

# Charakterisierung und Modifikation der äußeren Oberfläche von Zeolithen

## Synthese, Charakterisierung und Katalyse

H. R. Heydenrych<sup>1</sup>, S. Zheng<sup>1</sup>, P. Röger<sup>2</sup>, A. Jentys<sup>1</sup> und J. A. Lercher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Technische Chemie II, Technische Universität München

<sup>2</sup>Süd-Chemie AG

### 1. Zielsetzung

Zeolithe werden aufgrund ihrer regelmäßigen Porenstruktur und ihrer strukturell exakt definierten Säure/Base-Zentren in zunehmenden Maße als Katalysatoren und als Katalysatorträger eingesetzt. Die Anwendungen reichen dabei von petrochemischen Prozessen über die Herstellung von Feinchemikalien bis zur Abgasreinigung. Besonders in den erstgenannten Anwendungen spielt die durch die Porengeometrie ermöglichte Formselektivität eine entscheidende Rolle. Durch eine gezielte Auswahl des Strukturtyps kann der Porendurchmesser der Zeolithe auf die Reaktant- und die gewünschten Produktmoleküle abgestimmt werden. Dies ermöglicht es, den Stofftransport innerhalb der Poren zu kontrollieren und dadurch die Selektivität der Reaktionen in die gewünschte Richtung zu lenken. Neben der Auswahl des Strukturtyps stellt die Modifizierung der äußeren Oberfläche, z.B. durch Silanisierung, eine wirkungsvolle Methode dar, die Porenöffnungen der Zeolithe partiell zu verengen, sowie nicht selektive Zentren an der Oberfläche der Zeolithkristalle zu entfernen.

Ziel des Projekts ist es, Methoden zur Modifizierung der Porenöffnungen von Zeolithen zu entwickeln, die es erlauben, den Transport von Reaktantmolekülen gezielt zu beeinflussen. Für den Erfolg des Projekts ist es daher notwendig, die synthetischen Arbeiten eng mit der physikalisch-chemischen Charakterisierung und den katalytischen Messungen zu verknüpfen. Im Mittelpunkt der Arbeiten steht somit die genaue Beschreibung der strukturellen Eigenschaften der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle vor und nach der Modifikation, sowie die Untersuchung des Stofftransports von der Oberfläche in die Poren. Weiters sollen Modifikationen durch Reaktion aus der Flüssig- und Gasphase verglichen werden und sowohl die katalytische Aktivität/Selektivität der hergestellten Materialien, als auch die Möglichkeit einer industriellen Umsetzung der Modifikationsreaktionen kritisch bewertet werden.

## 2. Stand der Arbeiten

### 2.1. Charakterisierung und Auswahl der Zeolithe für die Modifizierung

Aus den von der Firma Süd-Chemie zur Verfügung gestellten Zeolithen mit MFI Struktur wurde das geeignetste Ausgangsmaterial für die Modifikation ausgewählt. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Abwesenheit von Gitterfehlstellen gelegt. Als Vergleichssubstanzen wurden MFI Proben aus anderen industriellen Quellen herangezogen. Die untersuchten Zeolithe des MFI Typ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus allen Proben bis auf HMFI90-0.1-TU wurden die Templat-Moleküle bereits nach der Synthese durch den Hersteller entfernt.

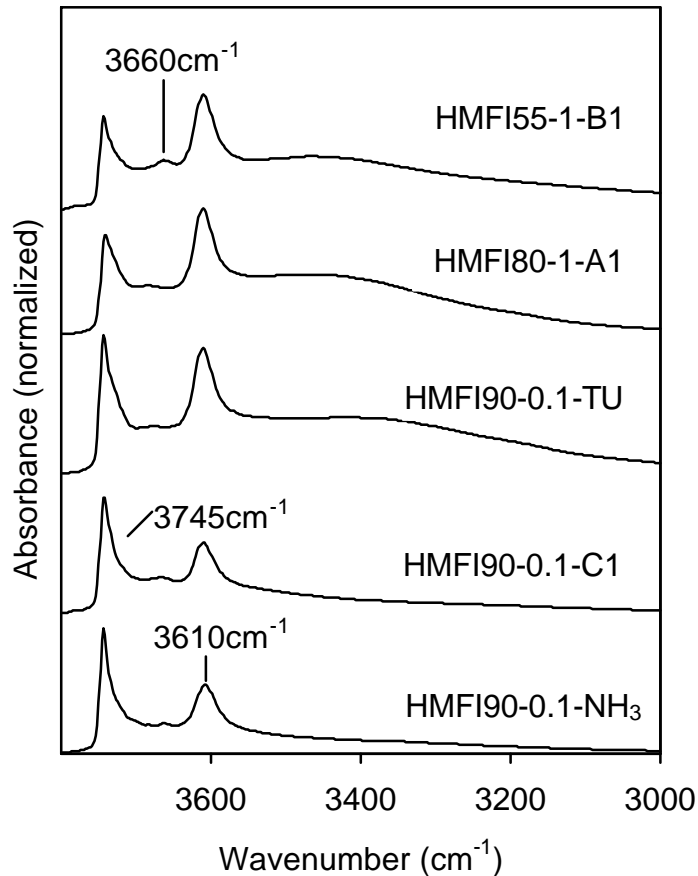
**Tabelle 1:** Zusammenstellung der untersuchten Ausgangsmaterialien

Probenbezeichnung	Hersteller	Si/Al Verhältnis	Partikelgröße [µm]
HMFI80-1-A1	A	40	1
HMFI55-1-B1	B	27.5	1
HMFI90-0.1-C1	C	45	0.1
HMFI90-3-C2	C	45	3
HMFI90-0.1-TU	TUM	45	0.1

Für die Probe HMFI90-0.1-TU wurde aus der noch Templat enthaltenden Probe Na/TPA-MFI90-0.1 der Firma Süd-Chemie das Templat durch eine kombinierte Zersetzung-Oxidationsmethode in trockenem Stickstoff und trockener Luft bei jeweils 538 °C entfernt. Die nach der Synthese vorhandenen Na<sup>+</sup> Kationen wurden gegen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> getauscht und die Probe durch Kalzinierung in die protonische Form überführt.

Zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien wurde IR-Spektroskopie eingesetzt. Die IR-Spektren der aktivierten Zeolithe im Bereich der Streckschwingungen der Hydroxylgruppen sind in Abbildung 1 verglichen, die Zuordnung der wichtigsten Banden ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Probe HMFI90-0.1-NH<sub>3</sub> wurde aus der Probe HMFI90-0.1-C1 durch Ionenaustausch mit NH<sub>4</sub>OH in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur hergestellt.



**Abbildung 1:** IR-Spektren der aktivierten Proben

In allen Materialien tritt sowohl die Bande der verbrückten Hydroxylgruppen (Brønsted saure Zentren) bei  $3610\text{ cm}^{-1}$  als auch der Silanolgruppen bei  $3745\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Probe HMFI90-0.1-C1 wurde für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, da in allen anderen Proben eine breite Bande zwischen  $3600$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$  auftrat, die von strukturellen Defekten stammt. Weiters zeigten die Proben HMFI80-1-A1 und HMFI55-1-B1 eine deutliche Bande bei  $3660\text{ cm}^{-1}$ , die von Hydroxylgruppen an nicht in das Gitter eingebauten Aluminiumoxid-Spezies stammt. Obwohl HMFI90-0.1-TU eine etwas höhere Konzentration an Brønsted sauren Hydroxylgruppen verglichen mit HMFI90-0.1-C1 aufweist, wurde letztere Probe aufgrund der geringeren Zahl an Fehlstellen vorgezogen.

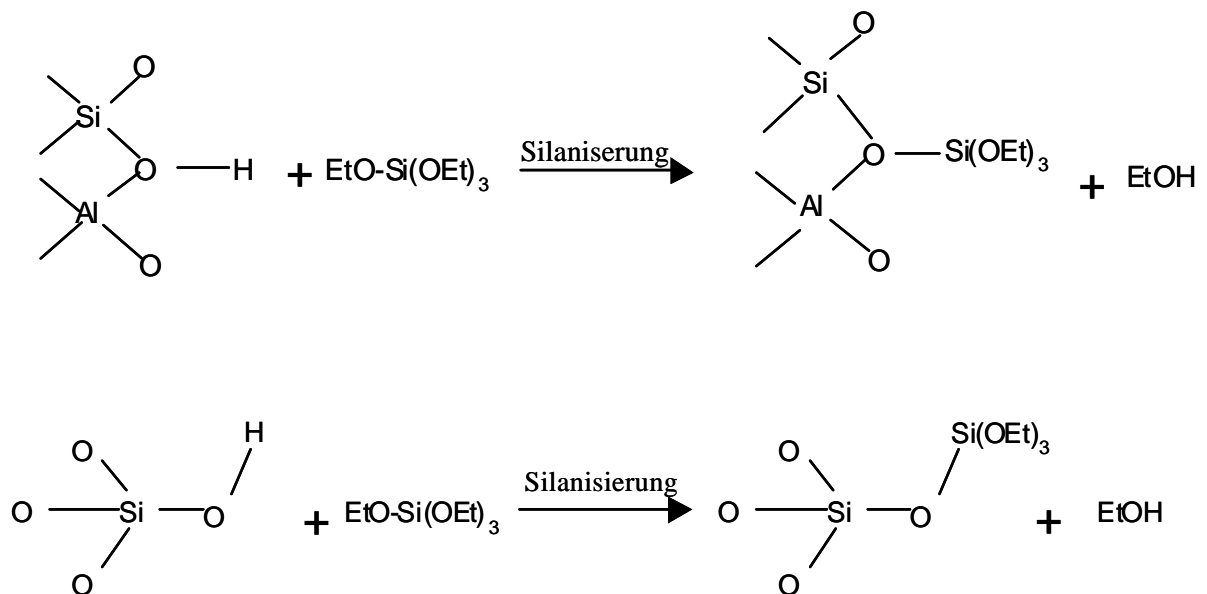
Um den Einfluß der Kristallgröße beschreiben zu können, wurde die Probe HMFI90-3-C2 ausgewählt, obwohl die starken Streulichteffekte an dieser Probe die Untersuchung der Hydroxylgruppen durch IR-Spektroskopie nicht zuließen.

**Tabelle 2:** Zuordnung der IR Banden

$\nu_{OH}$	Zuordnung
3745 $cm^{-1}$	Silanolgruppen
3660 $cm^{-1}$	Hydroxylgruppen an nicht im Gitter eingebautem $Al_2O_3$
3610 $cm^{-1}$	Verbrückte SiOHAl-Gruppen (Brønsted saure Zentren)
3600-3300 $cm^{-1}$	Hydroxylgruppen an Defektstellen innerhalb der Poren

## 2.2 Modifikation der Katalysatoren

Die Ausgangsmaterialien (HMFI90-0.1-C1 und HMFI90-3-C2) wurden durch eine Reaktion in flüssiger Phase (CLD-chemical liquid phase deposition) mit Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan (TMOS) modifiziert [1]. Dabei wird angenommen, daß durch diese Reaktion, wie in Abbildung 2 dargestellt [2], die Oberfläche und die Regionen um die Porenöffnungen modifiziert werden.



**Abbildung 2:** Schema der Modifikation der Zeolithe mit TEOS

An den Materialien wurde eine SiO<sub>2</sub> Schicht, die unter der Annahme, daß das eingesetzte Silikat vollständig abgeschieden wurde, einem Massenzuwachs von 4 – 12 Gew% entsprach, an der äußeren Oberfläche abgeschieden. Um eine bessere Bedeckung der Oberfläche zu erreichen, wurde für Beladungen über 4 Gew% die Modifikation in einer dreistufigen Reaktion durchgeführt (3x4 Gew%).

