

Nicht-oxidative katalytische Dehydrierung von Propan an platinhaltigen Trägerkatalysatoren

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

vorgelegt von

Thomas Donauer

aus Ulm

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp

Mitberichter: Professor Dr. rer. nat. H. Bertagnolli

Tag der mündlichen Prüfung: 9.1.2006

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2006

Meinen Eltern und meiner Frau in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1999 bis Dezember 2002 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Weitkamp, für die Überlassung dieses interessanten und facettenreichen Themas, die freundliche Aufnahme am Institut und wohlwollende Unterstützung. Durch ihn kam ich in den Genuss eines hochwertigen Maschinen- und Werkzeugparks, welcher mir weitgehend freies wissenschaftliches Arbeiten ermöglichte und meinen Erfahrungshorizont sehr stark erweiterte.

Herrn Prof. Dr. Bertagnolli möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. Roger Gläser, für sein stetes Interesse an meiner Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die langjährige kollegiale Zusammenarbeit.

Maßgeblich zum Erfolg an meiner Arbeit beigetragen hat auch das technische Personal des Instituts. So gilt mein aufrichtiger Dank dem unermüdlichen Einsatz der Mitglieder der mechanischen Werkstatt, Ingo Nägele, Jochen Schäfer und Andreas Stieber, ebenso der Glasbläserwerkstatt unter Rolf Mierke und Walter Röhm wie auch den flinken Händen von Sieglinde Mierke, Barbara Gehring und Heike Fingerle im Labor.

Ausdrücklich danke ich allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Technische Chemie für das gute Betriebsklima wie auch für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Die Zeit mit ihnen an diesem Institut war für mich eine eindrucksvolle Erfahrung und persönliche Bereicherung. Stellvertretend für alle Kollegen und 'Umzugsengel', die einen erheblichen Beitrag zum Gelingen meiner Dissertation geleistet haben danke ich hiermit Stefan Altwasser, Andreas Arnold, Christine Berger, Andreas Buchholz, Patrizia DeCola, Constanze Fritsch, Solveig Gomm, Dr. Rolf Greiner, Dr. Kamalakar Gunda, Dr. Rouven Josl, Dr. Raoul Klingmann, Armin Maier, Dr. Andreas Raichle, Dr. Rainer Rakoczy, Oliver Reichel, Satyajit Raj Reno, Anja Rieche, Dr. Friedrich Schell, Matthias Schmidt, Matthias Scheibe, Dr. Wei Wang und Cathrin Welker.

Weiterhin sei der Axiva GmbH und der DFG, sowie dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr für die Kooperation und die finanzielle Unterstützung gedankt.

Im Besonderen verdanke ich den Erfolg der vorliegenden Arbeit meiner Ehefrau Shirley-Ruth durch ihre große Unterstützung und ihr Verständnis, ebenso unseren Familien.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Zusammenfassung.....	1
2. Abstract.....	3
3. Einleitung und Aufgabenstellung.....	7
4. Literaturübersicht.....	9
4.1 Großtechnische Prozesse zur Herstellung niederer Olefine.....	9
4.1.1 Konventionelle Verfahren zur Olefinherstellung.....	9
4.1.2 Neuere Verfahren zur Paraffindehydrierung.....	12
4.1.3 Entwicklung des Propenbedarfs.....	18
4.2 Heterogen katalysierte Dehydrierung.....	21
4.2.1 Oxidative Propandehydrierung	23
4.2.2 Nicht-oxidative Propandehydrierung.....	24
4.2.2.1 Mikro- und mesoporöse Molekularsiebe als Träger für Dehydrierungs-Katalysatoren.....	26
4.2.2.2 Zink als Promotorkomponente bei Hydrierungen und Dehydrierungen	30
4.2.2.3 Zinn als Promotorkomponente bei Paraffin-Dehydrierungen	33
5. Experimenteller Teil	36
5.1 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren.....	36
5.1.1 Hydrothermalsynthese der mikroporösen und mesoporösen Trägermaterialien.....	36
5.1.2 Ionenaustausch und Imprägnierung.....	38
5.1.3 Charakterisierung der synthetisierten Zeolithe und des mesoporösen MCM-41	40
5.2 Versuchsausrüstung.....	44
5.3 Durchführung der katalytischen Messungen.....	46
5.3.1 Analytik.....	47
5.3.2 Auswertung	48
6. Ergebnisse und Diskussion.....	52
6.1 Einfluss des Trägermaterials	52
6.1.1 Zeolithische Träger	52
6.1.1.1 10-Ring-Zeolithe (Silicalit-1, ZSM-5 und ZSM-11)	52
6.1.1.2 12-Ring-Zeolithe (Zeolith L, Beta, Mordenit und [Sn]APO-5).....	62

6.1.2 Meso- und makroporöse Träger	71
6.1.2.1 Silica-Alumina	71
6.1.2.2 Kieselgel.....	72
6.1.3 Metalloxid-Träger	76
6.1.3.1 Die Acidität von Metalloxiden.....	76
6.1.3.2 Saure Metalloxide	76
6.1.3.3 Basische Metalloxide	78
6.1.3.4 Redoxaktive Metalloxide und weitere Träger.....	80
 6.2 Zusammensetzung der metallischen Aktivphase	 85
6.2.1 Der promotorfreie Katalysator	85
6.2.2 Katalytische Systeme mit einem Promotor	89
6.2.2.1 Zink als Promotor.....	89
6.2.2.2 Zinn als Promotor.....	93
6.2.2.3 Kupfer als Promotor.....	95
6.2.2.4 Weitere verwendete Promotoren.....	97
6.2.3 Katalytische Systeme mit mehreren Promotorkomponenten	99
6.2.3.1 Das katalytische System Platin-Kupfer-Zink	100
6.2.3.2 Das katalytische System Platin-Kupfer-Zinn	102
6.2.3.3 Gemischte silberhaltige Promotorsysteme	108
 6.3 Variation von Versuchsbedingungen	 112
6.3.1 Variation der Reaktionstemperatur	112
6.3.2 Variation der modifizierten Verweilzeit	115
6.3.3 Effekt der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung.....	116
6.3.4 Stabilität gegenüber Wasserdampf.....	119
6.3.5 Regenerierbarkeit	122
 7. Literaturverzeichnis.....	 125

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen:

1/2/3dim	ein-, zwei- oder dreidimensional
ALPO ₍₄₎	Aluminiumphosphat
a.s.	as-synthesized (wie erhalten)
ber.	berechnet
BTX	Benzol, Toluol und Xylole
calc.	calciniert
ccp	cubic closest package
CCR	Continuous Catalyst Regeneration
CG	chemical-grade
CHN	Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff
CMAI	Chemical Market Associates Inc.
const.	konstant
DCC	Deep Catalytic Cracking
desakt.	desaktiviert
DIN	Deutsches Institut für Normung
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FI	Flow Indication
FIC	Flow Indication and Control
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung
HDS	Hydrodesulphurization
ICP/AES	Inductively Coupled Plasma Analysis / Atomic Emission Spectrum Analysis
IUPAC	Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
KF	Kühlfalle
MCM	Mobil Composition of Matter (Produktpräfix)
MFC	Massensensitiver Durchflussregler (Mass Flow Controller)
Mio.	Million(en)
mol-%	Stoffmengen-%
MS	Massenspektrometer
MTBE	Methyl-tertiär-butylether

MTO	Methanol to Olefins
NU	Newcastle University (Produktpräfix)
p.a.	pro analysi (analysenrein)
PAN	Polyacrylnitril
PBU	Primary (Polyhedron) Building Unit
PDH	Paraffine (Propane) Dehydrogenation
PE	Polyethen
PET	Polyethenterephthalat
PI	Pressure Indication
PG	polymer-grade
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropen
PS	Polystyrol
puriss.	purissimum (reinst)
PVC	Polyvinylchlorid
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI	Rohrleitungen und Instrumente
SAPO	Silicium-Aluminiumphosphat
SBU	Secondary (Polyhedron) Building Unit
SMSI	Strong Metal-Support Interaction
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetric Analysis
TI	Temperature Indication
TIC	Temperature Indication and Control
TPO	Temperature-Programmed Oxidation
TPR	Temperature-Programmed Reduction / Reaction
VGO	Vacuum Gas Oil
Vol.-%	Volumen-%
W.E.	willkürliche Einheiten
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
wt.-%	Massen (weight) -%
XRD	X-Ray Powder Diffraction (Röntgenpulverdiffraktographie)
ZSM	Zeolite Socony Mobil (Produktpräfix)

IZA-Lettercode für Zeolithe:

AEL	ALPO ₄ -11
AFI	ALPO ₄ -5
AFR	ALPO ₄ -40
*BEA	Zeolith Beta
CHA	Chabasit
ERI	Erionit
FAU	Faujasit, Zeolith X oder Y (Linde Typ X oder Y)
FER	Ferrierit
LTA	Zeolith A (Linde Typ A)
LTL	Zeolith L (Linde Typ L)
MEL	ZSM-11
MFI	ZSM-5
MOR	Mordenit
NES	NU-87

Formelzeichen:

ΔG_F^0	J	Standard-Bildungsenthalpie
ε_0	V	Normalpotential
ν	-	stöchiometrischer Faktor
2θ	°	Beugungs- oder doppelter Glanzwinkel (Goniometerwinkel)
A	-	normierte FID-Signalfläche
C	g	gerätespezifische Konstante (FID)
F	mol s ⁻¹	Stoffmengenstrom des Edukts (feed)
f	-	FID-Faktor
M	g mol ⁻¹	molare Masse
m	g	Masse
$\dot{m}$	g s ⁻¹	Massenstrom
n	-	Ordnungszahl des Beugungsreflexes
n	mol	Stoffmenge
$\dot{n}$	mol s ⁻¹	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
S	-	Selektivität
T	K	Temperatur
t	s	Zeit

V	m^3	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Volumenstrom
W	g	Masse der Katalysatorschüttung (weight)
W/F	g s mol^{-1}	modifizierte Verweilzeit
$WHSV$	s^{-1}	Raumzeit (weight hourly space velocity)
X	-	Umsatz
x	-	Stoffmengenbruch
Y	-	Ausbeute
Z	-	Anzahl von C-Atomen im Molekül
z	-	Wertigkeit eines Ions

Indices:

0	Standard (Standardbedingungen, Atmosphärendruck)
aus	Produktstrom
ein	Eduktstrom
eq	Gleichgewicht
i	Edukt, willkürlicher Stoff
j	Produkt
Kat	Katalysator
R	Reaktion
Tr	Trägergas

Nomenklatur für die Katalysatoren:

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren werden anhand ihres chemischen Aufbaus bezeichnet. Zeolithe werden entsprechend ihrer geometrischen Struktur mit dem aus drei Buchstaben bestehenden Akronym der IZA in einer Klammer gekennzeichnet. Ionenausgetauschte Elemente werden getrennt durch einen Bindestrich vor dem Zeolith angegeben, wobei H für die saure Form eines Zeoliths steht. Gastelemente werden durch Bindestriche voneinander getrennt und durch einen nachgestellten Gedankenstrich von dem Trägermaterial separiert. Isomorph substituierte Elemente in Zeolithen werden diesen in eckigen Klammern vorangestellt. Zahlen vor einem Element geben den Anteil dieses Elements in Massen-% im trockenen, aktivierten Katalysator an. So bezeichnen 0,5Pt/4,0Zn-Mordenit (MOR) einen mit 4,0 Massen-% Zink ausgetauschten und mit 0,5 Massen-% Platin beladenen Zeolith Mordenit und 0,5Pt-4,0Zn/SiO₂ mit 4,0 Massen-% Zink und 0,5 Massen-% Platin imprägniertes Silica. Die Beladung mit Promotor und Dehydrierkomponente erfolgte konsekutiv.

1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Katalysatoren für die nicht-oxidative – also frei von Oxidationsmitteln ablaufende – Dehydrierung von Propan zu dem Kunststoffmonomer Propen zu finden und zu untersuchen. Eine direkte Propandehydrierung soll in naher Zukunft nennenswerte Anteile der weltweiten Propenproduktion von den heute üblichen Produktionsmethoden für Olefine, dem Steamcracken und dem Fluid Catalytic Cracking (FCC), übernehmen. Neben der chemischen Zusammensetzung sollten verschiedene Faktoren, welche Aktivität und Lebensdauer des Katalysators beeinflussen, sondiert werden.

Als Standardsystem dienten Katalysatoren mit dem chemischen Grundaufbau Pt-Zn/SiO₂. Die Verwendung mikroporöser Materialien mit Porenöffnungen, welche im Bereich der Molekülgröße von Edukt und Produkt liegen, bewirkte zunächst meist nur eine Verschlechterung der Selektivität zu Propen bei mit Platin und Zink beladenen Trägern. Grund hierfür waren verstärkte Tendenzen zum Ringschluss innerhalb der Kanäle und Käfige der verwendeten Zeolithe, so dass ein Großteil des gebildeten Produkts zu Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen weiterreagierte. Die Verwendung von weiterporigen Zeolithen und vor allem von meso- und makroporösen Trägerstoffen wie Kieselgel verbesserten diese Situation dagegen erheblich.

Weiterhin wurde der Einfluss der Acidität des Trägermaterials auf das katalytische Verhalten betrachtet. Während Trägermaterialien mit sauren Zentren, wie z. B. gemischtes Silicium-/Aluminiumoxid, eine unwesentlich gesteigerte Aktivität auf Kosten eines verstärkten Crackens bzw. einer verstärkten Aromatenbildung mit der Konsequenz einer höheren Verkokung aufweisen, scheint neutrales Kieselgel den besten Träger für Platin-Zink-Katalysatoren abzugeben. Basische Metalloxide wie Magnesiumoxid zeigen dagegen eine zum Teil rapide Desaktivierung oder sind völlig inaktiv. Je stärker sauer ein Träger ist, desto wirkungsvoller katalysiert er die Nebenreaktionen des Crackens und der Verkokung. Obwohl basische Zusätze, wie z. B. CsOH, im vorliegenden Katalysatorsystem eine Verkokung effektiv zu unterdrücken vermögen, führt ein alkalischer Charakter schnell zu einem Verlust der Aktivität. Des weiteren beeinflusst die Acidität des Trägermaterials auch die chemische Zusammensetzung des Kokes und die Reduzierbarkeit der Zinkkomponente. Nur wenige oxidische Stoffe erfüllen überhaupt die chemischen Anforderungen als Träger für dieses katalytische System.

Eine weitere Möglichkeit, zu aktiven Platinkatalysatoren zu gelangen, besteht darin, statt Zink andere Haupt- und Nebengruppenmetalle als Promotoren zu benutzen. Außer mit Zinn erhält man z. B. auch mit Kupfer relativ lauffest stabile Katalysatoren. Die chemische Natur des Promotors beeinflusst nicht nur die Lauffestigkeit, sondern auch das Ausmaß von Nebenreaktionen, wie vor allem Cracken, Hydrogenolyse und Aromatenbildung.

Andere Edelmetalle, wie z. B. Palladium, sind ebenfalls für die Dehydrierung aktiv, allerdings sind sie weniger selektiv. Während ein steigender Platingehalt im Bereich zwischen 0,1 und 1 Massen-% zu einer Absenkung der Produktselektivität führt, ist ein Anstieg des Zinkgehalts von 0,5 auf 7,3 Massen-% mit einem messbaren Rückgang der Ausbeuten aller Nebenprodukte verbunden. Die Wirkungsweise des Promotors Zink kann durch einen elektronischen oder durch einen geometrischen Effekt erklärt werden. Es genügen geringste Mengen davon, um zusammen mit Platin einen stabilen Katalysator zu erzeugen. Daten aus der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) deuten unter üblichen Reaktionsbedingungen auf eine reduzierbare platinreiche Zinkspezies hin, welche im Vergleich zu reinem Platin weniger edel ist. Zusätzlich aufgebrachtes Zink führt zu der Ausbildung einer weiteren unedleren Metallphase.

Manche Pt-Zn-Katalysatoren bestehen nach langer Laufzeit bis zu einem Drittel ihrer Gesamtmasse aus Koks. Dennoch sind sie bis zum Ende ihrer Umsetzung gleichbleibend aktiv. Dies legt einen Mechanismus nahe, wonach der entstandene Koks wieder relativ rasch von den aktiven Zentren des Katalysators desorbiert und auf andere Plätze auf der Trägeroberfläche befördert wird, ohne dass es zu einer Vergiftung der aktiven Zentren kommt.

Pt-Zn- und Pt-Sn-Katalysatoren mit Kupfer oder Silber als drittem Metall erwiesen sich als aktiv und umsatzstabil. Es scheint, als ob den Elementen Kupfer und Silber die Rolle von stabilisierenden Promotoren zukäme. Sie unterbinden auch den Austrag von katalytisch aktiven Metallen. Die höchsten Umsätze wurden an Pt-Ag-Sn/SiO₂ als Katalysatoren erzielt.

Durch Optimierung der Reaktionstemperaturen bis auf über 600 °C und der *WHSV* auf über 22 h⁻¹ lassen sich mit Pt-Zn-Katalysatoren Umsätze von über 50 % bei Selektivitäten zu Propen von über 85 % erzielen. Neben dem Einfluss der verschiedenen Aktivierungsprozeduren auf die Dehydrierleistung wurden auch die chemische Stabilität der wichtigsten Katalysatoren gegenüber Wasserdampf und die Regenerierbarkeit dieser Katalysatoren untersucht.

2. Abstract

Olefins, in particular ethene and propene, have become the most important sources for products like polymers and fine chemicals since the 1950's. The recent shift in demand in favor of propene has brought about a need for alternative and more flexible processes for the manufacture of olefins. Nowadays olefins are produced almost completely as mixtures in a nearly fixed ratio, *viz.*, from steam cracker and fluid catalytic cracking (FCC) units. Among the important options for on-purpose propene production is the direct paraffin dehydrogenation (PDH) of pure propane. The PDH is divided into oxidative and non-oxidative methods. A few non-oxidative processes, *e.g.*, UOP's Oleflex process, are already being operated on an industrial scale.

Recently, the use of platinum-zinc catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of propane was described in the patent literature. Such catalysts are claimed to possess high activity, long-term stability and a very high selectivity for propene. In the present study, experiments were carried out in order to examine the potential, the limits and the structural features of this catalytic system. Various supports, promoters and dehydrogenating metals were employed, and the catalytic behavior of the resulting catalysts was tested in the dehydrogenation of propane.

The catalytic experiments were carried out in a continuously operated laboratory unit with a fixed-bed reactor, typically with a pure propane feed at ambient pressure, a reaction temperature of 555 °C and a *WHSV* of 3 h⁻¹. The reaction products were analyzed at various times-on-stream by means of gas chromatography. The catalysts consisted of a small amount (0.5 wt.-%) of noble metal, typically platinum, as the active component and a promoter based, *e. g.*, on zinc or tin, on a porous carrier.

From the family of 10-membered-ring zeolites, ZSM-5 (MFI) and ZSM-11 (MEL) were used as carriers for the active component and the promoter. If the zeolites were used in an aluminum-rich form, aromatization and hydrogenolysis occurred to a significant extent, even if the acid sites of the zeolite were neutralized, *e. g.*, by a sufficient amount of zinc. A completely different catalytic behavior was displayed by catalysts containing silicalite-1 as carrier, *i. e.*, the aluminum-free variant of ZSM-5: Dehydrogenation of propane now became the main reaction, and essentially all undesired side-reactions were suppressed. However, the propane conversion on such catalysts remained relatively low.

The results obtained with catalysts based on 12-membered-ring zeolites as carriers can be classified into two categories as well: With zeolites Beta (*BEA) and mordenite (MOR) as carriers for platinum and a promoter, the catalysts showed dehydrogenation activity with a reasonably moderate deactivation; exceptionally good propene selectivities and a significantly less pronounced

deactivation were found with catalysts in which zeolite L (LTL) was used as the carrier, especially on 0.6Pt/6.8Zn-L. One reason for this good performance may be the high potassium content of zeolite L which helps to neutralize any acid sites inside the zeolite pores.

All catalysts with a zeolitic carrier underwent a more or less pronounced deactivation, presumably mainly by pore mouth plugging. Dehydrogenation catalysts based on mesoporous (MCM-41) or macroporous (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) carriers gave significantly better results. In particular, catalysts with silica carriers featured high propene selectivities up to 85 % at *ca.* 50 % conversion and a good stability. Interestingly, even at high coke loadings amounting to *ca.* one third of the total mass, such catalysts continued to dehydrogenate propane stably and at high selectivities. Particularly high coke loadings were found on catalysts containing platinum as the active component and zinc as a promoter. It is envisaged that, on such catalysts, coke or coke precursors are formed on the noble metal and subsequently move away from the active centers until they are deposited somewhere on the carrier. Platinum-zinc catalysts were generally found to build up carbon-rich coke with a highly aromatic character.

Catalysts based on carriers with surface acidity, such as acidic alumina or silica-alumina, exhibited high activities, but limited selectivities. The acid sites favored undesired side reactions, such as dehydrocyclization of propane or propene to benzene and even higher aromatics. Moreover, extensive cracking of the C_3 hydrocarbons into methane and ethene (or ethane when hydrogen was present) took place on such catalysts. Finally, catalysts containing platinum on acidic carriers turned out to be more prone to coking and a concomitant deactivation.

Catalysts containing platinum on basic carriers such as magnesia or zinc oxide were also tested. They deactivated very fast, even though the coke loadings were comparably low (*ca.* 7.6 or 0.5 wt.-%, respectively). It was concluded that deactivation must have had a completely different origin, here, one possible mechanism being sintering of the noble metal component.

Catalysts composed of platinum, zinc and redox-active carriers generally exhibited an unsatisfactory performance: Either the activity was low or they showed a rapid deactivation. A commercially available catalyst consisting of platinum on charcoal, however, gave similarly good results as platinum-zinc/silica: Even at high coke loadings, it retained a high degree of activity.

Instead of zinc, a variety of different elements can be used as promoters in catalysts consisting of platinum on a carrier. Tin, copper, silver, iron and chromium were tested in some detail. On Pt/ SiO_2 , none of these elements led to a stable performance in the propane dehydrogenation. Tin as a promoter appears to need an alkaline stabilizer, such as sodium or potassium. Copper seems to be the second best choice as a promoter (after zinc), when catalyst stability is the main criterion.

The total amount of coke deposited on the catalyst within a given time-on-stream and the molar hydrogen/carbon ratio of the coke were found to be largely determined by the nature of the promoter: Zinc brings about a relatively fast formation of coke which is poor in hydrogen and highly aromatic, whereas tin-containing catalysts tend to produce only little coke which is very rich in hydrogen and hence of an aliphatic nature. Catalysts with copper as a promoter exhibit an intermediate behavior.

While an increase in the platinum content in Pt-Zn/SiO₂ catalysts between 0.1 and 1.0 wt.-% led to a decline in propene selectivity, a variation of the zinc content between 0.5 and 7.3 wt.-% caused a gradual decrease of the yields of all by-products. Temperature-programmed reduction (TPR) of the freshly platinum-impregnated samples indicated a platinum-rich metallic phase which was losing its noble character with increasing zinc content. At least one other less noble, zinc-rich metal phase was coming up with higher zinc contents. In all cases, only a very small part of the zinc present was reducible at temperatures of up to 600 °C. At higher temperatures the total reduction of zinc resulted in the loss of zinc metal from the catalyst. Even if not all zinc was available in a reduced form under reaction conditions, its promoting effect was evident. The loss of zinc metal under reductive conditions, even at lower temperatures, may cause a contamination of parts of the reactor. A high molar excess of zinc compared to platinum compensated the catalytic consequences due to the loss of zinc. In that manner, even low amounts (*e. g.* 0.5 wt.-%) of zinc were sufficient to create a stable catalyst. Even a loss of platinum metal from the catalyst was observed, but the amounts were lower compared to those of zinc. A promoter-free sample lost almost 90 % by weight of its platinum during 14 h on-stream, along with a strong deactivation, and a platinum-zinc catalyst with only 0.1 % by weight of platinum showed some slight deactivation, too.

Some advantageous effects could be achieved by using bimetallic promoter combinations. Although neither copper nor silver alone were good promoters, their combinations with either zinc or tin resulted in highly active, selective and stable catalysts. For example, Pt-Cu-Sn/SiO₂ or Pt-Ag-Sn/SiO₂ catalysts displayed long-term stabilities which alkaline-free Pt-Sn/SiO₂ samples never reached. With Pt-Ag-Sn/SiO₂, a propane conversion of 34 % and a propene selectivity of 95 % could be attained at $T_R = 555$ °C. This is very close to the equilibrium conversion and represents the best result achieved in this work.

Another positive effect of the use of copper or silver is a decrease of the metal loss. Even the loss of zinc was remarkably reduced. TPR data suggested a strong interaction between platinum and the promoter and stabilizer components. Both bimetallic and trimetallic alloys may be present under reaction conditions.

Finally, a variation of reaction parameters was carried out in order to obtain an optimization of the catalytic system Pt-Zn/SiO₂. Since non-oxidative dehydrogenation represents a strongly endothermic reaction, higher reaction temperatures cause the thermodynamically limited paraffin / olefin equilibrium to shift towards higher olefin yields. Reaction temperatures of around 600 °C led to conversions near 50 % at a propene selectivity of *ca.* 85 %. At still higher temperatures, the deactivation rates of all tested catalysts increased significantly. Most catalysts reach their maximum yield of propene at reaction temperatures around 630 °C, if the temperature is gradually increased from 555 °C to 780 °C.

In several experiments the influence of the activation procedure on the activity and stability of the catalysts was screened. Furthermore, the addition of steam to the propane feed was studied. Whereas zinc-containing catalysts showed some slight deactivation during steam contact under reaction conditions, the copper-tin- and silver-tin-promoted catalysts remained stable.

3. Einleitung und Aufgabenstellung

Während in früheren Jahren die von der Industrie benötigten organischen Grundchemikalien in Deutschland und anderen industrialisierten Ländern in erster Linie aus Steinkohle gewonnen wurden, basiert die chemische Industrie heutzutage vorwiegend auf Erdöl, in steigendem Maße auch auf Erdgas. Deshalb wurde unter anderem Ethin (Acetylen) als wichtigste organische Grundchemikalie mit der Zeit durch die leichter handhabbaren Olefine ersetzt.

Ethen (Ethylen) ist derzeit die am meisten produzierte organische Grundchemikalie überhaupt, gefolgt von Propen (Propylen) und Benzol. Weltweit wurden im Jahr 2001 über $81,8 \cdot 10^6$ t Ethen und $48,5 \cdot 10^6$ t Propen verbraucht [1, 2]. Der überwiegende Anteil dieser Olefine findet als Monomer Anwendung in der Polymerherstellung, wie z. B. von Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyacrylnitril (PAN) und Polyethylenterephthalat (PET). Isobuten (Isobutylen) wird z. B. in großen Mengen zur Herstellung von Methyl-tert.-butylether (MTBE) verwendet, welcher als Kraftstoffadditiv zur Erhöhung der Oktanzahl im Benzin genutzt wird [3-7]. Weiterhin wird es zur Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA) gebraucht, besser bekannt als Plexiglas. Wichtige Diolefine sind 1,3-Butadien [8] und 2-Methyl-1,3-Butadien (Isopren) [9]. Sie werden hauptsächlich für die Gummi- und Kautschukherstellung verwendet.

Olefine werden aufgrund ihrer Reaktivität allerdings auch für eine Vielzahl weiterer wichtiger Synthesen verwendet, so z. B. Propen bei der Phenolherstellung im Hock-Verfahren [10, 11] über Cumol als Zwischenprodukt oder Ethen für die Luftoxidation zu Ethylenoxid (Oxiran) [12].

Da Olefine in der Natur, d. h. in fossilen Rohstoffquellen wie Erdöl, Erdgas und Kohle nicht vorkommen, müssen sie aus Vorläufern, meist Alkanen, hergestellt werden. Für die Herstellung von Olefinen sind heutzutage vorwiegend das Steamcracken und das Fluid Catalytic Cracking (FCC) von Bedeutung.

Der mit Abstand größte Teil dieser Olefine wird in der petrochemischen Industrie durch Steamcracken erzeugt, gefolgt von Fluid Catalytic Cracking (FCC), direkter Paraffindehydrierung (PDH) sowie der Metathese von Ethen und Butenen (Triolefin-Prozess). Während im Steamcracker und beim FCC-Verfahren Stoffgemische als Edukte eingesetzt werden, finden bei den direkten Paraffindehydrierungsverfahren reine Alkane wie Ethan, Propan oder Butane als Einsatzstoffe Verwendung.

Alle diese Verfahren weisen eine Anzahl von Problemen auf. So ist aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ein hoher Umsatz (für die Dehydrierung von Propan z. B. über 50 % bei einer Selektivität zu Propen von mindestens 90 %) erforderlich, um die Wirtschaftlichkeit zu

gewährleisten. Dazu sind aus thermodynamischen Gründen drastische Reaktionsbedingungen, insbesondere hohe Reaktionstemperaturen von über 600 °C anzuwenden. Unter solchen Bedingungen stellt sich meist eine starke Verkokung des Katalysators ein. Eine nicht selten irreversible Desaktivierung, eine erhebliche Gewichtszunahme der Katalysatorschüttung, ein hoher Substanzverlust und die Verstopfung des Reaktors können die Folge sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, katalytische Systeme zu entwickeln, welche einen hohen und zeitlich stabilen Propanumsatz bei gleichzeitiger Unterdrückung störender Nebenreaktionen ermöglichen. Eine Katalysatordesaktivierung sollte möglichst ganz abwesend oder doch nur schwach ausgeprägt sein. Als leistungsfähig erkannte Katalysatorensysteme sollten detaillierter untersucht werden.

Nebenreaktionen wie die Dehydrozyklisierung von Propan zu Benzol und zu höheren Aromaten, welche primär für die starke Verkokung bei hohen Reaktionstemperaturen verantwortlich ist, wie auch Spaltreaktionen, welche Methan, Ethan und Ethen liefern, müssen unterdrückt werden. Beide Reaktionstypen werden durch saure Zentren katalysiert. Deshalb muss besonderes Augenmerk der Untersuchung der Katalysatoracidität gewidmet werden. Schließlich sollte nach Promotoren für die Katalysatoren gesucht werden.

Weiterhin sollte der Einfluss von Reaktionsparametern, wie der Reaktionstemperatur oder der modifizierten Verweilzeit (W/F , $WHSV$) sowie der Verwendung von chemisch inerten Verdünnungsgasen auf die Leistung der Katalysatoren untersucht werden.

4. Literaturübersicht

4.1 Großtechnische Prozesse zur Herstellung niederer Olefine

4.1.1 Konventionelle Verfahren zur Olefinherstellung

Steamcracken

Der wesentliche Anteil der industriell wichtigen niederen Olefine wird heute durch Steamcracken (Dampfspalten) erzeugt. Dafür werden zum ausschließlichen Zweck der Olefinherstellung anfallende Ströme aus Zwischenprodukten unter starker Verdünnung in Wasserdampf umgesetzt. Während in Nordamerika vorwiegend "nasses" (C_{2+} -reiches) Erdgas eingesetzt wird, um eine maximale

Ethenausbeute zu erreichen, findet anderswo – auch in Europa – mangels Verfügbarkeit meist Naphtha, also die Leichtbenzin-Fraktion innerhalb einer Raffinerie (C_5 - C_7), Verwendung. Unter "Cracken" versteht man die bei ca. 500-600 °C einsetzende homolytische C-C-, bzw. C-H-Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu einem Gemisch aus kürzerkettigen Alkanen und Alkenen sowie Wasserstoff. Letzterer fällt bei allen Crackvorgängen als begehrtes Nebenprodukt an, das in der Raffinerie vor allem zur reduktiven Entschwefelung ihrer Produktströme (HDS-Verfahren) benötigt wird. Da das Cracken und die Dehydrierung sehr stark endotherme Reaktion sind, werden die Einsatzstoffe in diesem nicht-katalytischen Verfahren kurzzeitig (für 0,1-1 s) bei hohen Temperaturen (Ofenaustrittstemperatur: 780-860 °C) zur Reaktion gebracht, um eine günstige Verlagerung des thermodynamischen Gleichgewichts bei einer gleichzeitigen Vermeidung möglicher Weiterreaktionen zu erreichen. Die Verdünnung mit chemisch inertem Wasserdampf dient vorwiegend der Zurückdrängung der Koksbildung.

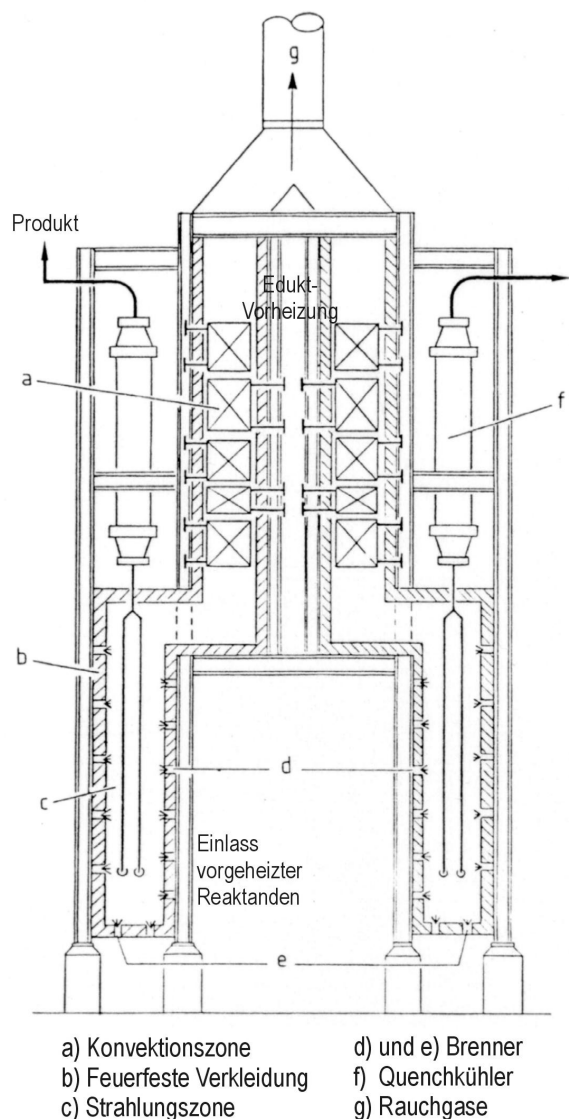


Bild 4.1: Steamcracker; schematischer Aufbau.

Die Abwärme des Brennofens heizt in der sogenannten Konvektionszone des Rohrbündelreaktors das Eduktgemisch vor, bevor es in der Strahlungszone kurzfristig den hohen Reaktionstemperaturen ausgesetzt und anschließend in einem zweistufigen Quenchkühler schnell wieder abgeschreckt wird, um Folgereaktionen zu unterbinden (siehe Bild 4.1) [13].

Üblicherweise können ca. 20-25 Massen-% Ethen, ca. 15-16 Massen-% Propen und ca. 4 Massen-% 1,3-Butadien sowie Butene und Pentene erhalten werden [13]. Zusätzlich fallen das bis 200 °C siedende Pyrolysebenzin und Heizöl an, welche als Produktströme innerhalb der Raffinerie weiterverarbeitet werden. Die genaue Zusammensetzung kann durch die eingestellte Crackschärfe (Severity) variiert werden. Bei höheren Reaktionstemperaturen und kürzeren Verweilzeiten spricht man von scharfem, im umgekehrten Fall von mildem Cracken.

Steamcracker decken heutzutage mit ca. 70 % den weitaus größten Anteil des weltweit produzierten Propens. Die restlichen ca. 30 % entfallen auf das FCC/DCC-Verfahren sowie die derzeit zwar kleinen, allerdings stetig wachsenden Anteile anderer Verfahren, wie auf die direkte Propandehydrierung (ca. 1,6 %). Für das letztere Verfahren erwartet man in der nahen Zukunft ein starkes Wachstum [14, 15].

Fluid Catalytic Cracking (FCC)

Ziel des Fluid Catalytic Cracking (FCC) ist es primär, hochoktanige Benzinfraktionen, d. h. kurzkettige, verzweigte Alkane, zu erzeugen. Das Kopfprodukt aus der Vakuumdestillation in einer Raffinerie, das sogenannte Vakuumgasöl (VGO, Siedebereich: ca. 350-500 °C), also ein vorwiegend höhere Aromaten und Alkane enthaltender Einsatz, kann auf diesem Wege zum großen Teil in wertvollere Substanzen umgewandelt werden. Als Nebenprodukte fallen bei diesem Verfahren, das weltweit in vielen Raffinerien genutzt wird, auch größere Mengen von Olefinen an.

Als Katalysatoren kommen vor allem dealuminiertes, ultrastabiles Zeolith H-USY (FAU) oder mit Lanthaniden ausgetauschter Zeolith RE-Y (FAU) zum Einsatz. Er befindet sich in einer Silica-Alumina-Matrix und ist mit zahlreichen Promotoren versehen, wie Spuren an Platin zur Oxidation von entstehendem Kohlenmonoxid oder Erdalkalioxide zur Bindung von im Erdöl vorhandenem Vanadium. Zusätze von Zeolith ZSM-5 (MFI) erhöhen die Selektivität zu leichten Alkenen und reduzieren die Koksbildung aufgrund dessen formselektiver Eigenschaften [16-18].

Der entstandene Wasserstoff wird innerhalb jeder Raffinerie dringend zur hydrierenden Entschwefelung (HDS) von Erdölkomponenten benötigt. FCC-Katalysatoren selbst besitzen Spinelle, die als regenerierbare "Metal Traps" fungieren und nach erfolgter Reduktion im Riser und Auswaschung im Wasserdampfstripper den angefallenen Schwefel, welcher bei vielen katalytischen Verfahren als ein starkes Katalysatorgift wirken kann, als H₂S über das Produktgas entfernen können.

Der Katalysator unterliegt während seiner kurzen Reaktionsphase von wenigen Sekunden bei 470-520 °C und einem Druck von 200-300 kPa im sogenannten Riser-Reaktor, einem senkrechten, mehrere zehn Meter hohen Rohr, einer starken Desaktivierung durch Verkokung. Dabei werden die Katalysatorpartikel mit dem Einsatzöl mitbewegt und anschließend von den gasförmigen Produkten in Zyklonen getrennt.

Im Regenerator findet der oxidative Koksabbrand in einer Wirbelschicht bei ca. 780 °C statt. Danach wird der wieder einsatzfähige Katalysator im Riser-Reaktor mit neuem Edukt beschickt (siehe Bild 4.2).

Etwa 1 Massen-% Ethen und 5 Massen-% Propen sind bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen als Produkte erhältlich. Weltweit betrug die Produktionskapazität von FCC-Anlagen im Jahre 2001 ca. $7 \cdot 10^8$ t/a [19].

