

Abb. 4. Austrittstemperatur des von 20 °C aufgeheizten Wassers bei unterschiedlichen Volumenströmen mit dem Sattedampfdruck als Parameter.

brauch wurde bei diesen Versuchen mit dem 0,224-m²-Wärmeübertrager nicht gemessen.

Bei einem absoluten Sattedampfdruck von 3,5 bar ergeben sich für einen Durchsatz von 105 l/h:

übertragene Leistung: 13,7 kW,

Temperaturerhöhung: 112 K,

Verweilzeit des Wassers: 1,2 s,

lineare Aufheizgeschwindigkeit: 93,3 K s⁻¹.

Die in Abb. 4 dargestellten ersten Messungen zeigen, daß insbeson-

dere bei hohen Sattedampfdrücken die Leistungsmöglichkeiten des Wärmeübertragers (große übertragbare Leistung, kleine Verweilzeit und hohe lineare Aufheizgeschwindigkeit) noch nicht ausgeschöpft sind.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Der vorgestellte, zum Patent angemeldete modulare Wärmeübertrager [2] zeichnet sich durch kurze Verweilzeiten und hohe Aufheizgeschwindigkeiten aus. Die spezifische Austauschleistung ist aufgrund der konstruktiven Gestaltung exzellent (k -Werte bis zu 10 000 W m⁻² K⁻¹ bei der Flüssig/Flüssig-Wärmeübertragung). Mögliche Ausführungsformen dieses Wärmeübertragers lassen voraussichtlich Flächen bis 10 m² und Leistungen bis 1 MW zu. Dabei beträgt das Volumen eines solchen Moduls nur 10 dm³.

Einsatzgebiete werden unter anderem bei der Kurzzeiterhitzung temperaturempfindlicher Produkte innerhalb der Lebensmittelindustrie und der Biotechnologie gesehen. Außerdem ist durch das geringe Füllvolumen ein Einsatz in der Verfahrenstechnik zur schnellen Temperaturregelung von Prozessen gegeben.

Eingegangen am 5. Oktober 1989 [K 1105]

Literatur

- [1] Schubert, K.; Bier, W.; Linder, G.; Seidel, D.: Chem.-Ing.-Tech. 61 (1989) Nr. 2, S. 172/173.
- [2] Patentanmeldung P 3905 066.1.

Untersuchungen zur Herstellung von ZSM-5-Schalen- und Vollkatalysatoren

Alfred Danner und Klaus K. Unger*

Der Einsatz von Zeolithen in großtechnischen Prozessen gewinnt immer mehr an Bedeutung. Um sie aber technisch einsetzen zu können, müssen sie zunächst mit Hilfe von Formgebungsverfahren stückig gemacht werden. Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften [1–3] sowie zur Festigkeitssteigerung werden dabei organische wie anorganische Binder zugesetzt.

Da der Binder aber vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit als Verdünnungskomponente des aktiven Materials anzusehen ist, waren binderarme oder binderfreie Vollkatalysatoren von je her das Ziel vieler Forschungsarbeiten. Im Vordergrund stand dabei die Idee, den anorganischen Binder in einem der Formgebung nachgeschalteten hydrothermalen Syntheseschritt in den gewünschten Zeolithen umzuwandeln. Bei siliciumreichen Zeolithen ging man bisweilen auch von reinen SiO₂-Trägern aus, die mit einer Aluminat-Lösung imprägniert und dann hydrothermal umgewandelt wurden. Diese Methode hat den Vorteil, daß nur ein Syntheseschritt notwendig ist und außerdem die Formgebung statt mit dem schwierig zu formenden Zeolithen mit den leichter formbaren Tonen oder amorphen Kieselgelen durchzuführen ist.

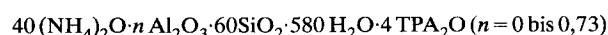
In jüngster Zeit gelang es auf diese Weise, ZSM-5-Vollkatalysatoren aus Extrudaten aus pyrogener Kieselsäure herzustellen. Den Extrudaten war dabei eine gewisse Menge Pseudoboehmit als Aluminium-Komponente beigemischt. Die erhaltenen Vollkatalysatoren waren dabei zu fast 100 % kristallin [4]. Außerdem wurde statt mit Natronlauge mit Ammoniak-Lösung gearbeitet, was zusätzlich den Ionen-

austauschschritt bei der Aktivierung einsparte. Es gelang auch, reine Schalenkatalysatoren herzustellen, die sonst nur über aufwendige Agglomerationsstechniken zu erhalten sind [5]. Die folgenden Untersuchungen dienen dazu, die Kristallisationskinetik dieses Verfahrens zu erläutern, um dadurch Rückschlüsse auf das unterschiedliche Verhalten der Ausgangsstoffe bei der Synthese abzuleiten.