Die spezifische Oberfläche (BET Methode) und das Volumen der Mikroporen (t-Plot Methode) der modifizierten Proben ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

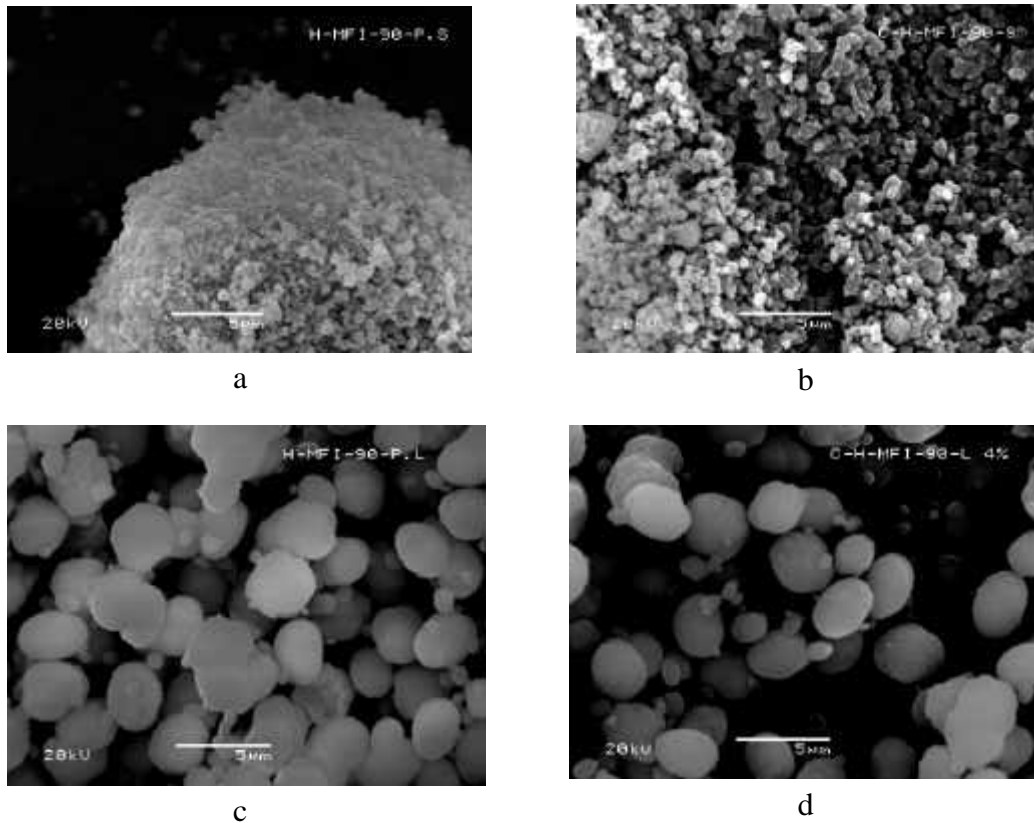
**Tabelle 3:** BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen der modifizierten Proben

Probe	Beladung [Gew%]	BET Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Mikroporen-Volumen [ml/g]
HMFI90-3-C2	-	401	0.1183
HMFI90-3-4%	4	385	0.0748
HMFI90-0.1-C1	-	397	0.0703
HMFI90-0.1-3x4%-TEOS	3x4	321	0.0587
HMFI90-0.1-3x4%-TMOS	3x4	329	0.0576

Obwohl HMFI90-0.1-C1 und HMFI90-3-C3 eine annähernd gleiche BET Oberfläche haben, treten im Volumen der Mikroporen deutliche Unterschiede auf. Gegenüber beiden Ausgangsmaterialien zeigte sich nach der Modifikation mit TEOS eine deutliche Verringerung der BET Oberfläche und des Mikroporenvolumens

Die Morphologie der Proben vor und nach der Behandlung mit TEOS ist in Abbildung 3 dargestellt.

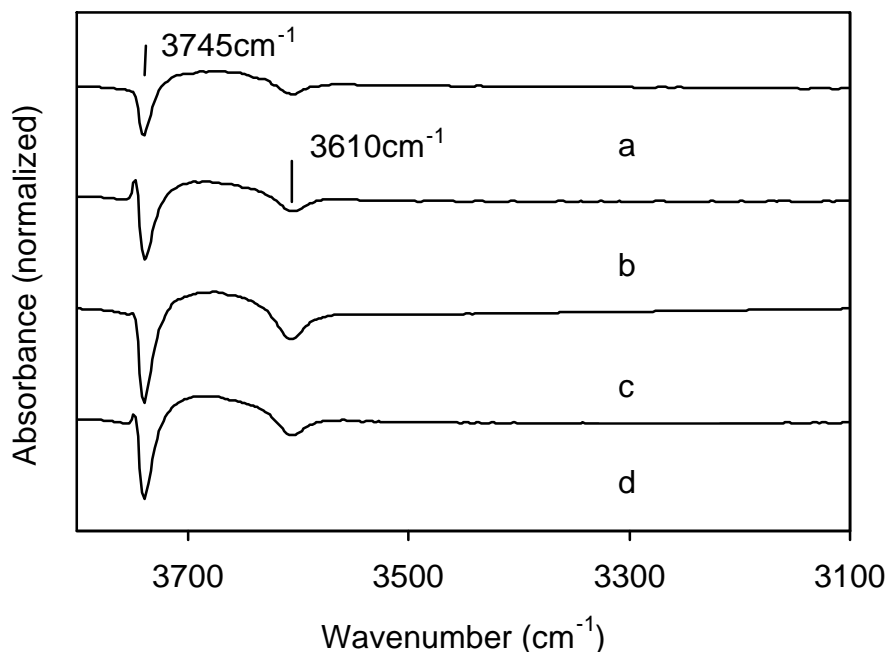
Die durchschnittliche Partikelgröße der Proben HMFI-90-0.1-C1 und HMFI-90-3-C3 lag bei 0.5 µm und 3 µm. In der Probe HMFI-90-0.1-C1 trat eine Agglomeration der Primärpartikel auf, nach der Modifikation zeigte sich bei dieser Probe eine deutlich unebenere Oberfläche. Neben den homogen verteilten Kristallen mit einer Größe von 3 µm, wurde in der Probe HMFI-90-3-C2 das Vorliegen deutlich kleinerer Kristallite mit einer Größe zwischen 1-0.5 µm festgestellt. In dieser Probe trat während der Modifikation mit TEOS keine Veränderung der Morphologie auf.



