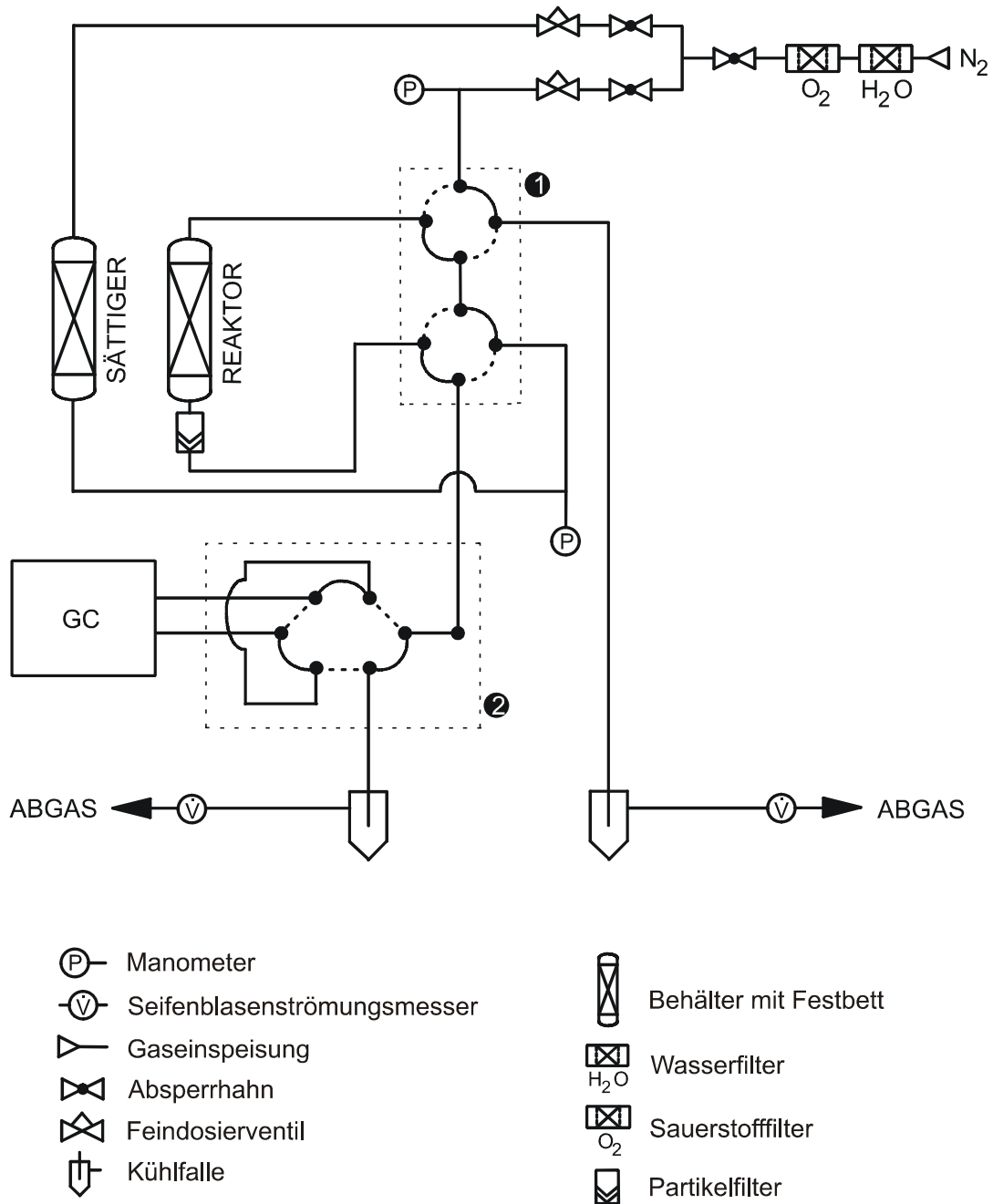


Bild 5.2: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur.

Alle katalytischen Experimente wurden in einer Strömungsapparatur (Bild 5.2) bei Atmosphärendruck durchgeführt. Kernstücke der Versuchsapparatur sind der Sättiger, der Reaktor und die beiden Ventilblöcke (Nr. "1" und Nr. "2" in Bild 5.2). Der Sättiger ist mit Chromosorb (Macherey-Nagel) gefüllt, welches als Adsorbens für die verschiedenen Einsätze (Kohlenwasserstoffe) dient. Durch Einstellung des Trägergasstroms (in allen katalytischen Experimenten wurde als Trägergas Stickstoff benutzt) sowie durch Temperierung des Sättigers wurde ein bestimmter Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,\text{ein}}$ erhalten. Reaktor und Sättiger sind aus Glas gefertigt. Auf einer Fritte befinden sich Schüttungen von pelletisiertem Katalysator bzw. Chromosorb. Das in die Versuchsapparatur eingespeiste Trägergas wird zunächst von Verunreinigungen (Spuren von Wasser und Sauerstoff) befreit. Rohrleitungen sowie Ventilblöcke, die mit Edukt oder Produkten beladenem Trägergas durchströmt werden, wurden beheizt, um Kondensation und somit eine Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden. Mit Hilfe der beiden 4-Wege Ventile (Nr. "1" in Bild 5.2) konnten Aktivierungsgas- und Eduktgasstrom wahlweise zum Reaktor, zum Gaschromatographen oder direkt ins Abgas geleitet werden.

5.4.2 Durchführung der katalytischen Umsetzungen

Vor ihrer Verwendung in katalytischen Experimenten wurden die ammoniumausgetauschten Zeolithkatalysatoren pelletisiert. Dazu wurden die Zeolithkatalysatoren gepresst, und anschließend wurde die Kornfraktion $0.2 \text{ mm} < d_{\text{Partikel}} < 0.3 \text{ mm}$ ausgesiebt. Proben von Zeolithen mit einer Kristallgröße von ca. $1 \mu\text{m}$ wurden mit einem Druck von 40 MPa gepresst, Kristalle mit einer Größe von $4 \mu\text{m}$ nur mit 16 MPa. Ein höherer Druck hätte die größeren Kristalle zerstört (vgl. Bild 5.3); hingegen wurde für die kleineren Kristalle ein höherer Druck angewendet, um einer Agglomeration der Partikel während des Siebvorgangs vorzubeugen.

Die Aktivierung der Proben erfolge innerhalb von 7 h bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom ($\dot{V}_{\text{N}_2} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Danach wurde mit einer Abkühlrate von ca. $1,6 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt. Da für das Cracken von n- und iso-Octan eine Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt wurde, wurde bei derselben Temperatur aktiviert. Die Reaktionsbedingungen der katalytischen Experimente sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Edukte wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Nur

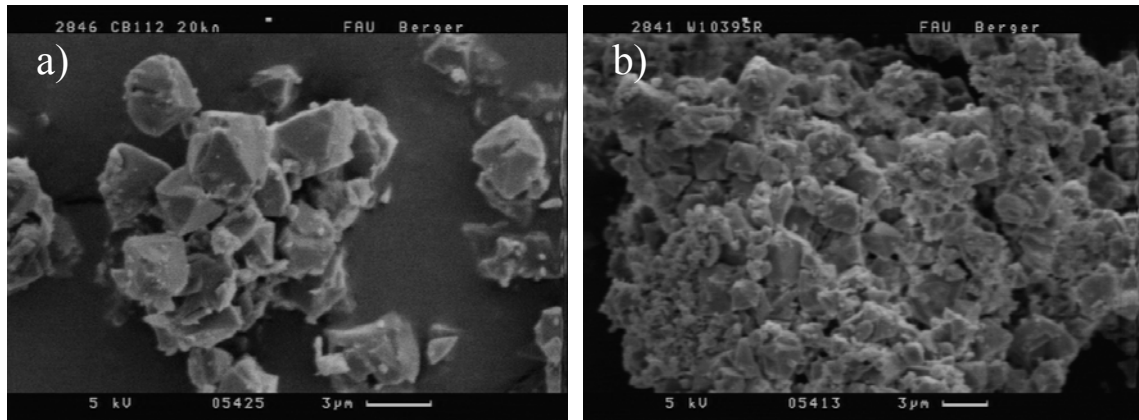


Bild 5.3: 4 µm große Kristalle von Zeolith Y, gepresst mit einem Druck von a) 16 MPa und b) 40 MPa.

Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen für die katalytischen Umsetzungen verschiedener Reaktanden.

Reaktand	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}^{\text{a)}$	$\dot{V}_{\text{N}_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$p_{\text{Reaktand}} / \text{kPa}$	$T_{\text{Reaktion}} / ^\circ\text{C}$
Ethylbenzol	180	20	1,35	200
n-Octan	200	50; 16; 8	1,39	400, 500
iso-Octan	100	50; 16; 8	5,11	400, 500
n-Decan	100	50; 16	1,36	400, 500
1,3,5-Triisopropylbenzol	20 ^{b)}	20	$\approx 0,006^{\text{c)}$	170
1-Hexen	50 - 250	18 - 300	19,9; 30,3	250

a) Trockenmasse.

b) mit Kieselgel 60 verdünnt, Zeolithanteil: 2,2 Ma.-%.

c) abgeschätzt.

Ethylbenzol wurde vor seiner Verwendung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) über neutralem, frisch aktiviertem Aluminiumoxid per Säulenchromatographie gereinigt und danach unter Schutzgas (Stickstoff) aufbewahrt. Dies ist nötig, um Verunreinigungen wie z.B. Ethylbenzolhydroperoxid und 1-Phenylethanol zu entfernen [56, 58].

Für 1,3,5-Triisopropylbenzol konnten in der Literatur keine Dampfdruckdaten gefunden werden; daher wurde der Dampfdruck für 20 °C abgeschätzt. Dies erfolgte anhand der Dampfdrücke von Benzol, Cumol und 1,3-Diisopropylbenzol bei 20 °C, welche in [75] tabelliert sind. Es wurde angenommen, dass die Dampfdrücke der drei letztgenannten Substanzen sowie von 1,3,5-Triisopropylbenzol auf einer Kurve liegen, die eine

exponentielle Zerfallsfunktion darstellt. Der Dampfdruck von 1,3,5-Triisopropylbenzol bei 20 °C wurde anhand der Zahl der Kohlenstoffatome abgeschätzt.

5.4.3 Analytik

Die Produktgemische der katalytischen Experimente wurden mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Der Gaschromatograph HP 5890 oder HP 6890 (Fa. Hewlett Packard) ist mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet. Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die Steuerung des Gaschromatographen HP 5890 erfolgte über einen Integrator; der Gaschromatograph HP 6890 Series wurde per Computer (Softwarepaket Chemstation Rev. A.04.02) gesteuert. Die Zuordnung der in den Chromatogrammen auftretenden Signale erfolgte anhand von früheren Arbeiten [7, 76] am Institut sowie durch Coinjektion der einzelnen Substanzen. Die Retentionszeiten der Produkte sind im Anhang (Tabelle 8.1 bis 8.4) aufgelistet.

5.5 Auswertung der katalytischen Umsetzungen

5.5.1 FID-Faktoren

Bei der gaschromatographischen Analyse werden Peakflächen A_j erhalten, die sich proportional zu der Masse m_j der Produkte j verhalten. Für Kohlenwasserstoffe können die Massen der einzelnen Komponenten j dann mit Hilfe der gerätespezifischen Konstante k sowie dem Quotienten aus der Molmasse M_j und der Zahl der Kohlenstoffatome Z_j im Produkt j berechnet werden (Gleichung 5.1). Da auf diese Weise keine absoluten Zahlenwerte berechnet werden können, muss anhand eines Standards normiert werden. Der Flammenionisationsdetektorfaktor (FID-Faktor) dieses Standards wird gleich 1,00 gesetzt.

$$m_j = k \cdot \frac{M_j \cdot Z_{\text{Standard}}}{Z_j \cdot M_{\text{Standard}}} \cdot A_j = k \cdot f_j \cdot A_j \quad (5.1)$$

FID-Faktoren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurden entweder aus Tabellenwerken [77] oder aus früheren Arbeiten [7, 78] entnommen und sind in den Tabellen 8.1 bis 8.4 aufgelistet. Alle dort nicht aufgeführten FID-Faktoren wurden näherungsweise als 1,00 angenommen, da bei Kohlenwasserstoffen, die keine

Tabelle 5.6: Chromatographiebedingungen während der katalytischen Umsetzungen.

Reaktand	Ethylbenzol	Octan	1,3,5-Triisopropylbenzol	1-Hexen
Gaschromatograph	HP 5890	HP 6890	HP 5890	HP 6890
Chromatographiesäule	Ultra-1 (Hewlett Packard), Methylsilicon 50 m x 0,2 mm x 0,33 μm	HP-Al/M; desaktiviertes Aluminiumoxid 50 m x 0,53 mm x 15 μm	Ultra-1 (Hewlett Packard), Methylsilicon 50 m x 0,2 mm x 0,33 μm	HP-Al/M; desaktiviertes Aluminiumoxid 50 m x 0,53 mm x 15 μm
$l \times d_i \times d_{\text{Film}}$	1,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{H}_2$	N_2 : 4,0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 12 min, mit 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-2}$ auf 9,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 14 min	1,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{H}_2$	4,0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \text{N}_2$
Säulenvordruck (Überdruck bzgl. p_{atm})	1,40 bar	0,58 bar bis 1,28 bar	1,40 bar	0,56 bar
Splitverhältnis	43	10	24	10
T_{Injektor} und T_{Detektor}	200 °C / 250 °C	225 °C / 250 °C	200 °C / 250 °C	225 °C / 250 °C
Temperaturprogramm	100 °C, mit 5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 140 °C, mit 2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 150 °C	120 °C, 3 min, mit 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 200 °C, 20 min	110 °C, mit 5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 170 °C	155 °C isotherm

Heteroatome enthalten, keine größeren Abweichungen ($\leq 9\%$) zu erwarten sind [77]. Die einzige Ausnahme stellt Benzol mit einem FID-Faktor von 0,89 dar [77].

5.5.2 Umsatz X_i und Ausbeute Y_j

Der Umsatz X_i eines Edukts i sowie die Ausbeute Y_j des Produkts j sind definiert als:

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

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

wobei \dot{n}_i und \dot{n}_j die Stoffmengenströme der Edukte i bzw. der Produkte j und v_i und v_j die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten in den Gleichungen 5.2 und 5.3 darstellen. Da in den Eduktgasströmen der hier durchgeführten Reaktionen keine Produkte enthalten waren, kann Gleichung 5.3 vereinfacht werden zu:

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (5.4)$$

Für die stoffmengenbezogene Auswertung mit Gewichtung der Kohlenstoffatome kann $\dot{n}_{i,\text{ein}}$ mit Hilfe der Produktmolmassen M_j und der Zahl der Kohlenstoffatome $Z_{C,i/j}$ berechnet werden (Gleichung 5.5).

$$\dot{n}_{i,\text{ein}} = \sum_j \frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}} \quad (5.5)$$

Gleichungen 5.4 und 5.5 können zu Gleichung 5.6 zusammengefasst werden, da die Auswertung anhand der Peakflächen der einzelnen Substanzen im Produktgasstrom erfolgte.

$$Y_j = \frac{\frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{c,j}}{Z_{c,i}}}{\sum_j \frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{c,j}}{Z_{c,i}}} \quad (5.6)$$

Nun kann auch der Umsatz X_i berechnet werden, indem Gleichung 5.6 in Gleichung 5.2 eingesetzt wird (Gleichung 5.7).

$$X_i = 1 - \sum_j Y_j \quad (5.7)$$

Auf diese Weise wurden die katalytischen Experimente für das Cracken von n-Octan, iso-Octan, 1,3,5-Triisopropylbenzol und 1-Hexen ausgewertet. Da beim Cracken von n-Decan nur das Verhältnis von cis- und trans-2-Buten von Interesse war, wurde auf eine vollständige Auswertung verzichtet, und Y_{t-2-Bu}/Y_{c-2-Bu} wurde direkt aus den Peakflächen des Chromatogramms bestimmt. Die Disproportionierung von Ethylbenzol hingegen wurde stoffmengenbezogen, aber ohne Gewichtung der Kohlenstoffatome ausgewertet. Da zwei Ethylbenzolmoleküle zu einem Molekül Benzol und einem Molekül Diethylbenzol disproportionieren, muss in Gleichung 5.6 der Faktor 2 berücksichtigt werden (Gleichung 5.8).

$$Y_j = \frac{\frac{A_j}{M_j} \cdot 2}{\sum_j \frac{A_j}{M_j}} \quad (5.8)$$

5.5.3 Modifizierte Verweilzeit W/F

Unter der modifizierten Verweilzeit W/F_i versteht man den Quotienten aus der Katalysatormasse m_{Kat} und dem Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,\text{ein}}$ des Edukts i (Gleichung 5.9).

$$\frac{W}{F_i} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (5.9)$$

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Synthese von Zeolith Y

6.1.1 Synthese großer Kristalle von Zeolith Y

6.1.1.1 Synthese in Gegenwart von Triethanolamin

Variation der Synthese nach Charnell [2]

Basierend auf der von Charnell beschriebenen Synthese wurde das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel sukzessive erhöht, um das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des Produkts in den Bereich von Zeolith Y zu drängen. Dabei wurden die Molmassen der Silicium- und Aluminiumquellen, d.h. $(n_{\text{Si}} + n_{\text{Al}})$, konstant gehalten, um drastische Änderungen, wie z.B. im Wassergehalt und der damit verbundenen Viskosität, zu vermeiden. Anstelle von Natriummetasilicat-Nonahydrat wurde jedoch das entsprechende Pentahydrat verwendet, da anderen Autoren damit die Synthese von größeren Kristallen von Zeolith X als in Gegenwart von Natriummetasilicat-Nonahydrat gelang [79]. Für die Gelzusammensetzung der Originalsynthese mussten Annahmen getroffen werden. Wegen der ungenauen Angaben von Charnell [2] (es fehlt die Zusammensetzung des verwendeten Natriumaluminats) konnte nicht die gleiche Gelzusammensetzung verwendet werden.

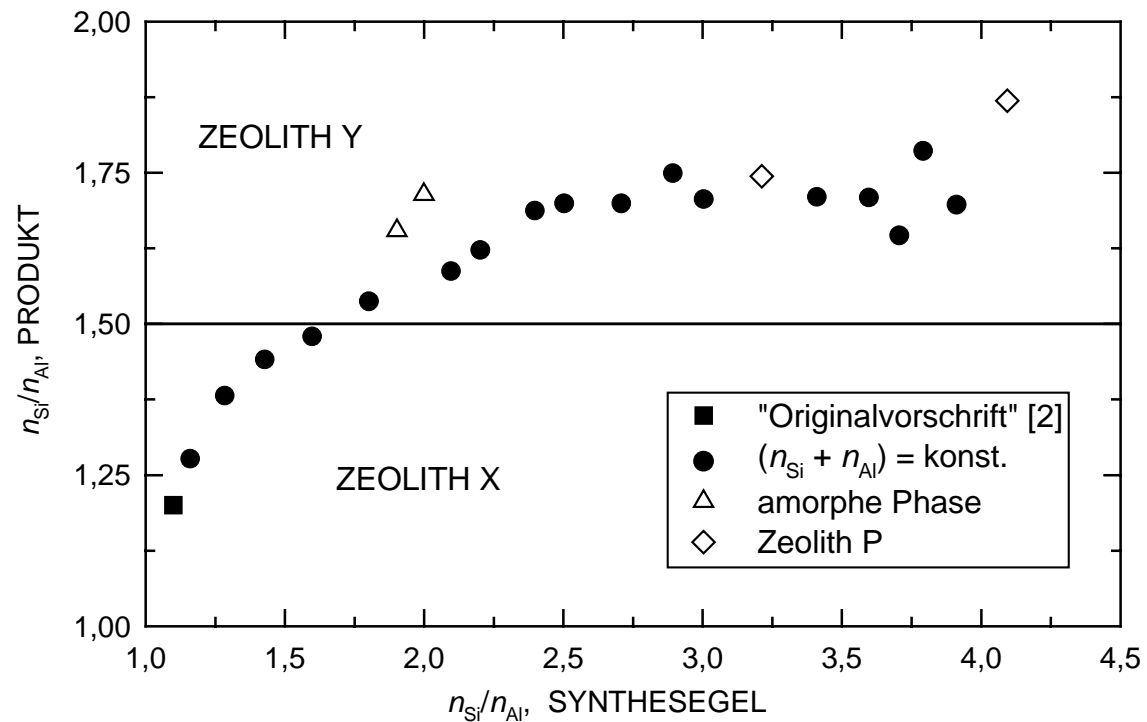


Bild 6.1: Abhängigkeit des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses im Produkt vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel.

Wie aus Bild 6.1 ersichtlich, steigt das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Produkt durch Erhöhung des Siliciumgehalts im Synthesegel zunächst monoton an. In einem Bereich von $2,0 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 2,5$ im Synthesegel wird der Siliciumgehalt im resultierenden Produkt nur noch unwesentlich beeinflusst und erreicht für $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 2,5$ einen Grenzwert von $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Produkt}} = 1,8$. Bei einer Gelzusammensetzung, die von der Originalvorschrift nur wenig abweicht, werden Kristalle von 10 bis 15 μm Größe erhalten (Bild 6.2a). Das ist zwar weitaus weniger als erwartet [2], jedoch wird in der Literatur berichtet, dass durch Reproduktion der Charnell-Synthese Kristalle von Zeolith X von höchstens 80 μm Durchmesser synthetisiert werden können [39]. Ab einem $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$ -Verhältnis von ca. 2,0 ist eine deutliche Abnahme der Kristallgröße erkennbar. Für $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}} = 2,9$ beträgt die Kristallgröße 6 bis 10 μm (Bild 6.2b); wird $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$ weiter auf 3,9 gesteigert, beträgt die Kristallgröße sogar nur noch 4 bis 7 μm (Bild 6.2c). Je kleiner die Kristalle werden, desto häufiger treten Fehlbildungen auf: Zunächst sind dabei Löcher in der Kristalloberfläche zu erkennen. Bei sehr hohem $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$ gleichen die Kristalle runden Gebilden, die oktaedrische Gestalt der Kristalle ist dann nicht mehr zu erkennen.