Ausgangsmaterial für die Versuche war Aerosil TT 600 (Fa. Degussa) [6]. Es wurde zu drei unterschiedlichen Extrudatproben verarbeitet. Probe 1 war aluminiumfrei und mit 150 g 2,5%iger Ammoniak-Lösung pro 120 g Aerosil TT 600 hergestellt. Bei Probe 2 handelte es sich ebenfalls um aluminiumfreie Extrudate, die aber mit 200 g 2,5%iger NH₃-Lösung hergestellt wurden, und bei denen Pural SB (AlOOH, Fa. Condea) der Syntheselösung zugegeben wurde. Der Modul der Mischung wurde dabei auf 82 eingestellt.

Probe 3 bestand aus Extrudaten, in denen das Pural SB entsprechend einem Modul von 82 bei der Herstellung der Paste mit eingeknetet wurde. Als Binderflüssigkeit dienten 150 g 2,5%ige Ammoniak-Lösung pro 120 g Aerosil TT 600.

Die Extrudate hatten einen Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 1 bis 1,5 cm. Sie wurden nach der Herstellung 24 h bei 383 bis 393 K getrocknet. Zur Umwandlung der Aerosil-Extrudate in ZSM-5-Vollkatalysatoren wurde ein alkalifreies Synthesesystem gewählt. Die Ansätze hatten in der Oxid-Form die Formel



Die Molverhältnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die Synthese wurde bei 458 K durchgeführt. Die entstandenen ZSM-5-Formkörper konnten nach 24stündiger Trocknung bei 383 bis 393 K durch 24stündiges Calcinieren bei 823 K direkt in die H-Form überführt werden. Die so erhaltenen Vollkatalysatoren wurden anschließend bezüglich Porosität, Kristallinität und Kristallmorphologie untersucht. Eine Beschreibung der Untersuchungsmethoden findet sich bei [7].

Bei den aluminiumfreien Proben war zu sehen, daß die Kristallinitätskurve sehr steil anstieg und bereits nach ca. 72 h die maximale Kristal-

* Dr. A. Danner, Süd-Chemie AG, Katalysellabor, 8206 Bruckmühl-Heufeld, und Prof. Dr.-Ing. K. K. Unger, Universität Mainz, Inst. f. analyt. u. anorg. Chemie, J.-J.-Becker-Weg 24, 6500 Mainz.

Tabelle 1.
Molverhältnisse des Syntheseansatzes für die Umwandlung von Aerosil-Extrudaten in ZSM-5-Vollkatalysatoren.

TPA /SiO ₂	0,133
OH ⁻ /SiO ₂	0,628
H ₂ O/SiO ₂	9,722

linität erreicht war (Abb. 1). Die Pural SB enthaltenden Extrudate kristallisierten dagegen langsamer und erreichten ihr Kristallinitätsmaximum erst nach 120 h.
Dies zeigt, daß im Falle der im Extrudat eingearbeiteten Aluminium-Komponente das Aluminium eine kristallisationshemmende Wirkung ausübt, während dies offensichtlich nicht der Fall ist, wenn es über die Syntheselösung in die Reaktion eingebracht wird. Auf REM-Aufnahmen war dabei zu sehen, daß zunächst nur auf der Oberfläche der Extrudate Kristalle wuchsen (Abb. 2). Nach Auflösung des amorphen SiO₂-Anteils zeigten sie deutlich ausgefrante Enden, wobei es sich dabei vermutlich um die mit dem Extrudat verwachsenen Stellen der Kristalle handelte (Abb. 3).
Mit fortschreitender Kristallisation wandelte sich der amorphe Anteil immer mehr in kristallines Material um, wobei sich der Prozeß von außen nach innen vollzog. So wuchsen im Kern weiterhin Kristalle aus dem noch nicht umgewandelten Material, während in der äußersten Schicht das Wachstum längst zum Stillstand gekommen war. Das Wachstum hält also nur so lange an, bis in unmittelbarer Nähe die Lösung an SiO₂-Spezies verarmt ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der Sodalith-Synthese aus Quarzteilen beobachtet [8] und deutet auf eine Kristallisation nach dem Lösungsmechanismus hin [9]. Ein weiteres Indiz dafür lieferte die Porengrößenverteilung der Ex-