**Abbildung 3:** REM der Zeolithe vor und nach der Modifikation (a) HMFI-90-0.1-C1, (b) HMFI-90-0.1-4%, (c) HMFI-90-3-C2 und (d) HMFI-90-3-4%.

Bei der Modifikation mit TEOS können durch die Kalzinierung der Proben Silanolgruppen gebildet werden. Die Unterschiede in der Konzentration der Hydroxylgruppen vor und nach der Modifikation sind in Abbildung 4 dargestellt.

Die Modifikation mit TEOS und TMOS führte zu einer Verringerung der Konzentration von Brønsted sauren Zentren. Da beide Moleküle zu groß sind um mit Zentren innerhalb des Porensystems von MFI zu reagieren, müssen diese Zentren im Bereich der Porenöffnungen der Kristalle liegen. Im Prinzip sollte bei der Reaktion von TEOS und TMOS mit verbrückten Hydroxylgruppen Si-OH Gruppen gebildet werden. Da die Konzentration dieser Gruppen nach der Modifikation deutlich abnahm (siehe Abbildung 4), deutet dies auf eine intermolekulare Kondensation von TEOS und TMOS hin.



**Abbildung 4:** Unterschiede in der Konzentration von Hydroxylgruppen vor und nach der Modifikation (a) HMFI90-0.1-4%-TEOS, (b) HMFI90-0.1-12%-TEOS, (c) HMFI90-0.1-3x4%-TEOS und (d) HMFI90-0.1-3x4%-TMOS. (In dieser Abbildung ist das IR-Spektrum des Ausgangsmaterials von den Spektren der modifizierten Proben abgezogen)

### 2.3. Diffusion von aromatischen Kohlenwasserstoffen in modifizierten Proben

Die Änderungen in der Diffusion von Toluol, o-Xylol und p-Xylol durch die Modifikation der Proben mit TEOS und TMOS wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Aufnahme von o-Xylol in modifizierten HMFI90-0.1-C1 Proben als Funktion der Zeit ist in Abbildung 5 dargestellt. Aus der Abhängigkeit der Beladung von der Zeit bei konstantem Partialdruck (Kinetik der Adsorption) bei 100 °C und einem Partialdruck von  $10^{-2}$  mbar wurde der Diffusionskoeffizient nach folgender Formel bestimmt [3]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{Dt}{p}}$$

$Q_t$  ist die Bedeckung zum Zeitpunkt  $t$ ,  $Q_\infty$  ist die Bedeckung in Gleichgewicht,  $r_0$  ist der Radius des Partikels und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen  $Q_t/Q_\infty$  und  $t^{1/2}$  kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Die Diffusions-

koeffizienten von Toluol, *p*-Xylol und *o*-Xylol für die mit TEOS und TMOS modifizierten Proben sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

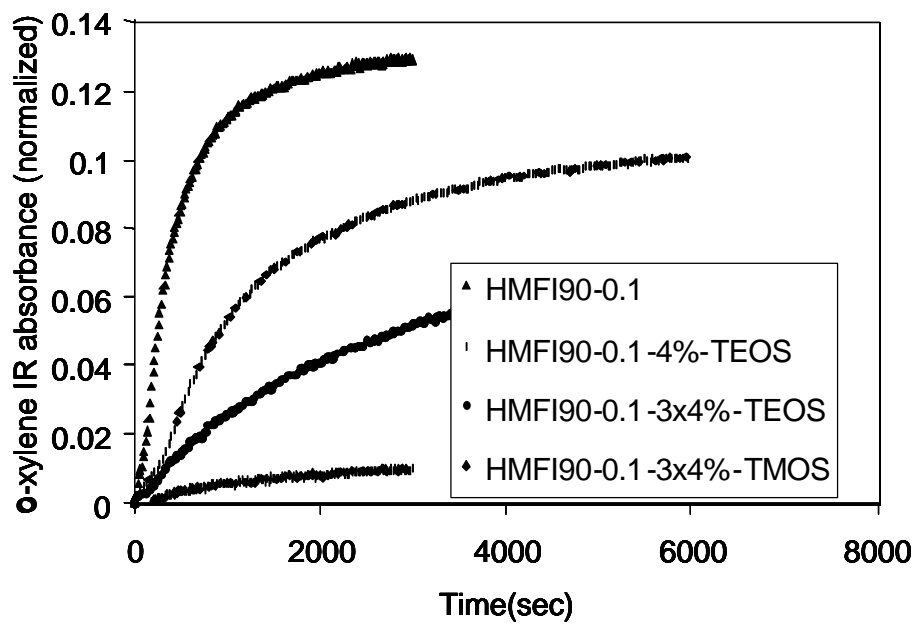


Abbildung 5: *o*-Xylol Adsorption ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $p_0=1\text{ mbar}$ ) an HMF190-01 Proben.