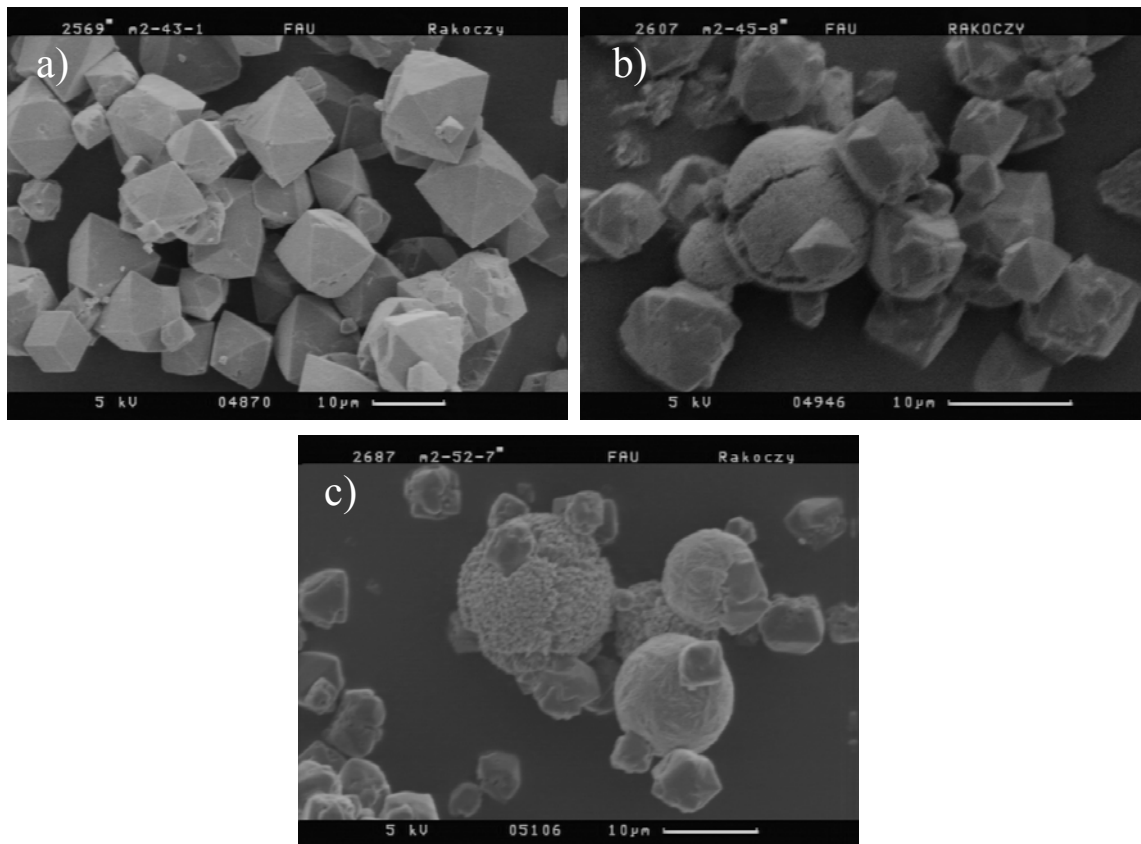


Bild 6.2: Ergebnisse der modifizierten Synthese nach Charnell. a) $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Produkt}} = 1,30$, $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}} = 1,23$; b) $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Produkt}} = 1,75$, $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}} = 2,89$; c) $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Produkt}} = 1,70$, $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}} = 3,91$.

Die Erhöhung des Siliciumgehalts im Synthesegel fördert aber auch die Bildung von Nebenprodukten. Wie es bereits in anderen Arbeiten beobachtet wurde [3, 43], enthält Zeolith Y hier ebenfalls Zeolith P (GIS) als Verunreinigung, da die Kristallisationsbereiche dieser Zeolithe eng benachbart sind (vgl. Kapitel 4.2.2.1 [42]). Je höher $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$ ist, desto mehr Zeolith P wird gebildet; gelegentlich entsteht Zeolith P bei $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}} > 3,0$ auch als einziges Produkt. Schmitz et al. [80] beobachteten ebenfalls eine verstärkte Bildung von Zeolith P während der Synthese von Zeolith X bei steigendem $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$; sie konnten aber keine Auswirkung eines höheren $(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$ -Verhältnisses auf die Kristallgröße feststellen.

Im Vergleich zu anderen Gelzusammensetzungen (vgl. Tabelle 4.2) ist das $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis bei der Synthese nach Charnell höher. Die Zugabe von Triethanolamin unterdrückt die Bildung von Kristallisationskeimen und fördert somit das Wachstum großer Kristalle [39]. Für die Kristallisation von Zeolith A wurde in einer früheren Arbeit [40] gezeigt, dass mit zunehmendem $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis auch die Kristallgröße zunimmt. Das gilt auch für $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6,3$, obwohl Triethanolamin Al^{3+} -Ionen nur im Verhältnis von 1:1 komplexiert [40]. Selbst bei $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,5$ konnten Warzywoda et al. [66] noch größere Kristalle von Zeolith X synthetisieren als mit niedrigeren Konzentrationen an Triethanolamin. Andererseits zeigten Hamilton et al. [79], dass bei der Kristallisation von Zeolith X mehr Fremdphase entsteht, wenn das $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis in der Gelzusammensetzung größer als 2,0 war. Auch Warzywoda et al. [66] berichteten über Nebenproduktbildung (Zeolith R (CHA) und Zeolith P). Möglicherweise ist die hohe Konzentration von Triethanolamin in der erweiterten Synthese nach Charnell der Grund für die Nebenproduktbildung. Durch immer weniger Natriumaluminat bei gleich bleibender Menge an Triethanolamin steigt das $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis im Synthesegel auf bis zu 18,4 an. Parallel zum $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis nimmt auch die Bildung von Zeolith P zu. Die vermehrte Bildung von Zeolith P sowie das gelegentliche Auftreten einer amorphen Phase als einzigem Produkt zeigen, dass die Synthese nach Charnell nicht auf beliebig hohe $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse ausgedehnt werden kann. Vielmehr ist die Synthese nach Charnell auf die Herstellung von Zeolith X beschränkt.

Synthese mit Triethanolamin und Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid (TCl)

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von großen Kristallen von Zeolith Y in Gegenwart von Triethanolamin stellt der Ansatz von Ferchiche et al. [3] dar. Zusätzlich zu Triethanolamin wurde Bis(2-hydroxyethyl)dimethylammoniumchlorid als Templat verwendet. Wie auch schon von Ferchiche et al. [3] beschrieben, lieferte eine Reproduktion der Synthesevorschrift beträchtliche Mengen an Zeolith P als Verunreinigung. Daher wurde die Originalvorschrift mit dem Ziel variiert, die Nebenproduktbildung zu unterdrücken.

Als erstes wurde dazu die Kristallisationsdauer optimiert. Hierfür wurden mehrere Ansätze zeitgleich präpariert und 6 d bis 13 d lang kristallisiert. Während die Autoren von [3] eine Kristallisationszeit von 14 bis 21 d wählten, waren bereits nach 7 d die ersten für Faujasit charakteristischen Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu erkennen. Nach 9 d war dann ein kristallines Produkt entstanden, welches mit amorphem Material bedeckt war (Bild 6.3a). Ein vollständig kristallisiertes Produkt wurde schon nach 10 d erhalten. Es bestand aus Zeolith Y mit einer Kristallgröße von 30 bis 80 μm und enthielt ca. 10 % Zeolith P als Verunreinigung (Bild 6.3b). Nach einer Synthesedauer von 13 d war Zeolith Y bereits mit 20 % Zeolith P verunreinigt. Folglich konnte der Anteil an Zeolith P durch Verkürzung der Kristallisationsdauer um mindestens die Hälfte reduziert werden. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von Kacirek und Lechert [36]. Sie zeigten, dass die Kristallisation von Zeolith P erst dann einsetzte, als die Kristallisation von Zeolith Y bereits fortgeschritten war. Des Weiteren stellt Zeolith P laut Bodart et al. [81] sogar ein Konsekutivprodukt von Zeolith Y dar. Folglich tritt während der Synthese von Zeolith Y eine Konkurrenz in der Produktbildung auf. Dabei konkurriert das kinetisch bevorzugt gebildete Produkt Zeolith Y mit dem thermodynamisch stabileren Produkt Zeolith P.

Ein weiterer Ansatz zur Unterdrückung der Bildung von Zeolith P im Produkt war die Zugabe von Impfkristallen [36]. Hier wurde nun der Einfluß zweier verschiedener Arten von Impfkristallen näher betrachtet; dazu wurden jeweils 0,01 g Impfkristalle (\triangleq 0,02 Ma.-%) zum Synthesegel hinzugefügt. Zum einen wurden Impfkristalle mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,5$ und $d_{\text{Kristall}} = 10 \mu\text{m}$ verwendet, die mit ca. 10 % Zeolith P verunreinigt waren. Wie Bild 6.4a) zu entnehmen ist, resultierte dies in einer breiten Streuung der Kristallgröße

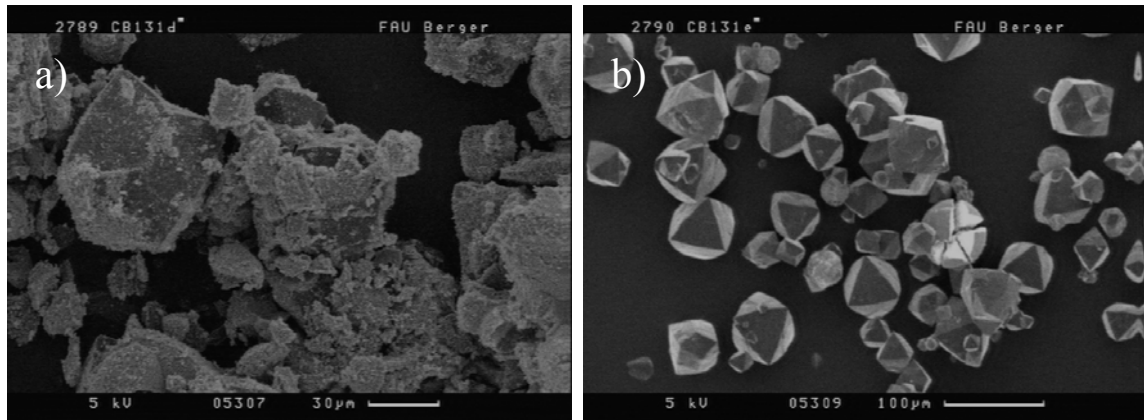


Bild 6.3: Zeolith Y (gemäß der Vorschrift von Ferchiche et al. [3]) nach einer Synthesedauer von a) 9 d und b) 10 d.

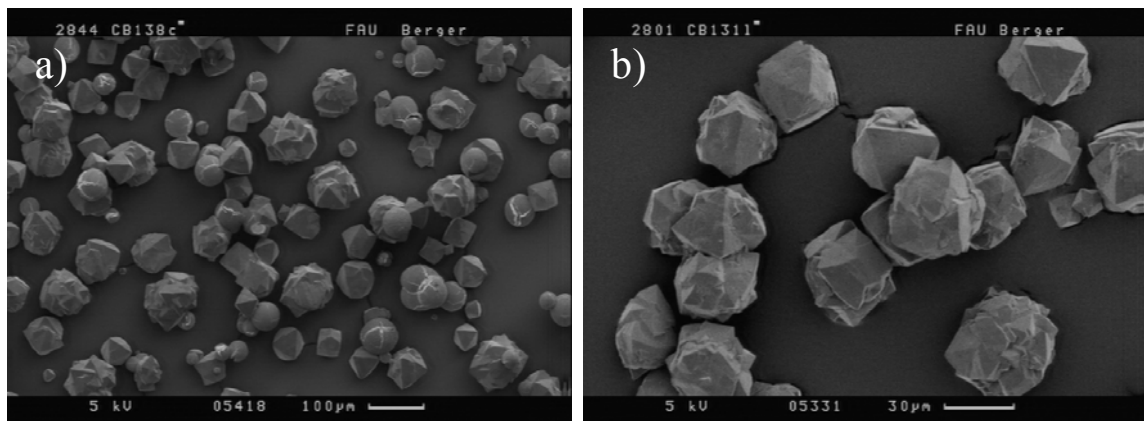


Bild 6.4: Zeolith Y (gemäß der Vorschrift von Ferchiche et al. [3]) nach der Zugabe von Impfkristallen. a) $d_{\text{Kristall}} = 10 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,5$; b) $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,4$.

(30 bis 100 μm). Außerdem war der Anteil an Zeolith P im Produkt etwas höher als in den Impfkristallen (ca. 15 %), und die Kristalloberfläche war mit Überwachsungen bedeckt.

Zum anderen wurden kleinere phasenreine Impfkristalle mit $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ und $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,4$ verwendet. Im Gegensatz zur Verwendung von größeren Impfkristallen waren die Kristalle bei Zugabe von kleineren phasenreinen Impfkristallen zum Synthesegel in einem viel kleineren Größenbereich gestreut ($d_{\text{Kristall}} = 30$ bis $40 \mu\text{m}$, Bild 6.4b). Auch die Bildung von Fremdphasen wurde durch die phasenreinen Impfkristalle deutlich zurückgedrängt, es entstanden nur noch ca. 1 bis 5 % Zeolith P. Wie auch bei der Zugabe der größeren Impfkristalle war die Kristalloberfläche mit Überwachsungen bedeckt. Die Entstehung von Überwachsungen könnte ein Hinweis auf eine hohe

Viskosität im Synthesegel sein. Keime, die während der Synthese auf der Kristalloberfläche gebildet wurden, können sich nicht mehr von dieser ablösen [37].

6.1.1.2 Synthese in Gegenwart von 15-Krone-5

Alterung und Homogenisierung

Laut Empfehlung früherer Synthesevorschriften [4, 6] soll das Synthesegel nach Zugabe aller Reagenzien 2 h homogenisiert und im Anschluss daran entweder 24 h gealtert werden oder es sollen anstelle der Alterung Impfkristalle hinzugefügt werden. Da sich mit zunehmender Alterungsdauer immer mehr Kristallisationskeime bilden, die immer kleinere Kristalle bilden, wurde die Länge der Alterungsperiode systematisch verkürzt. Das Synthesegel wurde nun, jeweils in getrennten Ansätzen, 24 h, 18 h, 12 h, 6 h sowie 0 h lang gealtert. Nach einer Alterungsdauer von 24 h und anschließender Kristallisation (Reproduktion von [6]) betrug die Kristallgröße nur 1 bis 2 μm (Bild 6.5a). Die Kristallgröße von 2 bis 4 μm konnte somit nicht reproduziert werden. Eine mögliche Ursache dafür könnten unterschiedliche Bezugsquellen und Reinheiten der verwendeten Chemikalien sein; so wurden hier Kronenether sowie Natriumaluminat (technisch) mit geringerer Reinheit verwendet. Während auch nach einer 18-stündigen Alterung keine Änderung in der Kristallgröße zu beobachten war, stieg die Kristallgröße mit weiterer Verkürzung der Alterungsperiode linear an. Wie den Bildern 6.5a und 6.5b zu entnehmen ist, betragen die Kristallgrößen nach 12 h und 6 h Alterung bereits 2,4 μm bzw. 3,0 μm . Eine maximale Kristallgröße von 4,7 μm wurde ohne Alterung des Synthesegels erzielt. Die so erhaltenen Kristalle sind phasenrein, d.h. ohne Verunreinigungen von z.B. Zeolith P (siehe Kapitel 6.1.1.1), und besitzen ein hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ca. 3,5.

Je weniger Kristallisationskeime zum Zeitpunkt der Synthese vorliegen, desto länger dauert auch die Induktionsphase der Kristallisation. Gele, die über einen kürzeren Zeitraum gealtert wurden, beginnen erst später zu kristallisieren, und der Kristallisationsvorgang ist später abgeschlossen [38]. Daher wurde eine Kristallisationskurve aufgenommen, um festzustellen, ob die Kristallgröße durch eine Verlängerung der Synthesedauer weiter erhöht werden kann. Es wurden ohne Alterung hergestellte Synthesegele 1 d bis 9 d lang kristallisiert. Das Kristallwachstum setzte nach einer Induktionsphase von ca. 2 d ein und war bereits nach 6 d abgeschlossen (Bild 6.6).

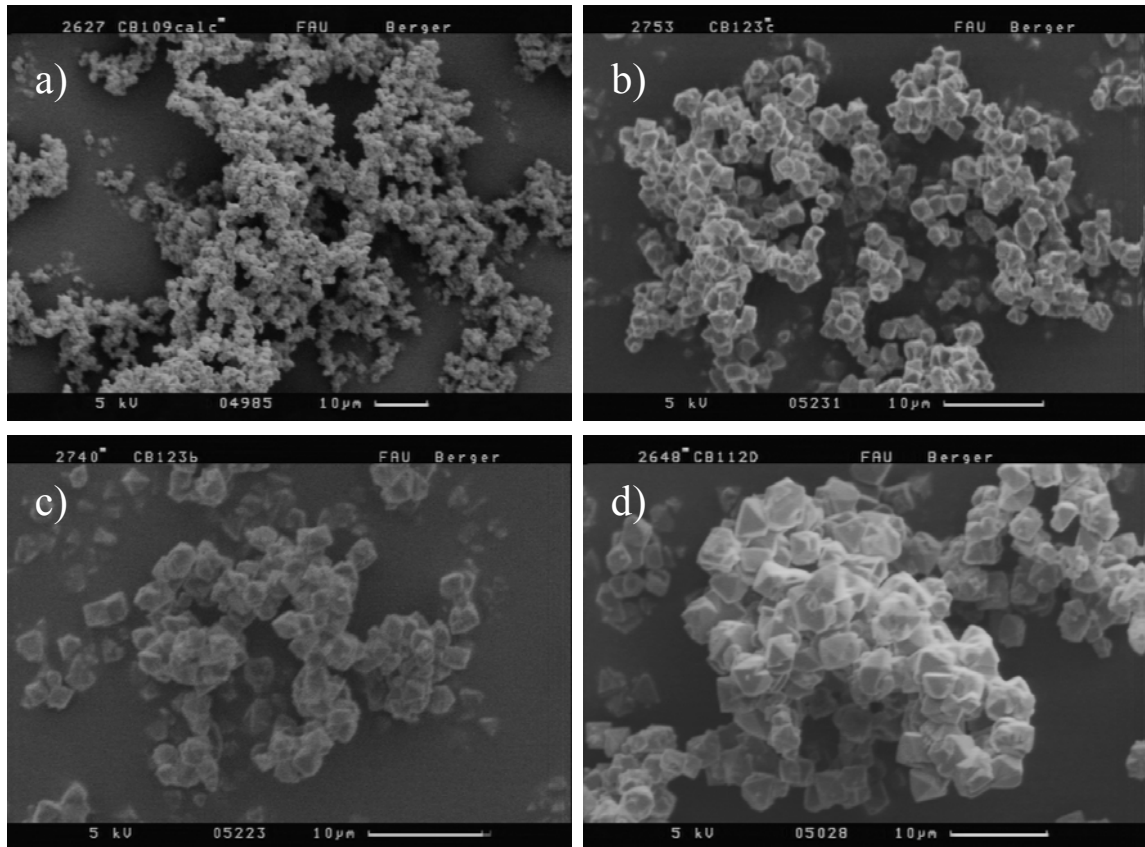


Bild 6.5: Abhängigkeit der Kristallgröße von der Alterungsdauer. a) 24 h Alterung, $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,7$; b) 12 h Alterung, $d_{\text{Kristall}} = 2,4 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,6$; c) 6 h Alterung, $d_{\text{Kristall}} = 3,0 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,6$; und d) 0 h Alterung $d_{\text{Kristall}} = 4,7 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,5$.

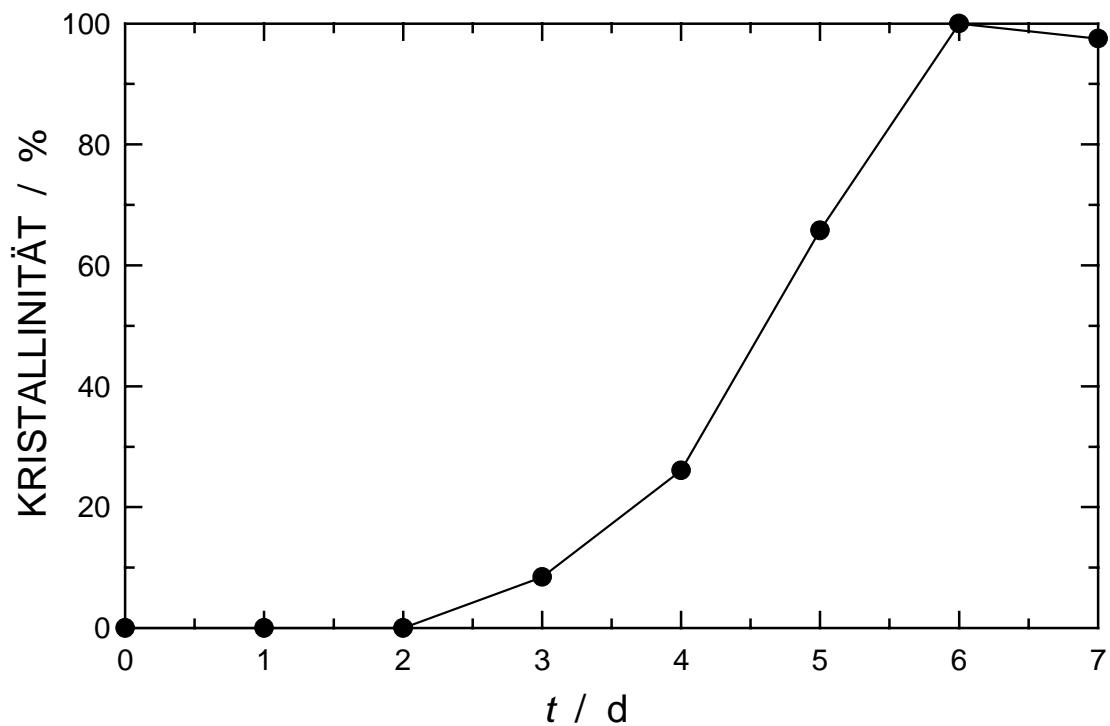


Bild 6.6: Kristallisationskurve für Synthesegele, die ohne Alterung hergestellt wurden.