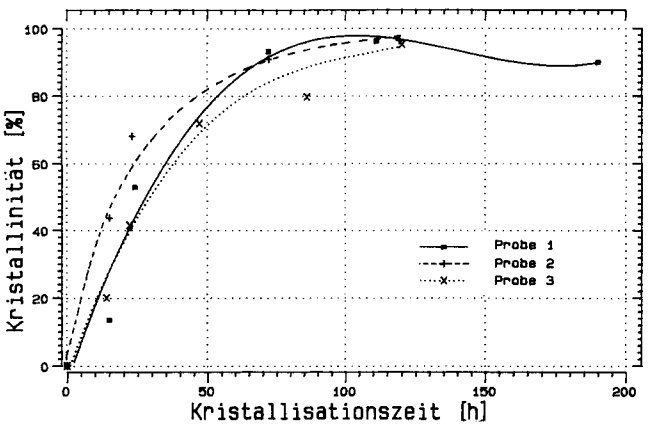


Abb. 1. Einfluß der Kristallisationszeit auf die Kristallinität der ZSM-5-Vollkatalysatoren.



Abb. 2. Extrudatoberfläche nach 14 h Kristallisationszeit (Probe 3); 1 Teilstrich \triangleq 10 μ m.

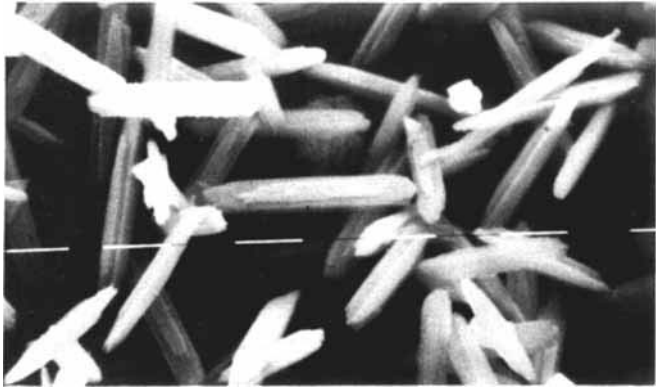


Abb. 3. Kristallmorphologie nach Auflösen von amorphem SiO₂ nach 15 h Kristallisationszeit (Probe 1); 1 Teilstrich \triangleq 10 μ m.

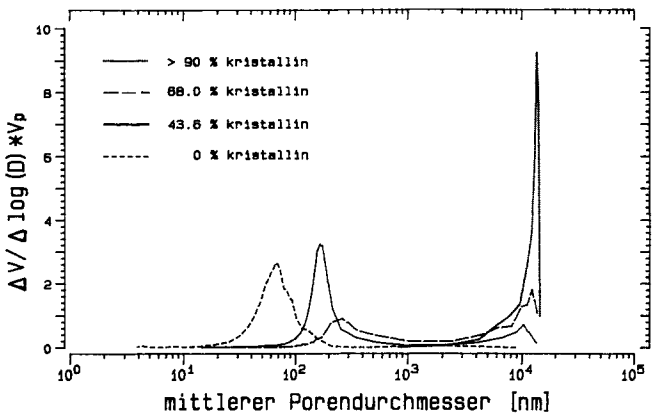


Abb. 4. Änderung der Porengrößenverteilung der Extrudate mit der Kristallinität (Probe 2).

trudate (Abb. 4). Im Ausgangsextrudat war in der Porengrößenverteilung ein Maximum im Bereich von 100 bis 200 nm Durchmesser zu erkennen. Dieses Maximum verschob sich im Laufe der Synthese zu größeren Durchmessern hin, ein Phänomen, das auch bei auf diese Weise hergestellten Mordenit-Pellets beobachtet wurde [10]. Während der Gesamtanteil dieser Poren abnahm, stieg der Anteil der zwischen den Kristallen sich ausbildenden Poren ständig an, erkennbar an einem sich ausbildenden Porengrößenmaximum im Bereich $>5 \mu$ m. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, daß ständig Material aus dem Inneren der Extrudate herausgelöst wurde.
Eine Besonderheit zeigte sich bei Probe 2, bei der das Pural SB zur Syntheselösung zugegeben wurde. Hier bildeten sich im Unterschied zu den beiden anderen Proben zwei Arten von Kristallen aus. Eine Art war relativ kurz, dick und stark längsverzwilligt und nur an der Oberfläche anzutreffen (Abb. 5). Die Hauptmasse der Kristalle, die sich im Inneren des Vollkatalysators befand, bestand dagegen aus langgestreckten Kristallen vergleichbar denen auf Abb. 2.
Weiterhin war zu beobachten, daß die äußeren Kristalle sehr aluminiumreich waren, die inneren dagegen fast aluminiumfrei, während bei Probe 3 der Aluminium-Gehalt bei allen Kristallen gleich war. Dies deutet darauf hin, daß das Aluminium, wenn es in das Extrudat eingearbeitet ist, entsprechend dem Fortgang der Kristallisation in das ZSM-5-Gitter eingebaut wird. Muß es aber erst zum Ort der Kristallisation transportiert werden, scheint dies nur bis zur Oberfläche der Extrudate problemlos zu gehen. Danach kommt es wohl zu erheblichen Transportbehinderungen im Porensystem.
Wie mit den kinetischen Untersuchungen gezeigt wurde, besteht die Möglichkeit, mit dieser Methode auch ZSM-5-Schalenkatalysatoren herzustellen. Dabei ist je nach gewünschter Schalendicke die Synthese entsprechend frühzeitig abubrechen. Versuche mit kommerziellen, aus Fällungskieselsäuren hergestellten SiO₂-Trägern zeigten