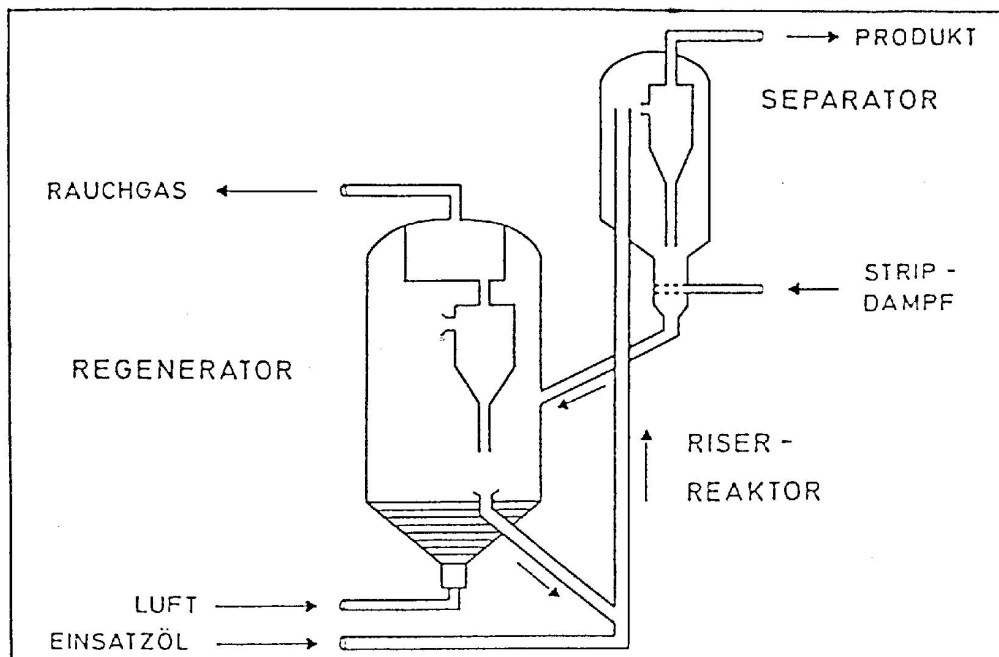


Bild 4.2: FCC-Verfahren; schematischer Aufbau.

Deep Catalytic Cracking (DCC)

Beim Deep Catalytic Cracking (DCC) handelt es sich um eine Variante des FCC-Verfahrens mit veränderten Reaktionsparametern. Hierbei steht nicht eine Optimierung der Benzinausbeute, sondern eine höhere Selektivität für niedere Olefine wie Ethen, Propen und Butene im Vordergrund. Im Aufbau gleichen sich FCC- und DCC-Anlagen weitgehend. Doch sind eine längere Reaktionszeit, eine um ca. 30 bis 50 °C höhere Reaktionstemperatur, größere Mengen an Katalysator sowie die Verwendung des engerporigen Zeoliths ZSM-5 (MFI) anstatt Zeolith Y

(FAU) [14] ausschlaggebend für ein anderes Produktspektrum (siehe Bild 4.3) [1, 20]. So erhöht sich beim DCC- gegenüber dem FCC-Verfahren die Gesamtausbeute an Olefinen von üblicherweise 16 auf 46 Massen-%. Propen wird mit ca. 21 gegenüber 5 Massen-% (beim FCC-Verfahren) als häufigstes Olefin gebildet.

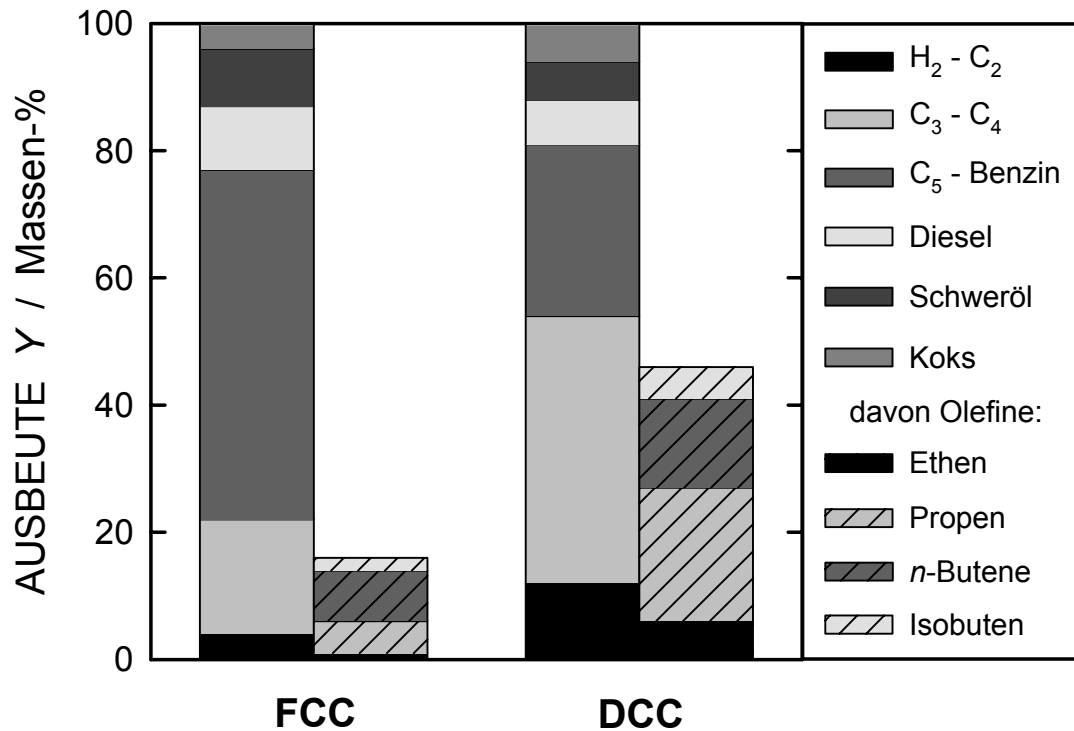


Bild 4.3: Vergleich der Produktverteilung bei FCC- und DCC-Verfahren [1, 20].

Treibende Kraft für die Anwendung des DCC ist in erster Linie der schnell steigende Propenbedarf (siehe Kap. 4.1.3) [1, 20-22].

4.1.2 Neuere Verfahren zur Paraffindehydrierung

Als Edukte für alle bisher beschriebenen Verfahren werden in der Regel Stoffgemische eingesetzt. Im Folgenden soll auf Verfahren eingegangen werden, bei denen leichte Olefine (C_2 - C_5) aus reinen Paraffinen erhalten werden. Dies sind die Verfahren zur Paraffindehydrierung (PDH). Grundsätzlich unterschieden wird zwischen oxidativer und nicht-oxidativer Dehydrierung (siehe Kap. 4.2), also ob zur Bindung des während der Reaktion gebildeten Wasserstoffs Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff, Kohlendioxid, Distickstoffoxid oder ähnliches eingesetzt werden oder nicht. Breite Anwendung hat bereits die nicht-oxidative Dehydrierung in einer Reihe etablierter Prozesse gewonnen.

Oleflex-Prozess (UOP)

Dieses Verfahren ging 1990 aus dem älteren Pacol-Verfahren zur selektiven endständigen Dehydrierung langkettiger Paraffine (bis C₁₄) hervor [23, 24]. Während in früheren Jahren die Produktion von α -Monoolefinen für Detergenzien und Seifen im Vordergrund stand, werden heutzutage vornehmlich Propen und Butene hergestellt. Im Gegensatz z. B. zum Catofin-Prozess (siehe dort) werden hier ökologisch weniger problematische, chromfreie Katalysatoren wie Pt-Sn auf γ -Al₂O₃ verwendet [3, 4, 24-28]. Zur Neutralisation saurer Zentren auf dem Trägermaterial werden geringe Mengen von Alkali- oder Erdalkalioxiden zugemischt. Diese Katalysatoren sind empfindlich gegenüber Restwasser sowie sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen [4].

Im Prinzip handelt es sich bei den Reaktoren um drei bis fünf in Reihe geschaltete, adiabatisch arbeitende Wanderbett-Reaktoren, in denen das Katalysatorbett vertikal abwärts bewegt wird und der Eduktstrom radial nach außen fließt. Katalysator und Kohlenwasserstoffe werden nacheinander durch die einzelnen Reaktoren bewegt. Vor jedem dieser Reaktoren befindet sich jeweils eine Vorheizung, die den Paraffinstrom auf die Reaktoreinlasstemperatur bringt (ca. 550-620 °C). Während der endothermen Reaktion kühlt sich das Reaktionsgemisch ab und muss vor der weiteren Umsetzung in der nächsten Einheit der Reaktorkaskade erneut auf Temperatur gebracht werden. So kann nahezu das Gleichgewicht erreicht werden, ohne dass durch zu lange Reaktionszeiten oder Überhitzung verstärkte Crackreaktionen oder Verkokungen resultieren [29].

Eine Besonderheit ist hier die kontinuierliche oxidative Regenerierung. Am Ende der Kaskade befindet sich eine Regenerier-Einheit (Continuous Catalyst Regeneration, CCR). Nach dem Durchlaufen der Regenerierung wird der Katalysator wieder dem ersten Dehydrier-Reaktor zurückgeführt. Somit kommt es nicht zu teuren Standzeiten, um verkokte Katalysatoren auszubauen und zu regenerieren. Nicht selten gelingt es auf diese Weise, eine Katalysatorcharge bis zu drei Jahre lang zu benutzen, bevor sie ausgetauscht werden muss [26].

Der Oleflex-Prozess hat großtechnische Bedeutung erlangt. Im spanischen Tarragona nahm Anfang 2003 eine Anlage den Betrieb auf, deren Kapazität für Propen mit 350 000 t a⁻¹ angegeben wird. Damit ist sie die größte derartige Anlage weltweit und gleichzeitig die erste in Europa. Der Bau dieser Anlage soll ca. 240 Mio. € gekostet haben [30-32].

Catofin-Prozess (ABB Lummus Crest, Inc.)

Der Vorläufer dieses Prozesses stammt aus den Jahren um 1940, in welchen ein hoher Butadien-Bedarf für die Hartgummiproduktion bestand (siehe Kap. 4.1.3). Dies war das Catadien-Verfahren von Houdry, in welchem *n*-Butan selektiv zu 1,3-Butadien umgewandelt wurden [24, 26, 27, 33].

Während beim Oleflex-Prozess die Reaktoren in Reihe geschaltet sind, fließen beim Catofin-

Prozess die Gasströme durch parallel angeordnete Reaktoren. Eine Besonderheit bei diesem Prozess ist der Wärmehaushalt. Bei der Regenerierung erzeugte Wärme wird im Katalysatorfestbett gespeichert. Der entstandene Koks wird immer dann abgebrannt, wenn die Temperatur im Reaktorbett einen kritischen Wert unterschreitet. Einer der parallel angeordneten Reaktoren wird vom Paraffinzufuhr getrennt und regeneriert. Eine anschließende kurze Spülung mit wasserstoffreichem Brenngas entfernt Spuren von Luftsauerstoff und reduziert gleichzeitig den Katalysator für die weitere Umsetzung.

Neben dem isothermen Reaktionsverlauf sind die Verwendung eines leichten Vakuums und von Wasserdampf zur Verdünnung des Einlass-Gases weitere Merkmale dieses Prozesses. Ziel ist hier das Erreichen eines günstigen thermodynamischen Gleichgewichts durch einen verringerten Eduktpartialdruck. Wasserdampf wirkt dabei als chemisch inertes Verdünnungsgas und als Wärmeüberträger. Der Vakuumbetrieb stellt allerdings auch hohe Anforderungen an die Reaktortechnik, da bereits Spuren von Luftsauerstoff stören.

Als Katalysatoren für den Catofin-Prozess kommen hauptsächlich Materialien der Form $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zur Anwendung. Zur Neutralisation saurer Zentren erfolgt eine Dotierung mit Alkalimetalloxiden. Vorteilhaft an dieser Katalysatorklasse sind deren hohe katalytische Aktivität, ihre Beständigkeit gegenüber hohen Reaktionstemperaturen und gegenüber sauerstoffhaltigen Verbindungen sowie ihre große mechanische Abriebfestigkeit. Gegenüber den teureren platinhaltigen Systemen ist allerdings die Toxizität von Chrom problematisch und erfordert einen sorgsamen Umgang.

Üblicherweise betragen die Reaktionstemperatur 550 bis 750 °C und der Paraffinpartialdruck 33 bis 50 kPa. Die Lebenszeit einer Katalysatorschüttung liegt zwischen ein und zwei Jahren [4, 24, 26].

Steam Active Reforming (STAR) Prozess (Phillips Petroleum Co.)

Dieser Prozess wurde in den Jahren zwischen 1970 und 1980 entwickelt [24, 27, 34-38]. Typisches Merkmal ist hier die starke Verdünnung des Paraffineinsatzes mit Wasserdampf. Dieser erfüllt mehrere Funktionen. Zum einen ist Wasserdampf ein idealer Wärmeüberträger. Hochtemperatur-Eduktvorheizungen, welche oft schon Quellen für Verkokungen sind, entfallen. Obwohl der Gesamtdruck der Gasmischung über Atmosphärendruck liegt und somit ein Eindringen von Luftsauerstoff vermieden wird, kann der Paraffinpartialdruck sehr niedrig gehalten werden, wodurch sich das Gleichgewicht im günstigen Sinn in Richtung des Olefins verschiebt. Des weiteren kann Wasser unter Prozessbedingungen entstandenen Koks in-situ, also während der Umsetzung nach der Wassergas-Reaktion (siehe Bild 4.4), in Kohlenmonoxid überführen, gegen welches der Katalysator in Maßen stabil ist. So kommt es zu einer erheblich reduzierten Neubildung

von Koks auf dem Katalysator. Die starke Verdünnung mit Wasserdampf erlaubt eine nahezu isotherme Reaktionsführung. Dadurch wird die Reaktion leichter kontrollierbar, und es lassen sich auch höhere Selektivitäten erzielen.



Bild 4.4: Wassergas-Reaktion.

Trotz schwacher Verkokung wird hin und wieder eine Regenerierung nötig. In der Praxis lässt sich nach einer solchen Regenerierung nicht wieder der anfängliche Umsatz erzielen, so dass eine allmähliche Desaktivierung die Lebensdauer einer Katalysatorschüttung auf ein bis zwei Jahre beschränkt [39, 40].

Als Katalysatoren finden Spinelle der Form ZnAl_2O_4 oder MgAl_2O_4 Einsatz, welche mit geringen Mengen an Platin und dem Promotor Zinn versehen wurden. Ein Zusatz von Alkalimetallen ist nicht erforderlich, da bereits die Träger einen schwach basischen Charakter aufweisen. Des weiteren kommt es zu deutlich verringerter Sinterung des Platins während der Regenerationszyklen. Säurekatalysierte Nebenreaktionen wie die Aromatisierung bleiben aus. Die Katalysatoren sind gegenüber Wasserdampf stabil. Die Umsetzung wird bei 480-620 °C und 300-800 kPa, also deutlich über Atmosphärendruck, durchgeführt [4, 26, 41].

FBD-3, FBD-4 und FBD-5 (Snamprogetti SpA – Yarsintez)

Ausnahmslos in den Ländern der ehemaligen Sowjetunion ist dieses Verfahren seit etwa 1960 zu finden [42]. Die Bezeichnung FBD-3, -4 oder -5 steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome im Produktmolekül. So steht FBD-3 für die Herstellung von Propen, FBD-4 für die von *iso*- und *n*-Butenen, und FBD-5 für die Isoamyleneproduktion.

Der Katalysator wird abwechselnd durch die Reaktions- und die Regenerationseinheit geleitet. Somit existieren einige bauliche Analogien zum FCC-Verfahren (siehe dort). Zu den Vorteilen dieses Verfahrens zählt der Betrieb mit unverdünntem Paraffin bei Drücken leicht über Atmosphärendruck. Dadurch wird ein Eintritt von Luftsauerstoff vermieden. Aufwändige Abtrennungen von Wasserdampf entfallen. Nachteilig sind, wie auch beim Catofin-Prozess, die Verwendung toxischer chromhaltiger Katalysatoren und das ungünstigere thermodynamische Gleichgewicht bei erhöhtem Paraffinpartialdruck.

Es werden Reaktionstemperaturen von 550-650 °C und Drücke von 200-500 kPa angegeben. Die verwendeten Katalysatoren sind vom Typ $(\text{CrO}_x, \text{K}_2\text{O})/(\delta, \theta, \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4, 26, 43, 44].

Linde-Verfahren (Linde AG, BASF AG)

Dieses Verfahren verfolgt das Ziel, mittels möglichst milder Prozessbedingungen die Desaktivierung durch Verkokung gering zu halten und so die Laufzeit des Katalysators zu verlängern. Bislang wird es erst im Versuchsstadium und ausschließlich für die Dehydrierung von Propan genutzt. Dieses wird in unverdünntem Zustand in einem Festbettreaktor isotherm umgesetzt. Die Reaktion wird an einem $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei leichtem Überdruck durchgeführt.

Ein verhältnismäßig einfacher Aufbau, die erhöhte Produktselektivität und der Überdruck, welcher den Lufteintritt in den Reaktionsbereich ausschließt, werden als Vorteile für dieses Verfahren angeführt [24, 26, 45-47].

Im Zusammenhang mit der Erzeugung niederer Olefine existieren noch weitere Verfahren:

Triolefin-Prozess (Phillips Petroleum Co.)

Obwohl es sich nicht um ein direktes Dehydrierverfahren handelt, sei an dieser Stelle auch die Metathese zur Herstellung von Propen erwähnt. Über viele Jahre lohnte sich aufgrund des Bedarfs an Ethen und 2-Butenen, bzw. 1,3-Butadien, die Umwandlung des Produktionsüberschusses an Propen in diese Wertprodukte (siehe Bild 4.5). Aus 2-Buten konnten sowohl das in der Gummi- und Kautschukindustrie wichtige 1,3-Butadien wie auch das als Block-Copolymer bei der PE-Herstellung verwendete 1-Buten gewonnen werden.

Die erste Anlage wurde 1966 in Kanada nahe Montreal in Betrieb genommen. Als Katalysator fand mit Natrium dotiertes WO_3/SiO_2 Anwendung. Die Umsetzung erfolgte bei 350-425 °C. Aufgrund des gestiegenen Propenbedarfs (siehe Kap. 4.1.3, Bild 4.8) und dadurch mangelnder Rentabilität wurde diese Anlage allerdings nach nur 6 Jahren Betrieb wieder stillgelegt.

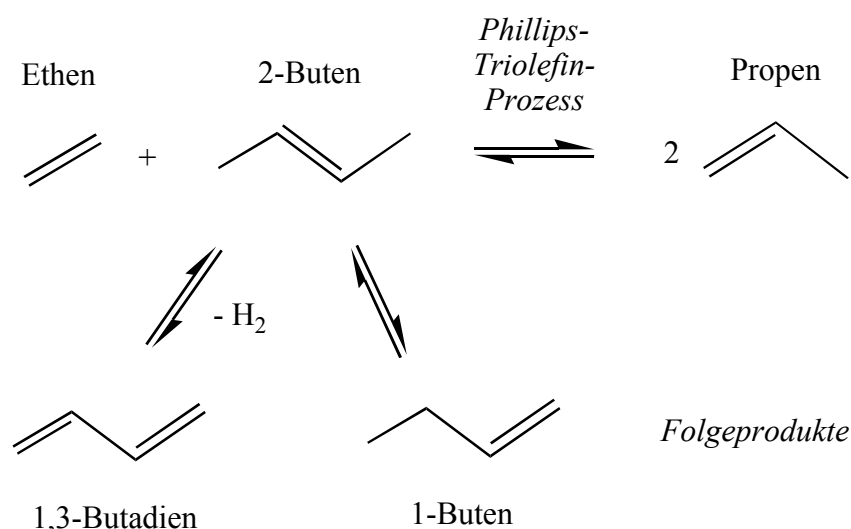


Bild 4.5: Phillips-Triolefin-Prozess.

Mittlerweile wird dieser Prozess wegen des gestiegenen Propenbedarfs oft in der umgekehrten Richtung durchgeführt, um so Propen zu produzieren (siehe Kap. 4.1.3). Dazu wird heutzutage vor allem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Katalysator verwendet [48, 49].

Methanol to Olefins (MTO-Verfahren)

Das von UOP und Norsk Hydro gemeinsam entwickelte MTO-Verfahren benutzt Erdgas als Rohstoff. Jedoch kommt auch jeder andere fossile Rohstoff, wie z. B. Kohle oder Vakuumrückstand der Erdöldestillation, in Betracht.

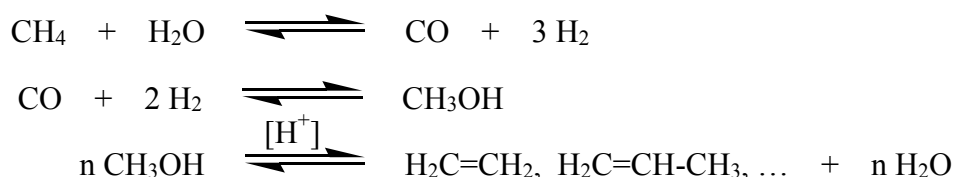


Bild 4.6: Vereinfachtes Reaktionsschema des MTO-Verfahrens.

In zwei vorausgehenden Schritten werden das Erdgas mit Wasserdampf zu Synthesegas und dieses zu Methanol umgesetzt. Danach erfolgt die sauer katalysierte Umsetzung zu einer Mischung aus Olefinen (siehe Bild 4.6). Durch geeignete Auswahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen lassen sich ausgezeichnete Selektivitäten und eine Steuerung des Produktspektrums erreichen. In einem Wanderbettreaktor mit angeschlossener Regenerierungseinheit werden als Katalysatoren die Zeolithe SAPO-34 (CHA) oder SAPO-17 (ERI) verwendet [50-54].

Membran-Technologie

Eine weitere Technik für die Dehydrierung, die sich derzeit allerdings noch im Experimentalstadium befindet, ist der Einsatz von Membranreaktoren. Dabei wird das Edukt durch Röhren oder Spalten einer für Wasserstoff semipermeablen Membran geleitet. Während sich unter Reaktionsbedingungen das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Paraffin und Olefin ausbildet (oft sehr zu Ungunsten des Olefinanteils), kann dieses Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz durch Entzug von Wasserstoff hin zur Seite der Produkte verschoben werden. Einer Rückreaktion zum Edukt wird somit die Grundlage entzogen. Das relativ kleine Wasserstoffmolekül diffundiert durch die Poren der Membran und wird auf der Außenseite von einem Spülgas (z. B. Stickstoff) aufgenommen. Auf diese Weise lassen sich sehr hohe Umsätze und eine gute Produktabtrennung erreichen (siehe Bild 4.7).

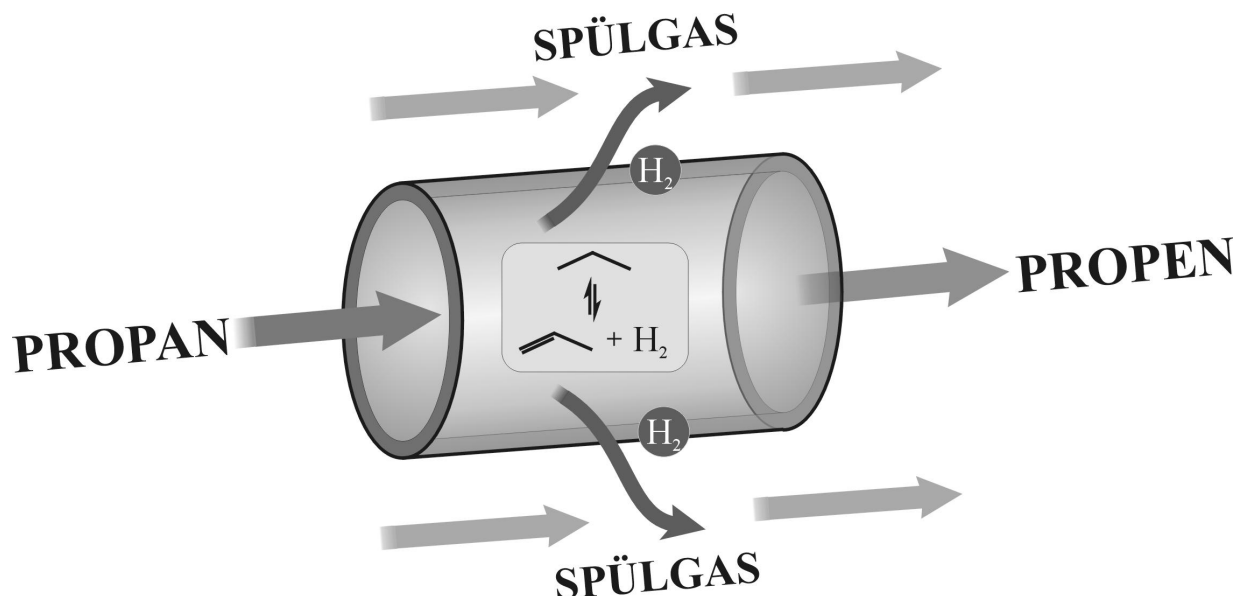


Bild 4.7: Funktionsweise eines Membranreaktors für die Propandehydrierung.

Für die Dehydrierung kommen mehrere Membrantypen in Frage: metallische (Pd, Pd-Ag, Pd-Ru), keramische, zeolithische (MFI), bzw. makroporöse und Glasmembranen. Palladium nimmt leicht molekularen Wasserstoff in seine Metallstruktur auf. Es fungiert somit als Leiter für Wasserstoff. Da sehr hohe mechanische Anforderungen an die manchmal nur wenige μm starke Membran gestellt werden und nur eine absolut rissfreie Schicht einen zufriedenstellenden Betrieb sichert, wird sie auf einen grobporigen, chemisch inerten Träger, z. B. Keramiken, aufgegeben, welcher die mechanische Belastung aufnimmt. Diverse Katalysatoren auf Platin- wie auch auf Chrombasis finden hier Verwendung [27, 55-67].

4.1.3 Entwicklung des Propenbedarfs

Seit in den letzten Jahren die Anfärbbarkeit von Polypropenfasern (PP) verbessert wurde und sich die Nutzung von PP als ein schmelzbarer, selbst fräsbarer, leichter und billiger Werkstoff, auch als Folie, in der jüngeren Vergangenheit verstärkt hat, verbucht die chemische Industrie einen stetigen Anstieg des weltweiten Propenbedarfs, welcher deutlich stärker ausfällt als derjenige der wichtigsten organischen Basischemikalie Ethen. Seit etwa 1940 kommt dem Ethen die unbestrittene Rolle der wichtigsten organischen Grundchemikalie zu. Etwa gleichzeitig begann eine starke Nachfrage nach 1,3-Butadien, dem wichtigsten Monomer für die synthetische Gummiproduktion. Propen fiel bei der konventionellen Herstellung dieser Chemikalien im Steamcracker und beim FCC-Verfahren (siehe Kap. 4.1.1) stets als Coprodukt an, für welches es in den anfallenden Mengen kaum Verwendung gab.

So fällt es leicht zu verstehen, dass Propen sogar in großem Maße zu damals wichtigeren Wertprodukten wie Ethen und 1,3-Butadien umgeformt wurde. Im Phillips-Triolefin-Prozess (siehe Kap. 4.1.2, Bild 4.5) erfolgte eben diese Umsetzung [48, 49].

Im Laufe der Zeit kehrte sich der Trend um. Allein in Westeuropa lagen im Jahre 2001 die jährlichen Steigerungsraten der Produktionskapazität von Propen (3,5 %) deutlich über denen von Ethen (2,4 %), 1,3-Butadien (1,1 %) und Aromaten (0,1 %) [68]. Schon jetzt erreicht die weltweit produzierte Propenmenge mit ca. $48 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ deutlich mehr als 60 % derer des Ethens mit ca. $82 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$; die Tendenz bleibt weiterhin steigend. Deshalb wird auch mittelfristig der Anstieg des Propenbedarfs stärker als der des Ethenbedarfs ausfallen [2, 68-70] (siehe Bild 4.8).

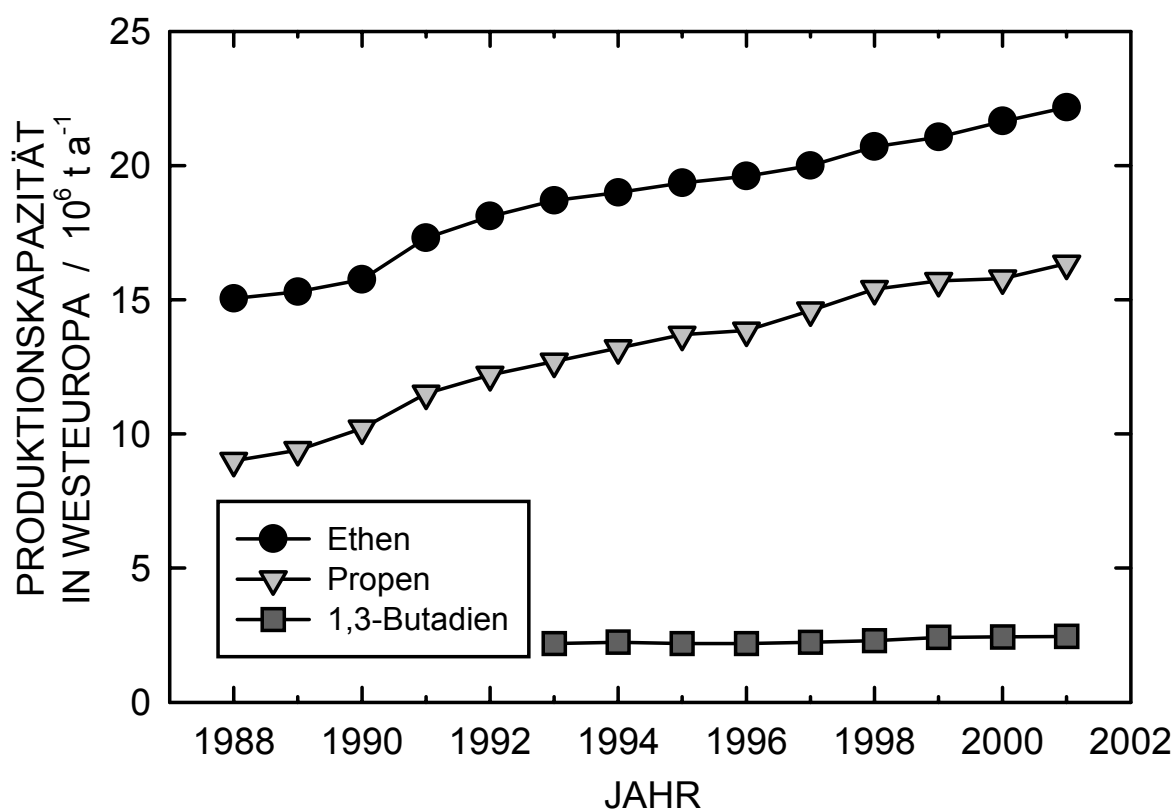


Bild 4.8: Entwicklung der Produktionskapazität in Westeuropa für Ethen, Propen und 1,3-Butadien seit 1988 [68-70].

Mit dieser sich ändernden Rohstoffbedarfssituation ist es absehbar, dass die etablierten Produktionswege, in welchen Ethen und Propen gemeinsam und in starren Verhältnissen nebeneinander produziert werden, immer schwieriger dem durch Marktzwänge entkoppelten Propenbedarf nachkommen können. Daher wächst die Forderung nach flexibleren und gezielten Herstellungsmethoden einzelner Olefine, speziell von Propen.

Bei dem im Jahr 2001 weltweit produzierten Propen handelt es sich nach der amerikanischen CMAI-Studie (Chemical Market Associates Inc.) zu einem Marktanteil von ca. 1,6 % um Propen, welches "on-purpose" aus der direkten Dehydrierung von Propan (PDH) gewonnen wurde. Binnen fünf Jahren wird demnach mit etwa der Verdopplung dieses Anteils gerechnet [15]. Auch andere Quellen sprechen von einem stetigen Wachstum des PDH-Anteils am Propenmarkt. Der größte Teil davon wird demzufolge durch Oleflex-Anlagen bestritten werden [31].

Die destillative Trennung von Propan (Siedepunkt: $-42,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Propen (Siedepunkt: $-47,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) ist schwierig und sehr aufwändig. Unterschieden wird nach der Reinheit des isolierten Propens zwischen "chemical-grade" (CG, $> 99\text{ mol-}\%$) und "polymer-grade" (PG, $> 99,5\text{ mol-}\%$), also für die meisten chemischen Anwendungen geeignetes und für die Polymerisation geeignetes Propen [24].

Mehr als 55 % des erzeugten Propens in Westeuropa [68] und sogar etwa 63 % weltweit [31] gingen im Jahr 2001 direkt in die Polymerisation zu Polypropen (PP) ein. Zum Vergleich: bei Ethen waren es im gleichen Zeitraum ca. 58 %, die in Westeuropa zu verschiedenen Sorten von Polyethen (PE) verarbeitet wurden. Weiterhin werden ca. 8,0 % des westeuropäischen Propens zu Acrylnitril (selbst ein Kunststoff-Monomer), ca. 10,7 % zu Propenoxid (Methyloxiran), ca. 6,6 % zu Cumol (mehrheitlich für die Phenolherstellung), und ca. 2,7 % zu 2-Propanol (Isopropanol) verarbeitet. Auf weitere Einzelprodukte entfallen ca. 17 %. Damit werden rund zwei Drittel des Propens direkt oder indirekt für die Kunststoffproduktion genutzt [68].

4.2 Heterogen katalysierte Dehydrierung

Bei der Dehydrierung von Paraffinen wird zunächst zwischen der nicht-katalytischen Dehydrierung (Pyrolyse, z. B. Steamcracken) und der katalytischen Dehydrierung (z. B. FCC, PDH) unterschieden. Mit Katalysatoren betriebene Verfahren erlauben es, bei weit mildereren Bedingungen selektiver, energiesparender und kostengünstiger zu arbeiten.

Weiterhin wird bei katalytischen Anwendungen zwischen homogener und heterogener Katalyse differenziert. Unter homogener Katalyse versteht man den Einsatz von mit organischen Liganden versehenen Übergangsmetallkomplexen, welche in einem Lösungsmittel in einer Phase zusammen mit dem Edukt gelöst sind [71]. Obwohl sich hiermit zum Teil recht hohe Selektivitäten und auch gute Umsätze erzielen lassen, ist die Abtrennung und zerstörungsfreie Wiedergewinnung dieser wertvollen Katalysatorkomplexe vom Produkt und vom Lösungsmittel eine oft schwierige Aufgabe. Im mindesten bedeutet es in der Praxis höhere Betriebskosten, manchmal auch einen diskontinuierlichen Betrieb. Im weiteren wird nicht mehr auf die homogene Katalyse eingegangen.

In der heterogenen Katalyse werden meist Feststoffe als Katalysatoren verwendet. Die Abtrennung des Katalysators vom gasförmigen oder flüssigen Produkt ist sehr einfach, wodurch ein kontinuierlicher Betrieb mit allen seinen Vorteilen leicht realisiert werden kann.

Als Dehydrierung bezeichnet man die zweifache vicinale homolytische C-H-Bindungsspaltung in einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit der anschließenden Ausbildung einer C-C-Doppelbindung an gleicher Stelle. Die Abspaltung von Wasserstoff ist allgemein ein endothermer Vorgang. Während der Reaktion kühlt sich die Umgebung also ab.

Ein Charakteristikum dieser endothermen Gleichgewichtsreaktion ist die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Paraffin und dem Olefin hin zu höheren Olefinkonzentrationen bei höheren Temperaturen. Bei gleicher Temperatur ist die Lage des Gleichgewichts umso günstiger, je längerkettig das Paraffin ist. So liegt das rechnerische Gleichgewicht für Ethen, Propen und Isobuten bei Atmosphärendruck und 555 °C bei ca. 10, 33 bzw. 55 Massen-% Olefinanteil (siehe Bild 4.9) [27].

In allen Fällen macht sich die Entstehung von freiem Wasserstoff bei der Dehydrierung nach dem Massenwirkungsgesetz in einer Limitierung der Olefinausbeute bemerkbar. Nur über eine Entfernung des Wasserstoffs aus der Gleichgewichtsreaktion (↘) durch mechanische Trennung (siehe Kap. 4.1.2, Membranreaktor) oder durch chemische Bindung lassen sich höhere Umsätze (↗) als die durch die Gleichgewichtslimitierung vorgegebenen erzielen (siehe Gl. 4.1). ΔG_F^0 stellt die freie Standard-Bildungsenthalpie, x den Stoffmengenbruch einer Komponente und p/p_0 den Gesamtdruck relativ zum Atmosphärendruck dar.

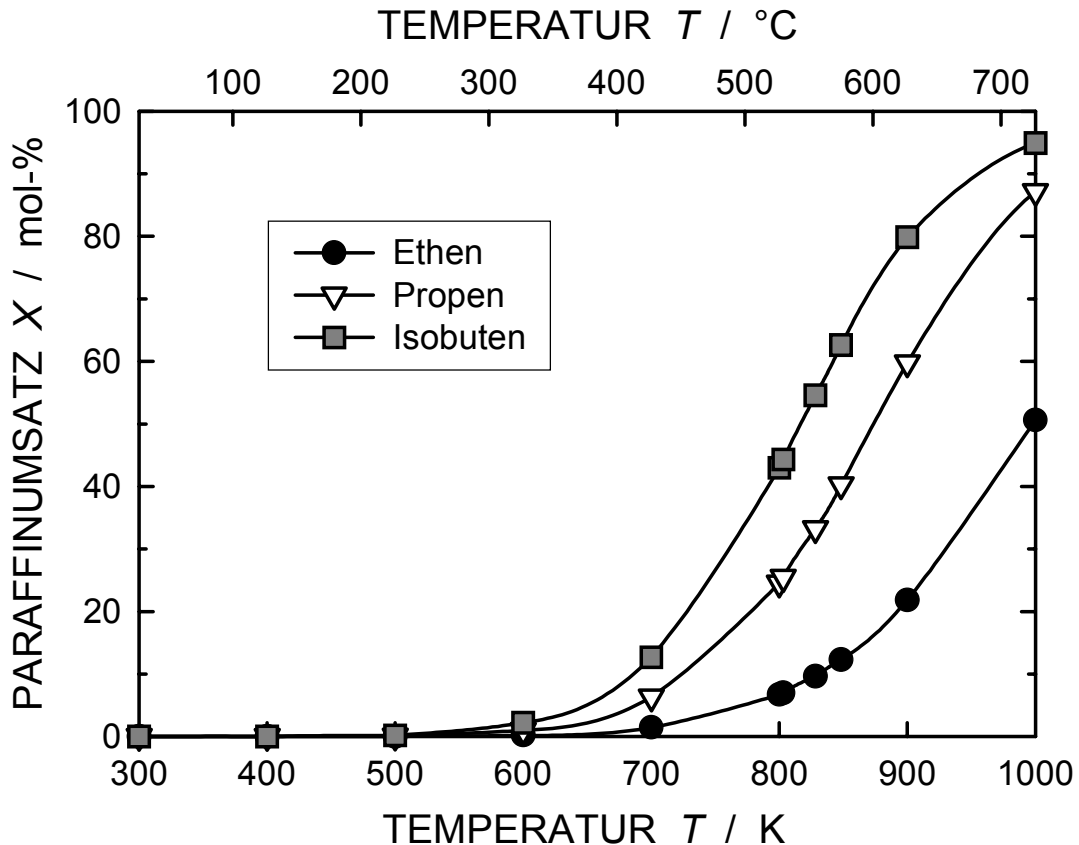


Bild 4.9: Paraffinumsatz, bzw. Lage des thermodynamischen Hydrierungs-/Dehydrierungsgleichgewichts für Ethen, Propen und Isobuten aus den entsprechenden Paraffinen bei Atmosphärendruck [27].

$$K_{eq.} = \frac{p_{C_3H_6} \cdot p_{H_2}}{p_{C_3H_8}} = e^{\frac{\Delta G_F^0}{RT}} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{x_{C_3H_6} \cdot x_{H_2}}{x_{C_3H_8}} = const. \quad (4.1)$$

In Bild 4.10 sind die einzelnen Schritte während der radikalisch ablaufenden Dehydrierung bzw. Hydrierung aufgeführt. Der Ablauf der makroskopischen Reaktion ist reversibel. Von links nach rechts entsteht zunächst eine σ -Bindung zwischen dem d-Orbital eines Oberflächen-Platinatoms und dem sp^3 -Orbital des Kohlenstoffatoms in der Mitte des Propan unter gleichzeitiger Abgabe eines Wasserstoffatoms. Dieses allylständige H wird aufgrund der niedrigen Dissoziationsenergie am leichtesten von allen Wasserstoffatomen vom Propan abgespalten. Eine weitere Abstraktion eines terminalen Wasserstoffatoms ermöglicht dann eine zweite σ -Bindung zur Platinoberfläche. Der letzte und entscheidende Schritt ist die simultane Ausbildung einer C-C- π -Doppelbindung und Loslösung des Olefins von der Platinoberfläche. Die Pt-C-Bindungen ändern dabei ihren Bindungscharakter von dem einer σ - zu einer π -Bindung und geben dann die Platinzentren wieder frei, so dass sie für eine weitere Dehydrierung zur Verfügung stehen.