Die ursprünglich in dieser Arbeit angewandte Synthesedauer von 7 d ist somit ausreichend. (Im weiteren Verlauf wurde diese Synthesedauer beibehalten, da kein Einfluss auf die Kristallgröße zu erkennen war.)

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, dass sich bereits während der 2-stündigen Homogenisierungsphase Kristallisationskeime bilden. In weiteren Versuchen wurde daher die Homogenisierung schrittweise verkürzt. Somit wurde nach 1 h bzw. 30 min Homogenisierung und anschließender Kristallisation (7 d) sogar Zeolith Y mit einer Kristallgröße von bis zu 5,6 μm bzw. 6,8 μm erhalten. Folglich konnte dadurch die Keimbildung weiter unterdrückt werden. Jedoch war die Kristallgröße über einen breiteren Bereich gestreut, und nach 30-minütiger Homogenisierung wurde sogar Zeolith P als Fremdphase nachgewiesen. Ebenfalls nicht zufriedenstellend war die Reproduzierbarkeit der Synthese solch großer Kristalle. Wurde das Synthesegel nur 1 min durch kräftiges Schütteln homogenisiert, konnte nach 8 d Kristallisationszeit lediglich eine amorphe Phase isoliert werden. Mögliche Erklärungen hierfür sind entweder eine zu knapp bemessene Kristallisationsperiode oder eine zu kurze Homogenisierung. Sind weniger Keime vorhanden, so ist auch die Kristallisationsgeschwindigkeit viel langsamer und das System braucht mehr Zeit, um den Kristallisationsvorgang zu beenden. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die Homogenisierung zu kurz war und sich währenddessen keine Kristallisationskeime entwickeln konnten. Gestützt wird diese Vermutung von Ergebnissen, die mit Impfkristallen erzielt wurden (siehe Unterkapitel "*Impfkristalle*").

Impfkristalle

Zunächst wurden 0,02 Ma.-% Impfkristalle (0,01 g; $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$; $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,7$) zu einem Synthesegel hinzugefügt, das bereits 2 h homogenisiert aber nicht gealtert worden war. Durch die Zugabe von Impfkristallen konnte kein Einfluß auf die Produktbildung festgestellt werden. Als Produkt wurde Zeolith Y mit einer Kristallgröße von 1 bis 2 μm erhalten. Demnach erfolgte die Zugabe der Impfkristalle zu spät; die Keimbildung konnte nicht unterdrückt werden, da sich schon zu viele Keime gebildet hatten. Daher wurde in den nachfolgenden Versuchen das Synthesegel nur 1 min lang homogenisiert, da innerhalb dieser kurzen Zeit keine Keimbildung möglich ist (vgl. Unterkapitel "*Homogenisierung und Alterung*"). Nach einer Kristallisationsdauer von 16 d und der Zugabe von unterschiedlichen Massen an Impfkristallen (0,01 g, 0,05 g und 0,1 g;

$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,5$) wurden Einkristalle von Zeolith Y von bis zu $13 \mu\text{m}$ Größe erhalten (Bild 6.7 a). Je mehr Impfkristalle verwendet wurden, desto mehr Überwachungen wies die Kristalloberfläche von Zeolith Y auf. Eine mögliche Ursache könnte auch hier ein zu viskoses Synthesegel sein (vgl. Kapitel 6.1.1.1). Im Gegensatz zu der Synthese in Gegenwart von TEA und TCl war das Kristallisationsprodukt mit Zeolith P verunreinigt, obwohl phasenreine Impfkristalle hinzugegeben wurden. Hier kann also nicht, wie in [35] und [36] beschrieben, die Produktbildung durch die Zugabe von Impfkristallen in eine vorgegebene Richtung gelenkt werden. Mit $0,1 \text{ g}$ Impfkristallen wurden sogar runde Gebilde erhalten, die eine Verwachsung von Zeolith Y und Zeolith P darstellen (Bild 6.7 b). Möglicherweise dienen Kristallisationskeime von Zeolith Y auch als Keime für das Wachstum von Zeolith P.

Zugabe von Gel während der Synthese

Wie in den letzten beiden Unterkapiteln gezeigt, sind der Synthese von großen Kristallen von Zeolith Y in Gegenwart von 15-Krone-5 Grenzen gesetzt. Eine Verkürzung der Alterung bzw. der Homogenisierung oder die Zugabe von Impfkristallen resultiert zwar in etwas größeren Kristallen. Jedoch sind diese im Vergleich zu denen, die in Gegenwart von Triethanolamin synthetisiert wurden, um einen Faktor von ca. 2 bis 20 kleiner. Folglich muss eine Methode zur Vergrößerung der Kristalle gewählt werden, die das System nicht zu stark beeinflusst. Durch eine zu starke Abwandlung der Synthesevorschrift nach Karim et al. [6] wurde ein mit Nebenprodukten verunreinigter oder ein nur wenig kristalliner Zeolith Y erhalten. In wenigen Fällen konnte kein kristallines Produkt isoliert werden. Ein Ansatz hierfür stellt das Zufügen von frisch hergestelltem Gel während des Kristallisationsprozesses dar. Ziel dabei ist es, die Kristallisationsphase zu verlängern, um das Wachstum von größeren Kristallen zu ermöglichen. Daher sollte zusätzliches Gel erst dann zugefügt werden, wenn der Kristallisationsprozess bereits eingesetzt hat. Bild 6.6 ist zu entnehmen, dass die Kristallisation nach 3 d einsetzt. Wird dann $1/3$ frisch präpariertes und 2 h homogenisiertes Synthesegel hinzugegeben, kann nach einer Kristallisationszeit von 13 d nur amorphes Material isoliert werden. Erfolgt die Zugabe von Synthesegel nach 4 d, wird phasenreiner Zeolith Y mit einer Kristallgröße von ca. $6 \mu\text{m}$ erhalten, was einer Steigerung um ca. 28 % entspricht. Jedoch ist die Kristalloberfläche so stark mit Überwachungen bedeckt, dass die oktaedrische Form der Kristalle nicht erkennbar ist (Bild 6.8 a). Ein Grund für diese Überwachungen könnten Kristallisationskeime sein,

die mit dem zugefütterten Synthesegel zugeführt wurden und sich an der Kristalloberfläche "festgesetzt" haben. In allen weiteren Ansätzen wurde die Homogenisierung des zugefütterten Synthesegels daher auf 5 min reduziert. Auch dadurch konnten Überwachungen nicht vermieden werden, selbst wenn das Gel erst nach 6 d oder 7 d (Bild 6.8 b) hinzugefügt wurde.

Die Zugabe von Gel während der Synthese wurde bereits von Zhang et al. [82] anhand der Synthese von Zeolith A untersucht. Kurz vor Ende des Kristallisationsvorgangs fügten die Autoren nochmals die gleiche Menge an Gel, also 50 %, hinzu. Sie erhielten somit 25 bis 30 % größere Kristalle, die keine Überwachungen aufwiesen. Möglicherweise begünstigt die Kristallisation von Zeolith Y bzw. von Faujasit diese Überwachungen. Darüber hinaus erwies sich die Zugabe von Gel während der Synthese

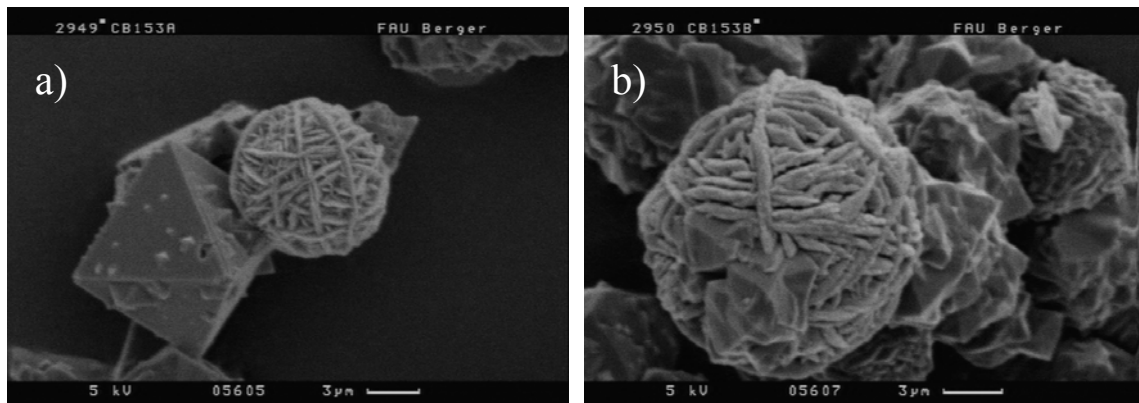


Bild 6.7: Kristallisationsprodukte nach 1-minütiger Homogenisierung und der Zugabe von a) 0,01 g und b) 0,1 g Impfkristallen.

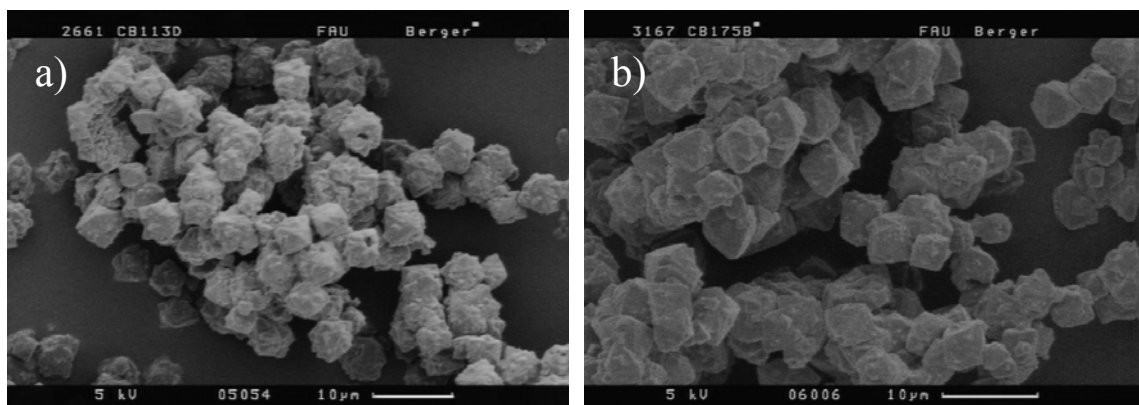


Bild 6.8: a) Zugabe von Gel nach 4 d Kristallisation (2 h Homogenisierung),
b) Gelzugabe nach 7 d Kristallisation (5 min Homogenisierung).

von Zeolith Y als effektiver. Mit weniger Gel konnte die gleiche Steigerung in der Kristallgröße erzielt werden.

Temperatur

Als weiterer Ansatz zur Synthese großer Kristalle wird die Kristallisation bei tieferen Temperaturen berichtet [2, 39]. Der Kristallisationsprozess wird hierbei, ähnlich wie in Gegenwart von Triethanolamin, verlangsamt und ermöglicht das Wachstum großer Kristalle. Analog dazu wurde die Kristallisationstemperatur für die Kronenethersynthese auf 100 °C gesenkt. Nach einer 2-stündigen Homogenisierungsphase und anschließender Kristallisation konnte nach 7 d nur ein amorphes Produkt isoliert werden. Nach 14 d und 28 d wurden Kristalle von Zeolith Y mit ca. 5 µm Größe erhalten, die teilweise mit Überwachungen bedeckt waren. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Kristallisationsdauern war jedoch nicht ersichtlich. Also war der Kristallisationsvorgang bereits nach 14 d abgeschlossen.

Variation von Konzentrationen sowie der Natur der Si- und Al-Quellen

Für die Synthese von großen Kristallen von Zeolith Y in Gegenwart von 15-Krone-5 wurden neben den ursprünglich verwendeten Quellen für Silicium oder Aluminium (Kieselöl und Natriumaluminat) auch andere Silicium- und Aluminiumquellen getestet. Es ist bekannt, dass mit der Wahl der Reagenzien die Kristallgröße gesteuert werden kann [79]. Neben den o.g. Quellen wurden außerdem andere in der Zeolithsynthese gängige Chemikalien verwendet. Dabei dienten Tetraethylorthosilicat, pyrogenes Siliciumdioxid (Cab-osil M5) und Kieselsäureanhydrid als Siliciumquellen sowie frisch hergestellte Natriumaluminatlösung (Auflösen von Aluminiumband in einer Natriumhydroxidlösung), Pseudoböhmit (Pural SB), Aluminiumtriisopropylat und Aluminiumsulfat als Aluminiumquellen. Jede mögliche Kombination von Silicium- und Aluminiumquellen wurde getestet. Es konnte jedoch nur Zeolith Y kristallisiert werden, indem festes Natriumaluminat durch frisch hergestellte Natriumaluminatlösung ersetzt wurde. Die maximale Kristallgröße des auf diese Weise hergestellten Zeoliths Y betrug 3,9 µm. Ein aus sehr reinen Edukten frisch hergestelltes Natriumaluminat sollte weniger Verunreinigungen und damit weniger Kristallisationskeime enthalten als technisches Natriumaluminat von geringerer Reinheit. Ein auf diese Weise hergestellter Zeolith Y hätte eine Kristallgröße von $d_{\text{Kristall}} > 4,7 \mu\text{m}$ besitzen müssen, im Experiment betrug sie aber nur maximal 3,9 µm.

Cotemplate

Ebenso wie die Synthese nach Karim et al. [6] konnte die Synthese nach Chatelain et al. [14] in Gegenwart von Cotemplaten nicht reproduziert werden. Mit Ethylenglycol oder 1,3,5-Trioxan als Cotemplaten ($n_{\text{Cotemplat}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5$) wurden Kristallgrößen von nur 1 μm bzw. 1 bis 2 μm (Bild 6.9 a) erzielt. Der Gelpräparation folgte auch hier, wie von den Autoren empfohlen, eine 24-stündige Alterung. Wurde diese Alterung auf eine 2-stündige Homogenisierungsphase verkürzt (analog zu Unterkapitel "*Homogenisierung und Alterung*"), so konnte die Kristallgröße in Anwesenheit von Trioxan auf 4 μm gesteigert werden. Jedoch war dies von einer breiten Streuung der Kristallgröße im Bereich von 1 bis 4 μm begleitet (Bild 6.9 b). Im Vergleich zu Karim et al. [6] verwenden Chatelain et al. [14] nur die Hälfte der Menge an Kronenether und verzichten sogar ganz auf die Zugabe von Natriumfluorid, was eine Ursache dieser breiten Kristallgrößenverteilung sein könnte. Eine Streuung der Kristallgröße im Bereich von 1 bis 4 μm wurde auch bei einer Reproduktion der Synthese nach Dougnier et al. [44] erhalten. Bei dieser Synthese wurde ebenfalls auf die Zugabe von Natriumfluorid verzichtet. Wegen einer etwas kleineren Kristallgröße während der Reproduktion wurde auf weitere Experimente mit Ethylenglycol verzichtet.

18-Krone-6

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Zeolith Y stellt die Methode mit 18-Krone-6 als Templat und einem hohen Na_2O -Gehalt im Synthesegel dar [45]. Auch hier empfehlen die Autoren, das Synthesegel vor der Kristallisation 24 h zu altern. Daher wurden nun, wie auch schon zuvor, zwei verschiedene Fälle untersucht. Nach einer Alterungsdauer von 24 h wurden Kristalle von ca. 1,7 μm Größe erhalten; wurde die Alterung jedoch auf 2 h verkürzt, wurden Kristalle mit bis zu 3,7 μm Größe synthetisiert. Wurde das Synthesegel nur durch 2-stündiges Rühren gealtert, war die Kristalloberfläche in einem höheren Grad mit Überwachsungen bedeckt. Bei dem kristallinen Produkt handelt es sich nicht um phasenreinen Zeolith Y, sondern um Verwachsungen der Strukturtypen FAU und EMT. Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, dass die Kristalle zwar das Aussehen von Zeolith EMT besitzen, laut Pulverdiffraktometrie stellt Zeolith Y aber das Hauptprodukt dar (Bild 6.10). Möglicherweise war das Synthesegel trotz der hohen Konzentration an Na_2O nicht basisch genug.

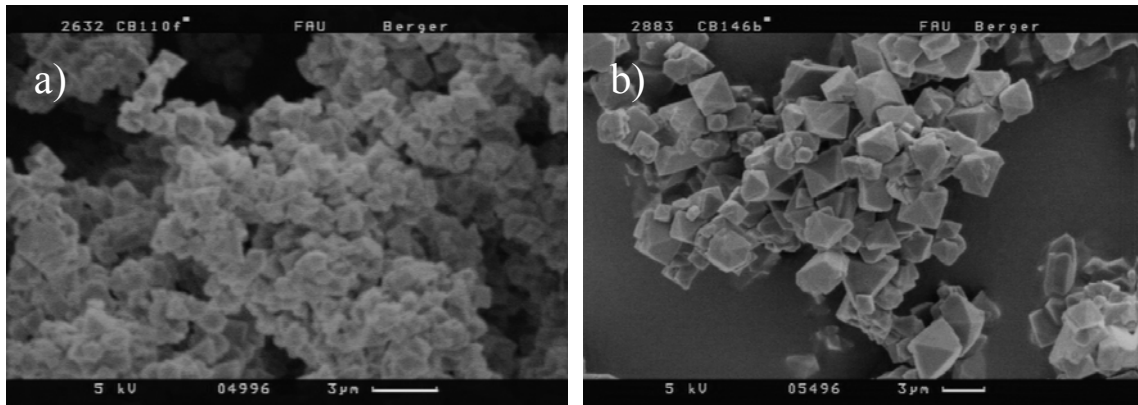


Bild 6.9: Synthese von Zeolith Y in Gegenwart von 15-Krone-5 und 1,3,5-Trioxan. a) 24 h Alterung, b) ohne Alterung.

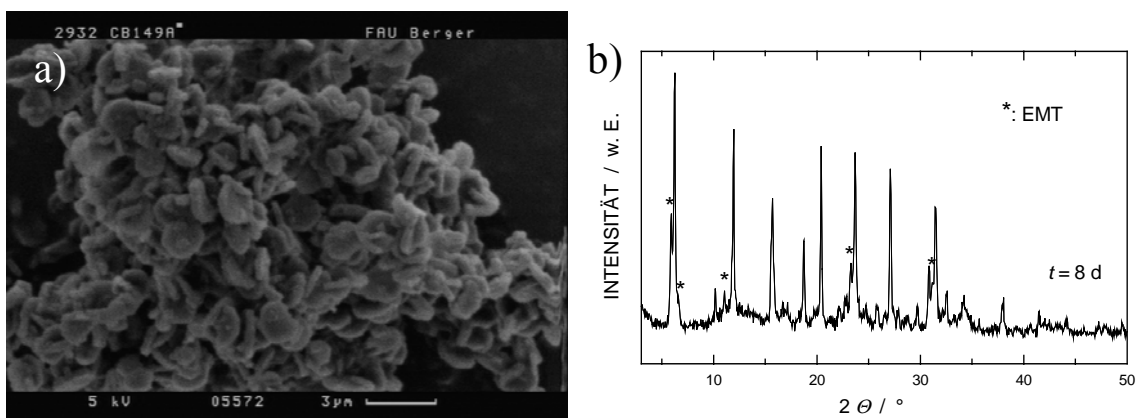


Bild 6.10: Synthese von Zeolith Y mit 18-Krone-6 als Templat und $n_{\text{Na}_2\text{O}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,6$ (Kristalle erhalten nach 24 h Alterung des Synthesegels und 8 d Kristallisation). a) REM-Aufnahme, b) Pulverdiffraktogramm.

6.1.1.3 Synthese in Gegenwart von Triethanolamin und Kronenether

Eine weitere Überlegung zur Synthese großer Kristalle von Zeolith Y besteht darin, die positiven Effekte der TEA- und Kronenethersynthese zu kombinieren. Diese positiven Effekte sind das Wachstum (besonders) großer Kristalle (TEA) und die Phasenreinheit sowie eine geringe Streuung der Kristallgröße (Kronenether). In zwei verschiedenen Ansätzen wurde zum einen 15-Krone-5 zu der von Ferchiche et al. [3] beschriebenen Synthese und zum anderen Triethanolamin zu der von Karim et al. [6] beschriebenen Synthese hinzugefügt.