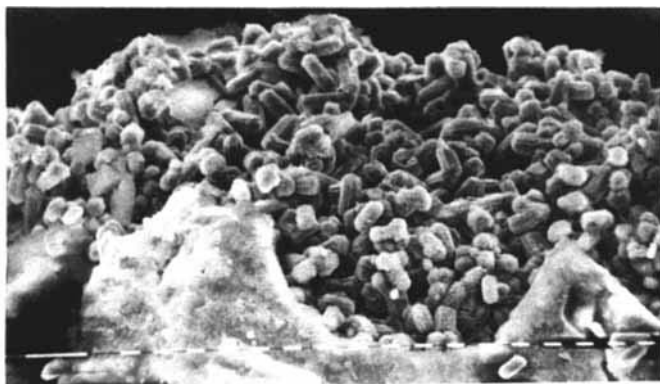


Abb. 5. REM-Aufnahme der Oberfläche von Probe 2 nach 15 h Kristallisationszeit; 1 Teilstrich \triangleq 10 μ m.

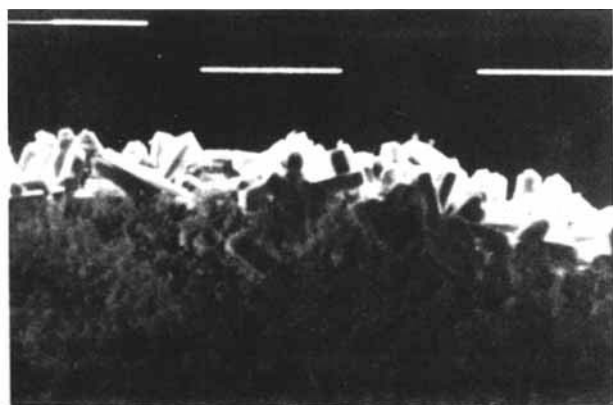


Abb. 6. REM-Aufnahme eines Schnittes durch ein kommerzielles SiO₂-Pellet mit ZSM-5 Kristallen auf der Oberfläche; 1 Teilstrich \triangleq 100 μ m.

aber, daß auch nach einer Syntheszeit von 5 d nur Schalenkatalysatoren mit einer Monolage ZSM-5-Kristallen auf der Oberfläche entstanden (Abb. 6).

Zur Untersuchung der Ursache dieses Phänomens wurden Aerosil-Extrudate unterschiedlich vorbehandelt und dann hydrothermal umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß weder ein Calcinieren der Extrudate bei Temperaturen bis 1 373 K, noch die Lage des Porenmaximums einen Einfluß darauf haben, ob ein Schalen- oder ein Vollkatalysator entsteht. Einen Erfolg brachte erst der Einsatz von Extrudaten, die

vorher zweimal mit hydrolysiertem Tetraethoxysilan (TES) getränkt und danach getrocknet wurden.

Auf REM-Aufnahmen war zu sehen, daß sich die Oberfläche nach 5 d Syntheszeit mit einer dichten Kristallschicht überzogen hatte. In tieferen Schichten waren dagegen kaum noch Kristalle zu erkennen. Man kann somit davon ausgehen, einen Schalenkatalysator mit einer Monolage ZSM-5-Kristallen erhalten zu haben, ähnlich den mit kommerziellen Trägern hergestellten.