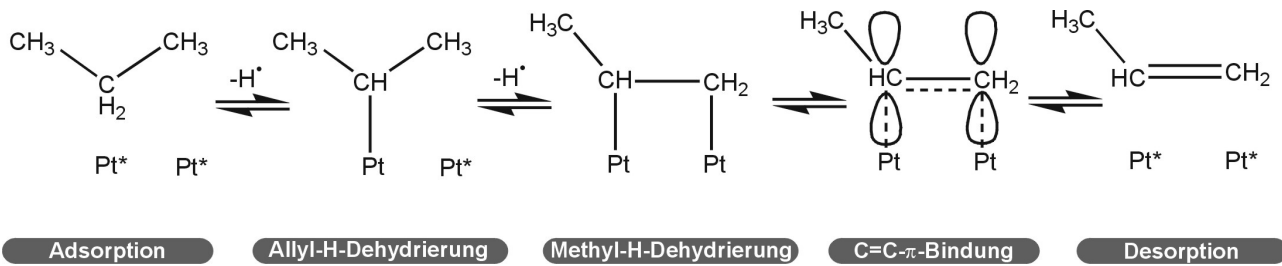


Bild 4.10: Reaktionsschritte während der Propandehydrierung / Propenhydrierung.

Für einen glatten Ablauf dieser Reaktion ist es wichtig, dass die Bindungsstärken der intermediären Bindungen weder zu schwach noch zu stark sind. Im ersten Fall würde der Katalysator die Reaktion nicht ermöglichen, im zweiten Fall würde keine Desorption von Produktmolekülen erfolgen.

Je nachdem, ob man bei der direkten Paraffindehydrierung oxidierende Stoffe wie Luftsauerstoff, Kohlenmonoxid oder ähnliche zur Bindung des entstehenden Wasserstoffs verwendet, spricht man von oxidativer oder nicht-oxidativer Dehydrierung (siehe Bild 4.11).

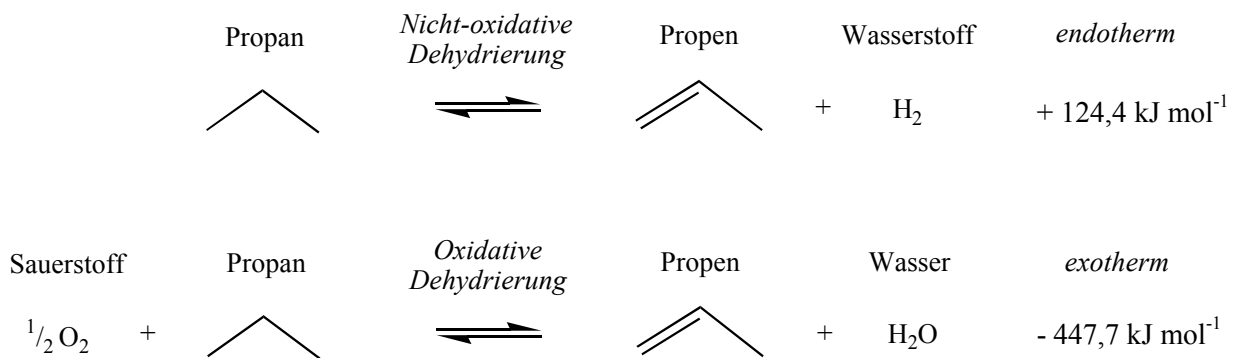


Bild 4.11: Reaktionsschemata der oxidativen und nicht-oxidativen Dehydrierung von Propan.

4.2.1 Oxidative Propandehydrierung

Durch die Beimischung geringer Mengen an Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff, reinem Sauerstoff, Kohlendioxid oder Distickstoffoxid zu den eingesetzten Paraffinen erreicht man eine grundsätzliche Änderung des Reaktionscharakters. Während die nicht-oxidative Dehydrierung eine endotherme Reaktion darstellt, ist die partielle Oxidation zu Olefinen unter Zuhilfenahme von Oxidationsmitteln eine stark exotherme Umsetzung (siehe Bild 4.11).

Als Vorteil dieser Reaktionsführung ist der niedrige energetische Aufwand zu erwähnen, den man zum Erreichen eines günstigen thermodynamischen Reaktionsgleichgewichts benötigt. Zum einen ist der Verlauf von exothermen Gleichgewichtsreaktionen gegenläufig zu dem von endothermen, d. h. hohe Produktausbeuten sind bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu erreichen; es muss aber

die kinetische Hemmung der Reaktion überwunden werden. Zum anderen wird durch die Reaktion Wärme produziert anstatt verbraucht. So können die Bedingungen der Dehydrierung schonend und energiesparend eingestellt werden. Üblicherweise liegen die Reaktionstemperaturen für Propen um ca. 50 bis 150 °C niedriger als bei einer sauerstofffreien Reaktionsführung.

Die Entstehung von Wärme erfordert jedoch eine gute thermische Kontrolle des Systems. Zum Beispiel lässt sich bei starker Exothermie die Selektivität zum Olefin schlechter kontrollieren als bei der endothermen Variante. Das Hauptaugenmerk bei der oxidativen Dehydrierung muss allerdings auf die Vermeidung von Nebenreaktionen zu sauerstoffhaltigen Produkten gelegt werden. Kohlendioxid, Kohlenmonoxid sowie eine Fülle weiterer sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Nebenprodukte drängen die Propenausbeute trotz zum Teil hoher Umsätze auf Werte meist unter ca. 30 Massen-%.

Die Fülle der angewandten experimentellen Verfahren und Katalysatoren ist groß. Bei der Umsetzung von z. B. Ethan [72-78], Propan [79-91], *n*-Butan [92-94], Isobutan [95-99], *n*-Hexan [100] oder bei der Herstellung von Styrol [101-106] oder Cumol [107] werden u. a. verschiedene Phosphate und Pyrophosphate [73, 79, 95-97], Molybdate [80-83, 92], Vanadate [74, 84-86, 93, 94, 102, 107] oder weitere redoxaktive Aktivkomponenten verwendet [103]. Oft finden in diesen Katalysatoren auch Seltenerdmetalle [74-77, 85-88, 98, 100] oder verschiedene Mischoxide [101, 104, 106], z. B. Spinelle, Einsatz. In vielen Fällen aktiviert dabei der Gerüstsauerstoff des als Katalysator wirkenden Oxids das Alkan für die Dehydrierung. Aber auch andere Stoffe, wie z. B. imprägnierte Nanofasern aus Graphit [105] oder aber Molekularsieve als Trägersubstanzen [78, 87, 88] wurden als Katalysatoren getestet. Meist müssen zur Vermeidung von Totaloxidation zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid kurze Kontaktzeiten angewandt werden.

Ob sich in Zukunft im industriellen Maßstab eher die oxidative oder die nicht-oxidative Propandehydrierung durchsetzen wird, ist heute noch nicht abzusehen. Auf die oxidative Variante wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen..

4.2.2 Nicht-oxidative Propandehydrierung

Gegenüber der oxidativen Reaktionsführung bietet die nicht-oxidative Dehydrierung eine Reihe praktischer Vorteile. So ist die Selektivität zum Olefin deutlich leichter kontrollierbar. Auch trägt eine endotherme Reaktion zu mehr inhärenter Anlagensicherheit bei. Obwohl der Umsatz auf das thermodynamische Gleichgewicht bei der jeweiligen Reaktionstemperatur beschränkt ist (siehe Bild 4.9), ist dank hoher Selektivitäten und Eduktrückführung unter entsprechenden Bedingungen eine nahezu verlustfreie, vollständige Umsetzung des Paraffins zum Olefin möglich.

Trotz erheblich höherer Energiekosten wird die nicht-oxidative Dehydrierung deswegen heute gegenüber der oxidativen bevorzugt (siehe Kap. 4.1.2), nicht zuletzt auch wegen der Gewinnung von Wasserstoff als Nebenprodukt.

Unter anderem aufgrund der Notwendigkeit, den Aromatengehalt im Benzin durch gesetzliche Vorgaben im Zusammenhang mit dem europäischen Auto-Öl-Programm [108, 109] immer stärker zu beschränken, wird Wasserstoff in Raffinerien zu einem Mangelprodukt. Sobald Wasserstoff, der bislang hauptsächlich zur Entschwefelung von Erdölprodukten (HDS) benötigt wurde, auch für die Hydrierung von Aromaten in Anspruch genommen wird, wächst der Anreiz, neue Verfahren zu installieren, bei denen Wasserstoff entsteht.

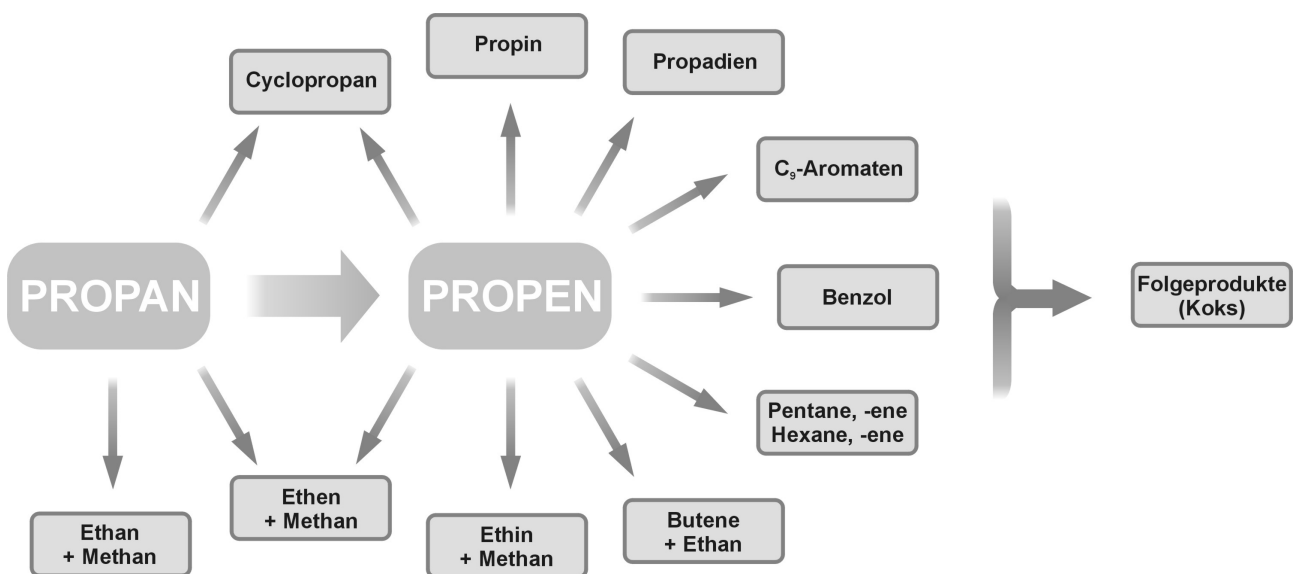


Bild 4.12: Mögliche Neben- und Folgereaktionen bei der nicht-oxidativen Paraffindehydrierung.

Die wichtigsten Nebenreaktionen bei der Propandehydrierung (siehe Bild 4.12) sind die Crackreaktion zu Ethen und Methan, bzw. – bei Anwesenheit von Wasserstoff – die Hydrogenolyse zu Ethan und Methan sowie die Dehydrozyklisierung von Propen zu Benzol und höheren Aromaten, welche zur Verkokung des Katalysators führt. Alkin- und Dienbildung sind erst bei sehr hohen Reaktionstemperaturen zu erwarten. Eine Zyklisierung zu Cyclopropan tritt mit Propan praktisch nicht auf. Auffallend ist allerdings das Auftreten von Butenen, welche u. a. aus der Metathese von Propen (siehe Kap. 4.1.2) oder aus der Spaltung einer Dimer-Zwischenstufe [110] resultieren dürften. Die Benzolbildung ist als eine der Vorläuferreaktionen für höhere Aromaten und Koksbildner besonders unerwünscht.

4.2.2.1 Mikro- und mesoporöse Molekularsiebe als Träger für Dehydrierungs-Katalysatoren

Unter Zeolithen versteht man kristalline Gerüstalumosilicate mit streng regelmäßig angeordneten Hohlräumen bzw. Kanälen von molekularen Dimensionen (ca. 0,2-1,0 nm). Die Strukturen bauen sich aus über Sauerstoffbrücken eckenverknüpften $\text{SiO}_{4/2}$ - und $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraedern auf. Die empirisch gefundene Löwensteinregel erlaubt nicht das benachbarte Auftreten zweier aluminiumhaltiger, negativ geladener Tetraeder [111], so dass in Zeolithen das atomare Verhältnis von Silicium zu Aluminium immer ≥ 1 sein muss. Zum Ausgleich der durch die $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraeder hervorgerufenen negativen Gerüstladungen sind Kationen an den entsprechenden Hohlrauminnenflächen vorhanden. So ergibt sich für Zeolithe die Formel

$$\text{Me}_{x/z}[(\text{AlO}_{4/2})_x(\text{SiO}_{4/2})_y] \cdot n \text{H}_2\text{O}, \quad (4.2)$$

wobei z die Wertigkeit des Kations Me ist.

Je niedriger das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eines Zeoliths, desto größer ist seine Ionenaustauschkapazität und desto höher ist die Konzentration der Brønsted-Säurezentren im mit Protonen ausgetauschten Zeolith. Die Säurestärke der erhaltenen Feststoffsäuren liegt etwa bei der von Schwefelsäure. Auch besteht eine starke Affinität zum Eintauch mehrwertiger und schwerer Metallkationen gegen leichtere und gegen Wasserstoff. Deshalb werden Zeolithe z. B. auch zur Entfernung von Schwermetallen, z. B. von ^{137}Cs und ^{90}Sr , aus radioaktiven Abwässern genutzt.

Zudem besitzen Zeolithe durch ihre hohe innere Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität für Wasserdampf und andere Gase, sofern diese aufgrund ihrer Molekülgröße überhaupt in die Poren eindringen können. Daher ist auch die Bezeichnung Molekularsiebe gebräuchlich [112].

Neuere Definitionen von Zeolithen schließen auch solche Feststoffe mit ein, in denen Silicium oder Aluminium durch andere Elemente ganz oder teilweise substituiert wurden, wie z. B. SAPO-34 (CHA) (ein Silicoalumophosphat), TS-1 (MFI) (ein Titanasiliciumdioxid) oder [Co]APSO-40 (AFR) (ein kobalthaltiges Silicoalumophosphat) [113, 114].

Tab. 4.1: Strukturelle Daten von in dieser Arbeit verwendeten Zeolithen.

Zeolith			Porenstruktur		Porengrößen / nm	
						⊥
Beta	(*BEA)	12-Ring-Kanäle, 3dim (2 x linear)			0,66 x 0,67	0,56 x 0,56
L	(LTL)	12-Ring-Kanäle, 1dim			0,71 x 0,71	-
Mordenit	(MOR)	12-Ring- (1 x) und 8-Ring-Kanäle (2 x), 2dim (2 x linear, 1 x quer)			0,65 x 0,70 0,57 x 0,26	0,34 x 0,48
ZSM-5	(MFI)	10-Ring-Kanäle, 3dim (1 x linear, 1 x gewinkelt)			0,53 x 0,56	0,51 x 0,55
ZSM-11	(MEL)	10-Ring-Kanäle, 3dim (2 x linear)			0,53 x 0,54	0,53 x 0,54

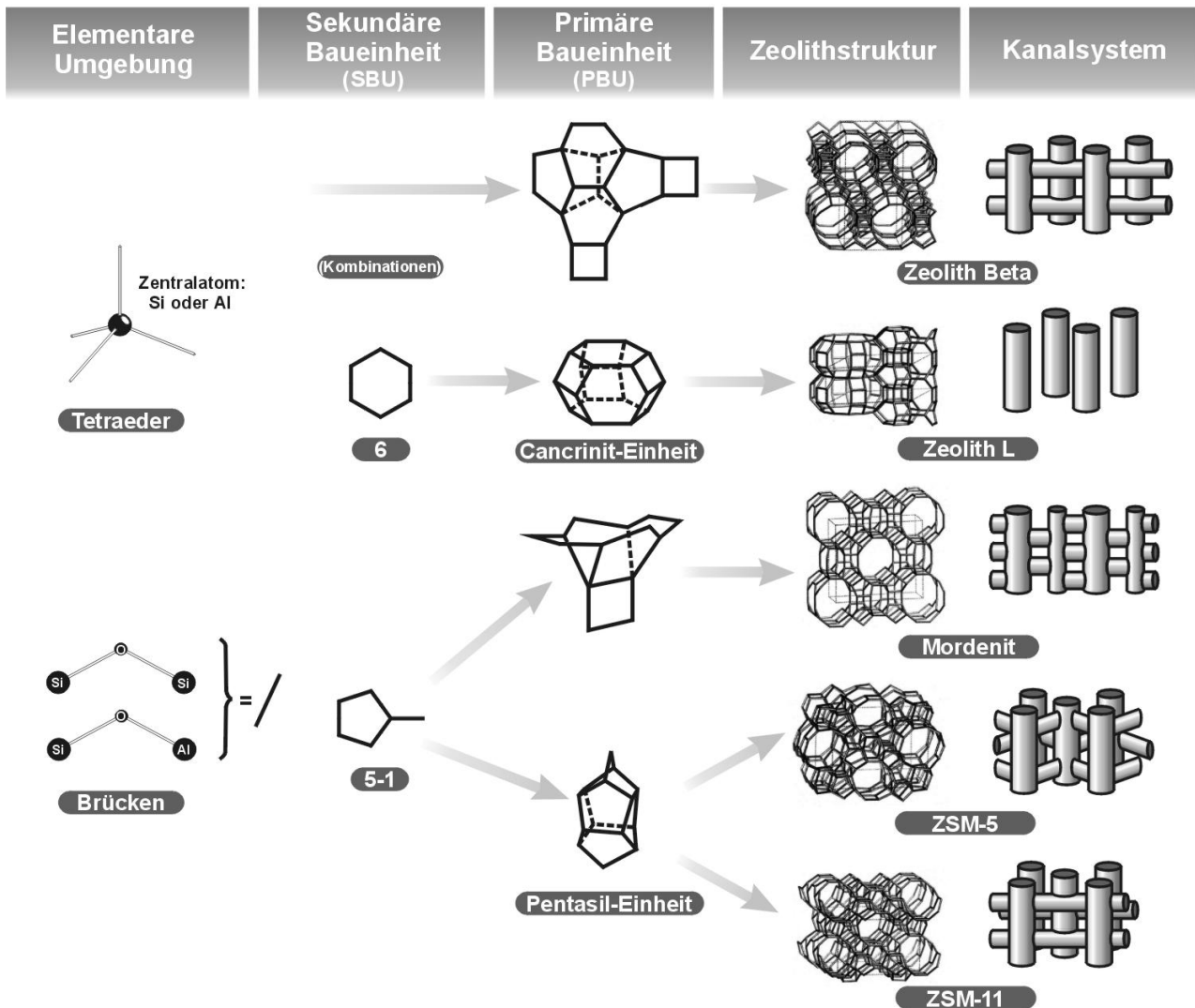


Bild 4.13: Struktureller Aufbau verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Zeolithe [113-116].

Derzeit gibt es 165 verschiedene von der International Zeolite Association (IZA) anerkannte Zeolithstrukturen [115, 116]. Verwandte strukturelle Geometrien setzen sich dabei aus den gleichen einfachen Grundbausteinen, den sekundären Baueinheiten (SBU) zusammen. Durch Verknüpfung von SBUs entstehen Polyeder als primäre Baueinheiten (PBU, z. B. Pentasileinheit oder Cancrinitkäfig). Die genaue Anordnung dieser Polyeder bestimmt die Struktur des Zeoliths. Diese Strukturen sind unabhängig von der chemischen Zusammensetzung (siehe Tab. 4.1, Bild 4.13).

So steht z. B. der von der IZA Structure Commission vergebene 3-Buchstaben-Code MFI sowohl für den Zeolith ZSM-5 (Si- und Al-haltig) als auch für Silicalit-1 (Si-haltig) oder für TS-1 (Ti- und Si-haltig). Je nach den Porenweiten unterscheidet man zwischen engporigen (z. B. ERI, LTA; 8-Ring-Poren), mittelporigen (z. B. MEL, MFI; 10-Ring-Poren) oder weitporigen Zeolithen (z. B. *BEA, FAU, LTL, MOR; 12-Ring-Poren).

Im Laboratorium erhält man Zeolithe durch Hydrothermalsynthese bei Temperaturen von etwa 100

bis 200 °C. Eine Siliciumquelle, eine Aluminiumquelle und oft ein strukturdirigierendes Agens führen im geeigneten Medium zur Kristallisation des Zeoliths.

Zeolithe werden heute im großen Maßstab als Ionentauscher (Wasserenthärter) in Waschmitteln und als Trocknungsmittel angewandt (Zeolith A; LTA). Ebenso werden sie aber auch in großtechnischen Prozessen als Katalysatoren verwendet (z. B. Zeolith Y; FAU).

Es gibt auch in der Natur vorkommende Zeolithe, wie z. B. Chabasit (CHA), Erionit (ERI), Faujasit (FAU) oder Mordenit (MOR). Während die Nomenklatur von natürlichen Zeolithen in erster Linie historisch bedingt ist, werden synthetische Zeolithe meist mit Akronymen benannt, welche den Namen der Forschungseinheit, Universität oder Firma und eine willkürliche Numerierung enthalten (z. B. ZSM: Zeolite Socony Mobil oder MCM: Mobil Composition of Matter).

Geordnete, zeolithähnliche mesoporöse Materialien wurden zum ersten Mal 1992 von Mobil unter der Bezeichnung M41S beschrieben [117, 118]. Im Unterschied zu den Zeolithen handelt es sich dabei um wenig kristalline, sondern eher amorphe Stoffe mit relativ weiten Poren, welche aber streng regelmäßig angeordnet sind. Diese Anordnung kann in Form von z. B. hexagonal angeordneten, parallelen Röhren (MCM-41, siehe Bild 4.14) [117, 118], kubisch angeordneten, verzweigten Ästen (MCM-48) [119, 120] oder lamellaren Platten (MCM-50) auftreten [121]. Bei MCM-41 liegen die Porendurchmesser zwischen ca. 1,5 und 10 nm, z.T. auch noch höher, also weit über dem Durchmesser kleiner Moleküle. Die Grenze zwischen mikroporösen und mesoporösen, bzw. zwischen mesoporösen und makroporösen Stoffen liegt laut International Union of Pure and

Applied Chemistry (IUPAC) bei Porendurchmessern von 2 bzw. 50 nm [122].

Während die Porenkanäle der genannten mesoporösen Substanzen regelmäßig geformt sind, sind die Wandbereiche amorph. Dies macht sich in der gegenüber den Zeolithen geringeren thermischen und mechanischen Stabilität bemerkbar.

Ähnlich wie Zeolithe werden mesoporöse Substanzen durch Hydrothermalsynthese gewonnen. Dazu werden meist langkettige (C_{14} , C_{16}), seifenähnliche Verbindungen (z. B. Hexadecyltrimethylammoniumionen) als strukturbildende Agenzien (Template) verwendet. Diese bilden im wässrigen Medium durch Anlagerung der

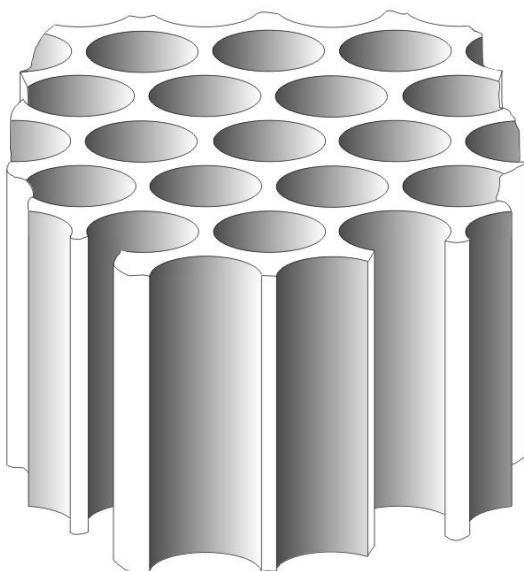


Bild 4.14: MCM-41 mit seinen hexagonal angeordneten Röhren.

hydrophoben Kohlenwasserstoffreste aneinander Micellen, welche je nach Konzentration und Bedingungen kugelförmig, stabförmig oder plattenförmig ausfallen können. Um diese Micellen herum fällt dann das amorphe Silica-Alumina-Gerüst aus. Durch Calcination in Luft werden später die Micellen herausgebrannt, so dass das Porensystem freigelegt wird.

Für mesoporöse Stoffe werden vielerlei Anwendungen diskutiert. Eine Möglichkeit sieht man in der Herstellung von mikroskopischen Kohlenstoffdrähten durch die Polymerisation von Acrylnitril zu Polyacrylnitril (PAN) in den Kanälen und die anschließende Pyrolyse [123]. Aber auch redoxchemische Umsetzungen an großen, sterisch anspruchsvollen Molekülen durch den Einbau von redoxaktiven Metallen in das mesoporöse Material werden diskutiert. Bislang werden diese Materialien allerdings noch nicht großtechnisch genutzt.

Zeolithe ermöglichen auch eine sogenannte formselektive Katalyse. So kann ein Edukt (Reaktandeninhibierung) oder Produkt (Produktinhibierung) aufgrund sterischer Beanspruchung am Erreichen bzw. Verlassen des Reaktionsraums selektiv gehindert werden, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden können. Auch kann ein sterisch anspruchsvoller Übergangszustand vermieden werden. Da heute eine große Zahl von Zeolithen bekannt ist, lassen sich die Katalysatoren für viele Reaktionen maßschneidern.

So kann z. B. die Bildung von Koks unterdrückt werden, welche oft für die Desaktivierung von Katalysatoren verantwortlich ist. Zeolithe können aber auch chemisch weitgehend inerte Träger für andere Katalysatoren darstellen. Da Zeolithe im Allgemeinen eine sehr hohe innere Oberfläche im Verhältnis zu ihrer äußeren Oberfläche besitzen, und sich daher praktisch alle an der Reaktion teilnehmenden katalytischen Zentren auf der inneren Zeolithoberfläche befinden, läuft die erwünschte Reaktion praktisch quantitativ im Inneren des Porensystems ab.

Katalysatoren für die nicht-oxidative Dehydrierung bestehen aus dem Träger, der aktiven Dehydrierkomponente und dem (den) Promotor(en).

Als Träger stehen chemisch inerte oder H-acide mikro- bis makroporöse Materialien zur Auswahl. Im Fall eines sauren Trägers spricht man von einem bifunktionellen Katalysator, da neben der eigentlichen Dehydrierung säurekatalysierte Reaktionen ablaufen können. In den meisten Fällen ist dies allerdings unerwünscht. Auf die große innere Oberfläche kann die Wirkkomponente in hoher Dispersion aufgebracht werden. Auch die Unterdrückung der Verkokung ist ein weiterer Vorteil mikroporöser Träger. Zudem kann auch die chemische Beschaffenheit des Trägers (Acidität, Stabilisierung der Platindispersion, Wechselwirkung mit dem Promotor) für das Ablaufen der Reaktion von Bedeutung sein.

Der Einsatz von Zeolith L (LTL) als Trägermaterial ist beispielsweise für die Dehydrierung von Isobutan beschrieben [124-128]. Für die Dehydrierung von Propan und Butanen wird oft ZSM-5 (MFI) als Träger benutzt [110, 129-138]. In der Patentliteratur wird auch aluminiumfreier Silicalit-1 (MFI) im Zusammenhang mit der Propandehydrierung erwähnt. Dort ersetzt er das im Oleflex-Prozess übliche makroporöse γ -Al₂O₃ als Träger [139-142] (siehe Kap. 4.1.2). Ebenfalls fanden Forschungen an weitporigem Zeolith Na-Y (FAU) [143-146] mit Propan als Einsatzstoff sowie an Ferrierit (FER) und SAPO-11 (AEL), beide für die *n*-Pentandehydrierung [129], und an NU-87 (NES) für die Isobutenherstellung [147] statt.

Auch mesoporöse Materialien finden ihre Anwendung als Trägerstoffe, so z. B. in Cr₂O₃/SBA-15 für die oxidative und nicht-oxidative Propandehydrierung [89].

Die Dehydrierkomponente ist mitunter ein Chromoxid mit wechselnden Valenzen (+II bis +VI) [148], meist aber ein Edelmetall der 10. Gruppe des Periodensystems, in aller Regel Platin, seltener auch Palladium [131]. Ohne diese Komponente kann die Reaktion nicht katalysiert werden.

Sehr mannigfaltig sind die Promotoren. Ein Promotor beeinflusst die Aktivität, die Produktselektivität, die thermische Belastbarkeit oder das Laufzeitverhalten eines Katalysators in günstigem Maße. Promotoren werden hauptsächlich auf zwei Arten in den zeolithischen Katalysator auf-, bzw. eingebracht: Zum einen durch Ionenaustausch; dabei werden die Kationen im Zeolith gegen Ionen des Promotors ausgetauscht. Zum anderen können Bestandteile des Zeolithgerüsts (Si, Al) partiell oder komplett isomorph substituiert werden. In der Literatur aufgeführte Promotoren für die nicht-oxidative Dehydrierung an Zeolithen sind z. B. Gallium [110, 132, 133, 137, 146, 149], Germanium [130, 150, 151], Indium [139], Iridium [140, 144] und Cer [131]. Industriell besonders interessant sind anscheinend Zink (siehe Kap. 4.2.2.2) oder Zinn (siehe Kap. 4.2.2.3).

4.2.2.2 Zink als Promotorkomponente bei Hydrierungen und Dehydrierungen

Aufgabe des Promotors eines jeden Hydrier-/Dehydrierkatalysators ist es, über lange Laufzeiten hinweg zu einer effizienteren Förderung der betreffenden Hydrier- oder Dehydrierreaktion beizutragen, als sie mit dem undotierten Katalysator erreicht werden kann. Zum Beispiel soll er unerwünschte Neben- und Folgereaktionen unterdrücken. Ein für Dehydrierungen in besonderem Maße geeigneter Promotor ist Zink.

Nach einer gängigen Ansicht beeinflusst Zink die Bindungsstärke zwischen dem Oberflächen-Platin und den daran gebundenen Spezies sowie deren interne Bindungsverhältnisse. So werden z. B. bei Hydrierungen von α,β -ungesättigten Aldehyden im Beisein von Zink bevorzugt polare C=O- anstatt C=C-Doppelbindungen hydriert [145]. Des weiteren wird in Paraffindehydrierungen die Bildung

und Desorption von molekularem Wasserstoff erleichtert. In Abwesenheit von sauren Zentren resultiert daher eine Begünstigung der Dehydrierung (σ -C-H-Bindungsspaltung) gegenüber dem Cracken (σ -C-C-Bindungsspaltung) [134, 136, 152]. Platin, das selbst die Bindungsspaltung durch reversible, dissoziative Adsorption der Eduktmoleküle an seine freie Oberfläche auslöst, wird durch den Promotor Zink aufgrund dessen niedrigen Normalpotentials von $\varepsilon_0 = -0,7628$ V (Platin: $\varepsilon_0 \approx +1,2$ V) unedler, was sich in einer Zunahme von Elektronendichte am Platinatom bemerkbar macht. Damit wird die Platin-Paraffinkohlenstoffbindung geschwächt. Platin als hochreaktives katalytisch wirkendes Edelmetall wird so in einem radikalischen Umfeld zu einer selektiveren Reaktionsweise befähigt. Man spricht von einem elektronischen Effekt [26, 153].

Nach einer anderen Ansicht wirkt Zink auf das Dispersionsverhalten des Platins ein. Kleinere Platinpartikel sind einerseits mit einer hohen spezifischen Oberfläche des reaktiven Metalls verbunden, zum anderen ergeben sich durch die größere Krümmung der Platinoberflächen energetische und sterische Besonderheiten bei der Knüpfung neuer Bindungen. So sind die Atome an Kanten oder Spitzen reaktiver als planar eingebaute Metallatome. Bei sterischer Beanspruchung, wie sie bei der Adsorption von großen Molekülen mit sperrigen Resten, wie z. B. bei der Hydrierung von 2-Butenal (Crotonaldehyd, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$) oder 3-Phenylpropenal (Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CHO}$), auftreten, kann die Krümmung der Metalloberfläche bei entsprechender Partikelgröße (Dispersion) über den Ablauf der Reaktion entscheiden. Bei großen Partikeln des dehydrierenden Metalls tritt eher eine Hydrierung der C=O- als eine Hydrierung der C=C-Doppelbindung auf. Bei kleinen Platindomänen und entsprechend großer Krümmung ihrer Oberfläche kann auch die C=C-Bindung erreicht werden. Dieser Einfluss wird geometrischer oder auch Ensembleeffekt genannt [26, 153] (siehe Bild 4.15).

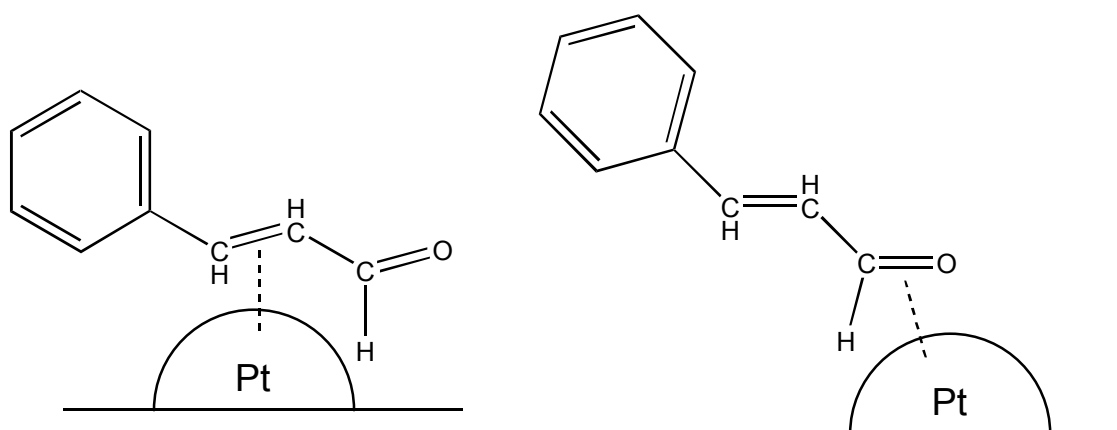


Bild 4.15: Ensemble- bzw geometrischer Effekt; Hydrierung von *trans*-Zimtaldehyd als "nicht-struktursensitive" (linke Seite) und "struktursensitive Reaktion" (rechte Seite).

Die Verkokung und Hydrogenolyse von Propan werden als "struktursensitive" Reaktionen beschrieben, welche besser auf grob dispergierten, großflächigen Platindomänen ablaufen [154], während die Propandehydrierung als "nicht-struktursensitive" Reaktion eher hochdispergierte, kleine Partikel benötigt [155].

Auch wird bei Zink von einer "Strong Metal Support Interaction" (SMSI), einer Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Träger berichtet [156]. Eine ähnliche Promotor-Träger-Wechselwirkung scheint auch hier zu existieren. Daraus erklärt sich, warum nicht ein beliebiger Träger dieselbe katalytische Wirksamkeit entfaltet wie Silica oder Alumina. An dieser Stelle scheint auch die chemische Beschaffenheit des Trägers mit in die Reaktion einzugehen.

Offen bleibt, ob Zink das Platin in einer katalytisch inerten Matrix "löst", ob die intermetallische Verbindung selbst katalytisch aktiv ist oder ob vielmehr voneinander getrennte Metallphasen für den Promotoreffekt verantwortlich sind. Phasendiagramme des Systems Platin-Zink zeigen, dass unter üblichen Reaktionsbedingungen intermetallische Verbindungen zumindest möglich sind [157]. Allerdings gibt es Quellen, welche eine solche Legierungsbildung unter Umständen als schädlich für die Dehydrierfähigkeit des Katalysators ansehen, bis hin zu einer möglichen irreversiblen Desaktivierung [158].

Oft ist die Dehydrierung auch nur eine unerwünschte Zwischenstufe auf dem Weg zu einer Aromatisierung von Paraffinen. In diesem Zusammenhang zeigt vor allem Gallium eine starke Tendenz zur Dehydrozyklisierung [133-135]. Im Gegensatz zu Gallium unterbindet Zink diese Weiterreaktion zum größten Teil. Aromaten wie Benzol sind die wichtigsten Vorläufer für Koksablagerungen, die zur schnellen, meist reversiblen Desaktivierung des Katalysators führen.

Zink besitzt zudem eine interessante Chemie. So zeigt das relativ unedle Metall ein vielfältiges Redoxverhalten mit anderen edleren Metallen. Unter den reduktiven Reaktionsbedingungen entwickelt metallisches Zink eine hohe Mobilität auf der Katalysatoroberfläche. Die moderate Flüchtigkeit kann allerdings auch für einen kontinuierlichen Austrag von Zink aus dem Katalysator sorgen. Obwohl der Schmelzpunkt von reinem Zink bei 419 °C und sein Siedepunkt bei 809 °C liegen, ist auch schon bei Temperaturen darunter im Beisein von Wasserstoff offenbar eine Sublimation möglich. So entsteht durch Spuren von Chlorid aus dem eingebrachten Platinsalz Zink-(I)-chlorid, welches bekanntermaßen bei erhöhten Temperaturen eine hohe Flüchtigkeit besitzt [159]. Des weiteren disproportioniert Zink-(II)-oxid bei hohen Temperaturen teilweise und reversibel zu Zink und vierwertigem Zinkdioxid [130].

Ein großer Vorteil von Zink als Promotor ist, dass es sich neutral bis schwach alkalisch verhält. Dadurch werden potentielle H-acide Zentren auf dem Träger neutralisiert und die sauer katalysierten Neben- und Folgereaktionen Cracken und Aromatisierung nicht unterstützt. Bei anderen

Promotorsystemen, beispielsweise Platin-Zinn, muss deshalb auf Alkalimetalle als Stabilisatoren zurückgegriffen werden (siehe Kap. 4.2.2.3). Ein zinkhaltiges Promotorsystem kann auf derartige Zusätze verzichten.