In einem Synthesegel mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Ferchiche et al. [3]) und einem $n_{15\text{-Krone-5}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis von 0,5 kristallisierte Zeolith Y mit einer Kristallgröße von 20 bis 60 μm . Einige Kristalle dieses Zeoliths Y wiesen einen beträchtlichen Grad

an Überwachsungen bzw. Bildung von Zwillingskristallen auf (Bild 6.11 a). Durch die Zugabe von Impfkristallen zu einem Ansatz nach Ferhiche et al. [3] (vgl. Kapitel 6.1.1.1), wurde ein vergleichbares Ergebnis erzielt. Darüber hinaus bildete sich auch mit ca. 30 % eine große Menge an Zeolith P als Nebenprodukt. Ein ganz anderes Ergebnis wurde mit der Zugabe von Triethanolamin ($n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5$) zu einem Synthesegel mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Karim et al. [6]) erzielt. Nach einer Kristallisationsdauer von 7 d war im Pulverdiffraktogramm kein kristallines Produkt sichtbar. Erst nach 14 d waren die für Faujasit charakteristischen Reflexe zu erkennen, und selbst nach 44 d konnte kein vollständig kristallines Produkt isoliert werden (Bild 6.11 b). Demnach verzögert Triethanolamin die Kristallisation. Obwohl im Vergleich zu den Synthesen in Gegenwart von Triethanolamin ein niedrigeres $n_{\text{TEA}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ -Verhältnis gewählt wurde (vgl. Kapitel 6.1.1.1), beeinflusst die Komplexbildung von Aluminiumionen mit Triethanolamin die Kristallisation von Zeolith Y in einem sehr starken Maß. Ein vollständig kristallines Produkt könnte möglicherweise unter der Verwendung eines weniger starken Komplexbildners erhalten werden.

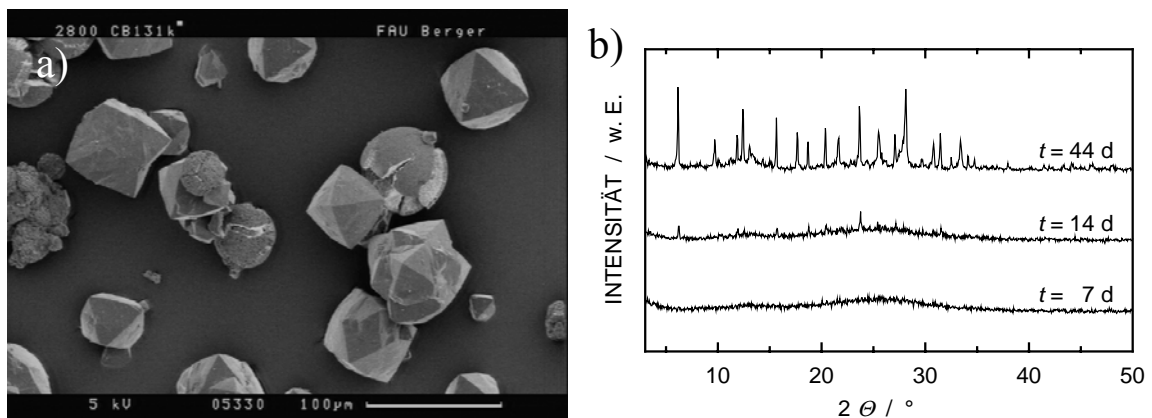


Bild 6.11: Synthese von Zeolith Y in Gegenwart von Triethanolamin und 15-Krone-5. a) niedriges $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und b) hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Synthesegel.

6.1.2 Synthese von nanokristallinem Zeolith Y

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Länge der Alterungsperiode einen starken Einfluss auf die Kristallgröße von Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ausübt (Kapitel 6.1.1.2). Bisher unbeantwortet bleibt die Frage, wie klein die Kristalle von Zeolith Y bei einer stark verlängerten Alterungsdauer werden können. Dazu wurde Synthesegel nach der Vorschrift von Karim et al. [6] hergestellt. In einem weiteren Ansatz wurde die doppelte Menge an Kronenether verwendet, da eine größere

Templatmenge bekanntlich das Wachstum von Nanokristallen fördert [48]. Nach 21 d Alterung unter dynamischen Bedingungen ist aus dem mäßig dünnflüssigen Synthesegel eine hochviskose Masse entstanden. Diese hochviskose Masse enthält jedoch keine kristalline Substanz, wie durch Pulverdiffraktometrie belegt werden konnte. Bei einigen wenigen Synthesen nanokristalliner Zeolithe ist Raumtemperatur zur Kristallisation ausreichend [83, 84]. Nach 22-tägiger Alterung und anschließender Kristallisation bei 110 °C konnten bereits nach 2 d erste Reflexe von Zeolith Y im XRD nachgewiesen werden. Bei der in Kapitel 6.1.1.2 beschriebenen Synthese ohne Alterung traten erste Reflexe erst nach 3 d Synthesedauer auf. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass sich während der verlängerten Alterung mehr Kristallisationskeime gebildet haben. Dennoch hatte sich erst nach 7 d das Synthesegel vollständig in Zeolith Y umgewandelt. Die Kristallgröße von Zeolith Y, der mittels verlängerter Alterungsdauer synthetisiert wurde, betrug 0,45 µm. Auch durch die Verwendung von einer größeren Menge an Templat konnte die Kristallgröße nicht weiter reduziert werden. Die Kristallgröße nach 22-tägiger Alterung des Synthesegels ist deutlich geringer als nach nur 24 h Alterung. Jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen, die in Kapitel 6.1.1.2 berichtet wurden, beeinflusste die Länge der Alterung bei $t_{\text{Alterung}} > 18 \text{ h}$ die Kristallgröße weniger als für $t_{\text{Alterung}} \leq 18 \text{ h}$.

Eine andere Möglichkeit zur Reduktion der Kristallgröße von Zeolith Y stellt die Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid dar. In den meisten bereits existierenden Synthesevorschriften für nanokristallinen Zeolith Y mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wird Tetramethylammoniumhydroxid als einziges Templat verwendet [46, 49, 51, 85]. Durch den Zusatz von 1,0 Äquivalenten an Tetramethylammoniumhydroxid zu einem unverdünnten Syntheseansatz wurde nach 7 d Kristallisation Zeolith Sodalith (SOD) mit $d_{\text{Kristall}} = 0,25 \text{ µm}$ erhalten. Tetramethylammonium-Kationen dienen als Templat für Sodalithkäfige, die sowohl in den Strukturtypen FAU, SOD und LTA vorkommen [47].

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von nanokristallinen Zeolithen ist durch die Verdünnung des Synthesegels gegeben. Dazu wurde ein Syntheseansatz (vgl. Karim et al. [6]) mit demineralisiertem Wasser verdünnt, und Konzentrationsänderungen an Natriumhydroxid, Natriumfluorid und Kronenether wurden entsprechend ausgeglichen (Gelzusammensetzung: 3,7 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 10,0 SiO₂ : 350 H₂O : 4,0 15-Krone-5 : 3,7 NaF). Nach 14-tägiger Alterung und einer Kristallisationsdauer von 6 d besaßen die

Kristalle bereits eine Größe von 0,53 μm . Dies entspricht ungefähr dem Ergebnis, das nur durch eine verlängerte Alterung aber ohne Verdünnung erzielt wurde. Durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid (11,0 Äquivalente, 15-Krone-5: 2,0 Äquivalente) wuchsen die Kristalle bereits nach 2 d auf eine Größe von 1,0 μm .

Wie in den letzten Absätzen geschildert, konnte durch kleine Modifikationen der Synthesevorschrift nach Karim et al. [6] kein phasenreiner nanokristalliner Zeolith Y ($d_{\text{Kristall}} < 100 \text{ nm}$) mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hergestellt werden. Daher wurde die Synthesevorschrift von Karim et al. [6] mit der von Mintova und Valtchev [50] kombiniert. Mittels der in Zitat [50] angegebenen Synthesevorschrift konnte Zeolith Y mit einer Kristallgröße von nur 40 bis 80 nm synthetisiert werden. Dieser Vorteil sollte hier ausgenutzt werden. Für die Synthese wurden die gleichen Chemikalien sowie die gleichen Kristallisationsbedingungen wie in [50] verwendet. Darüber hinaus wurde das gleiche $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wie im Synthesegel nach [6] eingestellt; zusätzlich wurden, entsprechend der Molmasse an Silicium- und Aluminiumquelle, Natriumfluorid und 15-Krone-5 hinzugefügt. Das Ergebnis dieser Kombination von Synthesen war ein wenig kristallines Produkt, das neben Zeolith Y einen hohen Anteil an Fremdphase enthielt. Wie in Kapitel 6.1.1 reagiert demnach auch die Synthese von nanokristallinem Zeolith Y empfindlich auf Abweichungen in der Gelzusammensetzung.

6.1.3 Zusammenfassung Zeolithsynthese

Die Kristalle von Zeolith Y, die über die Triethanolamin-Route hergestellt wurden, erwiesen sich wegen der enthaltenen Fremdphase (Zeolith P) sowie wegen der Überwachungen für Diffusionsexperimente als ungeeignet. Auch Kristalle von Zeolith Y, die in Gegenwart von Kronenether synthetisiert wurden, waren häufig mit Überwachungen bedeckt; in wenigen Fällen wurde auch Zeolith P als Nebenprodukt erhalten. Zeolith P zählt zu den engporigen Zeolithen ($d_{\text{Pore}} = 0,45 \times 0,31 \text{ nm}$) [29], folglich besitzen Moleküle in Zeolith P ein anderes Diffusionsverhalten als in Zeolith Y. In Verbindung mit Zeolith Y könnte Zeolith P die Meßergebnisse verfälschen. Auch Überwachungen können das Diffusionsverhalten von Kohlenwasserstoffen beeinflussen. Da laut [37] nur eine schwache Bindung zwischen Kristall und aufgewachsenem Kristall besteht, ist das Vorliegen von Mesoporen sehr wahrscheinlich. Auch die Zeolithprobe mit einer relativ breiten Streuung der Kristallgröße (modifizierte

Synthese nach Chatelain et al. [14]) ist für weitere Experimente wegen unterschiedlich langer Diffusionswege ungeeignet.

Zur Charakterisierung und für Testreaktionen bzgl. der Diffusionseigenschaften (siehe Kapitel 6.2 und Kapitel 6.3) wurde Zeolith Y mit $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$ (Probenserie H,Na-Y-1-3,8-x) und d_{Kristall} ca. $4,7 \mu\text{m}$ (Probenserie H,Na-Y-4-3,5-x) verwendet (vgl. Kapitel 6.1.1.2). Da die Kristalle mit 1 bis $2 \mu\text{m}$ Größe ein hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis aufweisen, wurde parallel dazu ein kommerziell erhältlicher Zeolith Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,8$, d_{Kristall} ca. $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$) charakterisiert, und die Ergebnisse wurden miteinander verglichen.

6.2 Charakterisierung

6.2.1 Allgemeines

Sowohl vor als auch nach der Calcinierung konnte in den Zeolithproben mit den kleinen und großen Kristallen per ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie kein Extragerüstaluminium nachgewiesen werden. Das Porenvolumen der ca. $4,7 \mu\text{m}$ großen Kristalle wurde zu $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt, welches gut mit dem Literaturwert von $0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,6$ [86] übereinstimmt. Für Zeolith Y mit nahezu identischem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3,7$) ermittelten Lohse et al. [87] ein Porenvolumen von nur $0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die spezifische Oberfläche wurde anhand der BET-Methode zu $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Diese stimmt relativ gut mit der von Karim et al. [6] ermittelten ($A_{\text{BET}} = 867 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) überein. In Tabelle 6.1 sind die Abmessungen von Kristallen von Zeolith Y mit $1,5 \leq d_{\text{Kristall}} \leq 4,7$ dargestellt.

Tabelle 6.1: Abmessungen von Zeolith Y mit unterschiedlicher Kristallgröße.

$d_{\text{Kristall}} / \mu\text{m}$	$A_{\text{Kristall}} / \mu\text{m}^2$
1,5	0,97
2,3	2,29
3,1	4,16
3,9	6,59
4,7	9,57

6.2.2 ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie

Durch Simulation wurden 3 überlagerte Signale in 3 einzelne Signale aufgelöst. Diese Signale entsprechen Brønsted-Säurezentren in den Superkäfigen, in den Sodalithkäfigen

sowie Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche von Zeolith Y. Für Zeolithproben mit einem höheren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ($3,5 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 3,8$) ist erwartungsgemäß eine Verschiebung der Signale der Protonen, die in den Superkäfigen lokalisiert sind, zu höheren δ -Werten (ca. 3,85 ppm anstelle von 3,74 ppm) zu erkennen. Die Position der Signale für Protonen in den kleineren Sodalithkäfigen liegt bei ca. 4,67 ppm und ändert sich durch Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses nicht. Silanolgruppen wurden jedoch nur an Kristallen mit einer Größe von 1 bis 2 μm detektiert. Aufgrund der Unterschiede in der äußeren Oberfläche von großen und kleinen Kristallen (Faktor ca. 10) existieren entsprechend weniger Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche der größeren Kristalle. Deren Anzahl ist aber so gering, dass sie nicht mehr nachgewiesen werden können.

Mit unterschiedlichen Austauschgraden konnte gezeigt werden, dass in kommerziellem Zeolith Y mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2,8 Natriumionen bevorzugt in den Superkäfigen durch Ammoniumionen ausgetauscht wurden. Je geringer der Austauschgrad ist, umso weniger werden Natriumionen in den Sodalithkäfigen durch Ammoniumionen ersetzt. Im Gegensatz dazu wurde ein ganz anderes Verhalten für Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 3,4$ beobachtet. Unabhängig von Austauschgrad und Kristallgröße sind die Brønsted-Säurezentren gleichmäßig über Super- und Sodalithkäfige verteilt (Bild 6.12).

Hunger [88] berichtete ebenfalls von einem bevorzugten Ammoniumaustausch auf den Kationenpositionen in den Superkäfigen von Zeolith Y mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 2,6. Durch Extrapolation der Geraden, die die Anzahl der Brønsted-Säurezentren in den Sodalithkäfigen beschreibt, wurde ein Grenzwert für den Ammoniumaustausch von 25 % ermittelt. Liegt der Austauschgrad unter 25 %, befinden sich die Säurezentren ausschließlich in den Superkäfigen. Zwischen dem von Hunger [88] charakterisierten Zeolith Y und dem hier untersuchten kommerziellen Zeolith Y besteht eine Differenz im $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von $\Delta n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 0,2$. Wird Zeolith Y mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 3,5$ in die Betrachtung mit einbezogen, ist zu erkennen, dass sich mit zunehmendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis immer mehr Brücken-OH-Gruppen in den Sodalithkäfigen befinden. Ab einem Austauschgrad von ca. 80 % übt das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung von Säurezentren zwischen den Super- und Sodalithkäfigen aus.

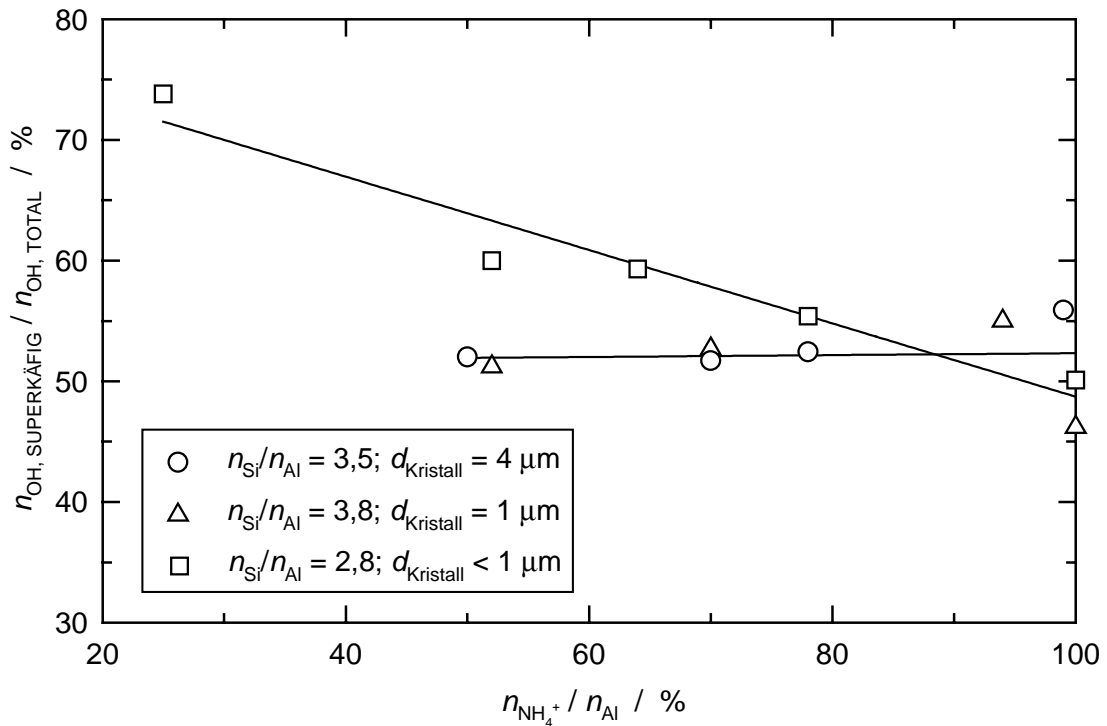


Bild 6.12: Verteilung der Brønsted-Säurezentren zwischen den Super- und Sodalithkäfigen in Abhängigkeit vom Ammoniumaustauschgrad.

Eine Ursache für die unterschiedliche Art der Protonen und Natriumionen kann aber auch ein Temperatureffekt sein. Durch die Probenaktivierung bei 450 °C vor den NMR-Experimenten können Ionen in den Hohlräumen der Zeolithe wandern. Eine höhere Affinität von Protonen (bzw. Natriumionen) zu Kationenpositionen mit bestimmter Geometrie ist ebenso möglich. In Zeolith Y existieren 4 verschiedene Kationenpositionen. Nicht zuletzt wäre ein Einfluß der lokalen Elektronegativität denkbar. Anlass für einen Einfluß der lokalen Elektronegativität geben Dwyer et al. [54], die auf eine andere Verteilung der T-Atome in Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis hinweisen.

Dougner et al. [8] vertraten die Auffassung, bei einem hohen Austauschgrad seien nur noch Natriumionen in den Sodalithkäfigen und in den hexagonalen Prismen vorhanden. Diese Behauptung konnte hier nicht bestätigt werden. Die Aussage von Dougner et al. [8] wurde anhand von früheren Ergebnissen mit Zeolith Y ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2,7$) getroffen [55]; ein möglicherweise anderes Verhalten von Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wurde dabei nicht berücksichtigt. Andererseits geben die Autoren von [8] nicht an, ob die Proben vor den ^{23}Na -NMR-spektroskopischen Untersuchungen aktiviert wurden.

Naheliegender wäre jedoch die Untersuchung von nicht aktivierten Proben. Hier könnten dann die Natriumionen andere Positionen einnehmen als nach einer Aktivierung.

6.2.3 Katalytische Testreaktionen

6.2.3.1 Disproportionierung von Ethylbenzol

Für alle hier untersuchten Zeolithproben liegt der Umsatz an Ethylbenzol zu Benzol und den drei Diethylbenzolisomeren umso höher, je höher der Ammoniumaustauschgrad ist. Dies gilt jedoch nur für Proben von Zeolith Y, die ein gleich hohes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis besitzen. Zudem besitzen die Zeolithproben mit einem hohen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eine sehr viel höhere Aktivität als kommerzieller Zeolith Y mit einem niedrigeren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und gleicher Dichte an Säurezentren. So beträgt zum Beispiel der Umsatz in der stationären Phase an den Proben H,Na-Y-1-3,8-100 und H,Na-Y-4-3,5-99 19,4 % bzw. 14,2 % und an Probe H,Na-Y-1-2,8-78 nur 4,9 % (Bilder 6.13 und 6.14, sowie Tabelle 6.2). Im Gegensatz zu dem hier untersuchten Zeolith H,Na-Y beobachteten Weihe et al. [53] an Zeolith La,Na-Y nur eine unwesentliche Aktivitätssteigerung bei gleichem Austauschgrad an Lanthanionen, obwohl $\Delta n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ in [53] größer ist (Zunahme von 2,6 auf 4,5) als in der hier vorliegenden Arbeit. Die Ursache für die nur geringe Zunahme des Umsatzes an den Zeolithproben La,Na-Y bei Erhöhung des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses könnte eine um 20 °C niedrigere Reaktionstemperatur (180 °C anstelle von 200 °C in dieser Arbeit) sein. Ein niedriger Austauschgrad von Natriumionen gegen Lanthanionen von ca. 24 % könnte ebenfalls die Ursache für den geringen Umsatzunterschied sein.