Tabelle 4: Diffusionskoeffizienten von Toluol, *p*-Xylol und *o*-Xylol ( $T= 100^{\circ}\text{C}$ )

Probe		$D[\times 10^{13}\text{ cm}^2/\text{s}]$
HMF190-3-C2	Toluol	133
	<i>p</i> -Xylol	213
	<i>o</i> -Xylol	14
HMF190-3-2%-TEOS	Toluol	137
	<i>p</i> -Xylol	160
HMF190-3-4%-TEOS	Toluol	248
	<i>p</i> -Xylol	247
	<i>o</i> -Xylol	0.08
HMF190-0.1-C1	Toluol	2.95
	<i>p</i> -Xylol	1.63
	<i>o</i> -Xylol	0.6
HMF190-0.1-4%-TEOS	Toluol	2.63
	<i>o</i> -Xylol	0.2
HMF190-0.1-3x4%-TEOS	Toluol	1.96
	<i>p</i> -Xylol	1.70
	<i>o</i> -Xylol	0.07
HMF190-0.1-3x4%-TMOS	Toluol	2.57
	<i>p</i> -Xylol	1.96
	<i>o</i> -Xylol	0.002



In den Diffusionskoeffizienten traten deutliche Unterschiede zwischen den MFI Kristallen mit einer Größe von 3  $\mu\text{m}$  und 0.5  $\mu\text{m}$  auf, die durch die Orientierung der Moleküle an der Oberfläche hervorgerufen werden („Surface Barrier“) [4]. Während die Modifikation der MFI Zeolithe mit TEOS und TMOS nur zu geringfügigen Änderungen der Diffusionskoeffizienten für Toluol und p-Xylol führte, wurde für o-Xylol eine deutliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten von bis zu 2-3 Größenordnungen nach der Modifikation festgestellt.

#### ***2.4. Untersuchung schneller Transportvorgänge mit der „Frequency – Response“ Methode***

Verglichen mit den in Abschnitt 2.3. beschriebenen Adsorptionsexperimenten an unbeladenen Proben, wird bei der Frequency-Response Methode der Zeolith mit den Probenmolekülen bei einem bestimmten Partialdruck beladen und nach Einstellung des Gleichgewichts der Partialdruck (durch periodische Änderungen des Volumens) in einem Bereich von bis zu 10% variiert. Die dadurch erzeugte Störung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts spiegelt sich in der Bedeckung der Probe wider und kann IR-spektroskopisch untersucht werden. Da es sich dabei um einen periodisch wiederholbaren Vorgang handelt soll die Rapid-Scan und die Step-Scan Methode eingesetzt werden.

Die in [1] beschriebene Apparatur wurde aufgebaut und erste Experimente zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Toluol an HMFI90-0.1-C1 und HMFI90-3-C2 durchgeführt.

Die Änderung des Drucks während einer periodischen Änderung des Volumens von  $\pm 1.25\%$  mit und ohne Probe ist in Abbildung 6 dargestellt. Aus der Phasendifferenz und dem Verhältnis der Amplituden der Experimente mit und ohne Probe kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden (siehe Abbildung 7).

Das verwendete Modell beschreibt die intrakristalline Diffusion unter den Annahmen eines idealen Gases, der Diffusion einer einzelnen Komponente, einer linearen Korrelation zwischen dem Partialdruck und der Bedeckung und der Abwesenheit thermischer Effekte [5].

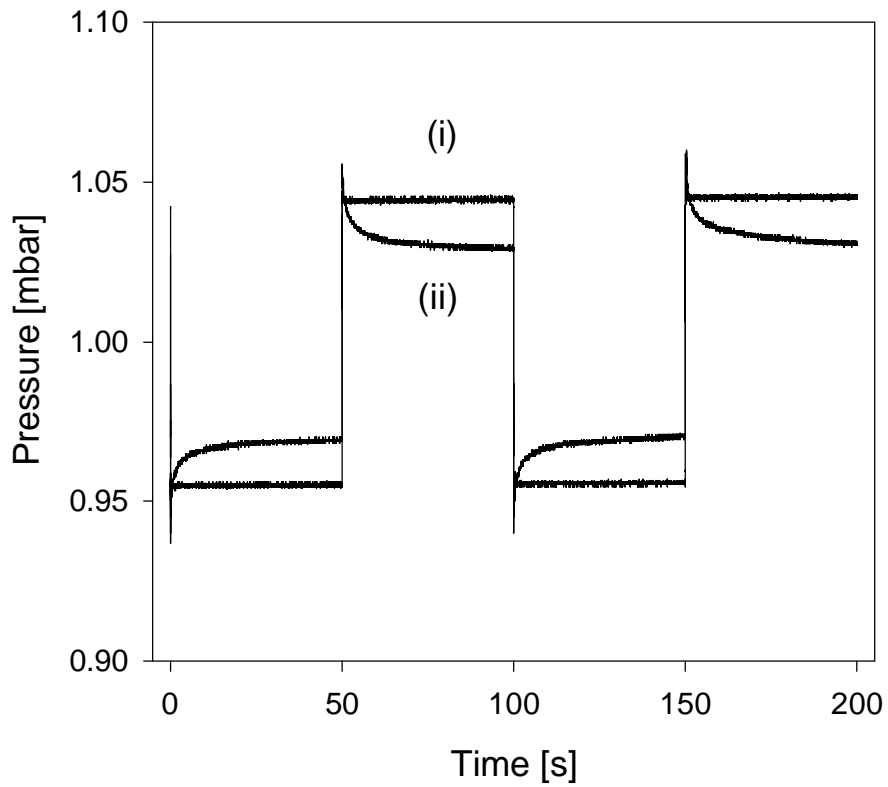


Abbildung 6: Verlauf des Drucks für (i) leere Zelle und (ii) mit Probe.