Neben Zeolithen werden auch makroporöse Träger wie Silica oder Alumina für Dehydrierkatalysatoren genutzt. Zink als Promotor wird durch Imprägnierung [127, 133-136, 142, 145, 156, 160, 161] oder isomorphe Substitution innerhalb des Zeolithgerüsts [142] zugeführt, oder es liegt in Form einer makroporösen Verbindung vor, z. B. in einem Spinell [104, 158, 162, 163].

Die Hydrierung und die Dehydrierung sind reversible Prozesse. Beispielhaft für Hydrierungen wurde die Reaktion von 2-Butenal (Crotonaldehyd) zu 2-Butenol (Crotylalkohol) untersucht [156, 160]. Anders als bei Dehydrierungen einer C-C-Bindung wird hier eine C=O-Doppelbindung partiell hydriert. Da es sich in allen Fällen aber um Gleichgewichtsreaktionen handelt, sind die prinzipiellen Wirkweisen vergleichbar.

4.2.2.3 Zinn als Promotorkomponente bei Paraffin-Dehydrierungen

Der wohl am besten erforschte und auch in großtechnischen Prozessen überwiegend verwendete Dehydrierpromotor ist Zinn. In Verbindung mit Platin und einer Alkalikomponente wie Kalium, Cäsium oder Lithium findet es nicht nur im Oleflex-Verfahren (siehe Kap. 4.1.2), sondern auch in der Forschung auf vielerlei mikro- und makroporösen Trägern Verwendung als Promotor.

Anders als z. B. bei Zink (siehe Kap. 4.2.2.2), handelt es sich bei Zinn um ein verhältnismäßig edles Hauptgruppenmetall der Kohlenstoffgruppe. Das Normalpotential von der Metallstufe in die zweiwertige Form beträgt nur $\varepsilon_0(0/\text{II}) = -0,136 \text{ V}$. Für die weitere Oxidation zur vierwertigen Stufe ist $\varepsilon_0(\text{II}/\text{IV}) = +0,154 \text{ V}$ sogar leicht positiv. Auch Zinn ist selbst nicht katalytisch aktiv; erst in Verbindung mit Platin entfaltet sich die dehydrierende Wirkung. Ein bereits seit längerem untersuchtes edelmetallisches Promotor-Dehydriermetall-Paar ist Pt-Re, gegenüber welchem Pt-Sn vor allem preisliche, aber auch praktische Vorteile während der Vorbehandlung besitzt [164, 165].

Charakteristisch für zinnhaltige Katalysatorsysteme ist die Tatsache, dass eine Alkalikomponente, meist Kalium, zur Stabilisierung des Katalysators gegen eine schnelle Desaktivierung erforderlich ist. Wenn das Trägermaterial bereits Alkaliionen enthält (wie Zeolith L, welcher immer Kalium enthält) oder selbst leicht alkalisch ist (wie ZnAl_2O_4 oder MgAl_2O_4), kann auf die Zugabe von Alkalisalzen zur Neutralisation saurer Zentren verzichtet werden.

Die vorwiegend in der Literatur beschriebenen Träger für zinnhaltige Dehydrierkatalysatoren sind Siliciumdioxid [166-172], Aluminiumoxid (Al_2O_3) [163, 164, 172-182], Magnesiumoxid [172, 183], Zink- [162, 163], bzw. Magnesiumaluminat [184-186] sowie die Zeolithe

Silicalit-1 (MFI) [140, 141], K-L (LTL) [124-128] und Na-Y (FAU) [143, 144].

Neben der Propandehydrierung [143, 144, 163, 172-176, 184, 185] wird im großen Maße über die Isobutandehydrierung [124-128, 140, 162, 166-169, 177, 178, 183], aber auch über die Aromatisierung von Cyclohexan [179], die Dehydrierung und Aromatisierung von *n*-Hexan [170, 171, 180, 181], wie auch über die Dehydrierung von weiteren Paraffinen [141, 164, 182, 186] geforscht.

Es wird auch über katalytische Systeme berichtet, welche noch eine weitere Promotorkomponente neben Zinn und einem Alkalimetall enthalten. So soll Iridium unterstützend auf die Dehydrierung wirken [140], sogar auch als alleinige Dehydrierkomponente, ohne Spuren von Platin im Katalysator [144]. Weiterhin werden Zusätze von Blei, Gallium [163], Indium [176] oder Lanthan [173] in diesem Zusammenhang erwähnt.

Als großer Vorteil des katalytischen Systems Platin-Zinn gegenüber anderen Dehydrierkatalysatoren gilt seine Fähigkeit, diejenigen Folgereaktionen, die zu einer Koksentwicklung beitragen (Dehydrozyklisierung, Polymerisation), effektiv zu unterbinden. So lassen sich ausgezeichnete Selektivitäten zu Olefinen erreichen.

Wie bei Zink als Promotorkomponente (siehe Kap. 4.2.2.2) werden auch bei Zinn ein elektronischer und ein geometrischer Effekt für dessen Wirksamkeit diskutiert. Zwar ist Zinn als Metall deutlich edler als Zink. Dennoch senkt es wie Zink das chemische Potential von Platin an Grenzflächen und in Legierungen ab und nimmt somit Einfluss auf die Adsorptionsfähigkeit bezüglich verschiedener Zwischenprodukte während der Reaktion. Auf diese Weise wird die Selektivität zu den Produkten (Olefinen) erhöht. Vor allem aber wird die Adsorptionsaffinität zu höhermolekularen Stoffen, welche die Koksbildung zur Folge haben können, verringert. Koks blockiert deswegen nicht so leicht die katalytisch wirksamen Zentren und sammelt sich eher auf dem Trägermaterial an. Dies wiederum senkt die Tendenz zur Desaktivierung des Katalysators während der Reaktion erheblich [26].

In einer Pt-Sn-Legierung reichen verhältnismäßig geringe Mengen an Zinn (≥ 15 mol-%) aus, um den Elektronendefekt des 5d-Bandes von Platin aufzufüllen. Deshalb verändert Zinn schon in geringsten Mengen, auch an metallischen Grenzflächen, die Eigenschaften von Platin [26]. Es kommt auch seltener zu σ -C-C-Bindungsspaltungen, da die hierzu nötigen Zwischenstufen weniger fest an den modifizierten Platinoberflächen gebunden werden können. Der Reaktionspfad der Dehydrierung wird somit bevorzugt.

Durch die mögliche Legierungsbildung zwischen Platin und Zinn kann es zu einer Verdünnung von Platin an der Oberfläche der Metallpartikel kommen, einem Ensembleffekt. In einer

"festen Lösung" aus Zinn verändert sich nicht zuletzt auch der mittlere Abstand zwischen freien Oberflächen-Platinatomen. Auch kleinere Platindomänen innerhalb einer Zinnmatrix führen zum selben makroskopischen Effekt wie eine Erhöhung der Platindispersion. Struktursensitive Folge- und Nebenreaktionen werden gegenüber der Dehydrierung zurückgedrängt.

Zudem zeichnet sich Zinn unter Reaktionsbedingungen durch eine gegenüber dem Platin erhöhte Mobilität aus. Ein erhöhter Austrag von Zinn aus Katalysatoren während der Umsetzungen wurde allerdings nicht beobachtet. Zinn dürfte unter katalytischen Bedingungen sowohl in der vierwertigen als auch in der zweiwertigen Stufe vorliegen. Bei der oxidativen Regenerierung bewahrt Zinn durch Autooxidation zu Zinndioxid das Platin vor einer Oxidation zu Platindioxid, welches wiederum leichter flüchtig ist als metallisches Platin und daher stärker zur Sinterung neigt. Außerdem neutralisiert Zinn als schwache, weiche Base saure Zentren auf dem Katalysatorträger; meist ist diese allerdings zu schwach, um ohne einen Zusatz von Alkalimetall auskommen zu können.

Es existieren verschiedene Modelle darüber, in welcher Form das Zinn aktiv in die Dehydrierung eingreift. Sowohl echte Legierungen, wie z. B. Pt_3Sn oder PtSn [187], isolierte Zinncluster innerhalb einer Matrix von Zinnaluminat (bei Al_2O_3 als Träger) als auch getrennte Metallphasen von Platin und Zinnaluminat werden als aktive Komponenten im Platin-Zinn-System diskutiert [26].

5. Experimenteller Teil

5.1 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Bei den in dieser Arbeit verwendeten makroporösen Trägermaterialien handelte es sich im Einzelnen um die folgenden Stoffe:

Amorphes Silica wurde, soweit nicht anders vermerkt, in Form von Kieselgel 60 (puriss., für die Säulenchromatographie; Merck) verwendet. Teilweise wurde auch Cab-O Sil M5 (pyrogene Kieselsäure, Fluka) verwendet. Weiterhin verwendete Trägermaterialien waren γ -Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃, ZrO₂ (Merck), CaO, BaO, ZnO, Nb₂O₅, V₂O₅, WO₃ (Alfa Aesar), CuO (Acros), SnO₂ (Riedel-de Haën), TiO₂ (Aldrich), ZnO (Fluka) und SiO₂-Al₂O₃ ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 5,4$; Akzo Research). Die Trägersubstanzen CdO, Co₂O₃, Fe₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃ und PbO wurden aus den jeweiligen Vorstufen Cd(CH₃COO)₂ · 2 H₂O (Riedel-de Haën), Co(CH₃COO)₂ · 2 H₂O (Fluka), Fe(CH₃COO)₃ (basisch, Riedel-de Haën), Mn(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (Riedel-de Haën), (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O (Fluka), Pb(NO₃)₂ (Riedel-de Haën) durch Calcination in Luft für 5 h bei 540 °C hergestellt.

Zusätzlich wurde ein kommerzieller Katalysator, 5Pt/C (Chempur) verwendet.

5.1.1 Hydrothermalsynthese der mikroporösen und mesoporösen Trägermaterialien

Der aluminiumfreie Zeolith Silicalit-1 (MFI) wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Michael Fritz, die mit Zink oder Zinn isomorph substituierten Silicalit-1-Proben von Herrn Dipl.-Chem. Matthias Schmid und eine Probe von [Sn]APO-5 von Herrn Dr. Kamalakar Gunda zur Verfügung gestellt, denen ich an dieser Stelle dafür danken möchte. Alle anderen Zeolithe, wie auch das mesoporöse MCM-41-Material, wurden selbst synthetisiert.

Die Herstellung der Synthesegel erfolgte in Polypropylengefäßen. Die Kristallisation dieser Synthesegel wurde in Edelstahlautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 300 cm³ entweder statisch oder unter Rotation durchgeführt. Nach der Synthese wurden die Autoklaven mit kaltem Wasser abgeschreckt. Die Zeolithkristalle wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, intensiv mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bei 80 °C getrocknet und anschließend zur Entfernung der organischen Template calciniert. Die Calcination erfolgte mit einer Aufheizrate von 1,5 K min⁻¹ auf 540 °C im Stickstoffstrom. Bei 540 °C wurde innerhalb von 2 h der O₂-Gehalt schrittweise auf 20 Vol.-% erhöht. Die Temperatur wurde dann noch mindestens für weitere 4 h gehalten.

Zeolith Beta (*BEA) [188]:

In 30,0 g Wasser wurden 1,15 g Natriumaluminat (54 Massen-% Al_2O_3 , 41 Massen-% Na_2O , Riedel-de Haën) aufgelöst. 38,0 g Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (40 Massen-%, Aldrich) wurden unter Rühren zugegeben. Zu dieser Mischung wurden 73,0 g Kieselsol (30 Massen-% SiO_2 , Bayer VP 4039) gegeben. Nach ca. 15 min Rühren wurde die Mischung in einen vorgeheizten Autoklaven gegeben. Die Kristallisation erfolgte in sieben Tagen bei 160 °C unter statischen Bedingungen.

Zeolith L (LTL) [188]:

25,0 g KOH (> 85 Massen-%, Riedel-de Haën) wurden in 50,6 g Wasser aufgelöst. Nach Zugabe von 11,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck) wurde die erhaltene viskose Suspension unter kräftigem Rühren auf ca. 100 °C erhitzt, bis das $\text{Al}(\text{OH})_3$ vollständig aufgelöst war. Anschließend wurde das verdampfte Wasser wieder aufgefüllt und bei 100 °C eine Lösung von 147,4 g Kieselsol (30 Massen-% SiO_2 , Bayer VP 4039) in 59,0 g Wasser unter Rühren hinzugefügt. Das Synthesegel wurde bis zur Homogenität gerührt und in einen vorgeheizten Autoklaven gegeben, wo es in sechs Tagen bei 150 °C unter statischen Bedingungen kristallisierte.

Zeolith Mordenit (MOR) [189, 190]:

Zu 113,0 g Natronwasserglas (27,5 Massen-% SiO_2 , 8 Massen-% Na_2O , Merck) wurde unter Rühren eine Lösung von 25,5 g Tetraethylammoniumbromid (Fluka) in 30,0 g Wasser gegeben. Sobald ein Gel entstanden war, wurde eine Lösung von 2,0 g Natriumaluminat (54 Massen-% Al_2O_3 , 41 Massen-% Na_2O , Riedel-de Haën) in 30,5 g Wasser zugegeben. Es wurde noch weitere 30 min gerührt. Dann wurde das Synthesegel in einen vorgeheizten Autoklaven gegeben. Es kristallisierte in sieben Tagen bei 160 °C unter statischen Bedingungen.

Zeolith ZSM-5 (MFI) [191]:

11,1 g staubfeines Cab-O Sil M5 (Fluka) wurde in einer Lösung von 1,65 g NaOH (> 99 Massen-%, Merck) in 32,0 g Wasser zu einer zähen Masse suspendiert. Unter kräftigem Rühren wurden nacheinander eine Lösung von 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid (Fluka) in 78,0 g Wasser und eine Lösung von 0,43 g Natriumaluminat (54 Massen-% Al_2O_3 , 41 Massen-% Na_2O , Riedel-de Haën) in 10,0 g Wasser zugegeben. Anschließend wurde konzentrierte H_2SO_4 (96 Massen-%, Merck) zugegeben, bis ein pH-Wert von 11 erreicht war. Die Mischung kristallisierte während drei Tagen bei 150 °C unter Rotation.

Zeolith ZSM-11 (MEL) [192]:

Zu 50,2 g Kieselsol (30 Massen-% SiO_2 , Bayer VP 4039) wurden nacheinander eine Lösung von 0,60 g Natriumaluminat (54 Massen-% Al_2O_3 , 41 Massen-% Na_2O , Riedel-de Haën) in 47,0 g Wasser, eine Lösung von 6,25 g Tetrabutylphosphoniumbromid in 48,0 g Wasser und eine Lösung von 1,36 g NaOH (> 99 Massen-%, Merck) in 47,0 g Wasser, jeweils unter Rühren, zugegeben. Anschließend wurde die Mischung noch ca. 15 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Kristallisation erfolgte binnen 75 h bei 155 °C unter rotierenden Bedingungen.

MCM-41 (all-silica) [193]:

32,0 g Tetradecyltrimethylammoniumbromid (Aldrich) wurden in 110 g Wasser unter leichter Erwärmung gelöst. 37,6 g Natronwasserglas (27,5 Massen-% SiO_2 , 8 Massen-% Na_2O , Merck) wurden unter Rühren zugegeben. Innerhalb von 15 min wurde dazu unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2,40 g konzentrierter H_2SO_4 (96 Massen-%, Merck) in 20,2 g Wasser zugetropft. Daraufhin wurde noch weitere 15 min gerührt. Die Mischung wurde in einen vorgeheizten Autoklaven gefüllt und rotierte dann für eine Dauer von 16 h bei 150 °C im Syntheseofen.

Für die Aufarbeitung wurde der Feststoff abfiltriert, intensiv mit demineralisiertem Wasser gewaschen (geringe Zusätze von Ethanol verhinderten das Aufschäumen in der Saugflasche) und dann in Ethanol (96 Massen-%, Merck) aufgeschlämmt. Bei ca. 50 °C wurde diese Suspension eine Stunde lang gerührt, abermals abfiltriert, nochmals in bis zu 2 l demineralisiertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Calcinierung erfolgte, wie bei den Zeolithen beschrieben.

5.1.2 Ionenaustausch und Imprägnierung

Alle synthetisierten Zeolithe wurden nach erfolgter Calcinierung einem Ionenaustausch mit Zink unterzogen. Aufgrund der Annahme, dass Zink als zweiwertiges Metallkation alle vorhandenen austauschbaren Kationen vollständig verdrängt, wurde auf einen vorherigen Ammoniumaustausch zum Erreichen der NH_4 -Form verzichtet. Für jeden Zeolith wurde auf der Grundlage seines experimentell ermittelten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses die doppelte Stoffmenge an Zinksalz in 1000 cm^3 demineralisiertem Wasser aufgelöst als es der errechneten Menge an im Zeolith vorhandenem Aluminium entsprach. Die Trockenmasse des Zeolithpulvers betrug jeweils ca. 10 g. Alle Proben von Zeolith L bestanden zu ca. 14 Massen-% aus Kalium.

Tab. 5.1: Beim Ionenaustausch von Zeolithen eingesetzte Massen von Zinkdiacetat Dihydrat.

Zeolith		$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Al}}/m_{\text{Zeolith}}$	$m_{\text{Zinkdiacetat Dihydrat}}/$ m_{Zeolith}	Massen-% Zn im Zeolith gef. *)
		Synthesegel	Zeolith	/ mmol · g ⁻¹	/ g · g ⁻¹	
Beta	(*BEA)	30	23	1,5	0,32	4,4
K-L	(LTL)	5,2	3,2	9,1	2,01	6,5
Mordenit	(MOR)	24	8,0	4,2	0,93	6,7
ZSM-5	(MFI)	40	33	1,1	0,23	2,8
ZSM-11	(MEL)	40	35	1,0	0,22	6,7

*) bestimmt von Proben nach Platinimprägnierung

In Tab. 5.1 sind die eingesetzten Mengen von $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (purum, p.a., Fluka) für die unterschiedlichen Zeolithproben aufgeführt. Die Suspension von Zeolithpulver in der Zinkacetat-Lösung wurde in einem Erlenmeyerkolben bei ca. 60 °C vier Stunden gerührt. Danach wurde der Rückstand abfiltriert, in demineralisiertem Wasser gewaschen und derselbe Vorgang noch zweimal wiederholt, um einen möglichst hohen Austauschgrad zu erreichen. Zuletzt wurde der mit Zink ausgetauschte Zeolith bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Durch eine abschließende Calciniierung bei ca. 540 °C für 4 h in Luft wurden evtl. im Zeolith verbliebene Acetatreste entfernt.

Alle Zeolithe wurden daraufhin einer Imprägnierung mit Platinsalz unterworfen. Angestrebt war ein Platingehalt von 0,5 Massen-% im aktiven Katalysator. Pro 10 g Trockengewicht des verwendeten Zeolithpulvers wurden 138 mg $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Chempur) zusammen mit ca. 100 cm³ demineralisiertem Wasser in einen 250 cm³-Glaskolben gegeben, wonach die Lösung unter leichtem Erwärmen und vermindertem Druck langsam eingedampft wurde. Das entstandene Pulver wurde dann im Trockenschrank bei ca. 80 °C getrocknet.

Hexachloroplatinsäure wurde deshalb als Platinquelle für die Zeolithe gewählt, weil durch das Anion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ein Rücktausch gegen die im Zeolith vorhandenen Zn^{2+} -Kationen verhindert wird. Bei allen anderen meso- und makroporösen Trägern, welche keinerlei Ionenaustauschkapazität besaßen, wurde zur Platinimprägnierung meist $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chempur) verwendet. Der Tetramminkomplex ist ärmer an Chlorid, welches unter Reaktionsbedingungen korrosives HCl bilden kann. Zudem kann sich das Kation $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ während der Imprägnierung direkt an evtl. vorhandenen sauren Zentren niederlassen.

Bei einer Imprägnierung wird die zu imprägnierende Komponente in einem Lösungsmittel, in diesem Fall ausschließlich Wasser, gelöst und das Lösungsmittel langsam durch Verdampfen entfernt. Durch das Eindicken der Lösung wird das Löslichkeitsprodukt unterschritten, und das Metallsalz beginnt, auf dem Träger als Feststoff auszufallen. Zuletzt und in höchster Konzentration schlägt sich die gewünschte Komponente in den Poren des Trägerstoffes nieder. Genau dort ist auch

die katalytisch aktive Komponente erwünscht. Eine Calcinierung vor dem Einsatz in der Katalyse ist nur dann notwendig, wenn nach der erfolgten Imprägnierung ein weiterer, getrennter Imprägnierungsschritt erfolgen soll. Dann nämlich würde ein lösbares Metallsalz wieder in Lösung gehen und sich in einem undefinierbaren Gemisch mit der neu imprägnierten Komponente gemeinsam niederschlagen. Im vorliegenden Fall ist solch eine Copräzipitation von Platin und Promotor nicht erwünscht. Infolgedessen wurden die Materialien nach der Imprägnierung der Promotorkomponente für 4 h bei 540 °C in Luft calciniert. Erst dann erfolgte die Imprägnierung mit Platinsalz. In Tab. 5.2 sind die Mengen an zu imprägnierender Dehydrierkomponente (Pt und Pd) oder Promotor (alle übrigen Elemente) angegeben. Bei Coimprägnierungen, z. B. bei mehreren Promotoren oder anderen Ansatzgrößen, wurden die angegebenen Mengen anteilig eingesetzt.

Tab. 5.2: Eingesetzte Mengen von zu imprägnierender Dehydrier- bzw. Promotorkomponente.

Metallsalz	Hersteller	Ziel / Massen-%	$m_{\text{Metallsalz}}/m_{\text{Träger}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chempur	0,5	9,4
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Chempur	0,5	13,8
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Chempur	0,5	12,9
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	4,0	139,9
$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Acros	4,0	79,2
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck	4,0	125,7
AgNO_3	Th. Geyer	4,0	65,6
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Acros	4,0	307,8
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Merck	4,0	289,4
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck	4,0	352,9
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	4,0	169,6

5.1.3 Charakterisierung der synthetisierten Zeolithe und des mesoporösen MCM-41

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD):

Zur Überprüfung der Phasenreinheit und Kristallinität der synthetisierten Zeolithe bzw. von MCM-41 wurden von diesen Materialien direkt nach der Synthese im calcinierten sowie im mit Zink ausgetauschten und mit Platin imprägnierten Zustand Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) aufgenommen. Dazu wurde ein Diffraktometer D 5000 der Firma Siemens verwendet. Es wurde mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 40 kV und 30 mA gearbeitet. In Bild 5.1 ist für jeden Gerüsttyp eines synthetisierten Zeoliths sowie für das mesoporöse Material MCM-41 jeweils ein beispielhaftes Röntgenpulverdiffraktogramm aufgeführt. Es wurde jeweils direkt nach der Synthese (as-synthesized; a.s.) oder nach der ersten Calcinierung der synthetisierten Träger aufgenommen (calc.).

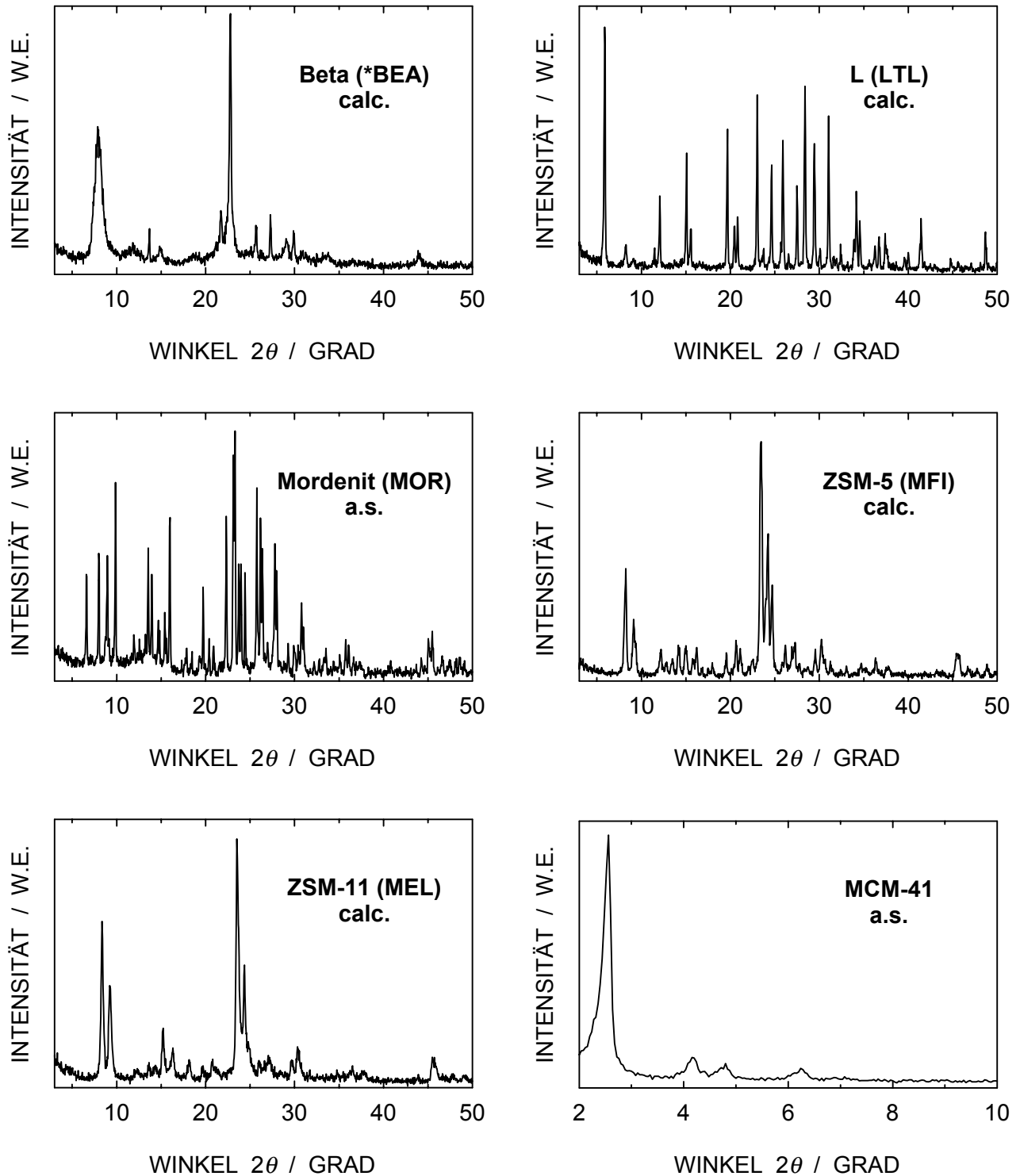


Bild 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Zeolithe Beta (*BEA), L (LTL), Mordenit (MOR), ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), und von mesoporösem MCM-41 (a.s.: as-synthesized; calc.: calciniert).

Mit den mikroporösen Materialien wurden die XRD-Messungen im 2θ -Bereich zwischen 3 und 50°, mit MCM-41 zwischen 2 und 10° durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM):

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße und Gestalt der Zeolithkristalle wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt (REM).

Thermogravimetrie (TGA):

Der prozentuale Wassergehalt der gebrauchten Proben wurde anhand einer thermogravimetrischen Messung mit Geräten des Typs Setsys 1600 SETARAM sowie Perkin Elmer TGA 7 bestimmt. Probenmengen von ca. 30 mg wurden in einem trockenen Stickstoffstrom ($\dot{V} = 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mit einer Rate von 20 K min^{-1} von 30 auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und dann noch 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Aufheizung wurde der Massenverlust gemessen.

Auf ähnliche Weise wurden die verkokten Proben in einem trockenen Luftstrom ($\dot{V} = 20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mit einer Rate von 20 K min^{-1} von 30 auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und dann noch 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Der gemessene Massenverlust entspricht der Masse von während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche akkumuliertem Koks.

Elementaranalyse (ICP-AES):

Zur chemischen Analyse für die Bestandteile Silicium, Aluminium, Eisen, Natrium und Platin sowie, je nach Bedarf, für Zink, Zinn, Kupfer, Silber, Magnesium, Chrom, Nickel, Kalium, Palladium oder Iridium wurden je ca. 100 mg Probematerial verwendet. In den meisten Fällen wurde dazu ein chemischer Aufschluss mit 10-prozentiger HF-Lösung, HCl und HNO_3 gewählt. Ein Aufschluss in einer Lithiumboratschmelze mit anschließender Auflösung in konzentrierter HNO_3 und Verdünnung in Wasser wurde insbesondere für silberhaltige, seltener auch für zinn- oder stark aluminiumhaltige Proben bevorzugt.

Die so gelösten Proben wurden daraufhin durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) an einem Spektrometer Plasma 400 der Firma Perkin Elmer auf ihre Elementgehalte hin untersucht. Alle für die Probenbezeichnungen verwendeten prozentualen Elementgehalte beziehen sich auf diese über ICP-AES ermittelten Werte unter Berücksichtigung des Wassergehalts, welcher zuvor durch TGA bestimmt wurde.

Elementaranalyse (CHN):

Zur vergleichenden Bestimmung des Koksgehaltes (siehe auch TGA) und des $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisses im Koks nach der Reaktion wurde mittels eines Geräts Vario EL der Firma Elementar der Gesamtgehalt an diesen Elementen in den Katalysatoren ermittelt. Das $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis liefert Hinweise auf einen eher aliphatischen oder aromatischen Charakter des Koks.

Temperaturprogrammierte Reduktion bzw. Oxidation (TPR/TPO):

Primär die TPR, also der detektierte Wasserstoffverbrauch (bei TPO: Luftverbrauch) bei der langsamen Erhitzung der gebrauchsfertigen (noch nicht calcinierten) Katalysatoren, ist für deren Charakterisierung interessant. Zum einen ist der Verlauf der Signalkurve meist für jedes katalytische System individuell. Damit kann die TPR zur vergleichenden Bestimmung der Güte eines Katalysators herangezogen werden. Zum anderen geben die Maxima des Wasserstoffverbrauchs Daten über die Reduzierbarkeit eines Stoffes wieder. So können z. B. die während der Vorbehandlung auf dem Katalysator entstehenden platinhaltigen aktiven Spezies in der Reihenfolge ihrer Edelheit beurteilt werden. Die Menge des verbrauchten Wasserstoffs entspricht dabei der Menge an reduzierbaren Komponenten im Katalysator, respektive ihrer Wertigkeit.

Alle verwendeten Proben wurden in der mit Platin imprägnierten Form in einem Gerät AMI-1 der Firma Altamira untersucht. Als Analysegas standen reiner Wasserstoff (99,9 Vol.-%; Kraiss und Fritz), 11 Vol.-% H₂ in Argon, Argon (99,9 Vol.-%; Kraiss und Fritz), reiner Sauerstoff (99,9 Vol.-%; Kraiss und Fritz), 11 Vol.-% O₂ in Helium sowie reines Helium (99,9 Vol.-%; Kraiss und Fritz) zur Verfügung. Der Wasserstoffanteil wurde über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ermittelt. Etwa 200-400 mg Probensubstanz wurden für eine TPR-Untersuchung nach

erfolgter Entgasung und Entwässerung bei 100 °C für 30 min in einem Quarzglasröhrchen mit 2 K min⁻¹ auf 800 °C erhitzt (siehe Bild 5.2). Der Gasstrom betrug stets 15 cm³ min⁻¹. Als Inert- und Spülgas kam Argon, als Reduktionsgas 11 Vol.-% H₂ in Argon zum Einsatz. Über eine Pulskalibrierung mit Argon in einer Probenschleife mit bekanntem Volumen wurde die Gesamtwasserstoffmenge bestimmt. Die ständige Reinhaltung der Leitungen, vor allem von aus Proben sublimiertem Zink, war unerlässlich. Der verwendete Ofen konnte bis zu einer Obergrenze von ca. 800 °C beheizt werden.

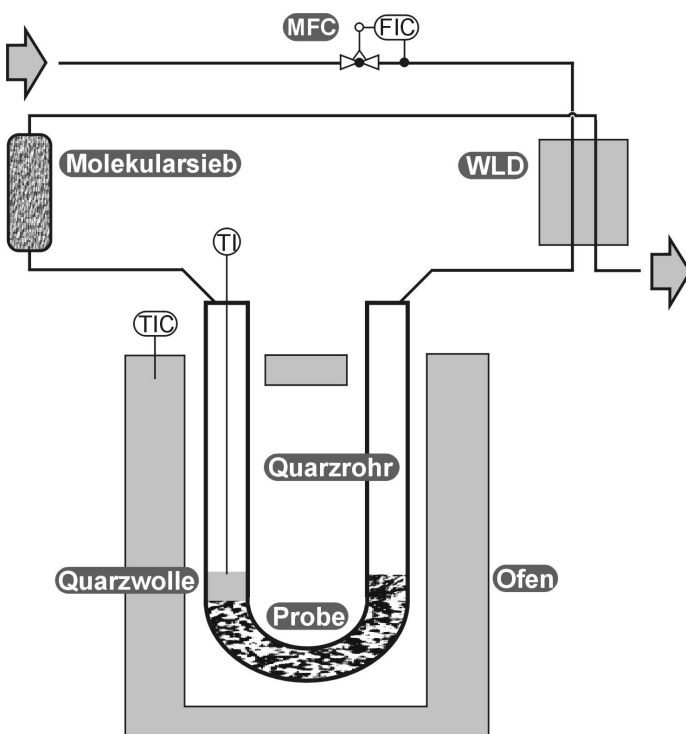


Bild 5.2: Temperaturprogrammierte Reduktion / Oxidation (TPR/TPO); Aufbauschema.

5.2 Versuchsapparatur

Für die katalytischen Umsetzungen wurde eine Strömungsapparatur verwendet, wie sie in Bild 5.3 als vereinfachtes RI-Fließbild nach DIN 28 004 dargestellt ist. Sie bestand im Wesentlichen aus einer Gasversorgungseinheit, der Reaktor- und der Analytikeinheit. Das Reaktionsgas (Propan) konnte mit bis zu zwei weiteren Komponenten, wie Stickstoff, Wasserstoff oder einem Hilfgas (z. B. Propen, Isobutan) in beliebigen Verhältnissen gemischt werden. Auch war der optionale Einbau eines thermostatisierten Einkomponentensättigers möglich, in welchem Dämpfe einer flüssigen Komponente vom durchströmenden Gas aufgenommen wurden. Dieser Sättiger war mit Chromosorb (Macherey und Nagel) und dem betreffenden Kohlenwasserstoff befüllt.

Vier der Gasströme – neben Propan auch Wasserstoff und Stickstoff als Mischgase sowie Stickstoff, welcher zur Verringerung des analytischen Signals im GC nach dem Reaktor in den Produktstrom eingespeist wurde – wurden über elektronische massensensitive Flussregler (Mass Flow Controller; Bronkhorst HI-TEC F201C-RAA-11-V) präzise eingestellt. Als Edukt fand Propan mit einer Reinheit von > 99,95 Vol.-% (Kraiss und Fritz) Verwendung. Alle weiteren Gase wurden in technischer Reinheit von mind. 99,5 Vol.-% genutzt (Kraiss und Fritz), nachdem sie über Oxyorb-Patronen (Messer-Griessheim) von Sauerstoff und Wasser, bzw. bei synthetischer Luft mit einer Reinigungspatrone (Ultrafilter GmbH) von Wasserspuren gereinigt wurden. Auch das GC-Trärgas (Stickstoff) wurde nochmals mit einer Mischung aus Molsieb 4Å (sds) und Silicagel von Restwasser befreit.

Alle Rohrleitungen wurden aus Edelstahlrohren (Science Support) mit einem Außendurchmesser von 1/8 Zoll gefertigt. Als Verbindungs- und Schaltsegmente kamen A-lok-Bauteile (Parcom) zum Einsatz. Die 4/2- und 6/2-Wege-Ventilblöcke wurden aus Aluminium gefertigt und wie alle relevanten Gasleitungen und Bauteile zur Vermeidung von Kondensationen innerhalb des Leitungssystems bei einer Betriebstemperatur nicht unter 115 °C gehalten. Der Röhrenofen war für Temperaturen bis 900 °C ausgelegt. Die Beheizung der Ventilblöcke erfolgte mit Heizpatronen (HS). Die Temperatur an den Ventilblöcken wurde von Thermoelementen des Typs K (Conatex) gemessen und von Temperaturreglern (Eberle TR-A, Digitemp Q) gesteuert. Die Temperaturregelung des Ofens erfolgte über einen Hochleistungsmessregler (WEST 2050). Die Gasleitungen wurden mittels geerdeter Heizschnüre des Typs HSS (Horst) beheizt. Ihre Temperatursteuerung erfolgte hier durch manuelle Spannungsvorgabe über Ringkerntransformatoren, die Temperaturkontrolle über Typ-K-Thermofühler und digitale Anzeigen (PME).

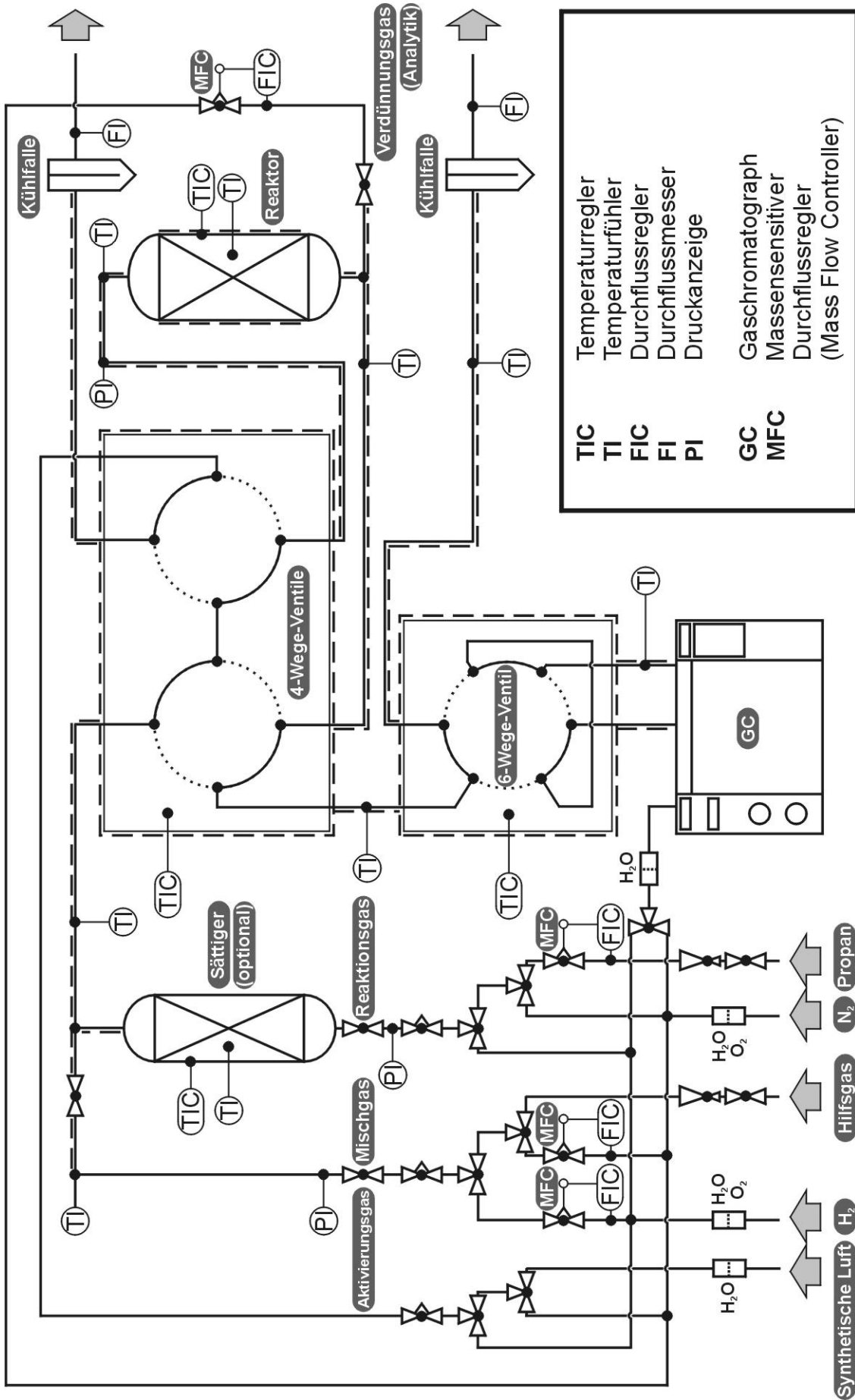


Bild 5.3: Vereinfachtes RI-Fließbild der verwendeten Strömungsapparatur.