Der höhere Umsatz von Ethylbenzol für Proben mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wird durch das Fehlen benachbarter Säurezentren hervorgerufen. Dadurch gewinnen die verbleibenden Säurezentren an Stärke, wie die Autoren von [60] bereits zeigten. Sie erhöhten das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von Zeolith Y jedoch nicht mittels Synthese, sondern sie dealuminierten Zeolith Y zu unterschiedlichen Graden mit Ammoniumhexafluorosilicat. Da diese Dealuminierung in wässriger Lösung erfolgt, verbleibt kein Extragerüstaluminium in der Probe. Zudem wird aus dem Zeolithgerüst herausgelöstes Aluminium durch Silicium ersetzt [89, 90]. Ein Einfluss von Extragerüstaluminiumspezies sowie geringerer Kristallinität kann also in [60] ausgeschlossen werden. Aufgrund des zu erwartenden noch geringen Umsatzes an den

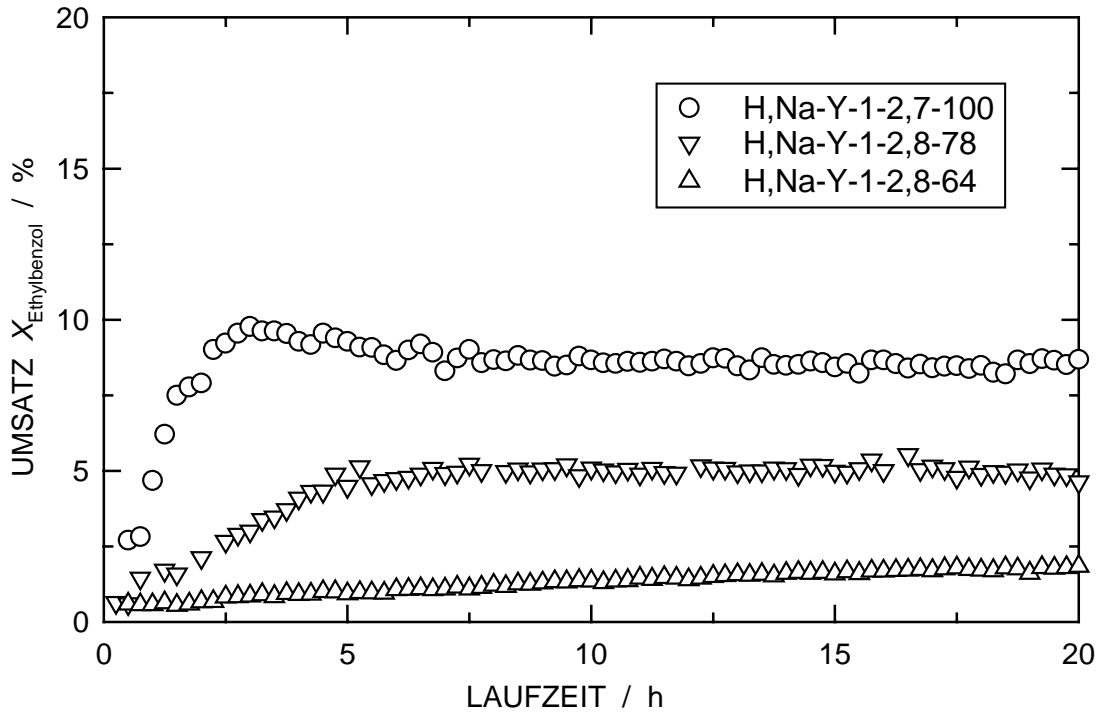


Bild 6.13: Umsatz in der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 1 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad ($T_{\text{Reaktion}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 180 \text{ mg}$, $p_{\text{E-Bz}} = 1,35 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{E-Bz}} = 181 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

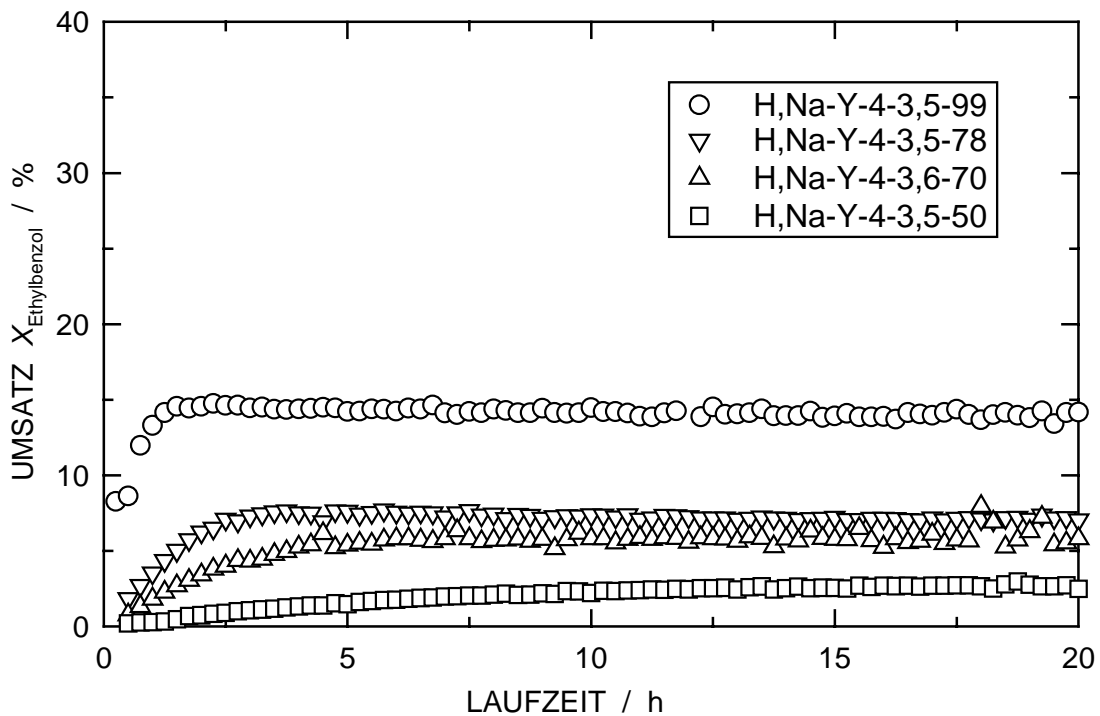


Bild 6.14: Umsatz in der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad ($T_{\text{Reaktion}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 180 \text{ mg}$, $p_{\text{E-Bz}} = 1,35 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{E-Bz}} = 181 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabelle 6.2: Umsatz, Diethylbenzoldefizit und Isomerenverteilung der Diethylbenzolisomeren an Zeolith Y mit hohem und niedrigem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und variierendem Austauschgrad in der stationären Phase nach 20 h Laufzeit.

Probe	$X_{E-Bz} / \%$	$D_{DE-Bz} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$I_{1,3-DE-Bz} / \%$	$I_{1,4-DE-Bz} / \%$	$I_{1,2-DE-Bz} / \%$
H ₁ Na-Y-1-2,7-100	8,7	0,34	63,2	32,0	4,8
H ₁ Na-Y-1-2,8-78	4,9	0,31	60,6	34,0	5,4
H ₁ Na-Y-1-2,8-64	1,8	0,20	60,8	39,2	0,0
H ₁ Na-Y-1-3,8-100	19,4	1,11	64,2	30,5	5,3
H ₁ Na-Y-1-3,8-94	12,9	0,58	64,1	30,8	5,1
H ₁ Na-Y-1-3,8-70	7,0	0,23	62,9	32,3	4,8
H ₁ Na-Y-1-3,5-52	2,7	0,17	63,3	36,7	0,0
H ₁ Na-Y-4-3,5-99	14,2	0,49	64,0	30,6	5,3
H ₁ Na-Y-4-3,5-78	7,2	0,99	63,5	32,1	4,4
H ₁ Na-Y-4-3,6-70	5,8	0,19	63,1	32,6	4,3
H ₁ Na-Y-4-3,5-50	2,7	0,08	64,1	35,9	0,0

Proben H,Na-Y-1-2,9-52 und Na,H-Y-1-3,0-25 (niedrigerer Umsatz beim Cracken von n-Octan als für Probe H,Na-Y-1-2,8-64, vgl. Tabelle 6.3) wurde auf Experimente der Ethylbenzoldisproportionierung verzichtet.

Wie Tabelle 6.2 zu entnehmen ist, wird für Zeolithproben mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und Kristallen mit 1 bis 2 μm Größe ein teilweise erheblich höherer Umsatz an Ethylbenzol beobachtet als für vergleichbare Proben mit großen Kristallen. Beispielsweise beträgt der Umsatz an Ethylbenzol für die Probe H,Na-Y-1-3,8-100 19,4 %; für die Probe H,Na-Y-4-3,5-99 mit den größeren Kristallen wurde ein Umsatz von nur 14,2 % ermittelt. Es könnte nun angenommen werden, die unterschiedlichen Kristallgrößen (und die damit verbundenen unterschiedlichen Diffusionseigenschaften) seien die Ursache für die Umsatzunterschiede. Wahrscheinlicher ist jedoch die Vermutung, dass $\Delta n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 0,3$ der Grund der unterschiedlich hohen Umsätze darstellt. Neuber et al. [60] beobachteten ebenfalls einen um 2 % höheren Umsatz an Proben von Zeolith Y mit $\Delta n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 0,2$ (Dealuminierung mit Ammoniumhexafluorosilicat durchgeführt).

Die Länge der Induktionsphase nimmt für die Probenserien mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis sowie mit höherem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und großen Kristallen mit steigendem Austauschgrad Na^+ gegen NH_4^+ ab. Die Länge der Induktionsphase beträgt für diese Proben 1,5 bis 5,0 h. Eine Verkürzung der Induktionsphase mit zunehmender Aktivität der Zeolithproben wurde bereits von Karge et al. [58] und Weiß et al. [59] berichtet. Sie zeigten, dass die Induktionsphase, in der höhere Alkylaromaten (vermutlich polyalkylierte Diphenylethane) als katalytisch aktive Spezies gebildet werden, umso kürzer ist, je mehr und je stärkere Säurezentren vorhanden sind. Bei Umsätzen $X_{\text{E-Bz}} < 3\%$ war die Induktionsphase während der Laufzeit der Experimente noch nicht abgeschlossen, der Umsatz nimmt sehr langsam, aber stetig zu. Dies trifft für die Proben H,Na-Y-1-3,5-52, H,Na-Y-4-3,5-50 und Na,H-Y-1-3,0-25 zu, die eine besonders geringe rechnerische Dichte an Säurezentren besitzen (vgl. Tabelle 5.4). Für die Probenserie mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und kleinen Kristallen tritt eine weitere Besonderheit auf: Unabhängig vom Austauschgrad beträgt die Länge der Induktionsphase ca. 2 h (außer für Probe H,Na-Y-1-3,5-52, wie zuvor besprochen; Bild 6.15). Dies könnte eine Folge des etwas höheren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses ($\Delta n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 0,3$) sein.

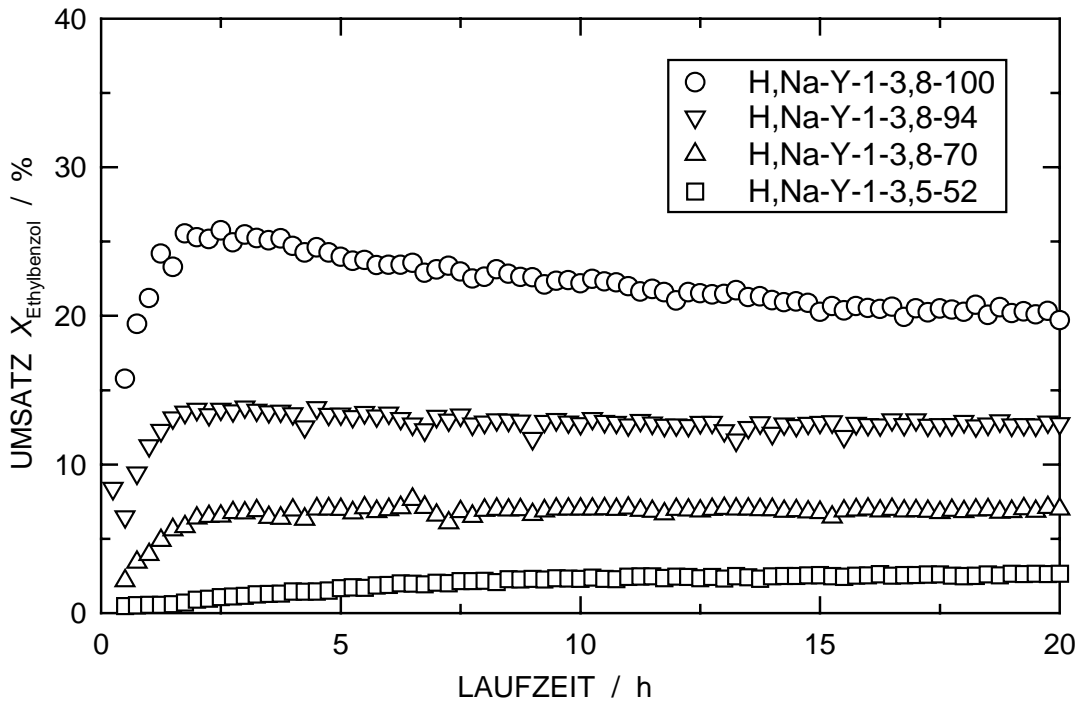


Bild 6.15: Umsatz in der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad. ($T_{\text{Reaktion}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 180 \text{ mg}$, $p_{\text{E-Bz}} = 1,35 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{E-Bz}} = 181 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Proben mit einem niedrigen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und einem niedrigen Umsatz weisen ein vergleichsweise niedriges Defizit an Diethylbenzol ($D_{\text{DE-Bz}}$, Tabelle 6.2) auf. Laut [59] hängt die Größe des Defizits nur von der Zahl zugänglicher Säurezentren ab. Dies trifft durchaus für Proben mit gleichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis aber unterschiedlichem Austauschgrad zu. Jedoch nimmt $D_{\text{DE-Bz}}$ für Zeolith Y mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis sehr viel geringere Werte an als für vergleichbare Proben mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Möglicherweise ist für die Höhe des Defizits nicht allein die Zahl der zugänglichen Säurezentren entscheidend, sondern auch andere Faktoren wie beispielsweise die Aktivität der Zeolithproben oder die Säurestärke der aktiven Zentren.

An Zeolith La,Na-Y mit unterschiedlichem Lanthanaustauschgrad und daraus resultierenden verschieden hohen Umsätzen an Ethylbenzol zeigten Weihe [7] und Weiß [78], dass die Isomerenverteilung der Diethylbenzole vom Umsatz abhängt und nicht – wie von anderen Autoren behauptet [91] – durch das thermodynamische Isomergleichgewicht bestimmt ist. Vergleichbar mit den Ergebnissen in [78] wurde innerhalb der Diethylbenzolisomeren ein Isomerenanteil an 1,4-Diethylbenzol von 30 bis 40 % erhalten (Tabelle 6.2). Bei vergleichsweise hohem Umsatz ist der Isomerenanteil

$I_{1,4-DE-Bz}$ niedrig. Entgegengesetzt dazu bildet sich 1,2-Diethylbenzol erst bei Umsätzen ab ca. 5 %. Da sich diese Effekte kompensieren, beträgt der Anteil des mengenmäßig stets dominierenden Isomers, also von 1,3-Diethylbenzol, unabhängig vom Umsatz immer ca. 63 bis 64 % für Proben mit hohem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Für Zeolithproben mit einem niedrigen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis nimmt der Isomerenanteil $I_{1,3-DE-Bz}$ mit dem Umsatz ab.

6.2.3.2 Cracken von n-Octan

Die Aktivitäten der verschiedenen H,Na-Y Zeolithe bzgl. des Crackens von n-Octan verhalten sich ähnlich wie der Umsatz von Ethylbenzol während der stationären Phase. Für die 3 untersuchten Probenserien steigt der Umsatz mit zunehmendem Austauschgrad an. Dabei wird für Zeolithproben mit einem hohen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis ebenfalls ein höherer Umsatz beobachtet als für Proben mit niedrigem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und der rechnerisch gleichen Dichte an Säurezentren (vgl. Bilder 6.16 und 6.17). Auch hier schlagen sich kleine Schwankungen im n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis ($\Delta n_{Si}/n_{Al} = 0,3$) im Umsatz nieder (Proben H,Na-Y-4-3,5-99 und H,Na-Y-1-3,8-100; Tabelle 6.3). Die in Tabelle 6.3

Tabelle 6.3: Ergebnisse des Crackens von n-Octan nach 1,75 h Laufzeit an verschiedenen Proben von Zeolith Y.

Probe	X / %	Koks ^{a)} / Ma.-%	$S_{(C1+C2)}$ / %	$S_{(C3+C4)}$ / %	CMR
H,Na-Y-1-2,7-100	52,0	12,7	7,9	78,0	0,48
H,Na-Y-1-2,8-78	28,0	0,0	7,7	77,1	0,95
H,Na-Y-1-2,8-64	24,4	0,0	8,0	75,0	1,37
H,Na-Y-1-2,9-52	18,0	0,0	9,0	73,5	2,03
Na,H-Y-1-3,0-25	6,8	0,0	12,9	66,7	6,63
H,Na-Y-1-3,8-100	73,4	17,4	8,4	77,2	0,33
H,Na-Y-1-3,8-94	69,3	17,8	8,7	77,3	0,36
H,Na-Y-1-3,8-70	67,8	14,5	8,8	76,6	0,41
H,Na-Y-1-3,5-52	40,8	3,3	7,7	77,4	0,82
H,Na-Y-4-3,5-99	67,0	16,3	8,2	77,3	0,36
H,Na-Y-4-3,5-78	62,7	13,3	8,4	77,4	0,47
H,Na-Y-4-3,6-70	59,5	13,8	8,3	77,1	0,44
H,Na-Y-4-3,5-50	41,5	4,6	7,7	77,3	0,78

^{a)} Koksgehalt nach 6,25 h Laufzeit ermittelt.

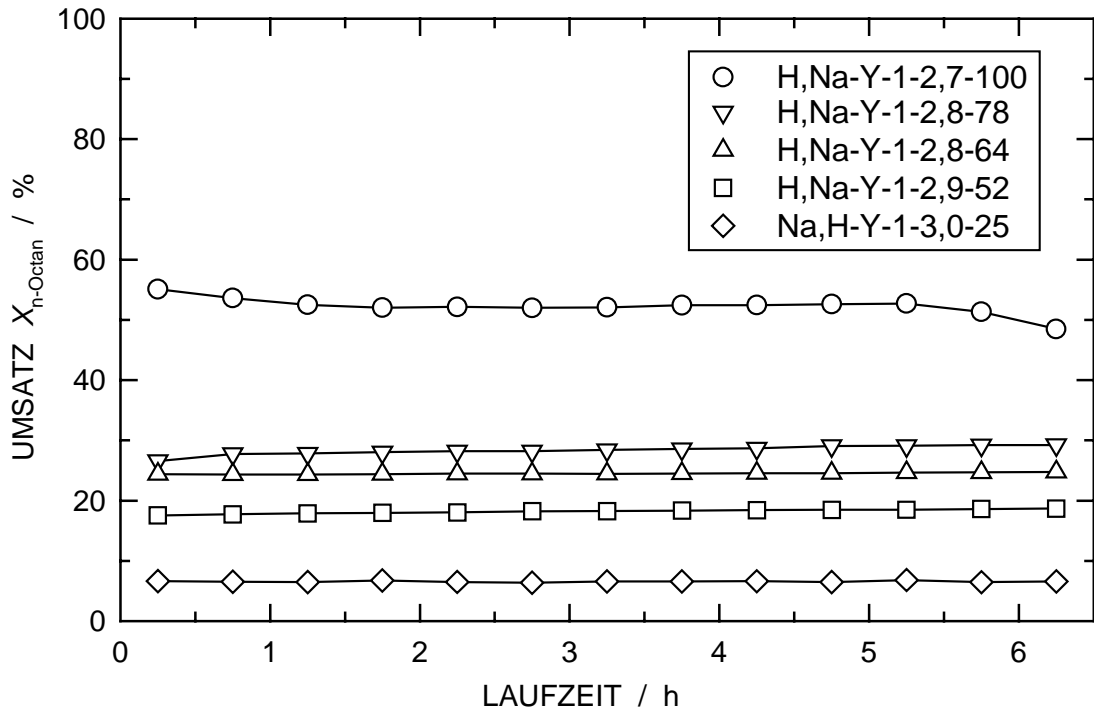


Bild 6.16: Umsatz von n-Octan an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 1 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad ($T_{\text{Reaktion}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$, $p_{\text{n-Octan}} = 1,39 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{n-Octan}} = 118 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

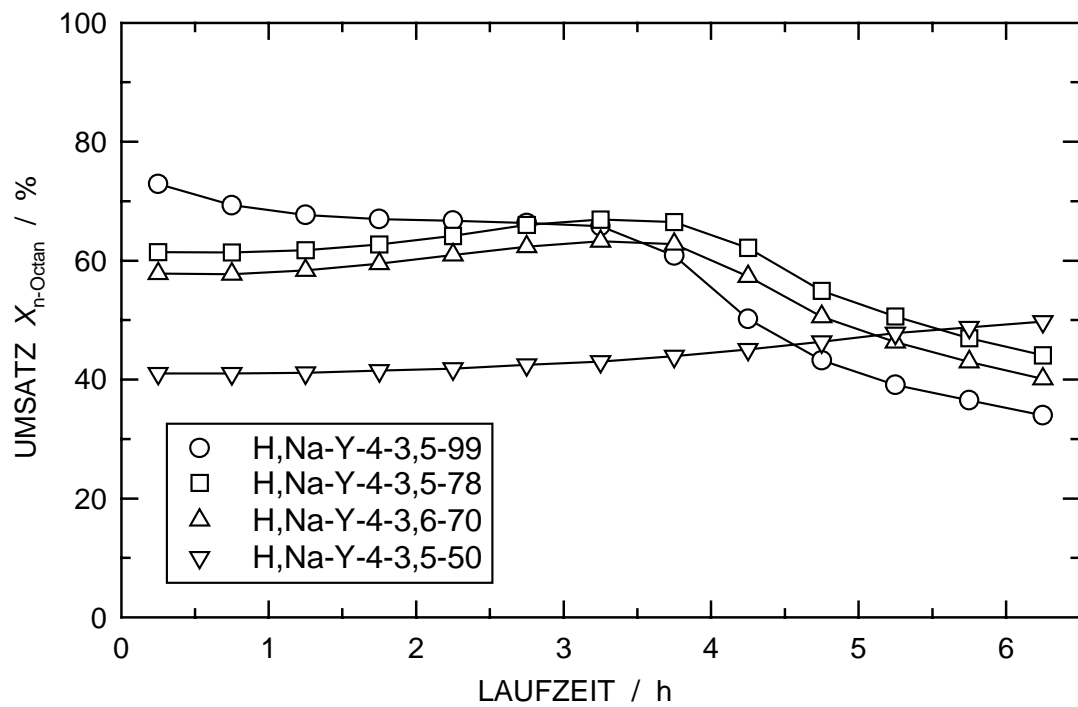


Bild 6.17: Umsatz von n-Octan an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad ($T_{\text{Reaktion}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$, $p_{\text{n-Octan}} = 1,39 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{n-Octan}} = 118 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

aufgeführten Werte wurden nach 1,75 h Laufzeit bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein quasi-stationärer Umsatz beobachtet; Desaktivierung trat bei einigen Zeolithproben erst später ein.