Ursache für dieses Verhalten ist, daß das hydrolysierte TES im Extrudat als schwerlösliche Kieselsäure auskristallisiert und damit das leichter lösliche Aerosil mit einer Schutzhaut umgibt, was zur Folge hat, daß die Kristallisation sehr langsam abläuft. Noch langsamer wird die Reaktion, wenn der gesamte Träger aus Kieselsäure besteht und zudem noch calciniert wurde, wie dies bei kommerziellen Trägern der Fall ist.

Die Herstellung von Schalenkatalysatoren ist folglich nur von der Löslichkeit der Silicium-Komponente des Trägers abhängig. Diese bestimmt, wann die Synthese abgebrochen werden muß. Mit dem leicht-löslichen Aerosil ist dies bereits nach wenigen Stunden der Fall, bei Fällungskieselsäuren ist auch nach mehreren Tagen erst eine dünne Schale entstanden.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Eingegangen am 18. Oktober 1989 [K 1109]

Literatur

- [1] Hammon, U.; Kotter, M.: Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) S. 455.
- [2] Grilic, V.; Držaj, B.: Stud. Surf. Sci. Catal. 24 (1985) S. 585.
- [3] Hölderich, W.; Riekert, L.; Kotter, M.; Hammon, U.: DE 32 31 498 (1984).
- [4] Danner, A.; Müller, U.; Unger, K. K.; Hölderich, W.: DE Pat. Appl. 37 38 451.7 (1987).
- [5] Haas, J.; Gubicza, L.; Hajdu, R.: Chem.-Ing.-Tech. 58 (1986) S. 672.
- [6] Aerosil, Firmenprospekt der Degussa AG, Frankfurt/M.
- [7] Danner, A.: Dissertation, Univ. Mainz 1988.
- [8] Cournoyer, R. A.; Kranich, W. L.; Sand, L. B.: J. Phys. Chem. 79 (1975) S. 1578.
- [9] Jacobs, P. A.; Martens, J. A.: Stud. Surf. Sci. Catal. 39 (1987) S. 47/111.
- [10] Karge, H. G.; Hatada, K.; Zhang, Y.; Fiedorow, R.: Zeolites 3 (1983) S. 13.

Untersuchungen zum Agglomerationsmechanismus bei der Herstellung von extrudierbaren Tonerdepasten

Alfred Danner und Klaus K. Unger*

In der heterogenen Katalyse kommt der Formgebung des katalytisch aktiven Materials wie des Trägermaterials eine entscheidende Bedeutung zu. Besonders die Extrusion ist hier weit verbreitet.

Der größte Teil der als Katalysatorträger verwendeten Extrudate wird aus Aluminiumoxid, speziell aus Pseudoboehmit hergestellt [1]. Hierüber liegen auch die meisten Untersuchungen vor, die sich aber hauptsächlich auf den Einfluß der unterschiedlichen Verfahrenspara-

meter auf die Extrudateigenschaften beziehen [1–5]. So gut wie nicht untersucht ist bisher, welche mikroskopischen Änderungen das Material bei der Pastenherstellung erfährt. Eine genaue Kenntnis der Vorgänge, die zu einer extrudierbaren Paste führen, und des daraus abzuleitenden Agglomerationsmechanismus sind andererseits eine wertvolle Entscheidungshilfe bei der Festlegung der Verfahrensbedingungen.

An Hand von mikroskopischen Untersuchungen von Material aus zwei unterschiedlich hergestellten Tonerdepasten sollte deshalb der Agglomerationsmechanismus näher beleuchtet werden.

Ausgangsmaterial für die Untersuchungen war Pural SB (Fa. Condea), das sich außer durch seine gute Verarbeitbarkeit (rheopexes Fließverhalten) auch durch seine hohe Reinheit auszeichnet [6]. Der zur Herstellung der Pasten verwendete Knetter war eine Eigenkonstruktion mit der Möglichkeit, das Drehmoment des Antriebs als Maß für die Viskosität der Paste aufzuzeichnen.

Als Binderflüssigkeiten wurden 0,5%ige Salpetersäure und Wasser verwendet. Die Drehmomentverläufe sind in den Abb. 4 und 6 zu sehen. Die steilen Abfälle kennzeichnen die Zeitpunkte von Flüssig-

* Dr. A. Danner, Süd-Chemie AG, Katalyselabor, 8206 Brückmühl-Heufeld, und Prof. Dr.-Ing. K. K. Unger, Universität Mainz, Inst. f. analyt. u. anorg. Chemie, J.-J.-Becker-Weg 24, 6500 Mainz.