Der verwendete Sättiger sowie die Kühlfallen bestanden aus Duranglas. Die verwendeten Reaktoren waren meist aus Quarzglas gefertigt, um mit einer Temperaturbeständigkeit von bis zu ca. 1200 °C – gegenüber nur ca. 500 °C bei Reaktoren aus Duranglas – den nötigen Reaktionstemperaturen von teilweise bis zu 800 °C standhalten zu können.

Der senkrecht eingebaute Quarzglasreaktor bestand aus einem Innenrohr, in welchem auf einer Quarzglasfritte die Katalysatorschüttung ruhte. Darüber wurde das Außenrohr des Reaktors gestülpt, welches einen hohlen Glasfinger enthielt, der genau in die Mitte der Schüttung ragte. In dieser Vertiefung befand sich ein Thermoelement, mit welchem die aktuelle Temperatur im Inneren der Schüttung gemessen werden konnte. Das Eduktgas durchströmte den Reaktor zuerst aufwärts durch den äußeren Ringspalt und heizte sich dabei auf Betriebstemperatur auf, um anschließend im inneren Rohr abwärts durch die Katalysatorschüttung aus dem Reaktor heraus zu strömen. Aufgrund der Bauweise und der Verwendung von Glasbauteilen war die Strömungsapparatur für den Betrieb bei Atmosphärendruck ausgelegt, höchstens aber für Drücke um ca. 5 bar.

5.3 Durchführung der katalytischen Messungen

Vor dem Einsatz in katalytischen Umsetzungen wurden die Katalysatoren ohne keramische Binder gepresst, zermahlen und gesiebt. MCM-41 wurde dabei einem Pressdruck von nicht über 50 MPa ausgesetzt, alle übrigen Träger einem Druck von 200 MPa. Etwa 400 mg Katalysator (Trockengewicht) der Kornfraktion von 0,2 bis 0,4 mm Durchmesser wurden für die Messungen verwendet. Die Calcinierung des zuletzt aufgetragenen Metallsalzes, der Platinquelle, geschah in der Strömungsapparatur selbst. Dazu wurde die Probe mit einer Rate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ in synthetischer Luft ($\dot{V} = 110 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) aufgeheizt und damit gleichzeitig entwässert. Die Endtemperatur von 400 °C wurde für ca. 16 h beibehalten. Bei diesem Schritt wurde das imprägnierte Platinsalz zersetzt und dadurch verhältnismäßig kleine Platindomänen gleichförmig auf dem Träger verteilt. Im Folgenden wird daher von einer oxidativen Dispersion im Gegensatz zu einer reduktiven Aktivierung des feinverteilten Platins mit Hilfe von Wasserstoff gesprochen.

Wahlweise konnte diese Dispersion in Luft in zeitlicher und räumlicher Unabhängigkeit von der Aktivierung in Wasserstoff erfolgen. Dazu erfolgte die Dispersion in einem Parallelreaktor, während im Hauptreaktor simultan die Aktivierung oder Messung eines bereits oxidierten Katalysators vollzogen wurde. Aus praktischen Gründen war eine zeitliche Entkopplung von Dispersion und Aktivierung meist die Methode der Wahl.

In diesem Fall wurde die Probe nach erfolgter Dispersion in Luft aus dem Reaktor entfernt und nach Bedarf für die Aktivierung in Wasserstoff und die darauf folgende Messung wieder in die Apparatur eingebaut. Nach kurzer Spülung in Stickstoff wurde der Katalysator dann mit 3 K min^{-1} bis auf 400 °C und anschließend mit $1,5 \text{ K min}^{-1}$ auf 555 °C in Wasserstoff ($\dot{V} = 110 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) reduziert

oder aktiviert. Diese Temperatur wurde für mindestens 4 h gehalten. Dabei wurde aus dem oxidierten Platinsalz, einer gut dispergierten Mischung von metallischem und oxidischem Platin, rein metallisches, auf der Katalysatoroberfläche fein verteiltes Platin. Anschließend konnte direkt auf Reaktion umgestellt werden. Im Falle der konsekutiven Dispersion und Aktivierung im selben Reaktor wurde die Temperatur nach der Dispersion noch für 5 min bei 400 °C gehalten und in Stickstoff gespült, um Spuren von Luftsauerstoff aus der Katalysatorschüttung zu entfernen. Danach wurde in Wasserstoff ($\dot{V} = 110 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) mit einer Rate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ auf 555 °C erhitzt und diese Temperatur 4 h gehalten.

Während der katalytischen Umsetzung von Propan ($\dot{V} = 8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) bei Atmosphärendruck wurde dem Produktstrom nach dem Reaktor ein zusätzlicher Strom von Stickstoff ($\dot{V} = 15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) zugegeben, um das ausschließlich aus Kohlewasserstoffen bestehende Produktgas für die spätere Analytik im Gaschromatographen vorzuverdünnen. Beide Gasströme wurden sowohl separat als auch gemeinsam unter Reaktionsbedingungen gemessen. Der für die Berechnung von Messparametern wie der modifizierten Verweilzeit (W/F) oder der $WHSV$ verwendete Wert für den Propanstrom errechnet sich aus dem Mittelwert des direkt gemessenen und des aus der Differenzbildung mit dem Gesamtgasstrom ermittelten Propanstroms.

5.3.1 Analytik

Für die Analyse der aus dem Produktstrom entnommenen Proben, welche üblicherweise in Intervallen von 30 min erfolgte, wurde ein Gaschromatograph (GC) der Serie HP 5890 (Hewlett-Packard) verwendet. Sowohl das druckluftbetriebene 6/2-Wege-Ventil für die Probenentnahme als auch der Gaschromatograph wurden durch einen externen Integrator mit Schreiber, HP 3396A (Hewlett-Packard), gesteuert. Dieses Gerät konnte mittels Eingabe eines BASIC-Codes programmiert werden. Auf einer Glaskapillarsäule (HP Al_2O_3 -PLOT, "M" deaktiviert, Hewlett-Packard) mit 50 m Länge, 0,53 mm Außendurchmesser und einer Filmdicke der stationären Phase von 0,15 μm erfolgte die chromatographische Auftrennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Produktgasstrom. Diese relativ weite Kapillarsäule ermöglichte sowohl die gewünschte Trennung niederer Kohlenwasserstoffe, vor allem von Ethan/Ethen und Propan/Propen, als auch die Detektion hochmolekularer aromatischer Verbindungen wie Benzol in einer Analysenzeit von unter 30 min. Über einen Flammenionisationsdetektor (FID) wurden die Signale aufgenommen, und die Daten wurden nach erfolgter Integration zur weiteren Bearbeitung auf einen Computer übertragen. Die verwendeten Messparameter sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Die Zuordnung der Signale erfolgte aufgrund von Vergleichsmessungen mit Gasmischungen, Coinjektionen und der Untersuchung des Produktstroms mittels eines GC mit massensensitivem Detektor (GC-MS). Ebenfalls mit Hilfe von GC-MS wurden kohlenstoffreiche Niederschläge in den

Kühlfallen (Koksvorläufer) sowie an der Reaktorwand (Koks), z.T. auch in Aceton gelöst, untersucht.

Tab. 5.3: Chromatographiebedingungen.

Trärgas	Stickstoff
Vorverdünnung in Stickstoff	1 : 2,5 relativ zum Einsatz
Splitverhältnis	1 : 30
Schaltzeit 6/2-Wege-Ventil	2 s
Säulenstrom bei 30 °C	8,2 cm ³ min ⁻¹
Injektortemperatur	225 °C
Detektortemperatur	250 °C
Säulenvordruck	40 kPa
Temperaturprogramm	3 min bei 120 °C, mit 20 K · min ⁻¹ auf 200 °C, 18 min halten

5.3.2 Auswertung

Berechnung von Umsatz X , Ausbeute Y und Selektivität S :

Alle an der Reaktion beteiligte Gase wurden wie ideale Gase behandelt. Die Umsetzung erfolgte bei Atmosphärendruck. Unter Vernachlässigung eventueller Verkokungsreaktionen wurde angesetzt:

$$\dot{n}_{\text{ein}} = \dot{n}_{\text{aus}} \quad (5.1)$$

Da der FID ein massenspezifisches Signal liefert, verhält sich die Signalfläche für jedes Produkt proportional zu der Zahl der darin vorhandenen Kohlenstoffatome. Diese Proportionalität zwischen der Signalfläche A_i eines Moleküls i im GC und der Masse bzw. der Stoffmenge geben Gl. (5.2) und (5.4) wieder. Durch die vorgegebene Größe der Probenschleife im 6/2-Wege-Ventil, die darin herrschenden konstanten Temperatur- und Druckverhältnisse und die konstante Schaltzeit von 2 s kann der gesamte Massen- bzw. Stoffmengenstrom als stationär betrachtet und durch die Masse bzw. die Stoffmenge einer Substanz i ersetzt werden.

$$m_i = A_i \cdot f_i \cdot C \quad (5.2)$$

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (5.3)$$

$$n_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot C}{M_i} \quad (5.4)$$

Dabei stellen M_i die Molmasse der Substanz i und C eine gerätespezifische Konstante dar.

Die Größen f_i und f_j sind sogenannte FID-Faktoren eines Eduktmoleküls i bzw. eines Produktmoleküls j . Sie können entweder experimentell bestimmt oder nach Gl. (5.5) berechnet werden. Da im vorliegenden Fall Propan das einzige in die Reaktion eingehende Eduktmolekül i in unverdünnter Form ist, kann die Gleichung vereinfacht werden. Z_j stellt die Anzahl an C-Atomen im Produktmolekül j dar. Insbesondere bei einer Abwesenheit von Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff in den Molekülen stimmt der berechnete FID-Faktor sehr gut mit der tatsächlichen Empfindlichkeit des FID für die jeweilige Substanz überein.

$$f_j = \frac{Z_{C_3H_8} \cdot M_j}{Z_j \cdot M_{C_3H_8}} = \frac{3 \cdot M_j}{Z_j \cdot M_{C_3H_8}} \quad (5.5)$$

Da nur ein reines Edukt, nämlich Propan, eingesetzt wird, berechnet sich der Umsatz X_i nach Gl. (5.6).

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = 1 - \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (5.6)$$

Gl. (5.2) bis (5.5) in Gl. (5.6) eingesetzt führen zu Gl. (5.7), die für die Auswertung der Signalflächen A_i , bzw. A_j zur Bestimmung des Propanumsatzes verwendet wurde.

$$X_{C_3H_8} = 1 - \frac{\left(\frac{A_{C_3H_8}}{M_{C_3H_8}} \right)}{\sum_j \left(\frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{|v_i|}{|v_j|} \right)} = 1 - \frac{\left(\frac{A_{C_3H_8}}{M_{C_3H_8}} \right)}{\sum_j \left(\frac{A_j \cdot Z_j}{M_j \cdot 3} \right)} \quad (5.7)$$

Die Faktoren v_i , bzw. v_j stellen stöchiometrische Koeffizienten des Edukts i (Propan) und aller Produkte j dar, wie sie in einer Reaktionsgleichung bei der Entstehung dieser Produkte auftreten. Bei der nicht-oxidativen Propandehydrierung gilt aufgrund dieser Stöchiometrie:

$$\frac{|v_i|}{|v_j|} = \frac{Z_j}{3} \quad (5.8)$$

In analoger Weise errechnen sich die einzelnen Produktausbeuten Y_j und -selektivitäten S_j nach:

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \frac{|v_i|}{|v_j|} = \frac{\left(\frac{A_j \cdot Z_j}{M_j \cdot 3} \right)}{\sum_j \left(\frac{A_j \cdot Z_j}{M_j \cdot 3} \right)} \quad (5.9)$$

$$S_j = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}} - \dot{n}_{j,\text{ein}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}} \cdot \frac{|v_i|}{|v_j|} = \frac{Y_j}{X_i} \quad (5.10)$$

Berechnung der Raumgeschwindigkeit WHSV und der modifizierten Verweilzeit W/F:

Als Maß für den Stoffdurchsatz des Edukts pro Zeiteinheit und Katalysatormasse, und damit auch für die Effektivität eines Katalysators, werden sowohl die Raumgeschwindigkeit *WHSV* (weight hourly space velocity) wie auch die modifizierte Verweilzeit *W/F* (weight per feed) herangezogen, welche sich zueinander umgekehrt proportional verhalten. Die *WHSV* ist nach Gl. (5.11) definiert als die Eduktmasse $m_{i,\text{ein}}$, welche innerhalb einer Stunde über den Katalysator mit der Trockenmasse $m_{\text{Kat,trocken}}$ geleitet wurde. Die verwendete *WHSV* betrug üblicherweise ca. $3,0 \text{ h}^{-1}$.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{i,\text{ein}}}{m_{\text{Kat,trocken}}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} \cdot M_i}{m_{\text{Kat,trocken}}} \quad (5.11)$$

Die modifizierte Verweilzeit *W/F* ist nach Gl. (5.12) der Quotient aus Trockenmasse an Katalysator und Stoffmengenstrom an Propan.

$$W/F = \frac{m_{\text{Kat,trocken}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{M_i}{WHSV} \quad (5.12)$$

Berechnung der Wasserdampfkonzentration bei Messungen mit thermostatisiertem Sättiger:

Bei denjenigen Experimenten, während derer zur Überprüfung der Wasserdampfstabilität der Katalysatoren (siehe Kap. 6.3.4) über einen dem Reaktor vorgeschalteten und bei $40,0 \text{ °C}$ thermostatisierten Sättiger Wasserdampf zum Eduktstrom dosiert wurde, war Propan nicht das ausschließliche Eduktgas. Wasserdampf verhielt sich jedoch während der katalytischen Umsetzung chemisch inert und ging somit nicht in die Umsatz- und Ausbeuteberechnungen mit ein. Der Anteil von Wasserdampf am Eduktstrom berechnete sich nach Gl. (5.13) bis (5.15).

$$\dot{n}_{\text{Tr}} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{\text{Tr}}}{R \cdot T} \quad (5.13)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{Tr}}} \cdot \dot{n}_{\text{Tr}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \dot{n}_{\text{Tr}} \quad (5.14)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{Tr}}} \quad (5.15)$$

Hier stellt der Index Tr die Trärgaskomponente, in diesem Fall also Propan, dar. Mit p_0 geht der Reaktionsdruck – hier der Atmosphärendruck – in die Rechnung ein. Als Sättigungsdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ für reines Wasser ist bei 40,0 °C ein Wert von 7374 Pa angegeben [194]. Dies entspricht einem Stoffmengenanteil von ca. 7,85 % Wasserdampf im Trärgasstrom.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Einfluss des Trägermaterials

Einen nicht unerheblichen Einfluss auf den Verlauf der Dehydrierreaktion, bzw. auf die Unterdrückung von Neben- und Folgereaktionen besitzt der Katalysatorträger, und zwar nicht nur durch sein eigentliches Eingreifen in den Reaktionsprozess (z. B. durch seine physikalische und chemische Struktur oder aber seine Acidität), sondern auch durch seine Beeinflussung des katalytisch aktiven Edelmetalls sowie der Promotoren.

Zuerst soll der Einfluss von Porengröße und -geometrie auf das Reaktionsverhalten des Katalysators untersucht werden. So sollte es durch den Einsatz von maßgeschneiderten und chemisch modifizierten mikroporösen Materialien möglich sein, vorwiegend über den Weg einer "Transition-State"-Inhibierung die Ausbildung von oligomerisierten und aromatischen Folgeprodukten des Propens, welche mitunter das größte Problem bei dieser Umsetzung darstellt, wirksam zu unterbinden. Sodann gilt es zu prüfen, inwiefern durch die Neutralisation saurer Zentren oder durch Verwendung eines basischen Trägers positive Auswirkungen für die Propandehydrierung erreicht werden können. Zudem soll die Wirkweise des Trägers auf den katalytischen Prozess untersucht werden. So soll geklärt werden, ob Effekte ähnlich der Strong Metal Support Interaction (SMSI) für die Wirkweise einzelner Promotoren verantwortlich gemacht werden können.

6.1.1 Zeolithische Träger

6.1.1.1 10-Ring-Zeolithe (Silicalit-1, ZSM-5 und ZSM-11)

Der kinetische Durchmesser des Propanmoleküls beträgt etwa 0,44 nm und der des Propenmoleküls etwa 0,43 nm [195]. Um eine chemische Umsetzung von Propan im Porensystem eines Zeoliths zu ermöglichen, muss also die effektive Porenweite der Kanäle größer sein als 0,44 nm. Um einen ungehinderten Zustrom von Edukt und Abfluss von Produkt zu gewährleisten, muss ein Zeolith mit 10-Ring- oder größeren Poren (Durchmesser ca. 0,5-0,6 nm) verwendet werden.

8-Ring-Zeolithe besitzen Porendurchmesser um 0,4 nm. Damit sind sie zwar bedingt geeignet, Propan und Propen in ihr Porensystem aufzunehmen (der kleinstmögliche zylindrische Durchmesser für das geknickte, längliche Propanmolekül beträgt nur ca. 0,28 nm (Propen: ca. 0,27 nm) [195]. Allerdings ist mit einer starken Behinderung durch das enge Porensystem zu rechnen, welche in einem eingeschränkten Umsatz oder in der Notwendigkeit einer extrem niedrigen *WHSV* zum Ausdruck kommt.

Rein rechnerisch könnten auch größere Moleküle in die Poren eines 10-Ring-Zeoliths gelangen. So besitzt z. B. Benzol einen kinetischen Durchmesser von ca. 0,56 nm. Ein Verlassen der Zeolithkäfige nach der Entstehung aus dem reaktiven Propen ist also grundsätzlich möglich, wenn auch nur in eingeschränktem Maße. Eine Rückspaltung in niedrigere Olefine sollte somit gegenüber dem Verlassen des Zeoliths eine Alternative sein. Ebenso sollten Verkokungen, bei welchen sterisch anspruchsvolle Zwischenstufen durchlaufen werden und hochmolekulare Endprodukte entstehen, in 10-Ring-Zeolithen nicht oder nur in vergleichsweise geringem Umfang entstehen können.

In Anlehnung an die Patentliteratur [127, 142] wurde eine Messreihe an verschiedenen mit Zink ausgetauschten und mit Platin imprägnierten Zeolithen durchgeführt. Der Promotor Zink hatte die Funktion, evtl. vorhandene saure Zentren der Zeolithe zu neutralisieren und zugleich als Promotor die Dehydrierung zu fördern. Weiterhin wurden drei verschiedene Proben von Silicalit als Katalysatoren benutzt. Silicalit-1 ist die SiO_2 -Form des Zeoliths ZSM-5 (MFI) und wurde in der reinen sowie in der mit Zink bzw. mit Zinn isomorph substituierten Form als Katalysatorträger verwendet. Diese isomorph substituierten Zeolithe $[\text{Zn}]\text{Silicalit-1}$ und $[\text{Sn}]\text{Silicalit-1}$ wurden nur mit dem chloridarmen Platinsalz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die reine SiO_2 -Form zunächst mit Zinkdiacetat Dihydrat und daraufhin mit dem gleichen Platinsalz imprägniert.

Bei allen verwendeten 10-Ring-Zeolithen handelte es sich um Pentasilze mit den Strukturen MFI und MEL. Die Porengrößen lagen also bei einem Öffnungsquerschnitt von ca. 0,53 x 0,56 nm (MFI-Zeolithe) und von ca. 0,53 x 0,54 nm (MEL). Nominell sollte ein Passieren von Benzolmolekülen in jede Richtung schwer bis unmöglich sein.

Bild 6.1 (oberer Teil) zeigt das Laufzeitverhalten von 0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1. Auffallend bei der Umsetzung ist das unerwartet starke Auftreten von Benzol (Ausbeute anfangs ca. 5 %, nach 15 h noch immer ca. 3 %) und höheren Aromaten (anfangs ca. 1 %, nach 15 h noch ca. 0,6 %). Ebenso zeigte sich eine kontinuierliche Zunahme der Selektivität zu Propen mit fortschreitender Laufzeit. Eine zunehmende Aktivität des Katalysators mit der Laufzeit ist nicht der Grund dafür. Dagegen schienen Neben- und Folgereaktionen, welche zu Beginn der Reaktion parallel zur Dehydrierung abliefen, kontinuierlich abzunehmen. Dies zeigte sich auch in einer nahezu konstanten, nur schwach ansteigenden Propenausbeute von ca. 21-22 %.

Auch wurden C_4 - bis C_6 -Aliphaten mit einer Ausbeute von bis zu 0,8 % produziert. In erster Linie waren dies Butene. Aber auch Butane und Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoffatomen wurden nachgewiesen. Bei längeren Ketten kommt es unter den hier angewandten Bedingungen vermutlich zu Ringschlüssen und einer anschließend leichter ablaufenden Dehydrierung zu Aromaten (Dehydrozyklisierung).

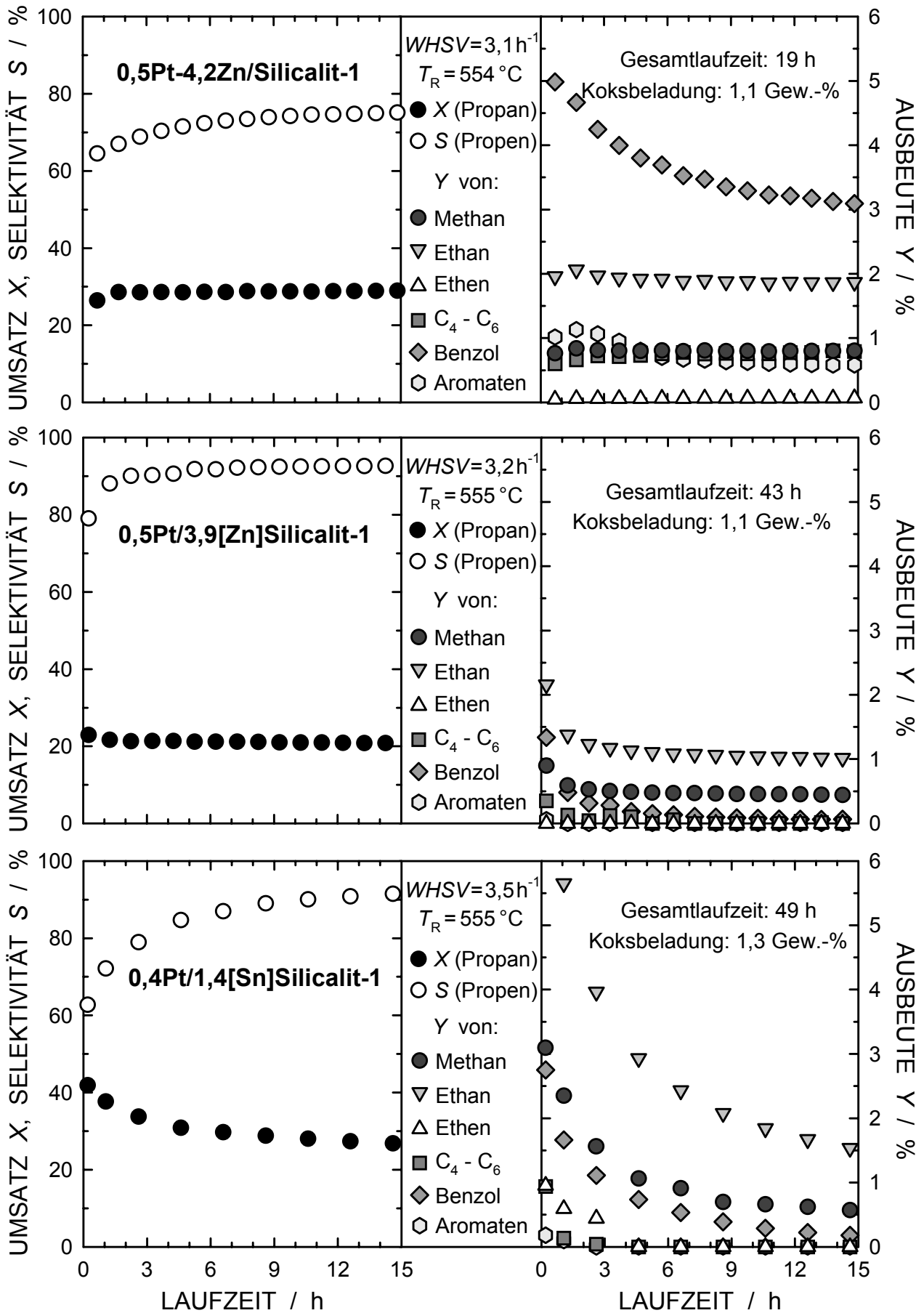


Bild 6.1: Umsetzung von Propan an Katalysatoren mit aluminiumfreien Silicalit-1-Trägern (MFI).

Eine allgemein ablaufende Parallelreaktion ist das Cracken, bzw. im Beisein von Wasserstoff die Hydrogenolyse. Anstatt einer homolytischen C-H-Spaltung des Propanmoleküls kommt es zu einer C-C-Spaltung mit einem resultierenden C₁- und einem C₂-Bruchstück, in der Regel in äquimolaren Mengen. Ist die Reaktionsatmosphäre dabei reich an Wasserstoff (der durch die Dehydrierung anfällt), so wird dieser leicht in das C₂-Molekül eingebaut, und es entsteht fast ausschließlich Ethan. In Abwesenheit von Wasserstoff überwiegt das Cracken, und es entsteht überwiegend Ethen. Somit ist die Ethan-/Ethenausbeute (deren Ausbeuteverläufe sich meist spiegelsymmetrisch zueinander und zu jenem der Methanausbeute verhalten) mit ein Indiz für die Dehydrieraktivität des Katalysators. Die Ausbeute von Methan oder aber die Summe der C₂-Ausbeuten ist ein Maß für die Crackaktivität des Katalysators.

Im Fall des platin- und zinkimprägnierten Silicalits bewegte sich die Methanausbeute bei ca. 0,8 % (ca. 2,4 mol-%). Ethan kam allerdings mit mehr als 1,6 %, nämlich mit ca. 1,9 % Ausbeute (ca. 2,8 mol-%) vor. Der Unterschied zwischen den gefundenen molaren Mengen und der Ausbeute eines Stoffes ergibt sich durch die unterschiedlichen stöchiometrischen Faktoren ν der Produkt- und Eduktmoleküle (siehe Kap. 5.3.2). Der gefundene leichte Überschuss an C₂-Produkten lässt sich nur durch zusätzliche Bildungswege von Ethan erklären. Für die Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen in Betracht kommen die Metathese von Propen (siehe Kap. 4.1.2) oder die Spaltung einer postulierten Dimer-Zwischenstufe (C₆) [110]. Die Crack- und die Dehydrieraktivität sind bei diesem Katalysator über die Laufzeit konstant.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich im Porensystem des Zeoliths zwar eine relativ große Menge aromatischer Verbindungen bilden kann. Dennoch betrug die Koksausbeute nur etwa 1,1 Massen-% nach einer Laufzeit von 19 h. Die Entstehung hochmolekularer Aromaten, welche aufgrund ihrer Größe und ihrer geringen Flüchtigkeit zu einer Verkokung führen würden, kann in den 10-Ring-Poren effektiv vermieden werden.

Allerdings zeigten die verhältnismäßig engen Poren eine Wirkung auch auf die Propenausbeute. Nach 15 h Laufzeit wies der Katalysator einen Propanumsatz von ca. 29 % bei einer Selektivität zu Propen von ca. 75 % auf. Somit betrug die Ausbeute an Propen ca. 22 %. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Propan und Propen liegt bei 33 % und damit um die Hälfte über dem erreichten Wert.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich, wenn Zink nicht imprägniert, sondern als isomorph substituiertes Element im Trägergerüst bei dessen Synthese eingebaut wird. In Bild 6.1 (mittlerer Teil) sind der Umsatz, die Selektivität zu Propen und die Ausbeuten von Nebenprodukten bei der katalytischen Umsetzung von Propan an 0,5Pt/3,9[Zn]Silicalit-1 aufgetragen. Von Beginn der Umsetzung an lag die Selektivität zu Propen deutlich höher als im vorangegangenen Fall. Nach 15 h Laufzeit wurden

etwa 93% Selektivität zu Propen bei ca. 21 % Umsatz und damit eine Propenausbeute von ca. 19 % verzeichnet. Die steigende Dehydrierselektivität bei nahezu konstantem Umsatz ergibt sich aus einer kontinuierlichen Abnahme von Nebenreaktionen. Nach 15 h Laufzeit wurden noch ca. 0,45 % Methan- und ca. 1,1 % Ethan detektiert. Am schnellsten brach die Ausbeute von Benzol ein: Während anfangs noch gut 1,5 % gefunden wurden, schrumpfte die Ausbeute schnell auf unter 0,2 %. Trotz einer Gesamtlaufzeit des Experiments von etwa 43 h lagerte sich, wie auch bei dem mit Zink imprägnierten Katalysator, nicht mehr als ca. 1,1 Massen-% Koks auf dem Katalysator ab. Diese niedrige Rate der Verkokung scheint durch das Porensystem des Zeoliths bewirkt worden zu sein. Längere Laufzeiten bedeuten dabei nicht automatisch stärkere Verkokungen. Der Katalysator mit Zink im Zeolithgerüst war also dem mit Zink imprägnierten deutlich überlegen.

Verwendet man Silicalit-1 als Katalysator, der statt mit Zink mit Zinn isomorph substituiert ist, so ergibt sich das in Bild 6.1 (unterer Teil) gezeigte Laufzeitverhalten. Anfänglich ungewöhnlich hohe Anteile an Crackprodukten (ca. 7 % Ethan, ca. 3 % Methan) sowie eine anfängliche Benzol ausbeute von bis zu 3 % trugen zu einem Anfangsumsatz von nahezu 42 % bei, die Selektivität zu Propen belief sich jedoch nur auf knapp 63 %. Mit fortschreitender Laufzeit beobachtet man ungewöhnlich starke Veränderungen im Reaktionsverhalten: Die Ausbeuten an unerwünschten Nebenprodukten nehmen stark ab. Damit zusammenhängend nimmt auch der Propanumsatz ab (nach 15 h beträgt er noch ca. 27 %), und die Selektivität steigt im selben Zeitraum von ca. 62 % auf 92 %. Die Propenausbeute nach 15 h beläuft sich auf nur 24 %. An 0,4Pt/1,4[Sn]Silicalit-1 tritt somit der interessante Effekt einer raschen Desaktivierung bezüglich der unerwünschten Nebenreaktionen bei nur langsamer Desaktivierung bezüglich der erwünschten Reaktion auf.

Vermutlich war es der gegenüber dem Patent [141] bewusste Verzicht auf Alkalizusätze, der zur Desaktivierung des Katalysators führte. Solche Zusätze sind laut Literatur bei zinnhaltigen Katalysatoren allgemein nötig, um sauer katalysierte Nebenreaktionen, wie auch eine irreversible Desaktivierung durch Sinterung der aktiven Metallkomponente zu vermeiden [128]. Alkaliionen verändern jedoch nicht nur die Porendurchmesser der Zeolithe. Auch ergeben sich, gerade beim Einsatz von Zeolithen, durch die konkurrierende Besetzung eventuell vorhandener saurer Zentren auf dem Träger mit Alkali- und mit Promotormetallionen undefinierte Oberflächenbelegungen. Um frei von potentiellen Störquellen den Einfluss von Promotoren untersuchen zu können, wurde in dieser Arbeit generell auf die Zugabe stöchiometrischer Mengen von Alkalimetallen, wie auch auf die unnötige Zugabe von Chlorid (z. B. durch geeignete Auswahl des Platinsalzes) und anderer, durch Calcinierung nicht entfernbare Stoffe verzichtet.

Im Patent [142] wird die Umsetzung eines Gemisches aus 95 Massen-% Propan, 4,5 Massen-% Ethan und 0,5 Massen-% Isobutan an 0,5Pt-4,0Zn/Silicalit-1 bei einer *WHSV* von 3,0 h⁻¹, einer Reaktionstemperatur von 555 °C und Atmosphärendruck beschrieben. Es wurde ein Propanumsatz

von ca. 27 Massen-% bei einer Propenselektivität von ca. 100 Massen-% erreicht [142]. Auch wenn man die Verwendung eines Eduktgemisches außer Acht lässt und die Produktverteilung erst nach einer Laufzeit von 50 h betrachtet, erscheint die beschriebene Selektivität zu Propen vergleichsweise hoch.

Eine identische bzw. ähnliche Porengeometrie besitzen auch die aluminiumhaltigen Zeolithe ZSM-5 (MFI) und ZSM-11 (MEL). Allerdings ergab sich bei Verwendung von mit Zink ausgetauschten und mit Platin imprägnierten Zeolithen (um einen Rücktausch mit Zink zu verhindern, wurde mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägniert) ein vollkommen abweichendes Laufzeitverhalten bei der Propandehydrierung. Diese Zeolithe können durch ihre chemische Zusammensetzung Brønsted- oder Lewis-saure Zentren besitzen; diese sind allerdings durch den Ionenaustausch mit den schwach basischen Zinkionen neutralisiert worden.

Wie aus Bild 6.2 ersichtlich, war die Dehydrierung bei Verwendung von 0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11 (oberer Teil) und 0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5 (unterer Teil) eine unbedeutende Nebenreaktion. Ein Propanumsatz von über 70 % resultierte aus Crackreaktionen (0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11: Ausbeute an Ethan: ca. 25 %, Ethen: ca. 1 %, Methan: ca. 6 %), Aromatisierungen (Ausbeute an Benzol: ca. 18 %, an weiteren Aromaten: ca. 3 %) sowie der Bildung von ca. 13 % an weiteren Aliphaten. Eine Propenselektivität von lediglich 10 % bedeutete nicht mehr als etwa 7 % Ausbeute an Propen. Während der Katalysator auf Basis von ZSM-11 relativ laufzeitstabil wirkte, desaktivierte jener auf Basis von ZSM-5 binnen einer Laufzeit von 15 h sichtbar.

Auch wies Letzterer mit 6,5 Massen-% eine doppelt so hohe Koksbeladung wie der ZSM-11-Katalysator auf. Trotz eines ähnlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses von etwa 35 konnte in den ZSM-5-Katalysator nur etwa die Hälfte der Menge an Zink eingetauscht werden, die sich auf dem ZSM-11-Katalysator befand. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der geringeren Zinkmenge und des abfallenden Umsatzes von 0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5 scheint zu bestehen. Die erhaltene Ausbeute an Propen nahm jedoch leicht von ca. 6 auf 7 % zu, so dass man im Zusammenhang mit der Dehydrierung sogar eher von einer zeitlichen Aktivierung anstatt von einer Desaktivierung sprechen muss. Es zeigte sich allerdings auch, dass in beiden Fällen die Stoffmenge an Zink in den Katalysatoren ausreicht, um alle aciden Zentren des Zeoliths zu kompensieren. Lediglich existierte bei 0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11 ein etwa 2,5-facher molarer Überschuss an Zink.

Zudem zeigte sich ein flüssiger Niederschlag in der Kühlfalle der Anlage. Laut GC-MS-Analyse enthielt dieser Niederschlag hauptsächlich aromatische Verbindungen, angefangen von BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole) bis hin zu hochkondensierten Polyzyklen, wie auch Naphthene. Die am häufigsten enthaltenen Moleküle waren Toluol, Naphthalin sowie verschiedene Di- und Trimethylbenzole. Moleküle mit einer durch drei teilbaren C-Zahl, also C_6 , C_9 , C_{12} , C_{15} , ...

etc. traten besonders häufig auf. Ihre Bildung bedeutet einen Verlust an Wertstoffen. Das starke Auftreten von kondensierten Aromaten liefert zusätzlichen freien Wasserstoff, so dass aufgrund des Massenwirkungsgesetzes das Gleichgewicht bei 555 °C unter 33 mol-% Propen liegt.

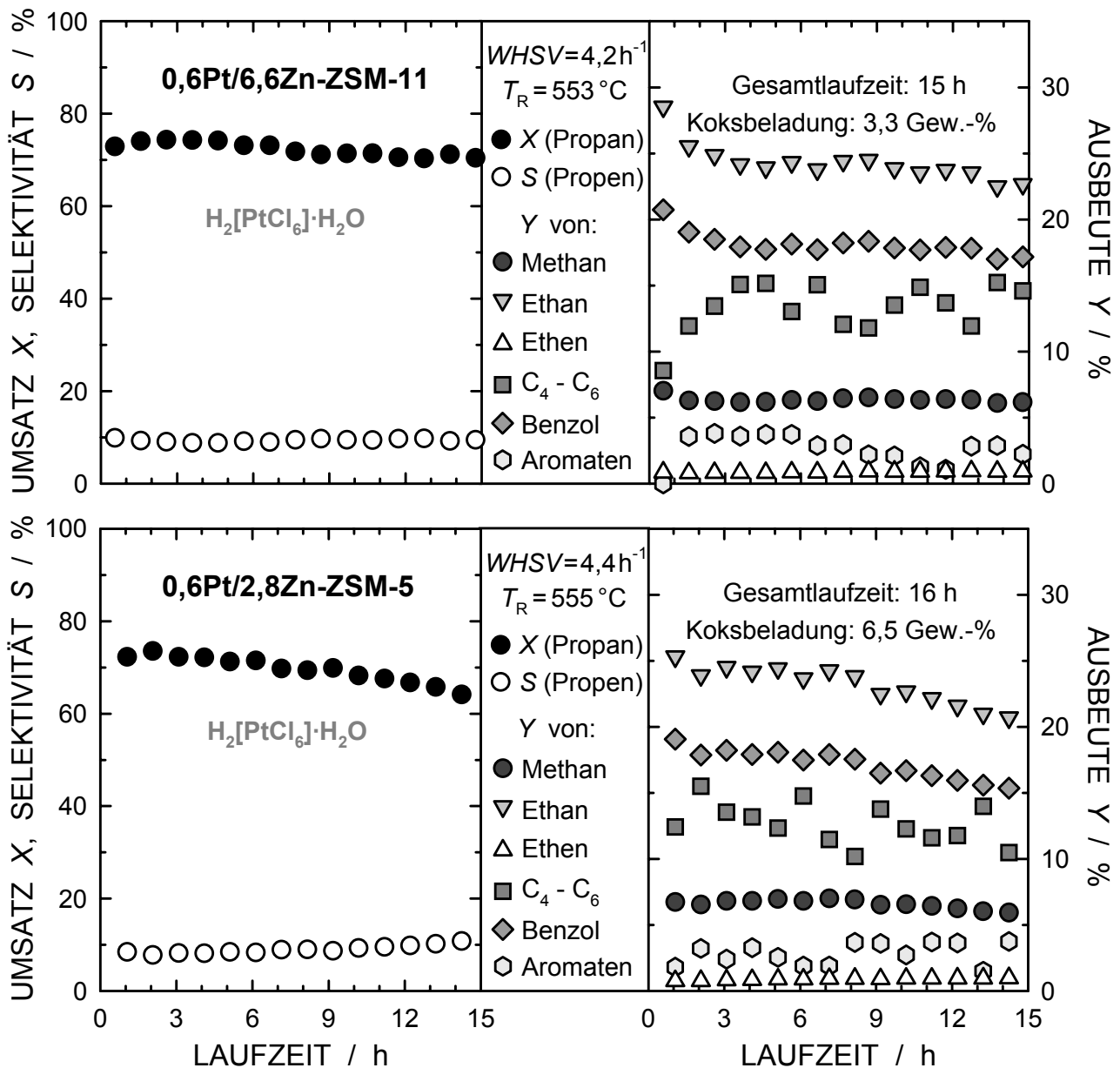


Bild 6.2: Umsetzung von Propan an Katalysatoren mit aluminiumhaltigen 10-Ring-Zeolithträgern.