An einigen der Zeolithproben wurde nach 4,25 h Laufzeit Desaktivierung beobachtet. Dies trifft für Proben mit einem hohen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und einem Austauschgrad von Na^+ gegen NH_4^+ von $\geq 70\%$ zu. Für die Probenserie mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wurde nur für die Probe H,Na-Y-1-2,7-100 eine schwache Desaktivierung festgestellt. Der für diese Probe beobachtete Umsatz von 52 % stellt somit einen Grenzwert dar (Bild 6.18). Nur Zeolithproben mit $X_{\text{n-Octan}} > 52\%$ desaktivieren, alle anderen Proben zeigen über die Dauer der Experimente praktisch konstante Umsatzwerte. Nur die desaktivierenden Zeolithproben wiesen nach 6,25 h Laufzeit einen nennenswerten Koksgehalt von $> 10 \text{ Ma.-%}$ auf (Tabelle 6.3). Dieser Koksgehalt ist ausreichend, um die Poren von Zeolith Y so zu verstopfen, dass die Aktivität des Zeolithkatalysators beeinträchtigt wird. Die Proben H,Na-Y-1-2,8-78, H,Na-Y-1-3,8-100 sowie H,Na-Y-4-3,5-99 wiesen sogar eine leichte Aktivitätssteigerung auf, die möglicherweise durch den Aufbau von oligomeren Spezies während der Umsetzung bedingt ist. Im Gegensatz zu dem relativ lang anhaltenden stationären Umsatz beobachteten andere Autoren [8,9] für das Cracken von n-Heptan an Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bereits zu Beginn der Experimente eine starke Desaktivierung. Grund hierfür stellt vermutlich eine hohe Beladung des Trägergasstroms dar (15 Vol.-% [8] bzw. 10 Vol.-% [9] anstelle von 1,4 Vol.-% in dieser Arbeit), die eine Desaktivierung durch Verkokung beschleunigt.

Eine weitere Möglichkeit, die Umsätze des Crackens von n-Octan mit denen der Ethylbenzoldisproportionierung zu vergleichen, ist die Auftragung dieser Umsätze gegeneinander (Bild 6.18; n-Octan: 1,75 h Laufzeit, Ethylbenzol: 10 h Laufzeit). Bis zu einem Ethylbenzolumsatz von 10 % steigt auch die Aktivität im Cracken von n-Octan an. Bei Umsätzen $X_{\text{E-Bz}} > 10\%$ ist die Aktivitätszunahme in der Ethylbenzoldisproportionierung nur noch von einer geringfügigen Aktivitätssteigerung im Cracken von n-Octan begleitet. Dies trifft jedoch nur für die Proben mit einem hohen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zu (obere Kurve in Bild 6.18). Für die Probenserie mit einem niedrigen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ist die maximale Aktivität ($X_{\text{n-Octan}} = 52\%$) bei einem Umsatz $X_{\text{E-Bz}} < 10\%$ erreicht. Durch das Fehlen benachbarter Säurezentren besitzen die

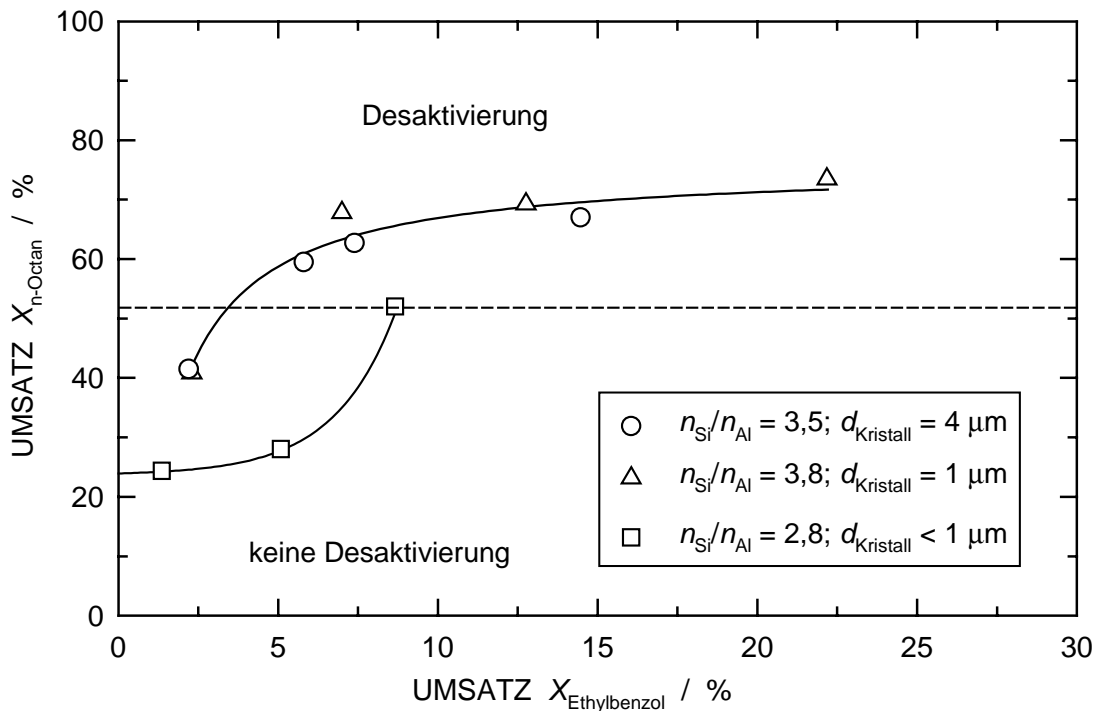


Bild 6.18: Umsätze beim Cracken von n-Octan und bei der Ethylbenzoldisproportionierung an Zeolith Y mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen und Kristallgrößen.

Proben von Zeolith Y mit hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bereits bei einem Ammoniumaustauschgrad von 50 % eine hohe Aktivität. Bei noch höheren Austauschgraden nimmt die Aktivität von Zeolith Y nur noch geringfügig mit der Dichte der sauren Zentren zu. Im Gegensatz dazu nimmt die Aktivität von Zeolith Y mit niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bei einer Erhöhung des Austauschgrads von 78 % auf 100 % stark zu. Hier ist also die Dichte der Säurezentren von größerer Bedeutung als die Säurestärke der einzelnen Zentren.

Bei niedrigen Umsätzen werden während des Crackens von n-Octan mehr Olefine als Paraffine gebildet, was auf einen schlechten Hydridtransfer hindeutet. Als Hauptprodukte entstehen generell hauptsächlich C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe. Dies deutet auf die Dominanz des klassischen Crackmechanismus hin, der in weitporigen Zeolithen bevorzugt abläuft. Jedoch war die Reaktionstemperatur mit 500 °C relativ hoch, sodass auch zu einem gewissen Maß der Haag-Dessau-Mechanismus ablaufen kann. Als Vergleichskriterien für die drei Probenreihen von Zeolith Y dienen daher im folgenden die Selektivität für Methan, Ethan und Ethen (Haag-Dessau-Crackprodukte), $S_{\text{C}_1+\text{C}_2}$, die Selektivität für C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe (Olefine und Paraffine;

Produkte des klassischen Crackmechanismus), S_{C3+C4} , sowie das Cracking Mechanism Ratio (*CMR*).

Für die Probenserie mit einem niedrigen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis wird mit sinkendem Austauschgrad ein stark ansteigendes *CMR* beobachtet. Parallel dazu steigt S_{C1+C2} , während S_{C3+C4} sinkt (vgl. Tabelle 6.3). Folglich ist der monomolekulare Crackmechanismus bei Proben mit einem niedrigen Austauschgrad und einer daraus resultierenden geringen Dichte an Säurezentren zu einem höheren Grad an der Produktbildung beteiligt. Ähnliches wurde auch schon von Gianetto et al. [92] berichtet. Diese Autoren beobachteten ein verstärktes Auftreten des monomolekularen Crackmechanismus in Zeolith Y, wenn die Dichte an Säurezentren durch Dealuminierung erniedrigt wurde. Das n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis der in [92] untersuchten Proben betrug 3,0 und 35,0. Für die Zeolithproben mit hohem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, nimmt das *CMR* ebenfalls mit abnehmendem Austauschgrad zu. Jedoch ist der Anstieg des *CMR* weniger ausgeprägt als für Zeolithproben mit einem niedrigen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis; das *CMR* nimmt nur Werte < 1 an. Anders verhalten sich dagegen die Selektivitäten S_{C1+C2} und S_{C3+C4} für die hier untersuchten Proben von Zeolith Y. Die Selektivität für C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe nimmt, unabhängig vom Austauschgrad, einen konstanten Wert von 77 % an. Zudem nimmt S_{C1+C2} für Proben mit einem Austauschgrad von 50 % sogar niedrigere Werte als mit hohem Austauschgrad an (Tabelle 6.3). Bisher konnte keine Erklärung für die gegenläufigen Effekte für *CMR* und S_{C1+C2} gefunden werden.

6.3 Stofftransport in Zeolith Y

Im Folgenden werden jeweils nur Probenpaare mit einem vergleichbar hohem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und gleichem Ammoniumaustauschgrad für die Testreaktionen verwendet. Das einzige Unterscheidungskriterium stellt die Kristallgröße dar. Auf diese Weise sollen Fehlinterpretationen vermieden werden. Nur für Vorversuche wurden Kristalle von Zeolith Y mit unterschiedlich hohem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis verwendet, da hier der Unterschied in der Kristallgröße maximal ist.

6.3.1 Stofftransport von großen Molekülen ($d_{\text{Molekül}} \geq d_{\text{Pore}}$)

Als Testreaktion für Effekte des Stofftransports von großen Molekülen wurde das Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol gewählt. Mit einem kritischen Durchmesser von

ca. 0,95 nm [10-12] ist das 1,3,5-Triisopropylbenzolmolekül zwar etwas größer als die Porenabmessungen von Zeolith Y ($d_{\text{pore}} = 0,74$ nm) [29]. Jedoch sind das Zeolithgerüst und vor allem die Moleküle keine starren Gebilde, sondern sie unterliegen, abhängig von der Temperatur, unterschiedlich starken (Deformations-) Schwingungen. So können beispielsweise Moleküle mit kritischen Durchmessern von bis zu 1,02 nm in die Poren von Faujasit diffundieren [93].

Das Cracken von 1,3,5-Triisopropylbenzol eignet sich besonders gut als Testreaktion, da, anders als beim Cracken von Paraffinen, nur wenige Produkte gebildet werden. Durch Dealkylierung werden 1,3-Diisopropylbenzol (und Isomerisierungsprodukte), Cumol, Benzol und Propen gebildet; ferner entsteht Koks als Nebenprodukt. Da Zeolith Y bzgl. 1,3,5-Triisopropylbenzol eine hohe Crackaktivität besitzt, wurden, wie auch in anderen Arbeiten [10-12], die Zeolithkatalysatoren nicht in reiner Form verwendet. Bei zu hohen Reaktionstemperaturen wurde ein vollständiger Umsatz erzielt. Daher wurden die Zeolithproben mit Inertmaterial (Kieselgel 60) auf 2,2 Ma.-% verdünnt, und die Reaktionstemperatur wurde auf 170 °C reduziert. Auf diese Weise wurde für die aktivste Probe (H,Na-Y-1-3,8-100) ein möglichst hoher, aber kein vollständiger Umsatz eingestellt. Da für alle anderen Proben ein niedrigerer Umsatz erwartet wurde, konnten die Umsatzunterschiede miteinander verglichen werden.

Wie auch schon während der Disproportionierung von Ethylbenzol und dem Cracken von n-Octan beobachtet wurde, besitzen Zeolithproben mit einem höheren Ammoniumaustauschgrad eine gesteigerte Aktivität. Zusätzlich konnten nun auch Unterschiede in der Kristallgröße anhand des Umsatzes beobachtet werden. Unabhängig vom Austauschgrad wird für die Proben mit den kleineren Kristallen ein höherer Umsatz beobachtet als für entsprechende Proben mit größeren Kristallen. Für Proben mit einem Austauschgrad von 100 % und 50 % ist dies in Bild 6.19 dargestellt. Jedoch beruhen die Umsatzunterschiede nicht auf längeren Diffusionswegen in den größeren Kristallen, sondern auf verschieden großen äußeren Kristalloberflächen. Die Kristalloberflächen der Proben mit kleineren und größeren Kristallen differieren um einen Faktor von ca. 10 (vgl. Kapitel 6.2.1). Dieser Faktor konnte jedoch nicht in der Höhe der Umsätze wiedergefunden werden; möglicherweise wird die Höhe der Umsätze von anderen Faktoren, wie beispielsweise der Desaktivierung, beeinflusst. Grund für die Annahme,

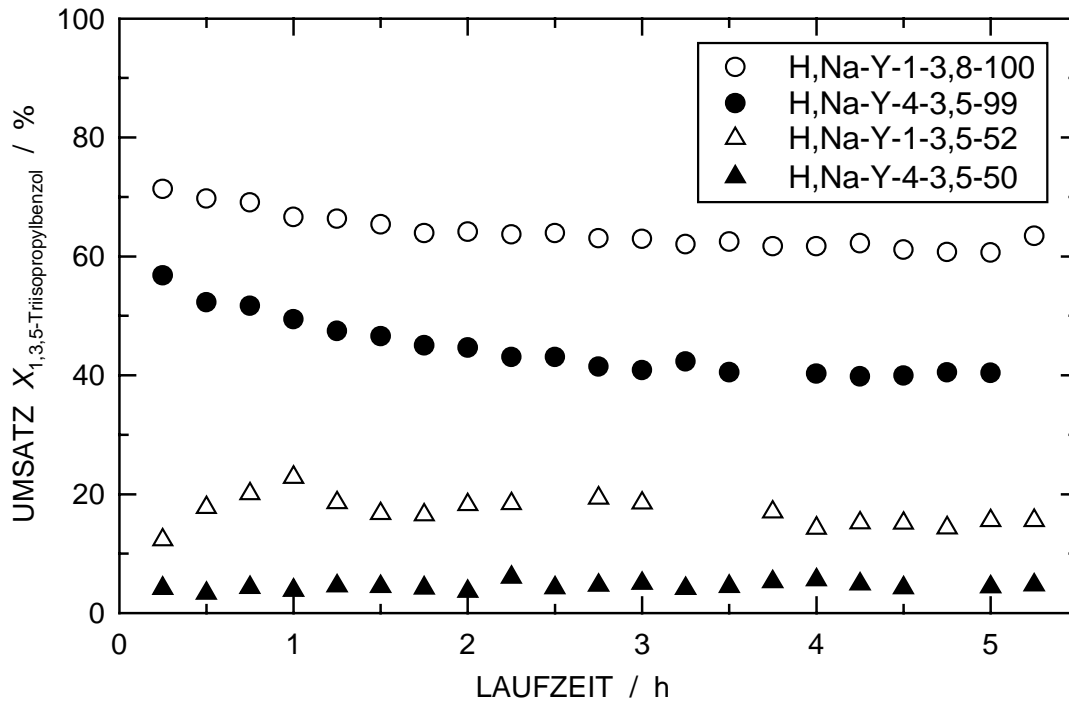


Bild 6.19: Umsatz von 1,3,5-Triisopropylbenzol an Zeolith H,Na-Y mit verschiedenen Ammoniumaustauschgraden, $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$ und $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ ($W/F_{1,3,5\text{-TiPBz}} = 151 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$).

1,3,5-Triisopropylbenzol könne nicht in die Poren von Zeolith Y diffundieren, sind die Berechnungen von Al-Khattaf et al. [12]. Bei einer Kristallgröße von $1 \mu\text{m}$ und einer Reaktionstemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Porennutzungsgrad η nur noch 0,45 (Bild 4.6). Bei einer Reaktionstemperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ dürfte η demnach Werte von $ca. 0,00 \leq \eta \leq 0,10$ annehmen. Auch Aguiar et al. [10] sind der Meinung, dass 1,3,5-Triisopropylbenzol bei einer Reaktionstemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht in die Poren von Zeolith Y diffundieren kann. Daher befinden sich die zugänglichen Säurezentren auf der äußeren Oberfläche und am Porenmund von Zeolith Y.

Als Reaktionsprodukte konnten 1,3- und 1,4-Diisopropylbenzol, Cumol und Propen nachgewiesen werden. Mit 2 % bis 31 % Ausbeute (je nach Höhe des Umsatzes) war 1,3-Diisopropylbenzol das Hauptprodukt. Das Produktgemisch enthielt kein Benzol, was auf eine nur unvollständige Dealkylierung/Crackreaktion schließen lässt. An den größeren Kristallen wurde für fast vollständig ausgetauschte Zeolithproben eine Selektivität für 1,3-Diisopropylbenzol von ca. 60 % und an den kleineren Kristallen von ca. 50 % beobachtet. Ganz andere Resultate erzielten Al-Khattaf und de Lasa [11]

während des Crackens von 1,3,5-Triisopropylbenzol. Sie erhielten Propen als Hauptprodukt und beobachteten mit zunehmender Kristallgröße eine sinkende Selektivität für 1,3-Diisopropylbenzol. Mögliche Ursachen hierfür sind die Katalysatorvorbehandlung und die stark unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Vor der Reaktion wurden die Katalysatoren mit Hilfe von Wasserdampf dealuminiert ("gesteamt"). Dadurch entstehen Makroporen, die voluminösen Molekülen die Diffusion erleichtern. Darüber hinaus sind bei den von Al-Khattaf und de Lasa [11] angewandten höheren Reaktionstemperaturen ($350\text{ °C} \leq T_{\text{Reaktion}} \leq 550\text{ °C}$) ein anderes Diffusionsverhalten sowie ein anderes Produktspektrum zu erwarten.

6.3.2 Stofftransport von kleinen Molekülen ($d_{\text{Molekül}} < d_{\text{Pore}}$)

6.3.2.1 Vorversuche

Wie bereits in Kapitel 6.2.4.2 beschrieben, konnten anhand der Umsätze während des Crackens von n-Octan keine Rückschlüsse auf die Kristallgröße des verwendeten Zeolithkatalysators gezogen werden. An Zeolith Y mit unterschiedlich großen Kristallen wurden nur geringfügige Abweichungen in den Umsätzen beobachtet, die auf geringfügige Unterschiede im $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der beiden Zeolithproben mit großen und kleinen Kristallen zurückzuführen sind.

Jedoch konnten Al-Khattaf und de Lasa [11] trotz eines gleich hohen Umsatzes während des Crackens von 1,3-Diisopropylbenzol zwischen FCC-Katalysatoren unterscheiden, die größere und kleinere Kristalle enthielten (Kapitel 4.4.4.1). Da Benzol in den Poren von Zeolith Y schneller als Cumol diffundiert, beobachteten die Autoren von [11] bei niedrigeren Reaktionstemperaturen mit dem FCC-Katalysator, der die größeren Kristalle enthielt, eine niedrigere Selektivität für Cumol und eine höhere Selektivität für Benzol als für den Katalysator mit den kleineren Kristallen. Es wurde nun versucht, diesen Sachverhalt auf das Cracken an Zeolith Y mit unterschiedlich großen Kristallen zu übertragen. Kärger und Ruthven [16] berichteten über das unterschiedliche Diffusionsverhalten der Isomere cis-2-Buten und trans-2-Buten in Zeolith Na-X (Kapitel 4.4.3). Da cis-2-Buten während der Diffusion mehr Stöße mit der Wand eines Superkäfigs erleidet als trans-2-Buten, ist die Wahrscheinlichkeit höher, auf ein Säurezentrum zu treffen und Folgereaktionen einzugehen, z.B. Isomerisierung, Oligomerisierung oder Cracken. Je größer also ein Zeolithkristall ist, umso höher müsste die Ausbeute von trans-2-Buten im Vergleich zur Ausbeute an cis-2-Buten sein. Um zu

testen, ob cis- und trans-2-Buten auch unter Reaktionsbedingungen unterschiedlich schnell diffundieren, wurden Crackreaktionen (Cracken von n-Octan, iso-Octan und n-Decan) an Zeolithproben mit der höchsten Differenz in ihrer Kristallgröße ($< 1 \mu\text{m}$ und $4 \mu\text{m}$; entspricht den Proben H,Na-Y-1-2,8-78 und H,Na-Y-4-3,5-99) untersucht, und das Verhältnis $Y_{\text{t-2-Bu}}/Y_{\text{c-2-Bu}}$ wurde verglichen.

Die Werte $Y_{\text{t-2-Bu}}/Y_{\text{c-2-Bu}}$, die während des Crackens von n-Octan, iso-Octan und n-Decan erhalten wurden, sind in Tabellen 6.4, 8.5 und 8.6 dargestellt. Die Zahlenwerte innerhalb einer Spalte sind von der Laufzeit des Experiments abhängig; der erste Wert entspricht einer Laufzeit von 15 min, alle nachfolgenden Werte wurden im Abstand von 30 min (n-Decan: 90 min) bestimmt. Während eines Experiments wurde zweimal (n-Decan: einmal) der Trägergasstrom variiert. Für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Volumenströme wurde während des Crackens von iso-Octan ein sinkendes $Y_{\text{t-2-Bu}}/Y_{\text{c-2-Bu}}$ -Verhältnis für die Zeolithproben mit $d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$ und $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ beobachtet. Dabei ist dieses $Y_{\text{t-2-Bu}}/Y_{\text{c-2-Bu}}$ -Verhältnis für große Kristalle stets geringer

Tabelle 6.4: Quotient aus $Y_{\text{trans-2-Bu}}$ und $Y_{\text{c-2-Bu}}$ während des Crackens von iso-Octan nach zunehmender Laufzeit.