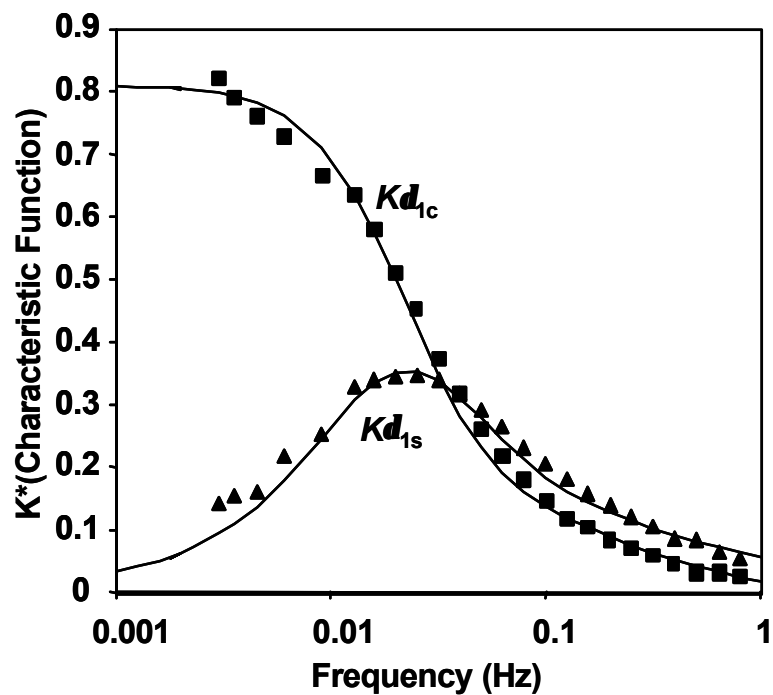
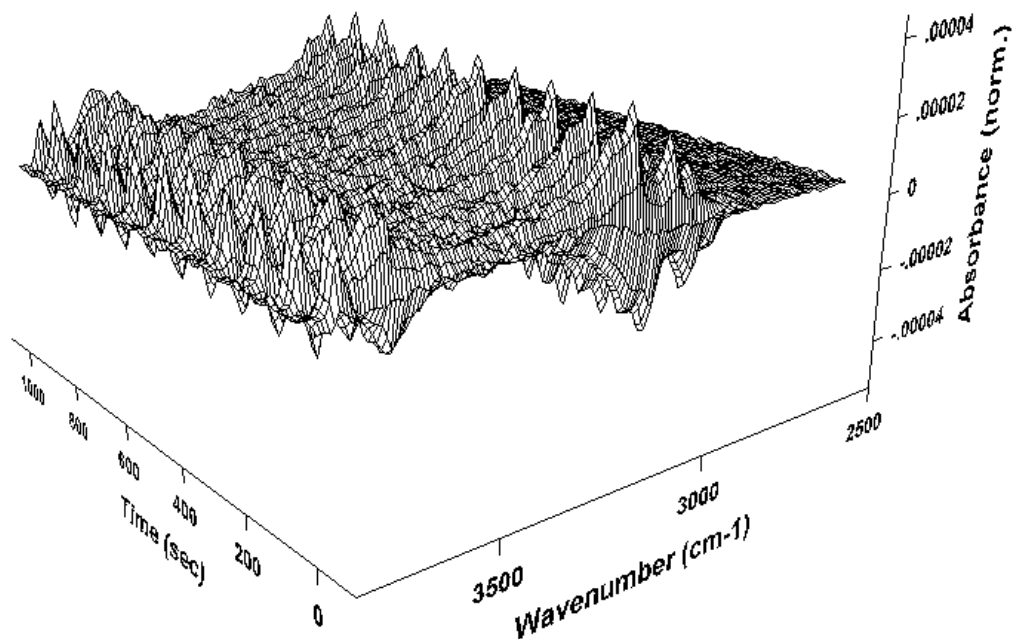


Abbildung 7: Charakteristische Funktionen der Phasenverschiebung und Amplitude für Toluol Adsorption an HMFI90-3-C2 ( $T = 403K$ ,  $D = 3.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ )

Parallel zum Verlauf des Drucks, wurde die Bedeckung der Oberfläche der Probe IR-spektroskopisch untersucht. Die Änderungen der Oberflächenbedeckung (Zeitauflösung 5s) von HMFI90-0.1-C1 während einer periodischen Änderung (0.01 Hz) des Toluol-Partialdrucks ( $p=1$  mbar,  $\Delta p=\pm 5\%$ ) ist in Abbildung 8 dargestellt.

Diese ersten Experimente zeigen sowohl an den Silanolgruppen ( $3745\text{ cm}^{-1}$ ) als auch an den Brønsted sauren Zentren ( $3610\text{ cm}^{-1}$ ) eine deutliche Änderung der Oberflächenbedeckung während der periodischen Änderung des Partialdrucks.



**Abbildung 8:** Differenz IR-Spektrum Toluol Adsorption an HMFI90-0.1-C1 ( $p=1$  mbar,  $\Delta p=\pm 5\%$ , Modulationsfrequenz 0.01 Hz)

### 3. Katalytische Aktivität und Selektivität

Dieses Kapitel faßt die Ergebnisse der Versuchsreihen zusammen, die durchgeführt wurden, um die Silanisierung in der Flüssigphase (CLD = Chemical Liquid Deposition) von Mordenit [6] auf Pentasil Zeolithe zu übertragen. Der Einfluß einer CLD-Behandlung auf die Selektivität, die Aktivität und speziell die Aktivität der externen Kristalloberfläche wurde mittels zweier Testreaktionen gemessen. Die CLD-Behandlungen wurden an der TUM durchgeführt, während die Testreaktionen im Katalyse-Labor der Süd-Chemie in Heufeld stattfanden.

### 3.1. Versuche an modifiziertem HMFI-90-0.1-C1

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Tests, die jeweils an der unmodifizierten Probe und verschiedenen CLD-behandelten HMFI-90-0.1-C1 Proben durchgeführt wurden. Die Behandlung der Probe mit der CLD-Methode im Experiment HRH005, wie sie in [6] für Mordenit beschrieben wurde, führte nicht zu einer signifikanten Steigerung der Selektivität. Die Selektivität erhöhte sich von 25,3 % über dem unmodifizierten Katalysator auf lediglich 26,6 % über der CLD-behandelten Probe. Hinsichtlich der Aktivität war eine leichte Einbuße von ca. 7 % zu beobachten. Dies deutet auf eine Ablagerung von SiO<sub>2</sub> auf der externen Kristalloberfläche hin.