Offensichtlich kann in den zeolithischen Porensystemen die Bildung von hochkondensierten Koksbestandteilen, welche sich mangels Flüchtigkeit auf dem Katalysator niederschlagen, verhindert werden. Allerdings können Substanzen mindestens bis hin zur Größe von Methylantracen (C₁₅) trotz der räumlichen Einschränkungen im Zeolith entstehen und dessen Poren sogar problemlos verlassen.

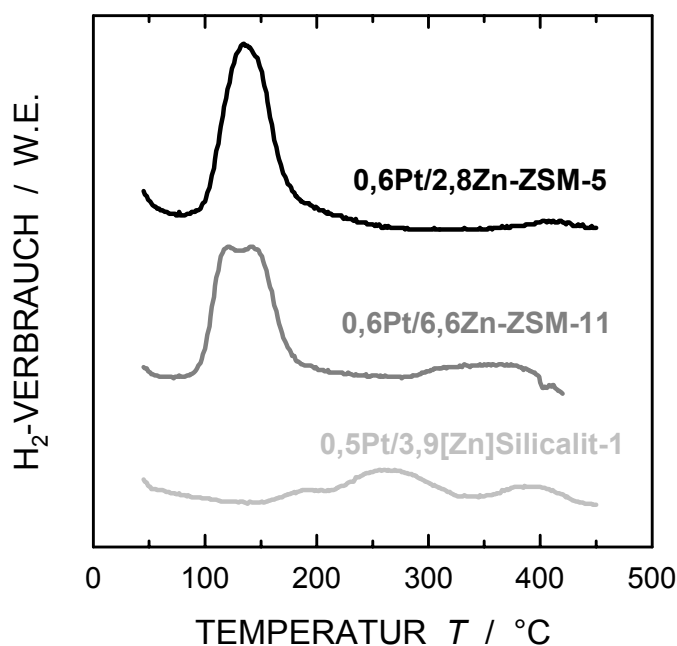


Bild 6.3 TPR-Profile von verschiedenen 10-Ring-Zeolithen.

Eine Methode, die Rückschlüsse auf das Redoxverhalten der platinhaltigen Verbindungen erlaubt, ist die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) in verdünntem Wasserstoff. Die Proben werden in der Form der mit Platinsalz imprägnierten, aber noch nicht oxidierten Katalysatoren bei langsam steigender Temperatur reduziert. Der durch Reduktion verbrauchte Wasserstoff wird im Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Je niedriger die Temperatur, bei welcher der Wasserstoffverbrauch sein Maximum erreicht, desto edler ist die reduzierbare Spezies. Die TPR-Profile sind über die Trockenmassen der Proben normiert gegen die Temperatur aufgetragen. In Bild 6.3

werden die TPR-Profile der zinkgetauschten, aluminiumhaltigen Zeolithe ZSM-5 (MFI) und ZSM-11 (MEL) sowie des aluminiumfreien, mit Zink isomorph substituierten Silicalit-1 (MFI) als Grundgerüst für Dehydrierkatalysatoren einander gegenübergestellt. Während die Platinimprägnierung im Fall der aluminiumhaltigen Zeolithe auf Basis des chloridreichen anionischen $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Komplexes erfolgte, wurde das Platin des aluminiumfreien Zeoliths mit Hilfe des chloridarmen, amminhaltigen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplexes als Kation aufgebracht.

Wie auch schon bei den Produktausbeuten zeigte sich ein ausgeprägter Unterschied, nicht zwischen den Katalysatoren mit unterschiedlicher Porengeometrie, sondern zwischen denen mit in unterschiedlicher Weise aufgebrachtem Zink bzw. Platin (siehe Tab. 6.1). Temperaturmaxima in Klammern geben dabei schwache Signale oder Signalschultern wieder, während fett gedruckte Werte die Maximalausschläge darstellen.

Tab. 6.1: TPR: Charakteristiken verschiedener 10-Ring-Zeolithe.

Katalysator	Ladung des Zeolithgerüstes	Aufbringung des Promotors durch	Reduktionsmaxima bei $T / ^\circ\text{C}$
0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5	negativ	Ionenaustausch	135 (403)
0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11	negativ	Ionenaustausch	121, 142 (305)
0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1	neutral	Imprägnierung	(122), 193 , 519
0,5Pt/3,9[Zn]Silicalit-1	negativ	Synthese	(190), 260 , 386
0,5Pt/1,4[Sn]Silicalit-1	neutral	Synthese	(142), (179), 257, 394, 606, 627

Während bei den beiden aluminiumhaltigen Zeolithproben Zink (welches in Zn-ZSM-11 sogar im 2½-fachen molaren Überschuss gegenüber Aluminium vorhanden ist) die vorhandenen Kationenplätze des Zeolithgitters besetzt, liegt es im substituierten Silicalit als Teil des Gitters vor. Im letzteren Fall nimmt Zink Tetraederplätze ein und erzeugt aufgrund der elektronischen Verhältnisse eine zweifach negative Ladung im Zeolithgitter, welche wiederum durch Kationen kompensiert werden muss. Diese Kationen sind zweiwertige Tetramminkomplexe. Werden hingegen Zink und Platin auf einen rein siliciumhaltigen Silicalit-1 imprägniert, findet keine Präferenz bei der Belegung mit Zink bzw. Platinsalz statt; eine gleichmäßige statistische Verteilung ist wahrscheinlich. Wird Silicalit-1 mit Zinn anstatt mit Zink substituiert, so liegt dieses Zinn in der stabileren vierwertigen Form und damit elektroneutral im Zeolithgitter vor.

Allgemein wandern während einer temperaturprogrammierten Reduktion pro verbrauchtem Wasserstoffmolekül zwei Elektronen auf die reduzierbare Spezies bzw. deren Folgeprodukte über. So verbraucht jede Reduktion von Pt(II), Zn(II) und anderen zweiwertigen Metallionen ein Molekül H₂. Die Reduktion von vierwertigen Metallionen zum Metall, wie bei Pt(IV) (vorliegend in H₂PtCl₆ · H₂O) und Sn(IV), verbraucht hierfür jeweils zwei Moleküle H₂. Diese Stöchiometrie muss in der gesamten Reduzierbarkeit aller Spezies auf einem Katalysator für die entsprechende Platinquelle oder für Zinn berücksichtigt werden (siehe Tab. 6.2). Als relativer Wasserstoffverbrauch sind die normierten Integrale der Reduktionssignale angegeben. Dieser Wert gibt den Wasserstoffverbrauch relativ zu theoretischen 0,5 Massen-% Platin (in der Form von Pt(NH₃)₄Cl₂ · H₂O auf Quarzwolle) an, welcher per Definition 100 beträgt.

Tab. 6.2: TPR: Reduzierbarkeit verschiedener 10-Ring-Zeolithe.

Katalysator	Platinquelle	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-%	
			nur Platin	Gesamt
0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5	anionisch, Pt(IV)	271	121	14,4
0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11	anionisch, Pt(IV)	254	104	6,2
0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1	kationisch, Pt(II)	208	204	8,0
0,5Pt/3,9[Zn]Silicalit-1	kationisch, Pt(II)	179	179	7,3
0,5Pt/1,4[Sn]Silicalit-1	kationisch, Pt(II)	1384	1609	136

Demnach ergibt sich bei praktisch allen TPR-Analysen, welche mit zinkhaltigen Zeolithen durchgeführt wurden, nur eine Reduzierbarkeit, die leicht über der einer vollständigen Reduktion aller Platinatome liegt. Die Proben Pt-Zn/Silicalit-1 und Pt/[Zn]Silicalit-1 erreichten immerhin etwa den doppelten molaren Wasserstoffverbrauch, welcher ausschließlich für die vorhandene Platinmenge benötigt worden wäre. Somit wäre zumindest hier die gemeinsame Reduktion einer 1:1-Verbindung zwischen Platin und Zink denkbar. Relativ unwahrscheinlich ist eine sukzessive Reduktion isolierter

Spezies, da die beiden untersuchten Signale sehr diskret sind und große Mengen an Zink nicht reduziert wurden. Auch zeigt sich, dass der Überschuss an Zink in 0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11 nicht zu einer vermehrten Reduzierbarkeit führt. Außerhalb der zeolithischen Kationenplätze verbleibt dieses Zink bis über 600 °C als nicht-reduzierbares ZnO.

Aus den TPR-Temperaturmaxima in Tab. 6.1 lassen sich Rückschlüsse darauf ziehen, wie edel die untersuchte Metallspezies ist. Auffallend ist bei der ZSM-11-Probe das frühe Doppelmaximum (121, 142 °C), während die TPR der ZSM-5-Probe nur ein einziges intensives Signal lieferte (135 °C), welches zwischen dem des ersten und zweiten Signals des ZSM-11-Katalysators lag. Das Doppelsignal mag dabei von chemisch ähnlichen Spezies in unterschiedlichen Bereichen des mehrdimensionalen Porensystems herrühren. So scheinen zwei diskrete, gleich starke und in ihrer Reduzierbarkeit leicht unterschiedliche platinhaltige Spezies aufzutreten. Vermutlich kommt das instabile Laufzeitverhalten von 0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5 durch den knappen molaren Überschuss von Zink gegenüber den vorhandenen aciden Zentren des Zeolithgitters zustande, nachdem dieses Zink ausgetragen wird. Der Überschuss bewahrt 0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11 vor dieser Instationarität, während im anderen Fall freie acide Zentren zu einer Verkokung und Desaktivierung des Katalysators führen.

Die Wechselwirkungen zwischen Promotor Zink und Dehydrierkomponente Platin führten dazu, dass die Platinspezies in [Zn]Silicalit (260, 386 °C) unedler wurde. Auch ergaben sich breitere, flachere Signale, welche auf eine stärkere Differenzierung der beteiligten Metall-, bzw. Legierungsspezies schließen lassen, als dies bei den aluminiumhaltigen Proben der Fall ist. Ähnlich verhielt sich die TPR-Kurve von 0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1 (ohne Abbildung), deren Hauptsignal allerdings etwas diskreter ausfiel und bei gut 70 °C tieferer Temperatur als bei der mit Zink isomorph substituierten Probe bei ca. 193 °C auftrat. Offensichtlich ist die zinkhaltige Platinverbindung auf der Oberfläche eines zinkfreien Silicalits unedler als die eines zinkhaltigen.

In deutlichem Kontrast dazu kam es bei 0,5Pt/1,4[Sn]Silicalit-1 zu einer mehr als vollständigen Reduktion aller auf dem Zeolith theoretisch reduzierbaren Spezies (ohne Abbildung). Dies schließt neben dem Platin auch die gesamte Zinnmenge im Zeolith ein. Eine sehr stark differenzierte TPR-Signalkurve mit zwei Hauptmaxima bei 606 und 627 °C legt den Schluss nahe, dass zuerst das gesamte Platin oder Platin-Zinn-Legierungen und daraufhin, in mehreren Schritten, das eingebaute Zinn zum freien Metall reduziert werden. Ein solcher Katalysator enthält allerdings kaum mehr Zinn, welches fest in seinem Zeolithgitter verankert ist und dürfte infolgedessen auch in seiner gesamten zeolithischen Struktur stark beschädigt sein. So zeigt er ein relativ schlechtes katalytisches Laufzeitverhalten und eine spürbare Desaktivierung.

6.1.1.2 12-Ring-Zeolithe (Zeolith L, Beta, Mordenit und [Sn]APO-5)

12-Ring-Zeolithe besitzen Porendurchmesser von ca. 0,7 bis 0,75 nm. Solche Poren können problemlos von Molekülen wie z. B. Benzol mit einem kinetischen Durchmesser von ca. 0,56 nm passiert werden. Dennoch können solche weitporigen Zeolithe gute Katalysatorträger für Dehydrierungen sein.. Beispiele sind die Zeolithe X und Y (FAU), Mordenit (MOR), Beta (*BEA) und L (LTL).

Unter anderem wurden die Dehydrierung von Isobutan [145] und die Hydrierung von 2-Crotonaldehyd (2-Butanal) [160] an Pt-Zn/Na-X (FAU) untersucht. Kaum ein Zeolithsystem aber ist im Zusammenhang mit der Dehydrierung von Propan oder Isobutan so intensiv untersucht worden wie Zeolith L in seiner Kalium-Form. Besonders die Gruppe um Cortright und Dumesic nutzte den Umstand, dass Zeolith L durch seine Synthese immer reich an Kalium ist, um mit einem Platin-Zinn-basierten Katalysatorsystem die nicht-oxidative Dehydrierung von Isobutan zu untersuchen. Zinn-basierte Katalysatoren benötigen laut Literatur immer Alkalimetallzusätze, die deren Langzeitstabilität aufrecht erhalten und einer irreversiblen Desaktivierung vorbeugen sollen. Deshalb kann bei einer Verwendung von Zeolith L auf eine weitere Zugabe dieser Stoffe verzichtet werden. Als Desaktivierungsmechanismen werden die Sinterung von Platindomänen und Verkokungen diskutiert. Gleichzeitig soll Kalium die Adsorption von Wasserstoff auf dem Katalysator und die Desorption von Olefinen erleichtern [125, 126, 128, 169]. Da das Gleichgewicht zwischen Isobuten und Isobutan bereits bei tieferen Temperaturen auf der Seite der Olefine liegt, als dies beim Gleichgewicht zwischen Propen und Propan der Fall ist (siehe Kap. 4.2), kann die Reaktion oft schon bei ca. 500 °C ablaufen. Dementsprechend sind die Neben- und Folgereaktionen weniger ausgeprägt als bei der Propandehydrierung. So werden diesen Quellen zufolge bei 600 °C Isobutanumsätze von ca. 50 % bei Selektivitäten zu Isobuten nahe 99 % erreicht. Die *WHSV* betrug in diesem Experiment ca. 13,2 h⁻¹ bei Atmosphärendruck. Der Einsatz bestand aus einer 2:1-Mischung mit Wasserstoff [125]. Vor allem die Porengeometrie des Zeoliths L wird von den Autoren für die hohe Produktselektivität verantwortlich gemacht. Die Umsetzbarkeit auf die Propandehydrierung gestaltet sich allerdings komplizierter.

Bis auf eine Probe von 0,4Pt/3,1[Sn]APO-5, in welcher Zinn als isomorph substituiertes Element neben Aluminium im Zeolith vorlag, wurde in dieser Arbeit als Promotor für die 12-Ring-Zeolithe ausschließlich Zink verwendet. Das Aufbringen von Zink erfolgte ausnahmslos durch Ionenaustausch. Zwei der Proben mit Zeolith L als Träger und die Probe auf Basis von [Sn]APO-5 wurden mit der kationischen Platinquelle Pt(NH₃)₄Cl₂ · H₂O imprägniert. Bei allen übrigen Zeolithen erfolgte die Platinimprägnierung mit H₂PtCl₆ · H₂O, um einen möglichen Rücktausch des Platins mit Zinkkationen auszuschließen.

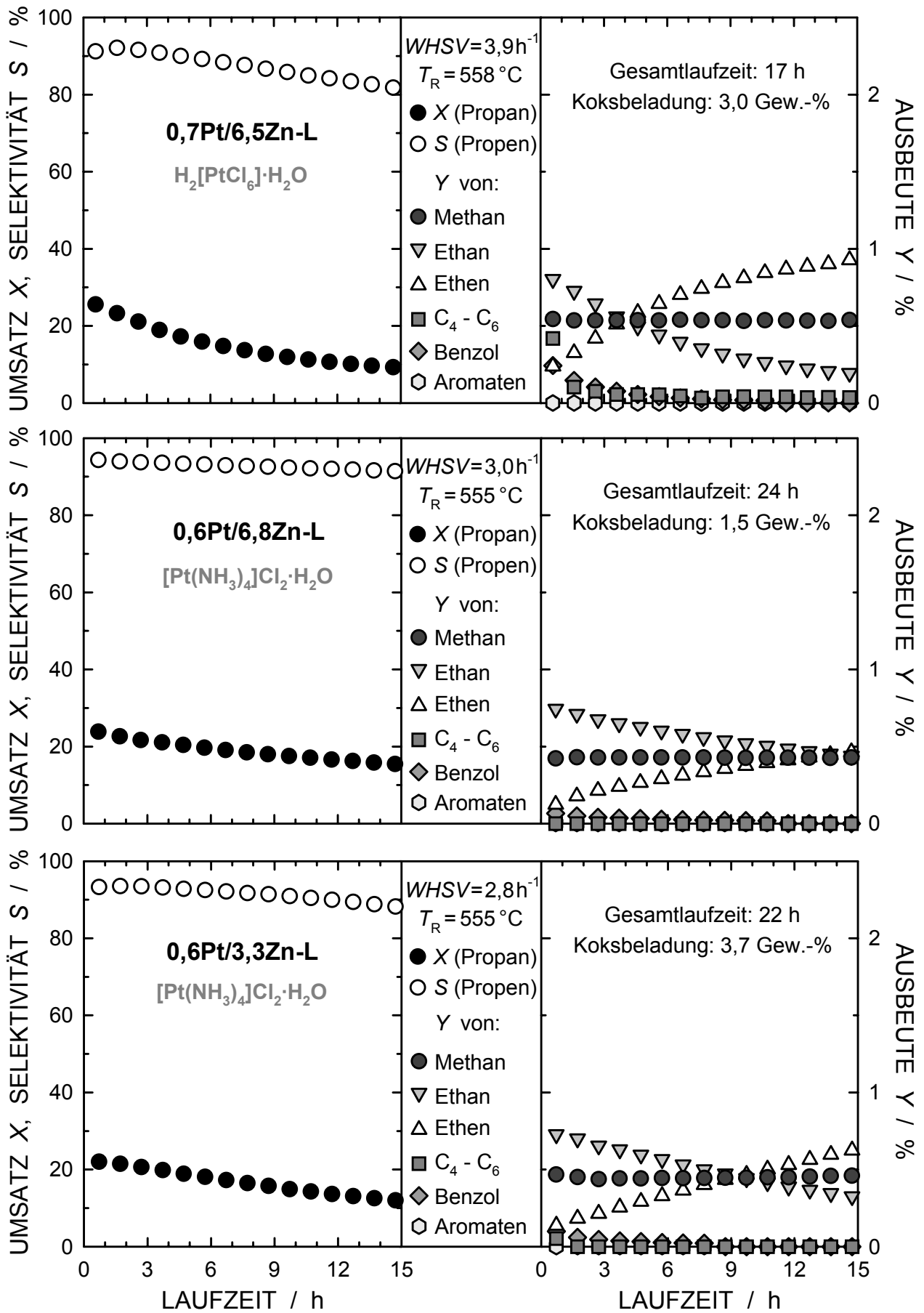


Bild 6.4: Umsetzung von Propan an Katalysatoren mit Zeolith L als Träger.

Wie aus Bild 6.4 ersichtlich, wurden drei auf verschiedene Weise hergestellte Katalysatoren mit Zeolith L (LTL) als Träger auf ihre Aktivität in der Propandehydrierung untersucht. Bei allen drei Katalysatoren wurde Zink durch Ionenaustausch mit Zinkdiacetat aufgebracht. 0,7Pt/6,5Zn-L wurde mit der anionischen, chloridreichen Platinquelle Hexachloroplatinsäure imprägniert, die anderen beiden Katalysatoren mit dem kationischen Tetramminplatin(II)-chlorid. Bei dem Katalysator 0,6Pt/3,3Zn-L handelt es sich zudem um eine Probe, die nur einmal und nur mit der rechnerisch halben Stoffmenge Zinkdiacetat ausgetauscht wurde, welche nötig gewesen wäre, um alle Kationenplätze mit Zinkionen zu besetzen.

Hingegen wurde der Katalysator 0,6Pt/6,8Zn-L viermal mit der stöchiometrisch doppelten Menge an Zinksalz ausgetauscht, so dass der maximale Austauschgrad erreicht wurde. Zeolith L kann nicht sein gesamtes Kalium abgeben, ohne dabei zerstört zu werden.

An allen drei Katalysatoren ergab sich eine zeitlich nahezu konstante Methanausbeute. Wegen des in der Reaktionsatmosphäre vorhandenen Wasserstoffs drängte die Hydrogenolyse das Cracken in allen Fällen in den Hintergrund. Außer im Fall des oberen, anionisch platinimprägnierten Katalysators war zudem die Ausbeute an Benzol sehr gering. Ebenso lag bei 0,7Pt/6,5Zn-L auch das Crackniveau leicht höher als bei den beiden kationisch mit Platin beladenen Katalysatoren (Methanausbeute: ca. 0,55 %, gegenüber ca. 0,45 %). Der anionisch modifizierte, chloridreichere Katalysator wies eine schlechtere Selektivität zu Propen, eine viel schnellere Desaktivierung, eine höhere Verkokungsrate (ca. 3,0 % nach 17 h) und den höchsten Anfangsumsatz auf. Die Propenausbeute fiel von zeitweise über 23 auf unter 8 % nach 14 h ab.

Andererseits zeigten auch diejenigen Katalysatoren, welche kationisch mit Platin beladen wurden, signifikante Unterschiede in ihrem Laufzeitverhalten. Sowohl bei Umsatz und Selektivität zu Propen als auch bei den Ausbeuten an Nebenprodukten, der Verkokung und der Laufzeitstabilität übertraf der zinkreichere Zeolith L den nur teilweise gegen Zink ausgetauschten erheblich. Es scheint, als ob der nur partielle Ionenaustausch mit Zink die aciden Zentren auf diesem sehr aluminiumreichen Zeolith ($n_{Si}/n_{Al} = 3,3$) nicht vollständig neutralisieren kann. Deshalb erreichen verbliebene oder wieder freigelegte saure Zentren während der Umsetzung eine verstärkte Verkokung des Zeoliths, so dass es zu einer spürbaren Desaktivierung kommt.

Anscheinend ist die kationische Aufbringung des Platins trotz eines eventuellen Rücktausches gegen Zink für saure Zeolithe die erfolgreichere Variante. Entweder fördert die anionische Form der Platinaufbringung gegenüber der kationischen die Sinterung des Platins unter Reaktionsbedingungen, oder die erhöhte Chloridkonzentration wirkt sich allgemein nachteilig auf die Stabilität des Katalysators aus. Auch ein Einfluss acider Zentren auf die Stabilität kann nicht ausgeschlossen werden.

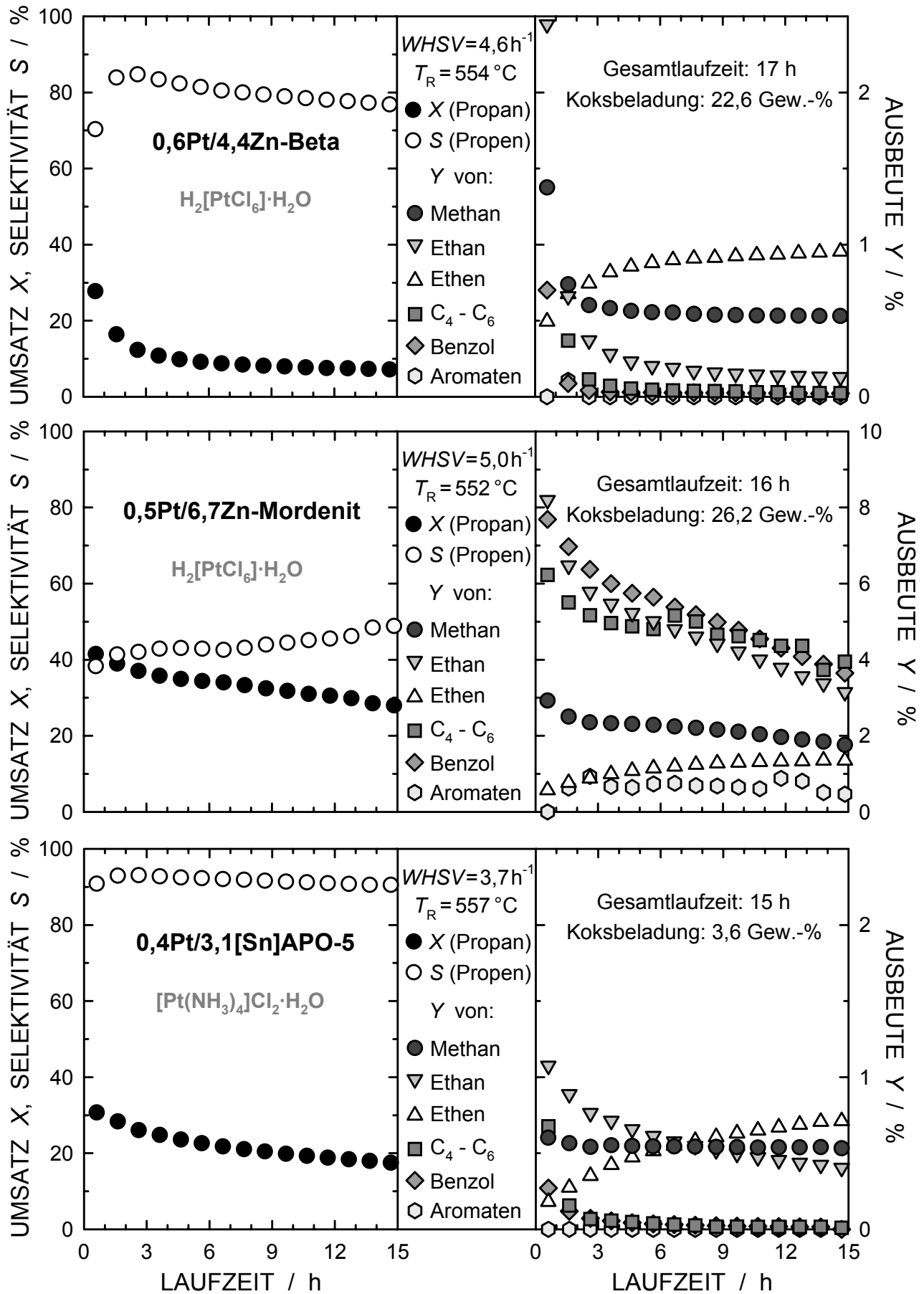


Bild 6.5: Umsetzung von Propan an Katalysatoren mit verschiedenen 12-Ring-Zeolithen als Träger.

In allen drei Fällen von Katalysatoren auf der Basis von Zeolith L ist eine Desaktivierung sichtbar, welche die teilweise guten Umsätze und Propenselektivitäten zunichte macht. Stabile Umsätze sind auch für Katalysatoren mit mikroporösen Trägern möglich, wie das Beispiel von 0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1 zeigte (siehe Kap. 6.1.1.1). Allerdings begrenzt die allmähliche Verkokung des Porensystems die gesamte Laufzeit eines zeolithischen Katalysators.

Die Laufzeitdiagramme weiterer 12-Ring-Zeolithe sind in Bild 6.5 dargestellt. 0,6Pt/4,4Zn-Beta (*BEA) und 0,5Pt/6,7Zn-Mordenit (MOR) wurden durch Ionenaustausch mit Zinkdiacetat und Imprägnierung mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ analog zu den anderen aluminiumhaltigen Zeolithen hergestellt. 0,4Pt/3,1[Sn]APO-5 (AFI) wurde mit $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägniert.

An 0,6Pt/4,4Zn-Beta (*BEA) (Bild 6.5, oberer Teil) trat eine relativ starke Desaktivierung bei schnell abnehmender Crackaktivität auf. Auch die Ausbeuten an Methan und Ethan unterlagen anfänglich einem starken Abfall, bis sie nach etwa 3 bis 6 h konstante Werte annahmen. Etwa nach diesem Zeitraum erreichte auch die Propenausbeute ihren Tiefstand (Ausbeute nach 15 h Laufzeit: Methan: ca. 0,6 %, Ethan: ca. 0,15 %, Ethen: ca. 0,9 %, Propen: ca. 5,4 %). Durch die ausbleibende Propandehydrierung entstand auch weniger Wasserstoff, und die Bildung von Ethen überstieg jene von Ethan. Somit überwog schnell das Cracken gegenüber der Hydrogenolyse. Es zeigte sich eine äußerst starke Koksbildung von ca. 22,6 Massen-% nach nur 17 h Laufzeit.

Dieser hohe Koksanteil dürfte ursächlich für die schnelle Desaktivierung des zeolithischen Katalysators gewesen sein, da vermutlich sämtliche Poren mit hocharomatischem Koks blockiert wurden und eine katalytische Umsetzung, wenn überhaupt, nur noch auf der äußeren Oberfläche stattfinden konnte. Als Ursache für diese äußerst starke Verkokung drängt sich die Einbeziehung acider Zentren in die Reaktion auf, obwohl diese rein rechnerisch mit Zink neutralisiert gewesen sein sollten. Auch kann die Porengeometrie dieses Zeoliths, ähnlich wie bei den Pentasil-Zeolithen, die Bildung von hochmolekularen Zwischenstufen bevorzugen, welche dann zu unerwünschten Folgeprodukten, vornehmlich Koks vorläufern führen. Zuletzt ist auch eine mögliche verringerte Desorptionsfähigkeit für Kohlenwasserstoffe ein möglicher Grund für das gegenüber Zeolith L drastisch verschlechterte Laufzeitverhalten. Nach Cortright und Dumesic ist bei Platin-Zinn-Katalysatoren dafür das Fehlen von Alkalimetallen verantwortlich, welche in Zeolith L durch dessen Synthese zwangsläufig vorhanden sind [169].

Ein anderes Verhalten zeigt 0,5Pt/6,7Zn-Mordenit (MOR) (Bild 6.5, mittlerer Teil). Auch dieser Katalysator desaktivierte, allerdings war die Dehydrierung zu Propen von vornherein von einer großen Anzahl von Neben- und Folgereaktionen überlagert. So wurde zu Beginn der Umsetzung eine hohe Ausbeute an Aromaten (Benzol: ca. 8 %, weitere Aromaten: bis ca. 0,7 %) sowie von C₄-C₆-Aliphaten (> 6 %) und Crackprodukten (Methan: ca. 3 %, Ethan: ca. 8 %, Ethen: ca. 0,6 %) beobachtet.

beobachtet. Da Wasserstoff im Reaktionsgemisch vorhanden war, überwog Ethan gegenüber Ethen. Die Entstehung all dieser unerwünschten Produkte unterlag einer allmählichen Desaktivierung, welche insgesamt gegenüber jener von Propen stärker ausfiel, so dass im Verlauf der Umsetzung die Propenselektivität sogar leicht zunahm. Dennoch fiel auch die Ausbeute von Propen von zeitweilig 16 % nach 15 h auf unter 14 % ab. Eine ähnlich starke Verkokung (ca. 26,2 Massen-%) wie bei der Verwendung von Zeolith Beta als Träger ging hier einher mit einer stärkeren Produktion von Neben- und Folgeprodukten, welche in der Lage waren, den Katalysator zu verlassen, anstatt sich ausschließlich als Koks auf ihm niederzuschlagen.

Der erhöhte Umsatz und die verringerte Selektivität zu Propen kamen durch die zusätzliche Produktion der weiteren Produkte zustande. Im Gegensatz zu Beta als Träger war der Katalysator mit Mordenit, was die Propenerzeugung anbelangt, sogar relativ stabil. Offensichtlich stört die hohe Verkokung hier nicht den Ablauf der Dehydrierreaktion. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist die unvollständige Absättigung acider Zentren mit Zink und anderen Kationen. Dadurch konnten laut Elementaranalyse auf diesem Katalysator tatsächlich bis zu 16 % aller Zentren in H-acider Form vorliegen (siehe Tab. 6.3).

Der Katalysator 0,4Pt/3,1[Sn]APO-5 (AFI) (Bild 6.5, unterer Teil), welcher mit dem kationischen Platinkomplex $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägniert wurde, zeigt hingegen das Laufzeitverhalten eines typischen Dehydrierkatalysators. Dennoch war auch hier eine deutliche Desaktivierung sichtbar. Neben einer schwachen Benzolbildung (nach 0,7 h: ca. 0,7 %, nach 15 h: ca. 0,01 %) und einer ebenfalls schwachen und nahezu konstanten Crackaktivität (Ausbeute nach 15 h: Methan: ca. 0,5 %, Ethan: ca. 0,4 %, Ethen: ca. 0,7 %) zeigte sich eine allgemein sehr hohe Selektivität zu Propen, die Werte bis über 93 % annahm. Im Verlauf der Messung sanken der Umsatz von ca. 31 auf 17 % und die Propenausbeute von ca. 28 auf 16 % ab. Die Verkokungsrate lag mit ca. 3,6 Massen-% nach 15 h Laufzeit relativ niedrig.

Im drastischen Unterschied zu den Katalysatoren auf der Basis von 10-Ring-Zeolithen, wie z. B. ZSM-5 oder ZSM-11 (siehe Kap. 6.1.1.1), ist die Hauptreaktion bei den 12-Ring-Zeolithen (bei 0,5Pt/6,7Zn-Mordenit nur mit Einschränkungen) die Dehydrierung. Neben- und Folgereaktionen treten nur in untergeordnetem Maße auf [196].

Obwohl größere Moleküle als Propan und Propen die Poren passieren können und dadurch der Zeolith in diesem Fall seiner eigentlichen Wirkung als Molekularsieb nicht gerecht wird, sind weitporige Zeolithe effektiv für die Dehydrierung besser geeignete Trägermedien. Wie aus den Umsetzungen an aluminiumhaltigen Pentasilen ersichtlich, kann ein eingeengtes Porensystem in Gegenwart von Aluminium im Zeolithgitter viele Neben- und Folgereaktionen überhaupt erst katalysieren und die eigentliche Dehydrierung in den Hintergrund drängen. Also scheint ein

eingengter Reaktionsraum bei aluminiumhaltigen, bedingt aciden Zeolithen eher schädlich als nützlich für die gewünschte Umsetzung zu sein, zumal durch das Porensystem auch eine Einschränkung des Umsatzes zu erwarten ist. Das Hauptproblem fast aller Zeolithproben ist allerdings die allmähliche Desaktivierung.

Der Koksniiederschlag auf den meisten mikroporösen Katalysatoren war augenscheinlich gering. Nach der Umsetzung erschienen die verwendeten Katalysatorschüttungen oft noch nahezu weiß, was darauf schließen lässt, dass sich der während der Laufzeit gebildete Koksniiederschlag von meist unter 4 Massen-% bezogen auf die Katalysatorprobe tatsächlich ausschließlich im Inneren des Porensystems gebildet hatte. Ausnahmen hiervon waren die Proben von Zeolith ZSM-5 (MFI) sowie der weitporigen Zeolithe Beta (*BEA) und Mordenit (MOR), die aufgrund ihrer Koksgehalte (teilweise über 20 Massen-%) nach beendeter Umsetzung auch äußerlich schwarz oder zumindest stark dunkel erschienen. In Tab. 6.3 sind verschiedene Parameter und Messergebnisse der verwendeten Zeolithkatalysatoren zusammengefasst.

Tab. 6.3: Übersicht von chemischem Aufbau, Verkokung und Laufzeitverhalten verwendeter zinkhaltiger Zeolithkatalysatoren.

Katalysator	n_{Si}/n_{Al}	n_{Zn}/n_{Al}	$n_{Zn,Na,K}/n_{Al}$	Koks		Laufzeit	Laufzeitverhalten	
				n_H/n_C	/ Massen-%	/ h	Dehydrierung	Nebenprodukte
12-Ring-Zeolithe								
0,7Pt/4,4Zn-Beta	22,2	0,99	1,01	0,5	22,6	17	desaktiviert	desaktiviert
0,5Pt/6,7Zn-Mordenit	10,6	0,82	0,84	0,6	26,2	16	rel. stabil	hoch, desakt.
0,6Pt/6,5Zn-L	3,4	0,31	1,01	5,2 ^{*)}	3,0	17	desaktiviert	niedrig
0,6Pt/6,8Zn-L	3,3	0,31	0,99	9,5 ^{*)}	1,5	24	rel. stabil	niedrig
0,6Pt/3,3Zn-L	3,3	0,14	0,90	5,3 ^{*)}	3,7	22	mäßig stabil	niedrig
10-Ring-Zeolithe								
0,6Pt/2,8Zn-ZSM-5	33,1	0,94	1,01	1,3	6,5	16	niedrig	hoch, desakt.
0,6Pt/6,6Zn-ZSM-11	36,4	2,48	2,51	2,2	3,3	15	niedrig	hoch
0,5Pt-4,2Zn/Silicalit-1	-	-	-	0,5	1,1	19	stabil	niedrig
0,5Pt/3,9[Zn]Silicalit-1	-	-	-	0,5	1,1	43	rel. stabil	niedrig

*) Stark hygroskopische Probe; Beeinflussung des Wasserstoffgehalts durch Restfeuchtigkeit wahrscheinlich

Allgemein ist die chemische Konsistenz des zeolithischen Trägers für das katalytische Verhalten entscheidender als die jeweilige Porengeometrie. So scheinen Katalysatoren auf Basis von aluminiumhaltigen Zeolithen durch das bloße Vorhandensein bedingt acider Zentren generell zu stärkeren Desaktivierungen durch Verkokung zu neigen als jene auf Basis aluminiumfreier Silicalite. Ebenso scheint die Verwendung des chloridarmen kationischen $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ anstatt des anionischen $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ sich vorteilhaft auf Laufzeitstabilität und Dehydrieraktivität der

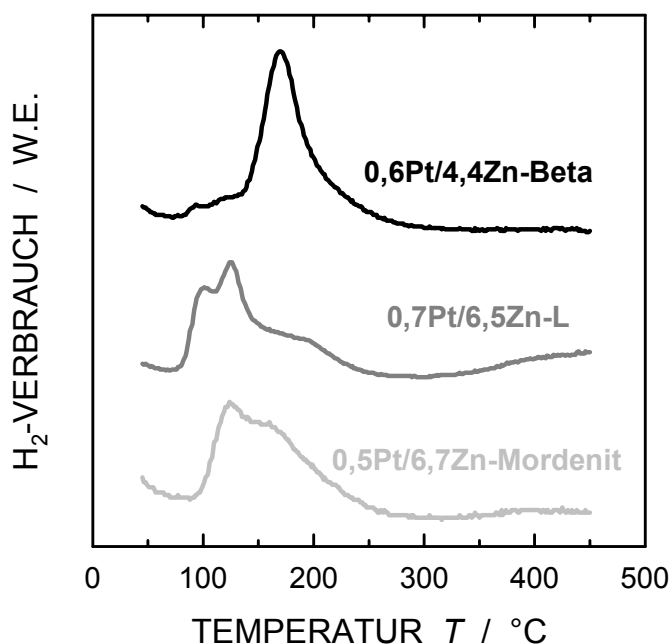


Bild 6.6 TPR-Profile von verschiedenen 12-Ring-Zeolithen.