$\dot{V}_{\text{N}_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	400 °C		500 °C		
	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$
50	1,1808	1,1908	1,1599	1,1780	1,1796
	1,1649	1,1545	1,1619	1,1255	1,1169
	1,1532	1,1219	1,1614	1,1267	1,1216
	1,1432	1,0938	1,1323	1,1258	1,1241
16	1,1769	1,1269	1,1693	1,1328	1,1281
	1,1564	1,0912	1,1655	1,1178	1,1157
	1,1301	1,0829	1,1543	1,1145	1,1079
	1,1029	1,0541	1,1287	1,1043	1,1043
8	1,1150	1,0845	1,1297	1,1181	1,1153
	1,0955	1,0677	1,1238	1,1018	1,1062
	1,0809	1,0619	1,1053	1,0946	1,1025
	1,0662	1,0500	1,0871	1,0859	1,0953

als für kleinere. Eine Ausnahme stellen die Werte zu Beginn der Reaktion (nach 15 min Laufzeit und einem Volumenstrom von $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) dar (Tabelle 6.4), die im weiteren Verlauf jedoch von anderen Effekten, z.B. der starken Desaktivierung, überlagert werden. Andererseits wurde jedoch für Kristalle von Zeolith Y mit gleicher Aktivität und unterschiedlicher Kristallgröße ($d_{\text{Kristall}} = 1 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{\text{Kristall}} = 4 \text{ }\mu\text{m}$) ein gleich hohes $Y_{\text{t-2-Bu=}}/Y_{\text{c-2-Bu=}}$ -Verhältnis gemessen. Dies lässt vermuten, dass der Grund für ein höheres $Y_{\text{t-2-Bu=}}/Y_{\text{c-2-Bu=}}$ -Verhältnis nicht die Kristallgröße sondern eine unterschiedliche Aktivität der Proben mit $d_{\text{Kristall}} < 1 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{\text{Kristall}} = 4 \text{ }\mu\text{m}$ ist.

Für das Cracken von n-Octan und n-Decan sind leicht gegensätzliche Trends für die unterschiedlich großen Kristalle im Quotienten $Y_{\text{t-2-Bu=}}/Y_{\text{c-2-Bu=}}$ sichtbar; eine Regelmäßigkeit ist jedoch nicht zu erkennen (Tabellen 8.5 und 8.6). Beim Cracken von n-Decan und iso-Octan werden besser stabilisierte Carbokationen gebildet; dadurch nehmen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit [94] als auch der Umsatz zu. Trotzdem läuft die Crackreaktion langsamer ab als die Diffusion der Reaktanden, d.h. die Crackreaktion bleibt weiterhin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Zukünftige Experimente sollten so durchgeführt werden, dass störende Einflüsse (Desaktivierung, intermolekulare Stöße) minimiert werden. Möglicherweise sind Simulationen dafür besser geeignet als Experimente.

6.3.2.2 Isomerisierung von 1-Hexen

Mit den bisher aufgeführten Reaktionen konnten Unterschiede in der Diffusion von Eduktmolekülen in Zeolith Y entweder überhaupt nicht oder nur schlecht sichtbar gemacht werden. Eine weitere Überlegung besteht daher darin, eine sehr schnelle Reaktion zu wählen. In einem solchen Fall wäre der Stofftransport langsam und geschwindigkeitsbestimmend. Wie in den Kapiteln 6.2.4.2 und 6.3.2.1 gezeigt, sind Crackreaktionen "zu langsam". Wesentlich schneller laufen Isomerisierungsreaktionen ab, wobei Doppelbindungsisomerisierungen wiederum eine größere Reaktionsgeschwindigkeit als Gerüstisomerisierungen besitzen [17, 18]. Als besonders geeignet hat sich dabei die Isomerisierung von 1-Hexen erwiesen. Im Gegensatz zum Cracken von Paraffinen werden nur wenige verschiedene Reaktionsprodukte gebildet. Mögliche Produkte von 1-Hexen während einer Doppelbindungsisomerisierung sind cis- und trans-2-Hexen sowie cis- und trans-3-Hexen.

Zunächst wurde Zeolith H,Na-Y mit einem Austauschgrad von 70 % und Kristallgrößen von 1 μm und 4 μm untersucht. Wie Bild 6.20 zu entnehmen ist, deaktivieren alle Zeolithproben mit zunehmender Laufzeit. Grund hierfür ist die Bildung von Koks, der sich aus Olefinen besonders leicht bildet. Als Produkte entstehen, wie auch in früheren Arbeiten [95, 96], mehr 2- als 3-Hexene, wobei jeweils die trans-Isomeren bevorzugt sind. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C tritt nur Doppelbindungsisomerisierung ein; der Anteil an Gerüstisomerisierung und an Crackreaktionen ist vernachlässigbar gering.

An der Zeolithprobe mit den größeren Kristallen wird ein deutlich geringerer Umsatz von 1-Hexen beobachtet. Dies könnte ein Anzeichen für die längeren Diffusionswege in den um den Faktor 3 größeren Kristallen sein. Um diese Vermutung zu bekräftigen, wurden die Proben mit unterschiedlich großen Kristallen im Mörser zerkleinert und ebenfalls der 1-Hexenisomerisierung unterzogen. Die Zerkleinerung der Kristalle und die damit verbundene Verkürzung der Diffusionswege führt zu einer Umsatzerhöhung (Bild 6.20). Die nun nur noch geringfügigen Umsatzunterschiede zwischen den ursprünglich verschieden großen Kristallen sind entweder die Folge einer nicht gleichmäßigen Zerkleinerung und/oder von geringfügigen Unterschieden im $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Daher wurden auch Mischungen von Zeolithproben mit unterschiedlich großen Kristallen (1 - 2 μm und 4 μm) hergestellt. Wie aus Bild 6.21 zu entnehmen ist, wurde für die Probe, die nur Kristalle vom 4 μm Größe enthielt, der geringste Umsatz beobachtet. Mit zunehmendem Anteil an kleineren Kristallen nimmt auch der Umsatz an 1-Hexen zu. Jedoch ist diese Umsatzzunahme nicht linear wie die Abnahme der mittleren Kristallgröße in den einzelnen gemischten Zeolithproben (vgl. Tabelle 6.1). Ein direkter Zusammenhang des 1-Hexenumsatzes mit der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle ist daher nicht ersichtlich. Würde die Höhe des Umsatzes nur von der äußeren Oberfläche abhängen, müssten die Umsätze der Proben, die zu 100 Ma.-% und zu 75 Ma.-% große Kristalle enthalten, am dichtesten benachbart sein. Der größte Abstand der Umsatzkurven müsste zwischen den Proben mit 25 Ma.-% und 0 Ma.-% an großen Kristallen bestehen. Das Vorliegen eines Effekts der äußeren Oberfläche der Kristalle, in diesem Fall hervorgerufen durch Filmdiffusionshemmung, ist daher weniger wahrscheinlich. Um jedoch eine Verfälschung der Ergebnisse durch Filmdiffusionshemmung ausschließen zu können, wurden diesbezüglich Tests durchgeführt.

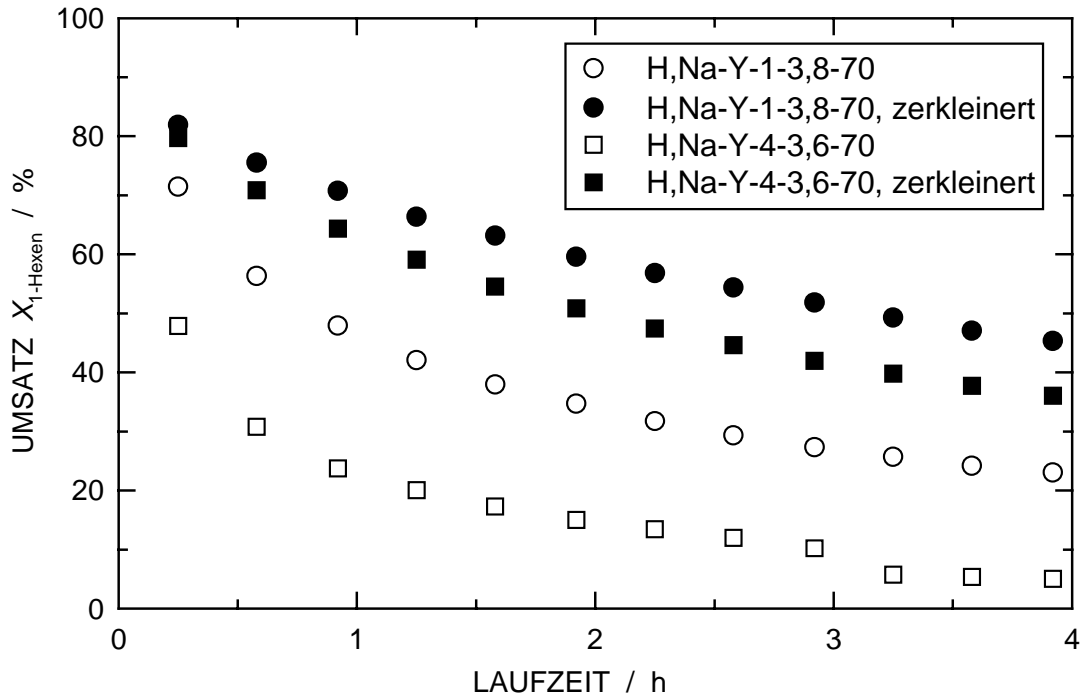


Bild 6.20: Umsatz von 1-Hexen in der Isomerisierung an Zeolith H,Na-Y mit kleinen und großen Kristallen. ($T_{\text{Reaktion}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 19,9 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 16 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{1\text{-Hexen}} = 5,2 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

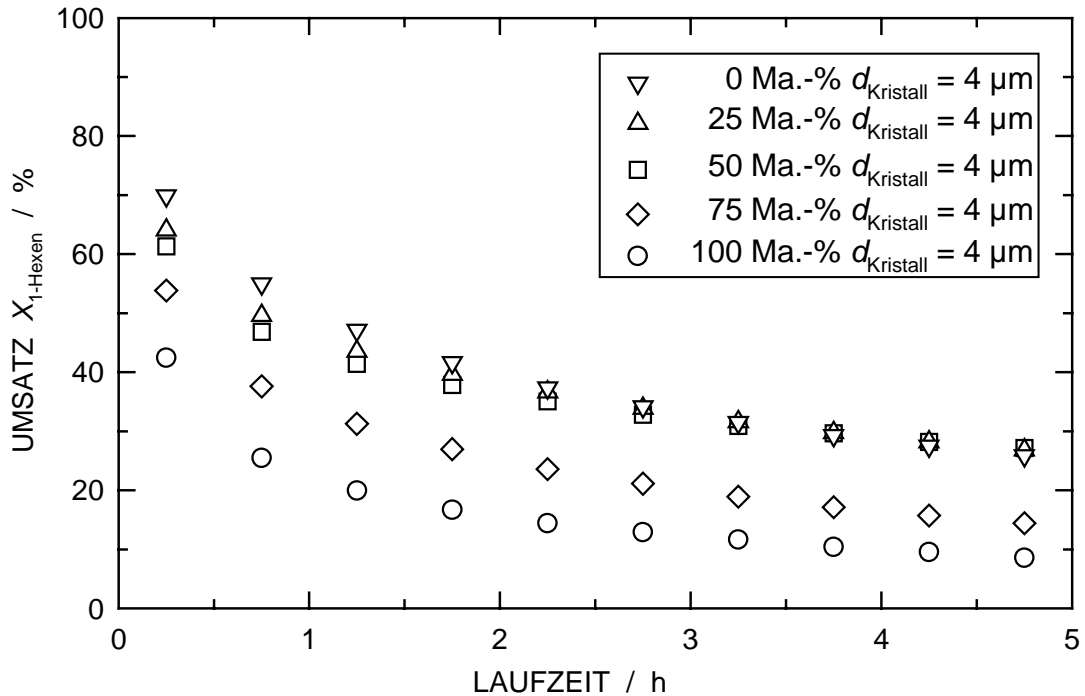


Bild 6.21: Umsatz von 1-Hexen in der Isomerisierung an Zeolith H,Na-Y mit einem Austauschgrad von ca. 50 % und verschiedenen Anteilen an Kristallen mit 1 μm und 4 μm Größe. ($T_{\text{Reaktion}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 50 \text{ mg}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 19,9 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 16 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{1\text{-Hexen}} = 5,2 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Für einen Test auf das Vorliegen von Filmdiffusionshemmung wurden die Katalysatormasse und der Volumenstrom des Trägergases gleichzeitig um denselben Faktor erhöht. Die verwendeten Katalysatormassen betragen 50 mg und 200 mg; die entsprechenden Volumenströme wurden zu $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ und $64 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Auf diese Weise wurden die Proben H,Na-Y-4-3,5-100 und H,Na-Y-1-3,5-50 getestet. Für die Probe mit größeren Kristallen und hohem Austauschgrad ergab sich dadurch nach 0,25 h Laufzeit ein Umsatzunterschied von $\Delta X_{1\text{-Hexen}} = 8 \%$. Andererseits betrug $\Delta X_{1\text{-Hexen}}$ für die Probe mit den kleineren Kristallen und dem niedrigeren Austauschgrad ca. 20 %. Ein $\Delta X_{1\text{-Hexen}}$ -Wert von 8 % könnte im Rahmen der Messgenauigkeit noch als gleich großer Umsatz betrachtet werden. Bei einem Umsatzunterschied von 20 % hingegen muss auf einen Einfluss des Reaktionsverhaltens durch Filmdiffusionshemmung geschlossen werden.

In weiteren Versuchen wurde die Tests auf Filmdiffusionshemmung auf einen größeren Bereich ausgedehnt. Es wurden nun Katalysatormassen zwischen 15 mg und 250 mg verwendet und Strömungsgeschwindigkeiten zwischen $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ und $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Bei Erhöhung des Volumenstroms wird die Filmschicht um das Katalysatorpellet durch eine turbulenteren Strömung dünner. Damit wird der Einfluss der Filmdiffusionshemmung auf die Reaktion geringer, und die Umsatzkurven nähern sich bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten immer weiter an und fallen schließlich zusammen (Bilder 6.22 und 6.23). Dadurch wird auch $\Delta X_{1\text{-Hexen}}$ für Zeolithproben mit großen und kleinen Kristallen immer geringer (vgl. Kurven mit gleichen Symbolen in den Bildern 6.22 und 6.23). Für eine Strömungsgeschwindigkeit von $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, bei der keine Filmdiffusionshemmung mehr vorliegt, wurden dann jedoch gleich hohe Umsätze beobachtet.

Um ein Zusammenfallen der Umsatzkurven für Zeolithproben mit großen und kleinen Kristallen bei einem Volumenstrom von $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ zu umgehen, wurde die Beladung des Trägergases mit 1-Hexen von 19,9 kPa auf 30,3 kPa erhöht. Dadurch konnte $\Delta X_{1\text{-Hexen}}$ von 0 auf einen Wert von 22 erhöht werden (nach 0,25 h Laufzeit, Bild 6.24). Bei diesen Bedingungen konnte wieder zwischen Proben mit großen und kleinen Kristallen differenziert werden, wobei die Zeolithproben mit den kleineren Kristallen erwartungsgemäß einen höheren Umsatz besaßen. Mit einer Zeolithprobe, die eine

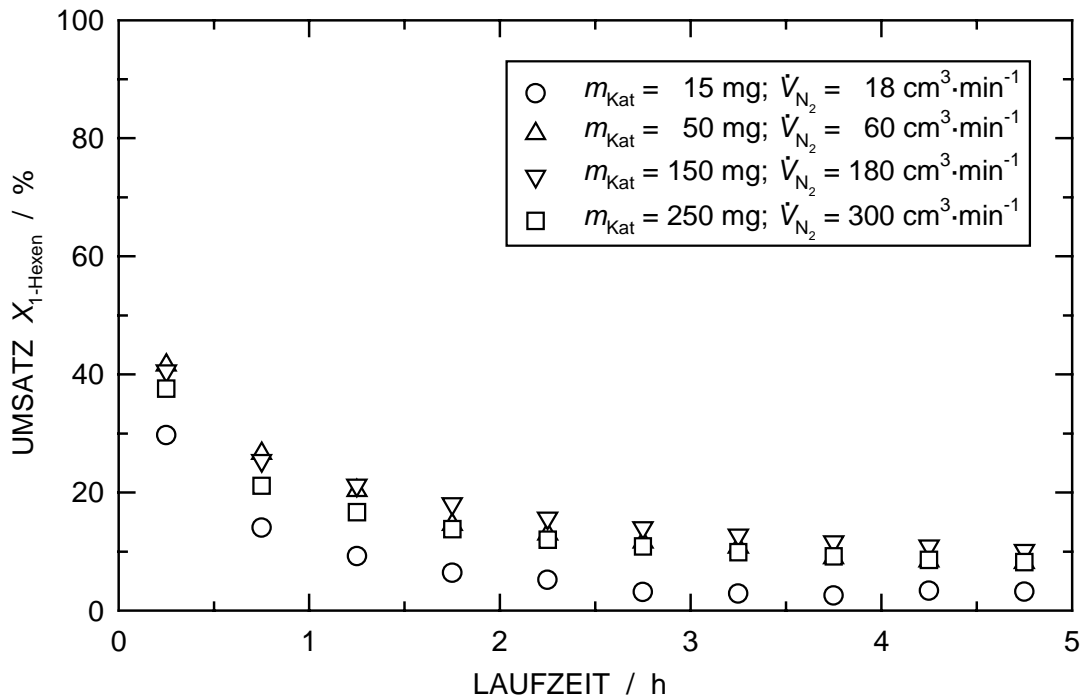


Bild 6.22: Umsatz von 1-Hexen in der Isomerisierung an Zeolith H,Na-Y mit einem Austauschgrad von 55 % und $d_{\text{Kristall}} = 1 \mu\text{m}$ ($T_{\text{Reaktion}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 19,9 \text{ kPa}$, $W/F_{1\text{-Hexen}} = 1,4 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$).

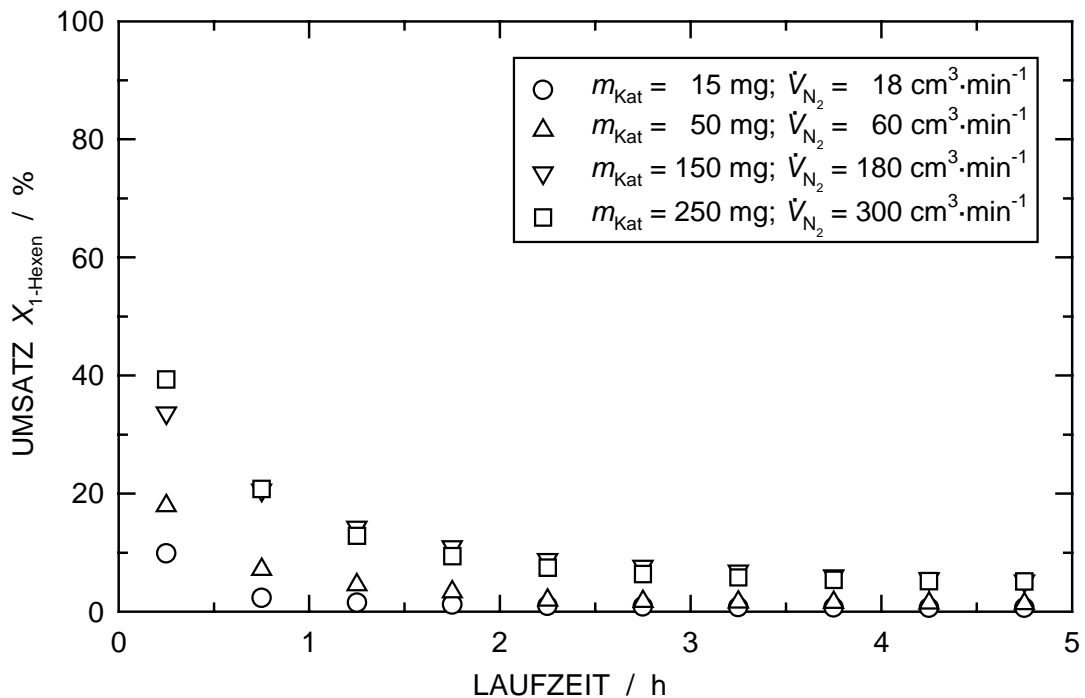


Bild 6.23: Umsatz von 1-Hexen in der Isomerisierung an Zeolith H,Na-Y mit einem Austauschgrad von 55 % und $d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$ ($T_{\text{Reaktion}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 19,9 \text{ kPa}$, $W/F_{1\text{-Hexen}} = 1,4 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Mischung aus großen und kleinen Kristallen enthielt (jeweils 50 Ma.-%), wurde ein Umsatz erzielt, der höher war als der für die Probe, die nur aus großen Kristallen bestand, und niedriger als für eine Probe mit ausschließlich kleinen Kristallen.