**Tabelle 5:** Der Einfluß der CLD Behandlungsmethoden auf die Selektivität, Aktivität und speziell die Aktivität der externen Kristalloberfläche von HMFI-90-0.1-C1

Experiment [TUM-Code]	CLD Parameter die mit Bezug auf die Benchmark CLD Methode (HRH005) verändert wurden	Selektivität %	Aktivität [willkürliche Einheiten]	Aktivität der externen Oberfläche [willkürliche Einheiten]
Unmodifizierter HMFI-90-0.1-C1	Keine CLD-Behandlung	25.3	0.41	10
Benchmark CLD Methode HRH005	1 Zyklus <sup>c</sup> , TEOS in getrocknetem n-Hexan, 4 Gew% theor. SiO <sub>2</sub> Beladung <sup>a</sup> , Feststoff / Flüssigkeit = 3 g / 150 g, T(CLD)=69°C <sup>b</sup> t(CLD)=1 Std., Solvent Verdampfung	26.6	0.38	-
HRH007	12 Gew% theor. SiO <sub>2</sub> Beladung <sup>a</sup>	28.1	0.35	1.7
HRH009	20 Gew% theor. SiO <sub>2</sub> Beladung <sup>a</sup>	25.3	0.36	-
HRH013	3 Zyklen <sup>c</sup> a 12 Gew% theor. SiO <sub>2</sub> Beladung <sup>a</sup>	46.9	0.03	-
HRH014	3 Zyklen <sup>c</sup> a 4 Gew% theor. SiO <sub>2</sub> Beladung <sup>a</sup>	53.1	0.31	0.5

*a* Theoretische SiO<sub>2</sub>-Beladung des Zeolithen in Gew% unter der Annahme, daß das TEOS zu 100% auf dem Zeolith abgelagert wird

*b* Siedetemperatur von n-Hexan

*c* Ein Zyklus besteht aus CLD-Behandlung und Kalzinierung

In der Versuchsreihe HRH005, -007, -009 wurde die TEOS-Beladung des Lösungsmittels um den Faktor 3 und 5 erhöht. Innerhalb dieses Beladungsbereiches konnte jedoch kein positiver Effekt dieses Parameters auf die Selektivität beobachtet werden. Die Verminderung der Aktivität der externen Oberfläche von  $A = 10$  auf 1.7 (willkürlich Einheiten) beweist, daß die CLD-Behandlung tatsächlich zu einer, wenn auch zu geringen, Ablagerung von katalytisch inertem  $\text{SiO}_2$  auf der externen Kristalloberfläche geführt hat.

Eine Erhöhung der Selektivität auf 53 % (HRH014) konnte durch die Anwendung dreier, aufeinanderfolgender CLD-Kalzinierungs-Zyklen erzielt werden. Es konnte somit gezeigt werden, daß die CLD-Methode grundsätzlich zu Steigerung der Selektivität von HMFI90-0.1 führen kann.

### 3.2 *Versuche an modifiziertem HMFI-90-3-C2*

Die Benchmark CLD-Methode hatte beim HMFI-90-0.1-C1 praktisch keine Steigerung der Selektivität zur Folge (Tabelle 5, HRH005). Im Gegensatz dazu konnte mit der gleichen Methode an HMFI90-3-C2 eine Steigerung von 29.2 % auf reproduzierbare 95 % bis 98 % erreicht werden (Tabelle 6, HRH016).

**Tabelle 6:** Der Einfluß der CLD Behandlungsmethoden auf die Selektivität, Aktivität und speziell die Aktivität der externen Kristalloberfläche von HMFI-90-3-C2

Experiment [TUM-Code]	CLD Parameter die mit Bezug auf die Benchmark CLD Methode (HRH005 / 016) verändert wurden	Selektivität %	Aktivität [willkürliche Einheiten]	Aktivität der externen Oberfläche [willkürliche Einheiten]
Unmodifizierter HMFI-90-3	Keine CLD-Behandlung	29.2	0.44	-
Benchmark CLD HRH016 + Reproduktion	1 Zyklus <sup>c</sup> , TEOS in getrocknetem n-Hexan, 4 Gew.% theor. $\text{SiO}_2$ Beladung <sup>a</sup> , Feststoff / Flüssigkeit = 3 g / 150 g, $T(\text{CLD})=69^\circ\text{C}^b$ $t(\text{CLD})=1$ Std., Solvent Verdampfung	98.1 95.0	0.36 0.37	0.3
HRH020	12 Gew.% theor. $\text{SiO}_2$ Beladung <sup>a</sup>	95.9	0.31	0.3
HRH021 <sup>d</sup>	Getrocknetes Dekan als Solvent, $T(\text{CLD})=100^\circ\text{C}$ , Filtration	81.3	0.40	-

- a *Theoretische SiO<sub>2</sub>-Beladung des Zeolithen in Gew.% unter der Annahme, daß das TEOS zu 100% auf dem Zeolith abgelagert wird*
- b *Siedetemperatur von n-Hexan*
- c *Ein Zyklus besteht aus CLD-Behandlung und Kalzinierung*
- d *Kode wurde durch SC-Heufeld vergeben*

Diese Experimente zeigen, daß die Kristallgröße hinsichtlich der Selektivität eine entscheidende Rolle spielt. Große Kristalle erweisen sich als vorteilhaft. Diese Beobachtung ist konsistent mit Berichten anderer Forschungsgruppen [7].

Eine Verdreifachung der TEOS-Beladung (Tabelle 6, HRH020) bewirkte in erster Linie eine Senkung der Aktivität, was auf eine Erhöhung des am Zeolith abgelagerten SiO<sub>2</sub> hindeutet. Beide CLD-Behandlungen führten zu einer katalytisch inerten, externen Kristalloberfläche.