Katalysatoren auszuwirken.

Ein Vergleich der TPR-Daten dreier analog hergestellter Katalysatoren auf Basis von aluminiumhaltigen 12-Ring-Zeolithen ist aus Bild 6.6 ersichtlich. In allen Fällen wurde der zeolithische Grundkörper unter Zuhilfenahme von $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ionenaustauscht und anschließend mit $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägniert. In Tab. 6.4 und Tab. 6.5 sind die erhaltenen Daten aufgeführt. Allgemein ist bei diesen, wie auch bei anderen zinkhaltigen Proben eine starke Flüchtigkeit von Zink oberhalb von etwa 600-700 °C zu beobachten. Zink wird dabei nach erfolgter Reduktion unter den vorherrschenden Bedingungen bei der

TPR sofort entweder als Metall oder Metallhydrid aus der Probenschüttung ausgetragen und schlägt sich außerhalb an kühleren Stellen, meist am Thermoelement oder im Inneren der Rohrleitungen, wieder als Metall nieder, welches dann regelmäßig entfernt werden muss. Dieser Austrag der Promotorkomponente geht einher mit einem starken negativen TPR-Signal. Da Zink meist im Überschuss gegenüber der Dehydrierkomponente Platin vorliegt, überdeckt dieser Abfall jegliche feinen Signale, die eventuell ab dieser Temperatur auftreten würden. Es ist jedoch aufgrund der Edelheit von Platin und der Unedelheit von Zink nahezu auszuschließen, dass bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C noch weitere Signale platinhaltiger Metallphasen gefunden werden können.

Tab. 6.4: TPR: Charakteristiken verschiedener 12-Ring-Zeolithe.

Katalysator	Ladung des Zeolithgerüsts	Aufbringung des Promotors durch	Reduktionsmaxima bei $T / ^\circ\text{C}$
0,6Pt/4,4Zn-Beta	negativ	Ionenaustausch	(94), (123), 169
0,5Pt/6,7Zn-Mordenit	negativ	Ionenaustausch	126 , 165
0,7Pt/6,5Zn-L	negativ	Ionenaustausch	103, 127 , (198)
0,6Pt/6,8Zn-L	negativ	Ionenaustausch	174
0,6Pt/3,3Zn-L	negativ	Ionenaustausch	211
0,4Pt/3,1[Sn]APO-5	neutral	Synthese	(110), (202), 348 , (473), 560, 662

Es steht zu erwarten, dass alle zinkhaltigen Katalysatoren – auch schon bei Reaktionstemperaturen von 550-600 °C – eine nicht unerhebliche Menge des Promotors Zink durch den Austrag aus der

Katalysatorschüttung verlieren. Dies wird zumindest auch durch die Elementaranalyse des Niederschlags auf der Reaktorwand bestätigt, welcher nachweislich in hohem Maße Zink enthält.

Die drei Kurven in Bild 6.6 ähneln sich in ihrer Form und z.T. auch in der Lage der Signale. Die TPR-Kurven der Zeolithe Mordenit und L weisen Maxima auf, welche bei ca. 127 °C nahe beieinander liegen. Auch bei Zeolith Beta lässt sich an dieser Stelle eine schwache Schulter erkennen. Das Hauptmaximum des Zeoliths Beta lag bei ca. 169 °C und damit in der Nähe einer starken Signalschulter, welche in der TPR der Mordenitprobe auftrat. Ebenso finden sich in der Nähe von 100 °C für die Zeolithe Beta und L ähnlich gelagerte Signalschultern, welche auf eine geringe Menge einer äußerst edlen Spezies hinweisen. Die Edelheit der drei Proben fällt in der Reihenfolge L > Mordenit > Beta. Verantwortlich für die Edelheit der Platinspezies auf Zeolith L mag dessen basischer Charakter, verursacht durch seinen Kaliumgehalt, sein. Signifikant ist die Verlagerung des Hauptsignals von verschiedenen Proben von Zeolith L mit sinkendem Zinkgehalt hin zu höheren Temperaturen. Damit wird die Edelheit der wichtigsten reduzierbaren Spezies (gegenläufig zur Temperatur) mit fallendem Zinkgehalt herabgesetzt (ohne Abbildung). Möglich ist hier allerdings auch ein Einfluss der aciden Zentren auf 0,6Pt/3,3Zn-L, welcher diese Probe in mehrfacher Hinsicht aus dem Rahmen fallen lässt. Nahezu überall wurde die Reduzierbarkeit des vorhandenen Platins überschritten (siehe Tab. 6.5).

Tab. 6.5: TPR: Reduzierbarkeit verschiedener 12-Ring-Zeolithe.

Katalysator	Platinquelle	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-% nur Platin	Gesamt
0,6Pt/4,4Zn-Beta	anionisch, Pt(IV)	363	140	12,5
0,5Pt/6,7Zn-Mordenit	anionisch, Pt(IV)	291	148	6,9
0,7Pt/6,5Zn-L	anionisch, Pt(IV)	251	92	6,1
0,6Pt/6,8Zn-L	kationisch, Pt(II)	202	166	4,9
0,6Pt/3,3Zn-L	kationisch, Pt(II)	470	356	22,7
0,4Pt/3,1[Sn]APO-5	kationisch, Pt(II)	1935	2250	92,5

Wiederum eine fast vollständige Reduktion aller reduzierbaren Bestandteile ergab sich für die Probe 0,4Pt/3,1[Sn]APO-5 (ohne Bild). In einem äußerst breiten Signal mit einem Reduktionsmaximum nahe 348 °C und einem weiteren, sehr diskreten Signal bei 662 °C wurden das gesamte Platin und nahezu alles vierwertige Zinn zum Metall reduziert. Dies mag die langsame Desaktivierung dieses Katalysators erklären. Metallisches Zinn kann nicht mehr in der Zeolithstruktur eingebaut bleiben, und die Struktur dürfte dadurch erheblichen Schaden nehmen. Durch das starke Signal von Zinn ist es schwierig, von einer Edelheit der Platinspezies zu sprechen. Vermutlich verbergen sich die TPR-Signale von Platin und Platin-Zinn-Legierungen hinter den Schultern bei 110 und 202 °C.

6.1.2 Meso- und makroporöse Träger

6.1.2.1 Silica-Alumina

Es war erwartet worden, dass in mikroporösen Materialien als Trägern für Dehydrierkatalysatoren die Bildung großer Moleküle und damit eine Desaktivierung durch Koks gehemmt sind. Es zeigte sich jedoch, dass die engen Poren von Zeolithen eher nur den Propanumsatz verringern. Es hat den Anschein, als ob der chemische Aufbau der Träger wichtiger ist für die Dehydrieraktivität und Laufzeitstabilität der Katalysatoren sowie für die Unterdrückung von Nebenreaktionen als die genaue Größe und Anordnung der Poren.

Im nächsten Schritt wurde ein makroporöses Trägersystem verwendet, welches im chemischen Aufbau dem der verwendeten Zeolithe ähnelt, nämlich ein copräzipitiertes Siliciumoxid-Aluminiumoxid mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ca. 5,2. Die Platin- und Zinkbeladungen entsprachen in etwa denen der Zeolithkatalysatoren. Jedoch wurde standardmäßig auf die kationische Platinquelle $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückgegriffen, um eine Beeinflussung durch Chloridionen auf dem Katalysator möglichst auszuschließen. Auch wurde hier, wie generell von nun an, das Zink nicht mehr durch Ionenaustausch, sondern durch Imprägnierung und anschließende Calcinierung aufgebracht.

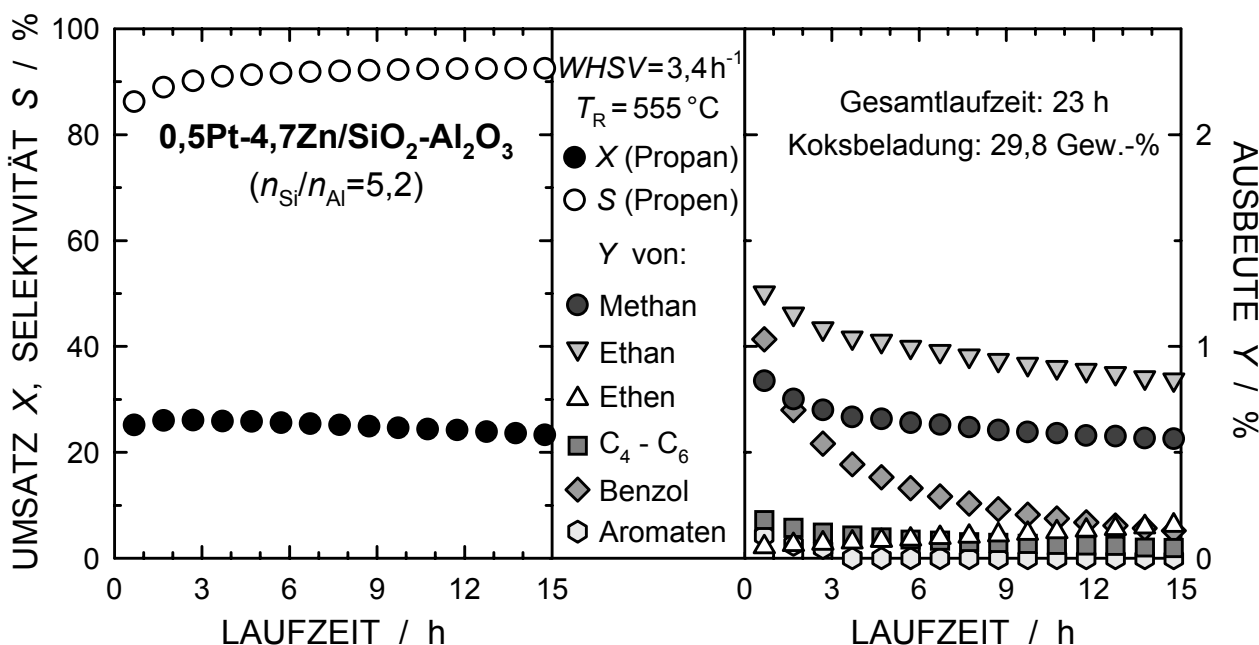


Bild 6.7 Umsetzung von Propan an 0,5Pt-4,7Zn/SiO₂-Al₂O₃.

In Bild 6.7 ist das Laufzeitverhalten dieses Katalysators aufgezeigt, welcher als makroporöses Analogon eines aluminiumhaltigen Zeoliths angesehen werden kann. Der reine oxidische Träger ist sauer, wenn auch nicht so stark Brønsted- oder Lewis-sauer wie ein korrespondierender Zeolith mit

dem gleichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Anders als z. B. im Fall des Katalysators 0,5Pt/6,8Zn-L, welcher nur aufgrund des Ionenaustausches mit Zink und des hohen Alkaligehaltes des Zeoliths nicht rasch desaktivierte, stellte sich der makroporöse Katalysator als nahezu laufzeitstabil dar.

Auch wurde nach 15 h Laufzeit eine Selektivität von nahezu 93 % Propen erzielt. Selbst mit den besten Zeolithkatalysatoren wurden so hohe Werte nur während einer kurzen Anfangsphase erreicht. Zudem wurden ein anfänglicher Propanumsatz (ca. 26 %) und eine zeitweilige Propenausbeute (ca. 24 %) gefunden, die alle bisherigen Ergebnisse übertrafen. Die Ausbeute an Benzol (bis 1,4 %, nach 15 h nur 0,13 %) und Crackprodukten (nach 15 h: 0,56 % Methan, 0,84 % Ethan, 0,16 % Ethen) erscheint vergleichsweise gering. Darüber hinaus desaktivierte dieser Katalysator nur relativ schwach (die Propenausbeute betrug nach 15 h noch 23 %).

Auf dem Katalysator hatten sich nach 23 h Laufzeit 29,8 Massen-% Koks abgelagert – ohne dass sich dieser Koks nennenswert auf die Aktivität des Katalysators ausgewirkt hätte. Vermutlich wird der entstehende Koks, welcher charakteristisch für Katalysatoren auf Basis aluminiumhaltiger Träger zu sein scheint, von den katalytisch aktiven Zentren nur so schwach gebunden, dass er leicht an den umgebenden Träger weitergegeben werden kann und so diese Zentren nicht vergiftet. Dies könnte ein Indiz für einen SMSI-ähnlichen Trägereffekt sein, wie er für den Promotor Zink bereits beschrieben wurde (siehe Kap. 4.2.2.2). Zink geht dabei eine Wechselwirkung mit dem Träger ein und verursacht dadurch eine Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Platins, mit welchem Zink wiederum direkt wechselwirkt. Die Platinatome sind die katalytisch aktiven Zentren in der Dehydrierung von Paraffinen. Die verringerte Adsorption von Produkten, allen voran den hochmolekularen Koksvorläufern, bewirkt eine Vereinfachung des Reaktionsablaufes und ist ein effektiver Schutz vor Desaktivierung. Durch das Fehlen enger Poren kommt es auch nicht zu einer Blockierung der Zugänge zu den aktiven Zentren.

6.1.2.2 Kieselgel

Als makroporöses Analogon zu den aluminiumfreien Zeolithen wurde ein Katalysator mit 0,5 Massen-% Platin und 4,0 Massen-% Zink auf Kieselgel 60 verwendet. Im Laufe der Zeit stand dieser Katalysator, der als Standard für viele Vergleiche herangezogen wurde, in drei verschiedenen Chargen zur Verfügung. Im Einzelnen waren dies die Proben 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂, 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂, und 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂.

Ebenso wurde das mesoporöse Material MCM-41, das praktisch frei von Aluminium war ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \text{ca. } 324$), als Träger für einen Katalysator verwendet.

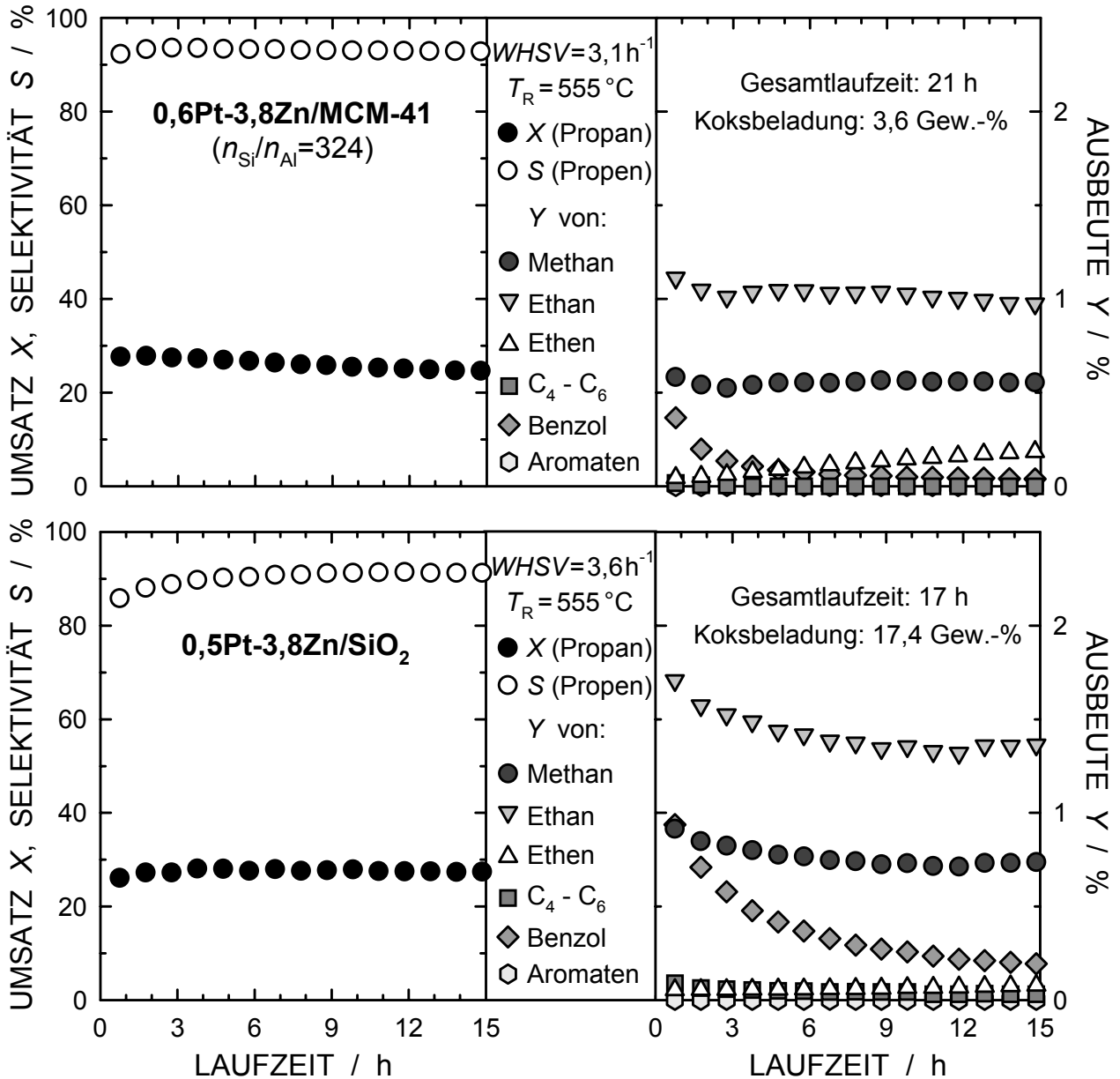


Bild 6.8: Umsetzungen von Propan an 0,5Pt-3,8Zn/MCM-41 (oberer Teil) und 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ (unterer Teil).

Der Porendurchmesser von MCM-41 kann sich zwischen ca. 1,5 und 10 nm bewegen; derjenige der hier benutzten Probe lag am unteren Ende dieses Bereichs. Die Ergebnisse der Propanumsetzung an den nicht-aciden Katalysatoren 0,6Pt-3,8Zn/MCM-41 und 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ sind in Bild 6.8 dargestellt. Als Unterschied fällt auf, dass die Probe mit dem mesoporösen Katalysatorträger (Bild 6.8, oberer Teil) leicht desaktivierte, während die Probe mit Silica als Träger (unterer Teil) über die gesamte Laufzeit stabil blieb. Der Katalysator mit makroporösem SiO₂ als Träger war aktiver, wenn auch die Selektivität zu Propen etwas schlechter war als diejenige des Katalysators mit MCM-41 als Trägermaterial.

Die katalytische Umsetzung an 0,5Pt-3,8Zn/MCM-41 wies nach einer Laufzeit von 3 h einen Propanumsatz von ca. 27 % auf (nach 15 h: ca. 23 %). Die maximale Selektivität zu Propen betrug ca. 94 % und die maximale Propenausbeute ca. 26 %. Von Anfang war an die Ausbeute von Benzol sehr gering (nach 1 h ca. 0,4 %, nach 15 h ca. 0,04 %). Auch das Cracken blieb gleichbleibend niedrig. Methan trat im Mittel mit einer Ausbeute von nur ca. 0,55 % auf.

Ein anderes Bild ergab die Umsetzung an 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂. Eine stetig zunehmende Aktivität dieses Katalysator lieferte nach einer Laufzeit von 10 h einen Umsatz von ca. 28 % und eine Propenselektivität von ca. 91 % sowie eine Propenausbeute von ca. 25 %. Die Ausbeuten der wichtigsten Nebenprodukte betrugen nach 15 h Laufzeit: 0,2 % für Benzol (zu Beginn: ca. 1,0 %), 0,75 % für Methan, 1,35 % für Ethan und 0,10 % für Ethen. Somit entstanden – verglichen mit 0,6Pt-3,8Zn/MCM-41 – höhere Anteile an Crackprodukten und Aromaten.

Gegenläufig hierzu verhielt sich die Koksbeladung auf beiden Katalysatoren. Weder die Existenz acider Zentren, noch eine rasche Desaktivierung können erklären, warum sich auf der mesoporösen Probe nur etwa ein Fünftel der Koksmenge niederschlug, die sich nach ähnlicher Laufzeit auf dem Silica-Katalysator befand. Offenbar bewirkt das Porensystem dieses mesoporösen Materials eine Reduzierung des Koksbaus während der Propanumsetzung. Dabei ist der Porendurchmesser bei weitem zu groß, um auf Moleküle oder Übergangszustände mit einer Größe von C₃ bis C₆ etwa den Effekt eines Molekularsiebs ausüben zu können. Leider war dieses mesoporöse Katalysatorsystem aber nicht laufzeitstabil. Dem gegenüber war der makroporöse Katalysator sehr stabil; trotz einer starken Verkokung (ca. 17,4 Massen-% in 17 h) nahmen seine Aktivität und Propenselektivität sogar leicht zu.

Ähnlich wie bei der Umsetzung am Katalysator auf Basis von Silica-Alumina (siehe Kap. 6.1.2.1) scheint entstehender Koks von den aktiven Zentren entfernt und anderswo auf dem Träger abgelagert zu werden. Einen Hinweis für diesen Mechanismus, dessen Ursache eine Wechselwirkung des Zinks mit dem Träger sein dürfte, liefert die Zusammensetzung des auf beiden siliciumdioxidhaltigen Proben niedergeschlagenen Kokses. Während das Stoffmengenverhältnis von H zu C des Kokses auf dem makroporösen Träger nur 0,43 betrug, wies der Koks auf der mesoporösen Probe einen Wert von > 2 auf. Die Verkokung innerhalb des Porensystems eines mesoporösen Materials wie All-silica-MCM-41 lieferte wasserstoffreichen, "weichen" Koks, während die für alle Reaktandenmoleküle frei zugänglichen Makroporen von Silica – trotz einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung des Trägers – die Entstehung wasserstoffarmer, hocharomatischer Verbindungen erlaubten. Es zeigt sich jedoch, dass selbst 30 Massen-% dieses "harten" Kokses der Dehydrieraktivität dieses Katalysators nicht abträglich sind. Dagegen dürfte die beobachtete allmähliche Desaktivierung des mesoporösen Katalysators entweder von einer Verstopfung seiner Porenöffnungen mit voluminösem, "weichem" Koks, oder aber von der

Zerstörung des Trägergerüsts hergerührt haben.

In der Literatur wird das katalytische System Platin-Zink meist im Zusammenhang mit zeolithischen Trägern erwähnt. Wenn diese Zeolithe allerdings saure Zentren besitzen, sind Olefine bei den Umsetzungen von Propan allenfalls Nebenprodukte. In diesen Fällen wird die Herstellung von BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylole) angestrebt. Besonders die Gruppe um Rodríguez-Reinoso beschäftigte sich mit dem Einsatz dieser Elementkombination [156, 160] für diverse katalytische Umsetzungen, unter anderem durch die Verwendung von Pt-Zn/X (FAU) für die Isobutan-dehydrierung [145]. Gegenüber den Ergebnissen, welche bei der Verwendung von Pt-Zn/Silicalit-1 (MFI) und von Pt/[Zn]Silicalit-1 für die Propandehydrierung beobachtet wurden, zeichnete sich vor allem der Katalysator mit makroporösem Silica als Träger durch einen deutlich erhöhten Propanumsatz und eine bemerkenswerte Langzeitstabilität aus [142] (siehe Kap. 6.1.1.1).

Beim Vergleich der TPR-Daten fällt ein ausgeprägter Unterschied zwischen Silica-Alumina und reinem Silica als Träger für Platin-Zink-Katalysatoren auf (siehe Bild 6.9). Grundsätzlich wurde bis zu einer Temperatur von ca. 600 °C nicht das gesamte Zink reduziert. Jedoch zeigt sich ein deutlich höherer Anteil an reduziertem Promotormetall, wenn das verwendete Trägermaterial Aluminium und damit saure Zentren enthält. Während bei 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ nur ein breites Signal nahe 195 °C zu sehen ist, findet man für 0,5Pt-4,7Zn/SiO₂-Al₂O₃ zwei Signale bei ca. 216 und 424 °C. Die Intensität der beiden Signale ist wesentlich höher als die des Signals für den aluminiumfreien Katalysator, und die beiden Maxima liegen bei höheren Temperaturen, d. h. das Metall ist weniger

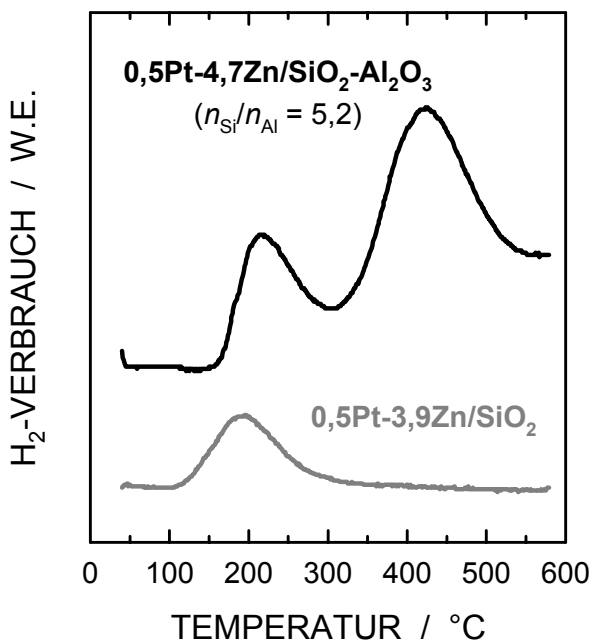


Bild 6.9: TPR-Profile von silica- und silica-alumina-geträgerten Katalysatoren.

edel. Im Bereich des zweiten Signals fand die Reduktion des gesamten zusätzlichen Zinks statt, welche wiederum beim Silica-Katalysator an dieser Stelle ganz ausblieb. Am Ende dieser Reduktionsbehandlung befanden sich im Fall des aluminiumhaltigen Katalysators 23,5 % des gesamten vorhandenen Zinks und Platins in einem reduzierten Zustand, gegenüber nur 14,0 % beim aluminiumfreien Katalysator (siehe Tab. 6.6). Promotor-Träger-Wechselwirkungen, wie auch mögliche acide Zentren auf dem Träger dürften ursächlich für das zusätzliche Reduktionsvermögen dieses Katalysators gewesen sein, der dann unter Reaktionsbedingungen in stärker reduzierter Form als der aluminiumfreie vorliegt.

Tab. 6.6: TPR: Reduzierbarkeit von Katalysatoren auf Basis von Silica-Alumina und Silica.

Katalysator	Reduktionsmaxima bei $T / ^\circ\text{C}$	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-% nur Platin	Gesamt
0,5Pt-4,7Zn/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	216, 424	678	671	23,5
0,5Pt-3,9Zn/SiO ₂	196	343	336	14,0

Bei der Reduktion von zinkhaltigen Katalysatoren jenseits von ca. 600 °C kommt es zu einem gut sichtbaren Austrag von Zinkmetall aus der Katalysatorschüttung und dadurch zu einem Negativausschlag des WLD-Signals. Deshalb ist eine quantitative Auswertung von TPR-Signalen bei diesen Temperaturbereichen nicht mehr sinnvoll (siehe Kap. 4.2.2.2 und 6.1.1.2).

Aufgrund der ausgezeichneten Langzeitstabilität des katalytischen Systems "0,5Pt-4Zn/SiO₂" (Abnahme des Umsatzes von 27 auf 22 % während einer Laufzeit von über 137 h) wurde dieser Katalysator als Basis für vergleichende Messungen und als Standardmaterial verwendet.

6.1.3 Metalloxid-Träger

6.1.3.1 Die Acidität von Metalloxiden

Wie bereits mehrmals erwähnt, übt die Acidität des Trägermaterials einen großen Einfluss auf das katalytische Verhalten des Gesamtsystems aus. Freie saure Zentren auf dem Träger beeinflussen nicht nur die Aktivität des Katalysators, sondern auch das Auftreten und die Verteilung möglicher Nebenprodukte. So führt das Vorhandensein saurer Zentren zu einem höheren Anteil an Crackprodukten, wie auch an Koks und dessen Vorläufern. Dagegen wird bei neutralen Trägern, wie z. B. Silica, die entgegengesetzte Tendenz beobachtet. Es stellt sich nunmehr die Frage, ob durch die geeignete Wahl der Acidität alleine schon eine Optimierung der Ergebnisse erreicht werden kann, oder ob Effekte wie die genaue chemische Zusammensetzung, die elektronischen Verhältnisse oder die Redoxaktivität der beteiligten Atome einen größeren Anteil an einer störungsfreien, mit hoher Aktivität ablaufenden und laufzeitstabilen Umsetzung zu Olefinen besitzen. Der Einfluss dieser Charakteristika soll nun im Folgenden untersucht werden.

6.1.3.2 Saure Metalloxide

Als Katalysatoren auf Basis saurer Metalloxide wurden zwei Proben untersucht. Zum einen waren dies die bereits im Kap. 6.1.2.1 dargestellte Probe von 0,5Pt-4,7Zn/SiO₂-Al₂O₃ mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 5,2. Zum anderen wurde auch reines γ -Alumina als Trägermaterial verwendet. Bei SiO₂-Al₂O₃ handelt es sich um ein copräzipitiertes Mischoxid mit einem Überschuß an SiO₂. Durch den Einbau von Aluminiumoxid-Tetraedern in Silicadomänen kommt es – wenn auch in weit geringerem Umfang als z. B. bei Zeolithen – zur Ausbildung von Brønsted- und Lewis-sauren

Zentren auf der aktiven Oberfläche dieses Trägers. Somit ergibt sich eine in ihrer Säurestärke abfallende Reihe von $\text{H-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zeolith) $\gg \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ für die verwendeten Trägermaterialien.

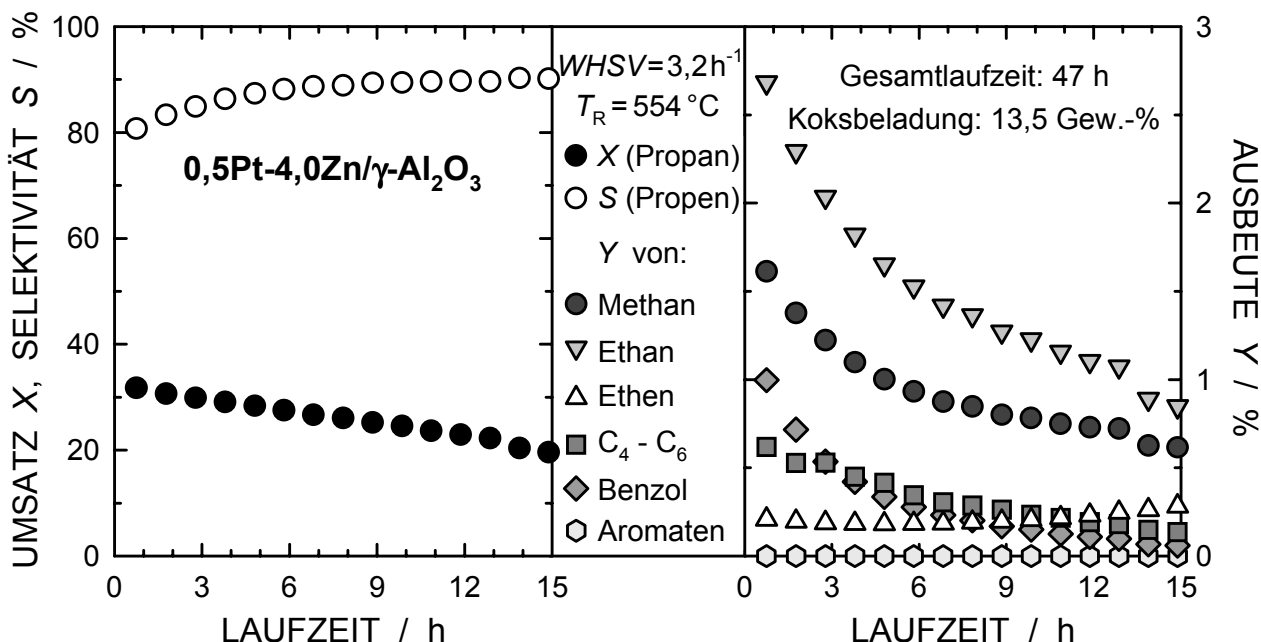


Bild 6.10: Umsetzung von Propan an 0,5Pt-4,0Zn/γ-Al₂O₃.

Bei der Umsetzung von Propan an dem Katalysator 0,5Pt-4,0Zn/γ-Al₂O₃ war der Umsatz anfänglich mit 32 % relativ hoch, er nahm jedoch mit der Laufzeit ab (siehe Bild 6.10). Auf Grund einer anfänglich hohen Crackaktivität lag die Propenselektivität mit nur etwa 80 % zunächst niedrig, sie stieg dann aber innerhalb von 15 h auf über 90 % an. Die Propenausbeute fiel im selben Zeitraum von ca. 26 auf 17 % ab, nach 47 h Laufzeit betrug sie sogar nur noch ca. 5 %. Wohl auch aufgrund dieser verhältnismäßig raschen Desaktivierung schlug sich auf dem Katalysator mit 13,5 Massen-% nur relativ wenig Koks nieder. Das $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis dieses Koks lag mit 0,35 sehr niedrig, d. h. es muss sich stark aromatischer Koks gebildet haben.

Die Produkte deuten auf einen aciden Katalysator hin. Anfängliche Benzol- und Methan- ausbeuten von bis zu 1,5 % sowie Methan- ausbeuten von nahezu 2,3 % zu Beginn der Umsetzung dürften von sauer katalysierten Polymerisierungen und Spaltreaktionen herrühren.

Aluminiumoxid wird als Träger für vielerlei katalytische Anwendungen genutzt. Die in diesem Zusammenhang wichtigste Anwendung findet es als Trägermaterial im K-Pt-Sn/Al₂O₃ Katalysator für den Oleflex-Prozess (siehe Kap. 4.1.2). Als Promotor wird hier Zinn anstatt Zink benutzt; Alkalizusätze wie Kalium verhindern eine zu rasche Desaktivierung. Auch für den Spinell ZnAl₂O₄, der als Katalysatorträger im STAR-Prozess verwendet wird (siehe Kap. 4.1.2), gibt es weitläufige Anwendungen in der Olefindehydrierung [158, 162, 163]. Die Stabilität solcher Katalysatoren

scheint auf den neutralen bis leicht alkalischen Oberflächeneigenschaften zu beruhen.

Verschiedene Autoren berichten übereinstimmend über gute Ergebnisse bei der Verwendung von mit Kalium oder Lithium neutralisierten Pt-Sn/SiO₂- [124, 166-171] und Pt-Sn/Al₂O₃-Katalysatoren [143, 163, 164, 171-174, 176, 177, 179-181, 184]. Offensichtlich ist bei der Verwendung von aluminiumoxidhaltigen Trägern, wie auch allgemein bei der Verwendung von Platin-Zinn-Katalysatoren, die Anwesenheit von Alkalimetallen unentbehrlich, während das System Pt-Zn/SiO₂ auf derartige Zusätze verzichten kann. Die in der Literatur erwähnten Ausbeuten reichen nicht selten an die thermodynamischen Olefingleichgewichte unter Atmosphärendruck heran (für die Propandehydrierung ca. 33 % bei 555 °C, für die Isobutandehydrierung ca. 31 % bei 500 °C und ca. 55 % bei 555 °C).

6.1.3.3 Basische Metalloxide

Das Ziel, störende, sauer katalysierte Neben- und Folgereaktionen zu vermeiden, kann auf zwei Wegen erreicht werden. Zum einen kann ein neutraler Trägerstoff zusätzlich mit einem Überschuss von Gegenionen belegt werden, um eventuell verbliebene oder auftretende acide Zentren zu neutralisieren; zum anderen können basische Träger verwendet werden.

Ein gewöhnlicher Katalysator des Typs 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ wurde zuerst, wie vor einer Umsetzung üblich, oxidativ behandelt und daraufhin 10 min lang in einer Lösung von 1 Massen-% CsOH · H₂O (Aldrich) in demineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Die Cäsiumionen neutralisieren eventuell vorhandene saure Zentren des Trägers. Der nach einer Wäsche mit wenig Wasser resultierende Katalysator 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ (mit CsOH behandelt) wies bei der anschließenden Umsetzung ein gegenüber dem unbehandelten Katalysator drastisch geändertes Laufzeitverhalten auf (siehe Bild 6.11, oberer Teil). Im Laufe von immerhin 63 h bilden sich lediglich 1,7 Massen-% Koks. Dies ist der niedrigste Wert, der auf aktiven Dehydrierkatalysatoren gefunden wurde [197]. Es wurde eine schwache Desaktivierung beobachtet, welche bei der Umsetzung an dem unbehandelten Katalysator nicht stattfand (siehe Kap. 6.1.2.2). Während die Ausbeute von Methan nahezu konstant bei 0,9 % blieb und die Benzol ausbeute 0,1 % nicht überschritt, traten C₄+-Aliphaten mit einer Ausbeute von etwa 0,2 % auf. Die Propenausbeute sank in 15 h von ca. 23 auf 18 % ab. Nach 63 h erreichte sie immerhin noch einen Wert von knapp 14 %. Ebenso fiel die Selektivität zu Propen von ca. 89 auf 86 % ab, da die Nebenproduktausbeuten nahezu stabil blieben. Der Propanumsatz verringerte sich von ca. 26 auf 21 %.

Obwohl die Aromatisierung äußerst wirksam unterbunden wurde, führte die Neutralisierung mit CsOH hier nicht zu einem sehr stabil arbeitenden und aktiven Katalysator. Ähnliche Ergebnisse zeigte eine Umsetzung an 0,5Pt-6NaOH-4Zn/SiO₂, bei dem im letzten Syntheseschritt zusammen mit dem Platinsalz NaOH auf einen calcinierten Zn/SiO₂-Träger coimprägniert wurde (ohne Bild).