Durch Erhöhung des Partialdrucks von 1-Hexen konnten den unterschiedlich hohen Umsätzen Zeolithproben mit unterschiedlich großen Kristallen zugeordnet werden. Je größer die Kristalle bzw. je größer der Anteil an großen Kristallen von Zeolith Y in einer Probe war, umso geringer war auch der Umsatz an 1-Hexen. Es ist anzunehmen, dass die Isomerisierung von 1-Hexen so schnell abläuft, dass die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Da die Diffusionswege der 1-Hexenmoleküle zu den aktiven Zentren in größeren Kristallen länger sind, wurde an diesen Proben ein niedrigerer Umsatz beobachtet. Die Zuordnung der Umsätze zu den Kristallgrößen war möglich, obwohl nun scheinbar wieder Filmdiffusionshemmung vorliegt. Die Umsatzkurven für Strömungsgeschwindigkeiten von $180 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ und $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ für die Proben mit unterschiedlichen Kristallgrößen sind nicht mehr deckungsgleich (Bild 6.24). Durch Erhöhung des Partialdrucks an 1-Hexen hätte die Filmdiffusionshemmung eingedämmt werden sollen.

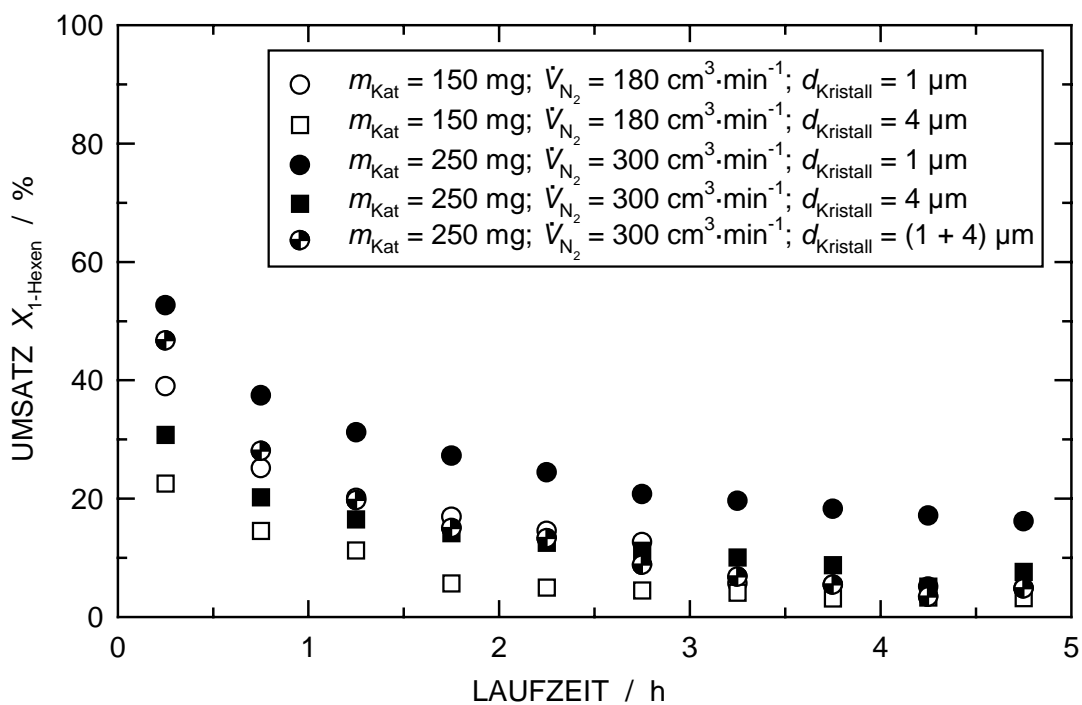


Bild 6.24: Umsatz von 1-Hexen in der Isomerisierung an Zeolith H,Na-Y mit einem Ammoniumaustauschgrad von ca. 55 %. ($T_{\text{Reaktion}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 30,3 \text{ kPa}$, $W/F_{1\text{-Hexen}} = 0,8 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

7. Literatur

- [1] D. Nakamura, Oil Gas J. 102 (20. Dezember 2004) 46-53.
- [2] J.F. Charnell, J. Cryst. Growth 8 (1971) 291-294.
- [3] S. Ferchiche, M. Valcheva-Traykova, D.E.W. Vaughan, J. Warzywoda, A. Sacco, Jr., J. Cryst. Growth 222 (2001) 801-805.
- [4] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites 10 (1990) 546-552.
- [5] US Patent 5 098 686, 24. März 1992, Société Nationale Elf Aquitaine (Erf.: F. Delprato, J.L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov).
- [6] K. Karim, J. Zhao, D. Rawlence, J. Dwyer, Micropor. Mater. 3 (1995) 695-698.
- [7] M.M. Weihe, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [8] F. Dougnier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, Zeolites 12 (1992) 160-166.
- [9] G. Lischke, E. Schreier, B. Parlitz, I. Pitsch, U. Lohse, M. Woettke, Appl. Catal. A: General 129 (1995) 57-67.
- [10] E.F.S. Aguiar, M.L.M. Valle, M.P. Silva, D.F. Silva, Zeolites 15 (1995) 620-623.
- [11] S. Al-Khattaf, H. de Lasa, Appl. Catal. A: General 226 (2002) 139-153.
- [12] S. Al-Khattaf, J.A. Atias, K. Jarosch, H. de Lasa, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 4909-4920.
- [13] W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, Faraday Discuss. Chem. Soc. 72 (1982) 317-330.
- [14] T. Chatelain, J. Patarin, M. Soulard, J.L. Guth, P. Schultz, Zeolites 15 (1995) 90-96.
- [15] J. Kärger, J. Michel, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 257 (1976) 983-992.
- [16] J. Kärger, D.M. Ruthven, "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley & Sons, New York, USA, 1992, S. 445.
- [17] H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions", Academic Press, New York, USA, 1981, S. 104-105.
- [18] J. Buchanan, J.G. Santiesteban, W.O. Haag, J. Catal. 158 (1996) 279-287.
- [19] P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, M. Fé Elía, M. Perez, M. Stöcker, G.K. Papadopoulos, D. Theodorou, B. Drescher, G. McElhiney, B. Bernauer, V. Krystl, M. Kocirik, A. Zikanova, H. Jirglova, C. Berger, R. Gläser, J. Weitkamp, E.W. Hansen, Chem. Mater. 17 (2005) 2466-2474.

- [20] P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, M. Fé Elía, M. Perez, M. Stöcker, G.K. Papadopoulos, D. Theodorou, B. Drescher, G. McElhiney, B. Bernauer, V. Krystl, M. Kocirik, A. Zikanova, H. Jirglova, C. Berger, R. Gläser, J. Weitkamp, E.W. Hansen, *Magn. Reson. Imaging* 23 (2005) 233-237.
- [21] P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, R. Valiullin, P. Gottschalk, M. Fé Elía, M. Perez, M. Stöcker, B. Drescher, G. McElhiney, C. Berger, R. Gläser, J. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13055-13059.
- [22] D.S. Coombs, 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. Ronaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Can. Mineralogist* 35 (1997) 1571-1603.
- [23] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* 20 (1986) 127-177.
- [24] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2303-2405.
- [25] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, 1974, S. 5.
- [26] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92-96.
- [27] G. Gottardi, E. Galli, "Natural Zeolites", 1. Aufl., Springer, Berlin, 1985, S. 214-222.
- [28] <http://www.mindat.org> (Zugriff am 14.09.2005).
- [29] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001, 302 S. und <http://www.iza-structure.org> (Zugriff am 26.08.2005).
- [30] Zitat [25], S. 92-107.
- [31] R.P. Silvy, *Oil Gas J.* 100 (2. September 2002) 48-56.
- [32] R. Sadeghbeigi, "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA, 1995, S. 79-120.
- [33] S. Golden, R. Pulley, C.F. Dean, *Oil Gas J.* 102 (4. Oktober 2004) 44-54.
- [34] W. Otten, E. Gail, T. Frey, *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) 915-925.
- [35] R.W. Thompson, in: "Molecular Sieves – Science and Technology", H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998, S. 1-33.
- [36] H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1589-1593.

- [37] S. Gonthier, R.W. Thompson, in: "Advanced Zeolite Science and Applications", J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 85, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 43-73.
- [38] D.M. Ginter, A.T. Bell, C.J. Radke, Zeolites 12 (1992) 742-749.
- [39] E.N. Coker, J.C. Jansen, in: "Molecular Sieves – Science and Technology ", H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998, S. 121-155.
- [40] G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon, A. Sacco, Jr., Zeolites 10 (1990) 44-50.
- [41] US Patent 4 714 601, 22. Dezember 1987, Exxon Research and Engineering Co. (Erf.: D.E.W. Vaughan).
- [42] D.W. Breck, E.M. Flanigen, in: "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, S. 47-61.
- [43] S. Ferchiche, J. Warzywoda, A. Sacco, Jr., Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 773-780.
- [44] F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, Zeolites 13 (1993) 122-127.
- [45] T. Chatelain, J. Patarin, E. Brendlé, F. Dognier, J.L. Guth, P. Schultz, in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", Proceedings of the 11th International Zeolite Conference, H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 105, Teil A, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 173-180.
- [46] B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, Zeolites 14 (1994) 110-116.
- [47] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, in: "Preparation of Solid Catalysts", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 262-284.
- [48] R.A. Rakoczy, Y. Traa, Micropor. Mesopor. Mater. 60 (2003) 69-78.
- [49] Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, in: "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century", Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, July 8-13, 2001, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 140 und Beitrag 02-O-03 auf beiliegender CD.
- [50] S. Mintova, V. Valtchev, in: "Porous Materials in Environmentally Friendly Processes", Proceedings of the 1st International FEZA Conference, Eger, Hungary, September 1-4, 1999, I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J.B. Nagy, H.G. Karge (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 125, Elsevier, Amsterdam, 1999, S. 141-148.

- [51] Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1319-1324.
- [52] B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 13-28.
- [53] M.M. Weihe, M. Hunger, M. Breuninger, H.G. Karge, J. Weitkamp, *J. Catal.* 198 (2001) 256-265.
- [54] J. Dwyer, K. Karim, W.J. Smith, N.E. Thompson, R.K. Harris, D.C. Apperley, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8826-8831.
- [55] L.B. Welsh, S.L. Lambert, in: "Perspectives in Molecular Sieve Science", W.H. Flank, T.E. Whyte (Hrsg.), American Chemical Society, Washington DC, 1988, S. 33-47.
- [56] D.E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C.T. O'Connor, M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 185-192, und <http://www.iza-catalysis.org> (Zugriff am 26.08.2005).
- [57] J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs, H.G. Karge, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.* 39 (1985) 13-18.
- [58] H.G. Karge, S. Ernst, M. Weihe, U. Weiß, J. Weitkamp, in: "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994", J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84, Teil C, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 1805-1812.
- [59] U. Weiß, M. Weihe, M. Hunger, H.G. Karge, J. Weitkamp, in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", *Proceedings of the 11th International Zeolite Conference*, H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 105, Teil B, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 973-980.
- [60] M. Neuber, V. Dondur, H.G. Karge, L. Pacheco, S. Ernst, J. Weitkamp, in: "Innovation in Zeolite Materials Science", *Proceedings of an International Symposium*, Nieuwport (Belgium), September 13-17, 1987, P.J. Grobet, W.J. Mortimer, E.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 37, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 461-469.
- [61] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123-141.
- [62] J.S. Buchanan, J.G. Santiesteban, W.O. Haag, *J. Catal.* 158 (1996) 279-287.
- [63] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: "Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis", Berlin (West), Germany, July 2-6, 1984, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 305-316.
- [64] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51-66.

- [65] <http://de.wikipedia.org/wiki/Diffusion> (Zugriff am 26.08.2005).
- [66] J. Warzywoda, N. Baç, A. Sacco, Jr., *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 539-541.
- [67] V.N. Bogomolov, V.P. Petranovsky, *Zeolites* 6 (1986) 418-419.
- [68] J. Kärger, D.M. Ruthven, "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids", John Wiley & Sons, New York, USA, 1992, S. 434-445.
- [69] D.M. Ruthven, M.F.M. Post, in: "Introduction to Zeolite Science and Practice", H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 137, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 525-577.
- [70] J. Kärger, D. Michel, A. Petzold, J. Caro, H. Pfeiffer, R. Schöllner, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 257 (1976) 1009-1022.
- [71] A. Germanus, J. Kärger, H. Pfeifer, N.N. Samulevic, S.P. Zdanov, *Zeolites* 5 (1985) 91-95.
- [72] N. Arsenova, W.O. Haag, H.G. Karge, in: "Progress in Zeolite and Microporous Materials", *Proceedings of the 11th International Zeolite Conference*, H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Hrsg.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 105, Teil B, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 1293-1300.
- [73] W.W. Kaeding, *J. Catal.* 95 (1985) 512-519.
- [74] C.R. Kennedy, R.B. LaPierre, C.J. Pereira, R.J. Mikovsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 12-18.
- [75] T.E. Daubert, R.P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, Taylor & Francis, Washington, 1993.
- [76] Cathrin Welker, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2003.
- [77] W.A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.* 5 (1967) 68-71.
- [78] U. Weiß, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998.
- [79] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 13 (1993) 645-653.
- [80] W. Schmitz, J. Kornatowski, G. Finger, *Cryst. Res. Technol.* 23 (1988) K25-K28.
- [81] P. Bodart, J.B. Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 777-790.
- [82] H. Zhang, Y. Kamotani, S. Ostrach, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 1288-1292.
- [83] V.P. Valtchev, K.N. Bozhilov, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15587-15598.
- [84] S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science* 283 (1999) 958-960.

- [85] G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1483-1486.
- [86] A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11905-11909.
- [87] U. Lohse, I. Pitsch, E. Schreier, B. Parlitz, K.-H. Schnabel, *Appl. Catal. A: General* 129 (1995) 189-202.
- [88] M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 6 (1996) 1-29.
- [89] G.W. Skeels, D.W. Breck, in: "Proceedings of the 6th International Zeolite Conference", D. Olson, A. Bisio (Hrsg.), Butterworths, Guildford, 1984, S. 87-96.
- [90] H.K. Beyer, in: "Molecular Sieves – Science and Technology", H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 3, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002, S. 203-255.
- [91] N.P. Rhodes, R. Rudham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 2551-2557.
- [92] G. Gianetto, S. Sansare, M. Guisnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1302-1304.
- [93] Zitat [68], S. 428.
- [94] J.S. Buchanan, D.H. Olson, S.E. Schramm, *Appl. Catal. A: General* 220 (2001) 223-234.
- [95] A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 239-245.
- [96] S.J. Choung, J.B. Butt, *Appl. Catal.* 64 (1990) 173-189.

8. Anhang

Tabelle 8.1: Retentionszeiten und FID-Faktoren der während des Crackens von n-Octan detektierten Verbindungen.

Verbindung	Abkürzung	$t_{\text{Retention}} / \text{min}$	f_{FID}
Methan	Me	4,65	1,03
Ethan	Et	4,85	1,03
Ethen	Et=	5,05	0,98
Propan	Pr	5,38	1,02
Propen	Pr=	6,13	1,00
iso-Butan	i-Bu	6,48	1,00
n-Butan	n-Bu	6,63	0,97
trans-2-Buten	t-2-Bu=	7,71	1,00
1-Buten	1-Bu=	7,85	1,00
iso-Buten	i-Bu=	8,03	1,00
cis-2-Buten	c-2-Bu=	8,18	1,00
i-Pentan	i-Pn	8,44	1,00
n-Pentan	n-Pn	8,66	1,00
trans-2-Penten	t-2-Pn=	9,70	1,00
2-Methyl-2-Buten	2-M-2-Bu=	9,85	1,00
1-Penten	1-Pn=	10,28	1,00
cis-2-Penten	c-2-Pn=	10,45	1,00
n-Hexan	n-Hx	11,50	1,00
Benzol	Bz	16,55	1,00
n-Octan	n-Oc	20,62	1,00

Tabelle 8.2: Retentionszeiten und FID-Faktoren der während der Disproportionierung von Ethylbenzol detektierten Verbindungen.

Verbindung	Abkürzung	$t_{\text{Retention}} / \text{min}$	f_{FID}
Benzol	Bz	2,55	1,00
Ethylbenzol	E-Bz	3,74	1,02
1,3-Diethylbenzol	1,3-DE-Bz	6,29	1,03
1,4-Diethylbenzol	1,4-DE-Bz	6,41	1,03
1,2-Diethylbenzol	1,2-DE-Bz	6,53	1,03
1,3,5-Triethylbenzol	1,3,5-TE-Bz	10,02	1,04
1,2,4-Triethylbenzol	1,2,4-TE-Bz	10,56	1,04

Tabelle 8.3: Retentionszeiten und FID-Faktoren der während des Crackens von 1,3,5-Triisopropylbenzol detektierten Verbindungen.

Verbindung	Abkürzung	$t_{\text{Retention}} / \text{min}$	f_{FID}
Propen	Pr=	2,14	1,00
Benzol	Bz	3,63	0,89
Cumol	Cm	3,93	1,03
1,3-Diisopropylbenzol	1,3-DiPBz	7,09	1,00
1,4-Diisopropylbenzol	1,4-DiPBz	7,48	1,00
1,3,5-Triisopropylbenzol	1,3,5-TiPBz	10,96	1,00

Tabelle 8.4: Retentionszeiten und FID-Faktoren der während der Isomerisierung von 1-Hexen detektierten Verbindungen.

Verbindung	Abkürzung	$t_{\text{Retention}} / \text{min}$	f_{FID}
trans-3-Hexen	t-3-Hx=	20,75	1,00
cis-3-Hexen	c-3-Hx=	21,35	1,00
trans-2-Hexen	t-2-Hx=	21,55	1,00
1-Hexen	1-Hx=	24,18	1,00
cis-2-Hexen	c-2-Hx=	25,88	1,00

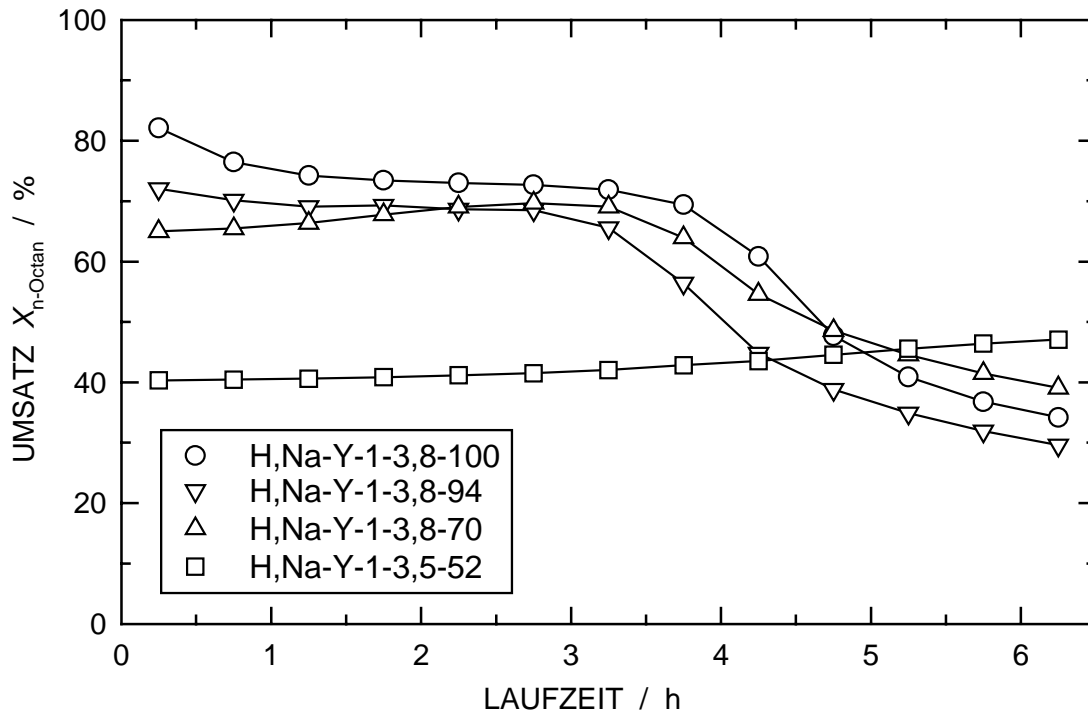


Bild 8.1: Umsatz von n-Octan an Zeolith H,Na-Y mit $d_{\text{Kristall}} = 1 - 2 \mu\text{m}$ und verschiedenem Ammoniumaustauschgrad ($T_{\text{Reaktion}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{Kat}} = 200 \text{ mg}$, $p_{\text{n-Octan}} = 1,39 \text{ kPa}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{n-Octan}} = 118 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabelle 8.5: Quotient aus $Y_{\text{t-2-Bu=}}$ und $Y_{\text{c-2-Bu=}}$ während des Crackens von n-Octan nach zunehmender Laufzeit.

$\dot{V}_{\text{N}_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	400 °C		500 °C	
	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$
50	1,2356	1,2756	1,2377	1,2254
	1,2586	1,2770	1,2352	1,2456
	1,2345	1,2835	1,2299	1,2523
	1,2517	1,2512	1,2324	1,2878
16	1,2227	1,3018	1,2506	1,3155
	1,2277	1,3154	1,2483	1,2298
	1,2348	1,3086	1,2513	1,3068
	1,2398	1,3125	1,2526	1,3064
8	1,3041	1,3578	1,2587	1,3493
	1,3046	1,3518	1,2601	1,3693
	1,3116	1,3477	1,2639	1,3087
	1,3813	1,3104	1,2571	1,5112

Tabelle 8.6: Quotient aus $Y_{\text{trans-2-Bu=}}$ und $Y_{\text{c-2-Bu=}}$ während des Crackens von n-Decan nach zunehmender Laufzeit.

$\dot{V}_{\text{N}_2} / \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	400 °C		500 °C	
	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} < 1 \mu\text{m}$	$d_{\text{Kristall}} = 4 \mu\text{m}$
50	1,222	1,269	1,186	1,213
	1,262	1,294	1,202	1,217
	1,273	1,263	1,202	1,158
16	1,309	1,346	1,206	1,153
	1,289	1,270	1,212	1,158
	1,431	1,123	1,190	1,165