### ***3.3. Anpassung der CLD Methode an industrielle Erfordernisse am Beispiel von HMFI-90-3-C2***

Experiment HRH021 wurde mit der Absicht, den Anforderungen industrieller Produktion bereits in einem frühen Stadium der Entwicklungsphase gerecht zu werden, durchgeführt. Basierend auf der Benchmark-Methode wurden folgende Parameter verändert:

- i) n-Hexan wurde durch n-Dekan als Lösungsmittel ersetzt, mit der Absicht ein weniger flüchtiges Lösungsmittel einzusetzen um Sicherheits-, Gesundheits- und Umwelt-risiken zu minimieren.
- ii) Die Fest / Flüssig Trennung nach der CLD-Behandlung durch energieintensives Verdampfen wurde durch Filtration ersetzt.

Die Anwendung dieser modifizierten CLD-Methode auf HMFI-90-3-C2 ergab eine etwas geringere Selektivität (81.3 %) im Vergleich zur Benchmark-Methode (95.0 % – 98.1 %). Obwohl hier zwei Parameter variiert wurden, ist die geringere Selektivität höchstwahrscheinlich dem veränderten Fest/Flüssig Trennverfahren zuzuschreiben. Bei der Filtration ist anzunehmen, daß gelöstes TEOS mit dem Lösungsmittel entzogen wird,

während es bei der Verdampfung im n-Hexan Sumpf konzentriert wird und Gelegenheit hat, am Zeolithen zu adsorbieren. Es sollte jedoch möglich sein, durch weitere Entwicklung dieser modifizierten CLD-Methode Katalysatoren mit einer höheren Selektivität zu erhalten.

#### **4. Bezug der Forschungsarbeit zur industriellen Anwendung**

##### ***4.1 Vergleich unmodifizierter und modifizierter geformter Materialien hinsichtlich Aktivität und Selektivität***

In diesem Kapitel wird die Silanisierung geformter Katalysatorproben mit Hilfe der CLD-Methode beschrieben. Der Effekt der jeweiligen CLD-Behandlung auf Aktivität und Selektivität wurde mittels Testreaktion, wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, gemessen. Die CLD-Behandlungen wurden an der TUM durchgeführt, während die Testreaktionen im Katalyse Labor der Süd-Chemie in Heufeld stattfanden.

Die CLD-Methode im folgenden Experiment HRH022 basiert auf der im Experiment HRH021 angewandten Methode (siehe Kapitel 3.2 Tabelle 6). Um die CLD-Methode einen weiteren Schritt in Richtung technische Anwendung zu lenken, wurde die Lösungsmittelmenge minimiert. Die Menge des n-Dekans wurde so gewählt, daß der Katalysator gerade bedeckt wird. Der katalytische Test der auf diese Weise modifizierten Probe ergab eine Verbesserung der Selektivität von 27,2 % auf 53,3 % (Tabelle 7). Die Aktivität blieb vollständig erhalten. Auch hier ist Raum für eine Weiterentwicklung der CLD-Methode, um auch höhere Selektivitäten gezielt einstellen zu können.

Die Verwendung ungetrockneten n-Dekans als Lösungsmittel führte zu einer ähnlichen Selektivität wie in HRH022, jedoch mit einem positiven Effekt auf die Aktivität. Dieses Phänomen bedarf jedoch der Reproduktion, bevor eine tiefergehende Diskussion sinnvoll wird. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß unter Anwendung der CLD-Methode eine Erhöhung der Selektivität geformter Katalysatorproben erzielt werden konnte.

**Tabelle 7:** Einfluß der CLD Behandlungsmethoden auf die Selektivität, Aktivität und speziell die Aktivität der externen Kristalloberfläche geformter Katalysatorproben

Experiment [TUM-Code]	Varierte CLD Parameter	Selektivität %	Aktivität [willkürliche Einheiten]	Aktivität der externen Oberfläche [willkürliche Einheiten]
Unmodifizierter MFI-90 Katalysator	Keine CLD-Behandlung	27.2	0.38	1.8
HRH022 <sup>a</sup>	Wie HRH021, jedoch minimale Lösungsmittelmenge	53.3	0.40	-
HRH023 <sup>a</sup>	Wie HRH022, jedoch ungetrocknetes Dekan	49.2	0.48	-

*a* Code wurde durch SC-Heufeld vergeben

## 5. Maßstabsvergrößerung (SCALE-UP)

### 5.1 Voraussichtliche Maßstabsvergrößerung der Silanisierung in der Flüssigphase von Labormaßstab auf Technikumsmaßstab

Die in Kapitel 4.1 (Tabelle 7) beschriebene CLD-Methode HRH023 soll mit Unterstützung der TUM im Katalyse-Labor der Süd-Chemie in Heufeld reproduziert werden. Diese Methode kann somit als Benchmark für zukünftige Entwicklungsarbeiten dienen. Eine Maßstabsvergrößerung hängt von einer positiven Reaktion potentieller Katalysatoranwender ab.



## 6. Finanzieller Beitrag der Süd-Chemie AG

Investitionen für Reaktionsapparatur zum Testen der Katalysatoren	DM	65.000.-
Personalkosten für wissenschaftlichen Mitarbeiter (Post-Doc)	DM	331.200.-
Personalkosten für Techniker	DM	31.200.-
Materialkosten	DM	3.300.-
Verwaltungsgemeinkosten (7%)	DM	30.149.-
<hr/>		
<b>Finanzieller Beitrag der Süd-Chemie AG</b>	<b>DM</b>	<b>460.849.-</b>

## Literatur

- 1 Bayerischer Forschungsverbund Katalyse - Forkat II Report 1998, p 30.
- 2 T. Hibino, M. Niwa and Y. Murakami, *J. Catal.*, **128** (1991) 551.
- 3 G. Mirth and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3736.
- 4 J. Kaerger and J. Caro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73** (1977) 1363.
- 5 Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982), 1913.
- 6 C. Gründling, G. Eder-Mirth and J. A. Lercher, *J. Catal.*, **160** (1996) 299.
- 7 Y. S. Bhat, J. Das, K. V. Rao and A. B. Halgeri, *J. Catal.*, **159** (1996) 368.