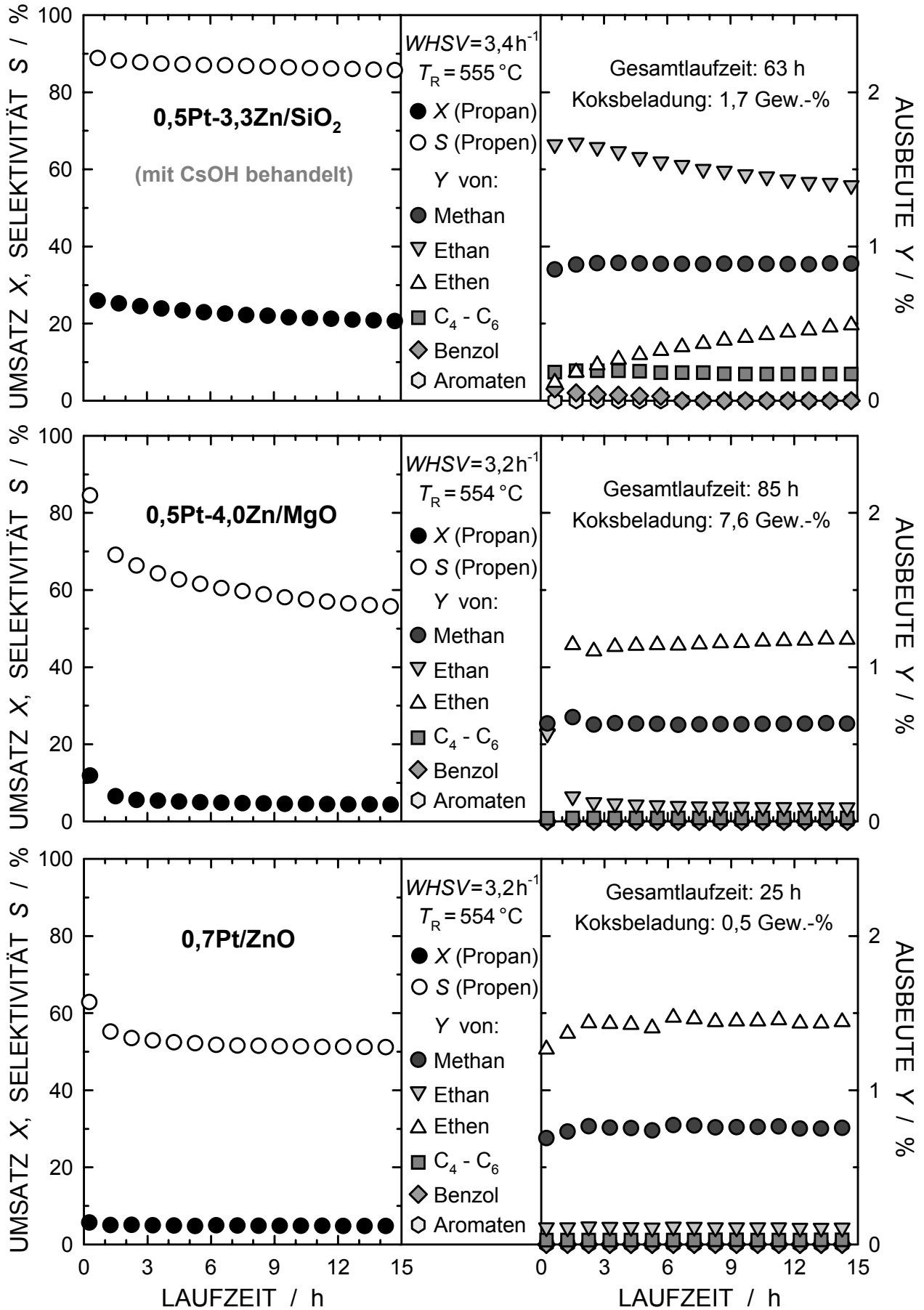


Bild 6.11: Umsetzung von Propan an verschiedenen Katalysatoren mit basischen Trägern.

Beim Versuch, den basisch behandelten Träger durch von vornherein basische Trägersubstanzen zu ersetzen, unterlagen die resultierenden Katalysatoren einer noch drastischeren, irreversiblen Desaktivierung. Die Umsetzung von Propan über 0,5Pt-4,0Zn/MgO (siehe Bild 6.11, mittlerer Teil) lieferte eine anfängliche Propenausbeute von ca. 10 %, der Umsatz sank rasch auf den ohne Katalysator, d. h. rein thermisch erzielbaren Wert ab. Dennoch hatten sich nach 85 h ca. 7,6 Massen-% Koks gebildet, was in der kurzen Zeit anfänglicher Katalysatoraktivität geschehen sein musste.

Selbst die Verwendung von reinem, leicht alkalischem Zinkoxid als Träger in 0,7Pt/ZnO (siehe Bild 6.11, unterer Teil) lieferte einen nahezu inaktiven Katalysator [158]. Dennoch zeigte sich hier ein gegenüber Magnesiumoxid leicht verstärktes Cracken. Die Propenausbeuten nach 15 h betrugen für 0,7Pt/ZnO ca. 2,4 % (anfänglich bis ca. 3,5 %), bzw. ca. 2,3 % für 0,5Pt-4,0Zn/MgO. Also ist auch reines Zinkoxid als Träger ungeeignet, obwohl Zink als Promotor im Katalysator überwiegend nicht in metallischer Form vorliegen dürfte und dennoch seine Wirkung entfaltet.

Anders als das System Pt-Sn/ZnAl₂O₄, welches im STAR-Prozess einen laufzeitstabilen, ja sogar wasserstabilen Katalysator liefert, sind demnach alkalische Träger für Pt-Zn-Dehydrierkatalysatoren ungeeignet, da sie zu schnell an Aktivität einbüßen. Einmal mehr zeigt sich hier das sehr unterschiedliche Verhalten von Pt-Zn- und Pt-Sn-Dehydrierkatalysatoren.

6.1.3.4 Redoxaktive Metalloxide und weitere Träger

Als eine weitere Gruppe von Katalysatorträgern wurden redoxaktive Metalloxide erprobt. Mit redoxaktiv bezeichnet man solche Metalle, die im Beisein eines anderen Metalls oder Moleküls ihre Valenzladung verändern können. Dabei gibt das eine Metallatom Valenzelektronen ab oder nimmt diese auf. Redoxaktive Oxide der Metalle Vanadium, Molybdän oder Mangan finden breite Anwendung als Trägermaterialien in der oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen (siehe Kap. 4.2.1). Einige dieser Stoffe wurden hier auch als Träger für Katalysatoren zur nicht-oxidativen Propandehydrierung untersucht. Weiterhin wurde eine Reihe weiterer Metalloxide als Katalysatorträger benutzt.

Stellvertretend für die verwendeten redoxaktiven Metalloxide ist in Bild 6.12 (oberer Teil) die Umsetzung an 0,5Pt-4,0Zn/Cr₂O₃ abgebildet. Dieser Katalysator lieferte innerhalb dieser Stoffklasse die besten Ergebnisse. Dennoch war nahezu keine Dehydrieraktivität zu beobachten.

Obwohl CrO_x/SiO₂ (ohne Platin) als Katalysator im Catofin-Prozess wie auch in den FBD-Prozessen erfolgreich genutzt wird (siehe Kap. 4.1.2), war der hier verwendete Katalysator Pt-Zn/Cr₂O₃ nahezu inaktiv. Koordinativ abgesättigtes Cr(III) besitzt keine Dehydrieraktivität [27]. Vermutlich lässt sich im vorliegenden Fall selbst durch Reduktion keine höher- oder auch niedervalente aktivere Oxidationsstufe erreichen.

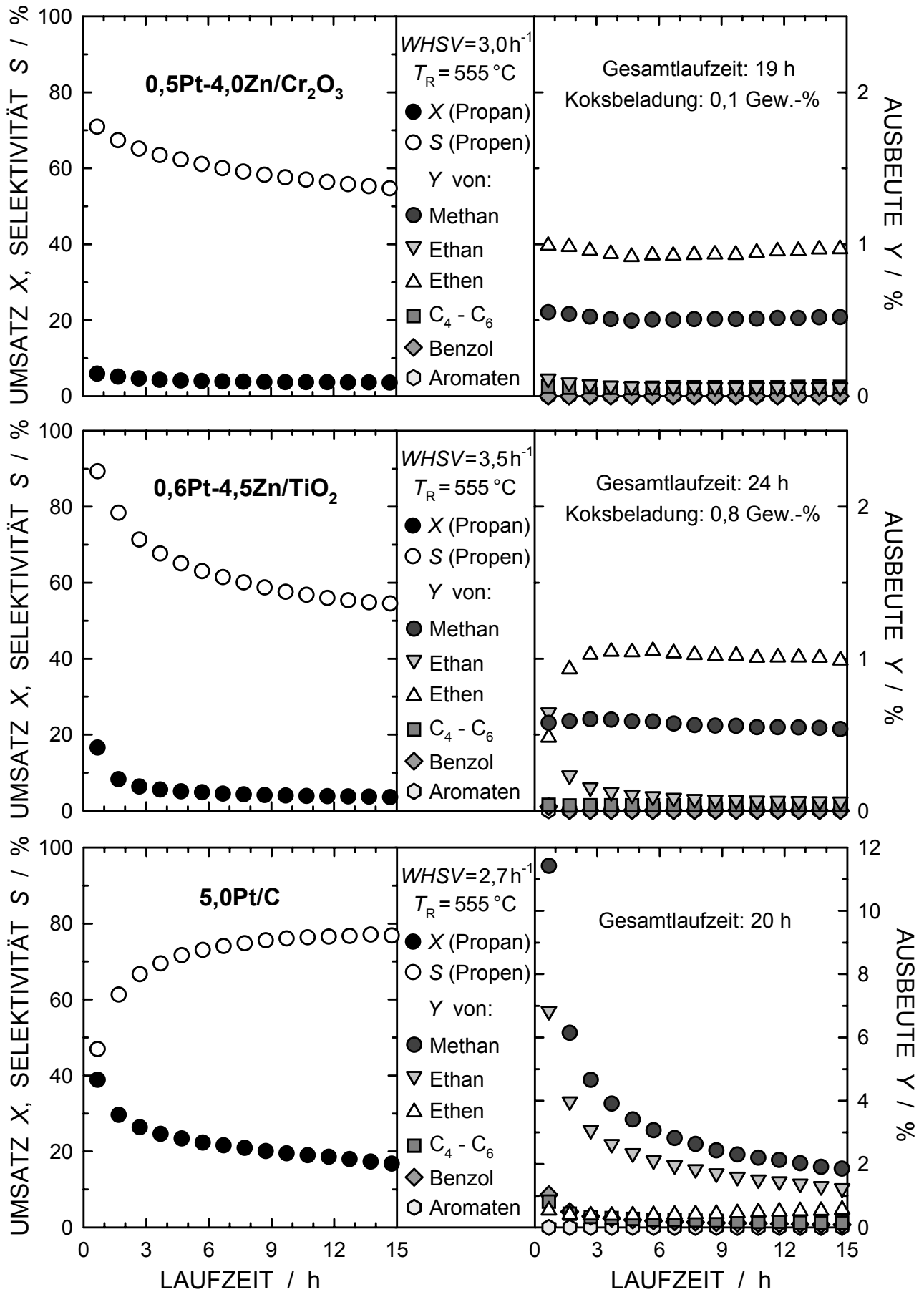


Bild 6.12: Umsetzung von Propan an weiteren Katalysatoren mit verschiedenen Trägern.

Ein anfänglicher Umsatz von ca. 7 % fiel schnell ab und erreichte binnen einer Laufzeit von 15 h mit ca. 3,5 % nahezu den ohne Katalysator erzielbaren Umsatz. In der selben Zeit sanken auch die Selektivität zu Propen von ca. 74 auf 54 % und die Propenausbeute von ca. 5,1 auf 1,9 % ab. Methan wurde gleichmäßig mit einer Ausbeute von ca. 0,5 % gebildet. Weder Benzol noch nennenswerte Mengen an Koks wurden gebildet. Obwohl nahezu inaktiv, verfügte dieser Katalysator doch über eine anfängliche, wenn auch schwach ausgeprägte Dehydrieraktivität.

Etwas besser stellt sich der anfängliche Propanumsatz dar, wenn 0,6Pt-4,5Zn/TiO₂ als Katalysator verwendet wird (siehe Bild 6.12, mittlerer Teil). Doch auch hier kam es zu einer raschen Desaktivierung ohne nennenswerte Koksablagerungen. Ein ebenfalls stagnierendes Crackniveau stand einer zurückgehenden Propenausbeute von ca. 17 bis 2 % in 15 h gegenüber. Der Umsatz sank in derselben Zeit von ca. 19 auf 3,5 %, die Selektivität zu Propen nahm von ca. 91 auf 54 % ab.

Ein sehr ähnliches Bild ergab sich bei der Verwendung von Zirkoniumdioxid anstatt Titandioxid (ohne Bild). Nahezu alle anderen verwendeten Trägermaterialien erfüllten die Voraussetzungen für einen Dehydrierungskatalysator noch schlechter und erreichten mit ihren Propenausbeuten in kurzer Zeit einen Wert nahe dem des thermischen Umsatzes von ca. 1,3 % (vgl. Bild 6.13).

Auch ein käuflicher Dehydrierkatalysator, nämlich 5,0Pt/C (Chempur), wurde untersucht (siehe Bild 6.12, unterer Teil). Zunächst erfolgte hauptsächlich Hydrogenolyse, mit einer Ausbeute bis 12 % wurde Methan gebildet. Dabei lagen die Ausbeuten von Ethan bei ca. 7 % und die von Ethen bei ca. 0,5 %, in der Summe also niedriger als diejenige von Methan. Die übergroße Aktivität dieses Katalysators produzierte sogar kurzzeitig bis zu 0,8 % Aliphaten mit mehr als 3 C-Atomen sowie über 1 % Benzol. Mit der Laufzeit allerdings veränderte sich der Charakter der Reaktion stetig hin zur Dehydrierung. Die Selektivität zu Propen stieg kontinuierlich bis ca. 77 % an. Dagegen fiel die Propenausbeute leicht von ca. 18 auf 13 % in 15 h ab, während der Gesamtumsatz schrittweise von ca. 40 auf 17 % sank.

Da der Träger aus Aktivkohle mit einer hohen inneren Oberfläche bestand, war es nicht möglich, die während der Reaktion gebildete Koksmasse zu bestimmen. Es wird aber vermutet, dass diese Masse erheblich war. Es scheint, als ob Koks für die Dehydrierung günstig ist. Dies würde auch erklären, warum Katalysatoren trotz einer Beladung mit über 30 Massen-% Koks noch aktiv sind – vorausgesetzt, der entstehende Koks lässt sich leicht von den aktiven Platinzentren weg auf die Trägeroberfläche bewegen, wie im Fall von 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ (vgl. Bild 6.8, unterer Teil).

Problematisch gestaltet sich allerdings die zu hohe Aktivität dieses Katalysators, die erst mit fortschreitender partieller Vergiftung von zu aktiven Zentren durch die Verkokung im Verlauf der Reaktion beendet werden kann. Es ist bekannt, dass zu große Platincluster die Dehydrierung stören, da diese zu stark aktiv sind [125]. Eine höhere Dispersion oder aber der Einsatz von geeigneten

Promotoren verringern diese Aktivität der Platinzentren und führen zu stärkerer Dehydrierung.

Von allen restlichen untersuchten Katalysatorträgern auf Basis der Oxide von Molybdän, Mangan, Niob, Vanadium, Wolfram, Kobalt, Kupfer, Eisen und Blei wurde nur mit WO_3 ein Propengehalt im Produktgasstrom von über 2,5 % erzielt. WO_3 ist auch in der Lage, Metathesereaktionen zu katalysieren [49]. Co_2O_3 ist bekanntermaßen ein Katalysator für die Hydrogenolyse; erwartungsgemäß bildeten sich beinahe nur Methan und viel aromatischer Koks, jedoch kein Propen. SnO_2 und CdO erwiesen sich als Katalysatorträger ungeeignet, da sie nicht reduktionsstabil sind. Die reduzierten Metalle lagen unter Reaktionsbedingungen in flüssiger Form vor. Teilweise waren sie sogar flüchtig.

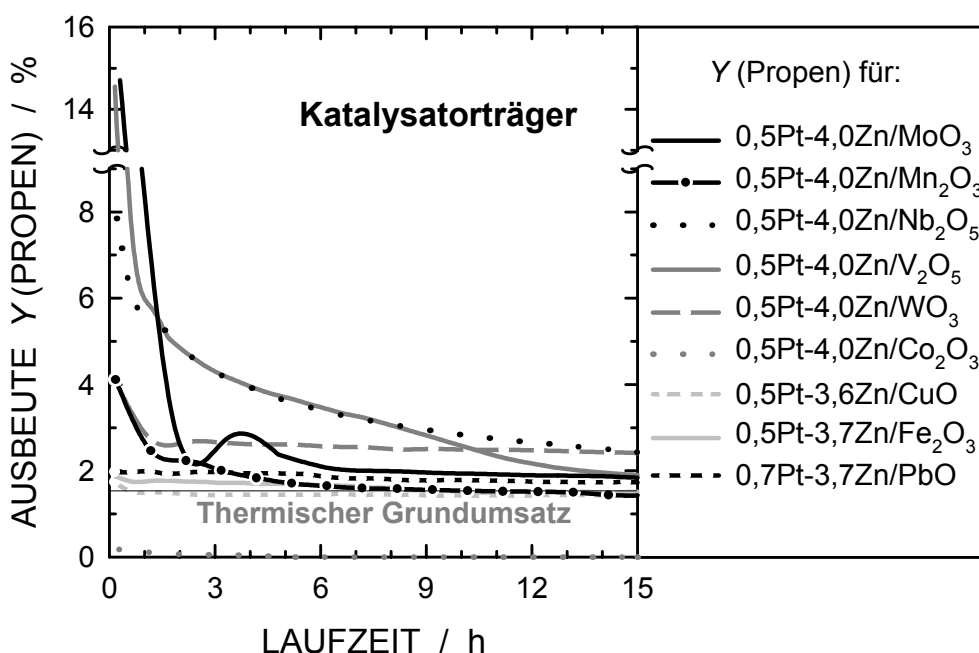


Bild 6.13: Propenausbeuten bei Umsetzungen an Katalysatoren mit verschiedenen Trägern.

Allgemein trat Cyclopropan – unabhängig von der Natur des Katalysators – immer dann als parallel gebildetes Produkt in Spuren unweit der Nachweisgrenze auf, wenn eine gut funktionierende Propandehydrierung ablief. Die maximale Ausbeute betrug bei 555 °C etwa 0,05 %. Alkine und Diene, welche bei industriellen Dehydrierungen aus Gründen ihrer hohen Polymerisierfreudigkeit als besonders unerwünscht gelten, wurden dagegen unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht detektiert. Nachweisbare Mengen an Propin, Ethin und Propadien wurden erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb von etwa 600 °C gefunden. Ebenso schienen unter üblichen Bedingungen kaum Cycloalkane gebildet zu werden. Der Grund hierfür dürfte die starke Tendenz zur weitergehenden Dehydrierung dieser Verbindungen zu Aromaten sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die chemische Natur des Trägers einen deutlichen Einfluss auf die Aktivität und Laufzeitstabilität sowie auf die Geschwindigkeit der Koksbildung und das

Crackverhalten hat. So fand z. B. auch die Gruppe um Cortright einen direkten Einfluss des Trägers auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung, vor allem mit Zinn als Promotor und Platin [171]. Übereinstimmend hebt sich Silica gegenüber Alumina oder Magnesia als derjenige Träger hervor, der den stabilsten Katalysator liefert. Saure Träger fördern die Koksbildung und desaktivieren schneller. Basische und redoxaktive Trägermaterialien dagegen liefern Katalysatoren, die praktisch sofort desaktivieren, sofern sie überhaupt Dehydrieraktivität zeigen. Silica scheint daher für das katalytische System Pt-Zn der am besten geeignete Träger zu sein.

6.2 Zusammensetzung der metallischen Aktivphase

Neben dem Trägermaterial sind vornehmlich die Dehydrierkomponente und der Promotor bzw. die Promotoren verantwortlich für die Leistungsfähigkeit des Katalysators. Dehydrierkomponenten – meist sind dies Edelmetalle wie Platin oder Palladium – benötigt ein Katalysator, um die gewünschte Reaktion überhaupt zu initiieren. Promotoren, wie z. B. Zink oder Zinn, verbessern die Fähigkeiten eines bereits funktionierenden Katalysators hinsichtlich seiner Aktivität, Selektivität und / oder Laufzeitstabilität. Im Folgenden soll nun die Bedeutung und Wirkweise dieser einzelnen Katalysatorkomponenten betrachtet werden.

6.2.1 Der promotorfreie Katalysator

Ausgehend von dem in dieser Arbeit als Standard verwendeten Katalysatortyp "0,5Pt-4Zn/SiO₂" wurden auch Proben hergestellt, welche frei von jeglichen Promotoren waren. Die einzigen möglichen Wechselwirkungen sind dann solche mit dem Trägermaterial. Kieselgel 60 (Fluka) wurde für alle weiteren Messungen als Trägermaterial benutzt.

Die Propanumsetzungen an drei Proben von 0,5Pt/SiO₂ und 0,6Pd/SiO₂ wurden untersucht. Dabei wurde auch der Fragestellung nachgegangen, in wie weit die Art der Ausgangskemikalie für die Dehydrierkomponente einen Einfluss auf das spätere katalytische Verhalten ausübt. Edelmetalle der 10. Gruppe des Periodensystems lassen sich grundsätzlich in zwei verschiedenen wasserlöslichen Varianten aufbringen: als Hexachlorosäure oder als komplexiertes Dichlorid. Im Fall von Platin bedeutete dies die Wahl zwischen der chloridreichen Säure $(\text{H}^+)_2[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder dem chloridarmen Amminkomplex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{Cl}^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Für Palladium stand ausschließlich der analoge chloridarme Amminkomplex zur Verfügung. Als Säure liegt Platin in der Valenzstufe +IV vor, im Amminkomplex besitzt es die Valenzstufe +II. Somit sind für die Reduktion der Säure pro Molekül doppelt so viele Elektronen nötig wie für die Reduktion des Komplexsalzes. Zudem wird mehr des nicht calcinierbaren und nicht vollständig (z. B. durch Waschen in verdünnter Ammoniaklösung) entfernbaren Chlorids [177] auf dem Katalysator zurückbleiben. Der edelmetallhaltige Stamm der Säure ist anionisch, während der solvatisierte Amminkomplex kationischer Natur ist. Ob letztere Eigenschaft einen Einfluss auf die Imprägnierung eines an sich neutral geladenen makroporösen Silicaträgers hat, ist allerdings fraglich.

Alle getesteten promotorfreien Katalysatoren unterlagen während der Umsetzungen einer stetigen Desaktivierung. Mögliche Ursachen hierfür sind die Sinterung der Dehydrierkomponente, die Vergiftung der aktiven Zentren durch Koks und ein Austrag des Edelmetalls während der Reaktion.

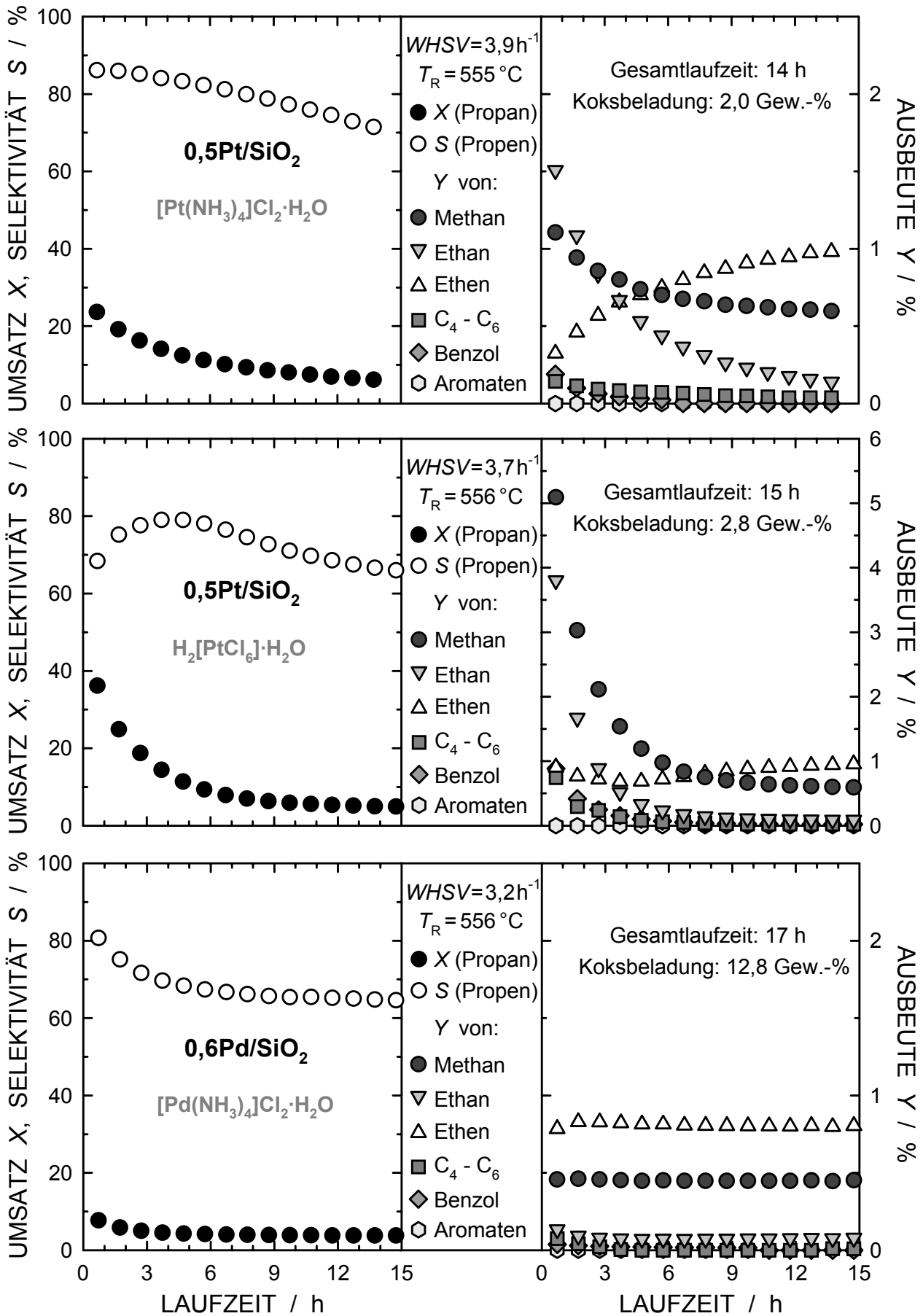


Bild 6.14: Umsetzung von Propan an promotorfreien Katalysatoren.

In Bild 6.14 ist das Laufzeitverhalten dieser drei Katalysatoren dargestellt. Der obere Teil zeigt die Ergebnisse, die an dem mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Katalysator $0,5\text{Pt}/\text{SiO}_2$ erhalten wurden. Der Umsatz und die Selektivität zu Propen fielen von anfänglich 26 % bzw. 86 % in 14 h Laufzeit auf 6 % bzw. 71 % ab. Dies entspricht einer Abnahme der Propenausbeute von ca. 22 auf 4 %. Gleichzeitig nahm das Crackniveau ab. So sank die Methan ausbeute von ca. 1,2 auf 0,6 %. Die Ausbeute von Benzol betrug anfänglich lediglich knapp 0,3 %. Da sich nach der Messung nur ca. 2,0 Massen-% Koks auf dem Katalysator detektieren ließ, scheidet eine Verkokung als Ursache für die Desaktivierung nahezu aus. Wahrscheinlicher ist eine Sinterung des Platins auf der Oberfläche des Silicatträgers. Dennoch wurde mittels Elementaranalysen vor und nach der Messung auch beobachtet, dass der Katalysator während dieses Experiments nahezu 90 Massen-% seines Platins durch Austragung verlor. Demnach erfüllen Promotoren neben einer Reduzierung von Sinterprozessen auch den wichtigen Zweck einer Verankerung der aktiven Komponenten auf dem Katalysator.

Noch ungünstiger verlief die Umsetzung an $0,5\text{Pt}/\text{SiO}_2$, welches mit $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ anstatt mit dem Tetramminkomplex "anionisch" imprägniert wurde. Zunächst erscheint dieser Katalysator aktiver als der vorherige. Die beobachtete anfängliche Aktivität beschränkt sich jedoch auf einen sehr viel höheren Crackanteil und allgemein andere Neben- und Folgereaktionen. Im Gegenteil desaktiviert die Probe sehr viel schneller als der "anionisch" imprägnierte Katalysator. So erklärt sich ein anfänglicher Umsatz von über 37 % z. B. mit dem Auftreten von zeitweise über 5 % Methan sowie beinahe 5 % der C_2 -Bausteine Ethan und Ethen, ca. 0,8 % C_{4+} -Aliphaten und ca. 0,9 % Benzol. Obwohl die Selektivität zu Propen zeitweise ca. 80 % erreichte, fiel die Propenausbeute kontinuierlich von maximal 28 auf nur etwa 3 % ab. Auch fand sich mit ca. 2,8 Massen-% etwas mehr Koksniederschlag als beim ersten untersuchten Katalysator. Dies ist vor allem auf die höhere Anfangsaktivität zurückzuführen.

Noch schlechtere Ergebnisse lieferte die Verwendung von Palladium anstatt Platin. Der Träger wurde dabei mit $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ imprägniert. Dieser Katalysator produzierte, obwohl kaum dehydrieraktiv, in 17 h immerhin 12,8 Massen-% Koks auf seiner Oberfläche. Methan findet sich mit einer gleichbleibenden Ausbeute von knapp 0,5 %. Der Umsatz von Propan sank in den ersten 6 h von ca. 10 auf 4 % ab, die Selektivität zu Propen von ca. 82 auf 64 % und die Propenausbeute von ca. 8 auf 2,4 %.

Auch in Umsetzungen mit $0,5\text{Pd}-4,0\text{Zn}/\text{SiO}_2$ (ohne Bild) bestätigte sich diese Tendenz von Palladium zu einer stärkeren Koksproduktion gegenüber dem platinhaltigen Analogon. Auch kam es bei der palladiumhaltigen Probe zu einem drastischen Abfall von Aktivität, Selektivität und Ausbeute, wenn auch anfänglich ein Umsatz von nahezu 24 % und eine Propenausbeute von gut 20 % bei einer Selektivität von ca. 87 % erreicht wurden. Palladium scheint daher als

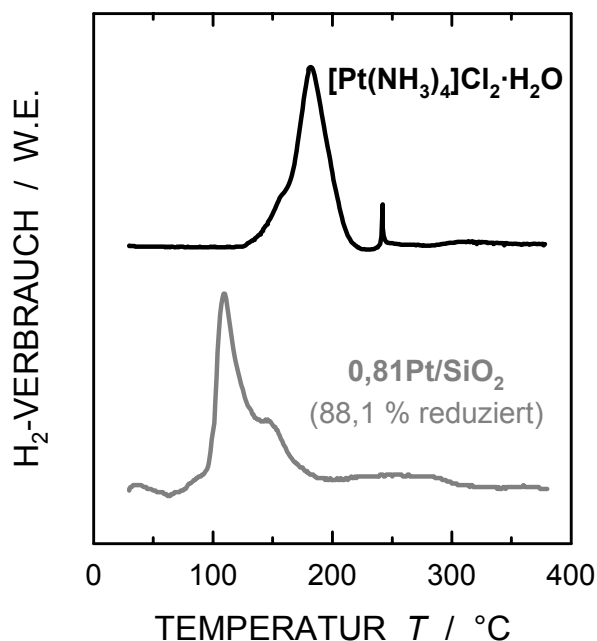


Bild 6.15 TPR-Profile von Platinsalz und platinimprägniertem Silica.

Dehydrierkomponente eher ungeeignet, obwohl es eine Dehydrieraktivität besitzt.

Bei der Betrachtung der TPR-Signale von reinem chloridarmen Platinsalz und einem Silicaträger, der mit diesem Salz imprägniert wurde, findet sich ein komplett anderer Signalverlauf (siehe Bild 6.15). Während das reine Salz auf Quarzglaswolle eine Schulter bei etwa 157 °C aufweist und das Maximum des Signals bei 182 °C liegt, ist das gesamte Signal bei der auf Silica imprägnierten Probe in Richtung niedrigerer Temperaturen, also höherer Edelmheit hin verschoben (siehe Tab. 6.7). Auch liegt das Hauptmaximum mit ca. 110 °C vor einer deutlich ausgeprägten Schulter bei 146 °C. Dagegen bleibt das reproduzierbare scharfe Signal

des Platinsalzes bei 242 °C in der Darstellung der imprägnierten Probe gänzlich aus. Aus der Überprüfung der TPR-Daten ergibt sich weiterhin, dass nicht das gesamte Platinsalz, welches auf den Träger imprägniert worden war, auch tatsächlich für die TPR detektierbar reduziert werden konnte. Vermutlich wurde ein geringer Anteil, im vorliegenden Fall etwa 12 % des vorhandenen Platins, bereits vor der Untersuchung mittels TPR durch die Imprägnierung und die anschließende Trocknung reduziert.

Tab. 6.7: TPR: Reduzierbarkeit von reinem und auf Silica imprägniertem Platinsalz.

Probe	Reduktionsmaxima bei T / °C	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-%
[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O	(157), 182 , 242	100	100
0,8Pt/SiO ₂	110 , (146)	143	88,1

Da es sich bei Platin um ein Edelmetall handelt und dieses komplexe Platinsalz sich bereits bei niedrigen Temperaturen, z. B. auch durch die Oxidation seiner Liganden, spontan teilweise selbst reduzieren kann, bergen bereits die durchgeführten Trocknungsprozesse die Gefahr einer partiellen Autoreduktion [198-200]. Deshalb können die erhaltenen Integrale geringer als erwartet ausfallen. Der in den Tabellen erwähnte sogenannte relative Wasserstoffverbrauch bezieht sich auf das erwartete TPR-Integral, wenn die Probe zu 0,5 Massen-% aus reinem Platin – in Form von ideal aufgebrachtem [Pt(NH₃)₄]Cl₂ · H₂O – bestehen würde. Eine solche ideale Standardprobe hätte dann den Wert 100. Die Reduzierbarkeiten dagegen beziehen sich auf den realen Wasserstoffverbrauch

im Verhältnis zum vorhandenen Metall. So liegt der relative Wasserstoffverbrauch wegen der Platinbeladung von 0,81 anstatt 0,5 Massen-% mit 134 über dem Zielwert 100, obwohl effektiv nur 88,1 % des vorhandenen Platins während der TPR reduziert wurden. Dieser relative Wasserstoffverbrauch ist daher eine Maßeinheit, die als Referenz die Probenmasse und nicht das vorhandene reduzierbare Metall verwendet und einzig die Größenordnung des Signals wiedergibt. Wie auch beim katalytischen System "0,5Pt-4Zn/SiO₂", welches in Form von drei unterschiedlichen Proben vorliegt, wurden im Laufe der Experimente zwei verschiedene Chargen, nämlich 0,5Pt/SiO₂ und 0,8Pt/SiO₂ verwendet.

6.2.2 Katalytische Systeme mit einem Promotor

6.2.2.1 Zink als Promotor

Die Umsetzung von Propan an 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ wurde bereits in Kap. 6.1.2.2 (siehe Bild 6.8, unterer Teil) ausführlich betrachtet. Als maximaler Umsatz wurden ca. 28 % bei einer Selektivität zu Propen von ca. 91 % gemessen. Dies entsprach einer Propenausbeute von ca. 25 %. Der Katalysator, welcher eine gute Laufzeitstabilität besaß, wies nach 17-stündigem Betrieb einen Koksgehalt von ca. 17,4 Massen-% auf. 0,5Pd-4,0Zn/SiO₂ (ohne Bild) dagegen unterlag einer schnellen und vollständigen Desaktivierung und wird hier nicht weitergehend besprochen.

Sowohl der Platin- als auch der Zinkgehalt in Pt-Zn/SiO₂-Proben wurden daraufhin systematisch variiert. Es zeigte sich, dass eine Variation des Platingehalts zwischen 0,1 und 1,0 Massen-% einen allmählichen, äußerst schwachen Anstieg der Ausbeute an Nebenprodukten bei gleichzeitig kaum veränderter Dehydrieraktivität ergab (ohne Bild). Gleichzeitig stieg dabei die Laufzeitstabilität leicht an. Platinfreies 3,9Zn/SiO₂ lieferte erwartungsgemäß nur den thermischen Grundumsatz, zeigte also keinerlei Dehydrieraktivität. Die erhaltenen Ergebnisse aus den Propanumsetzungen an Proben mit variiertem Zinkgehalt nach zweistündiger Laufzeit sind in einem Balkendiagramm dargestellt (siehe Bild 6.16).

Anders als bei der Variation des Platingehalts wird durch eine Variation des Zinkgehalts in dieser Katalysatorgruppe eine deutliche Abnahme der Ausbeute aller Nebenprodukte sichtbar. Die Ausbeute an Propen nimmt entsprechend zu. Somit gelang es, durch die Verwendung eines Katalysators mit 7,3 Massen-% Zink gegenüber dem zinkfreien die Ausbeute der Nebenprodukte zu halbieren. Gleichfalls blieben mit steigendem Zinkgehalt das Mengenverhältnis der Nebenprodukte zueinander, wie auch der Umsatz, nahezu konstant. Generell sind höhere Zinkgehalte also günstig.

In Bild 6.17 sind die TPR-Profile sowohl der im Platingehalt (linke Seite) als auch im Zinkgehalt (rechte Seite) variierten Proben aufgeführt. Die Signalmaxima und die jeweiligen Reduzierbarkeiten aller Proben sind in Tab. 6.8 wiedergegeben.

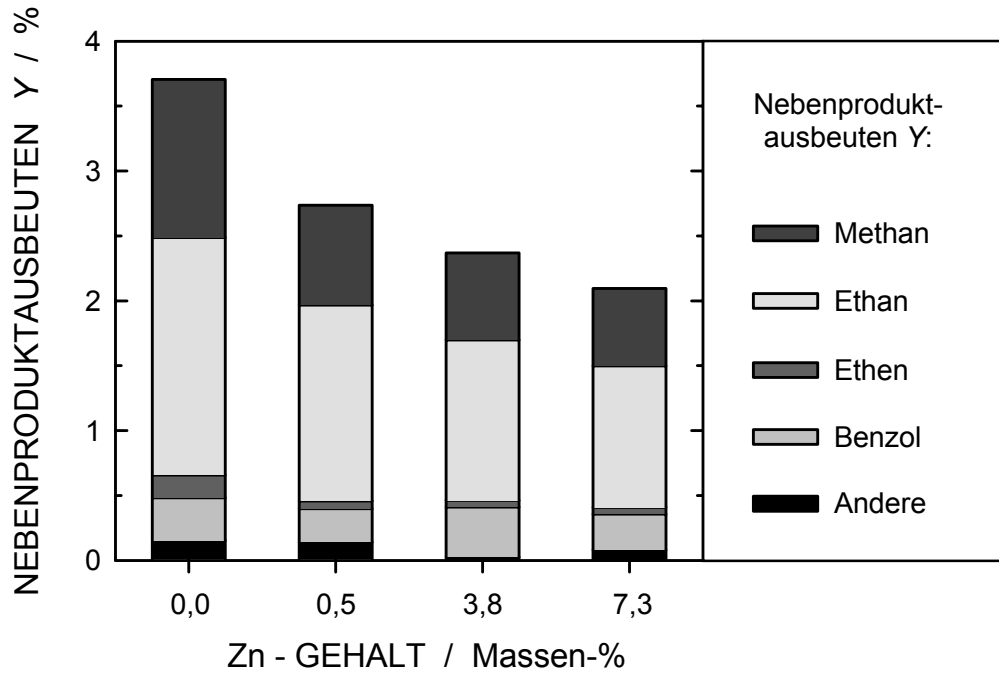


Bild 6.16: Produktverteilungen bei Umsetzungen an Platin-Zink-Katalysatoren mit variiertem Zinkgehalt nach 2 h Laufzeit (0,0 % Zn: nach 0 h Laufzeit).

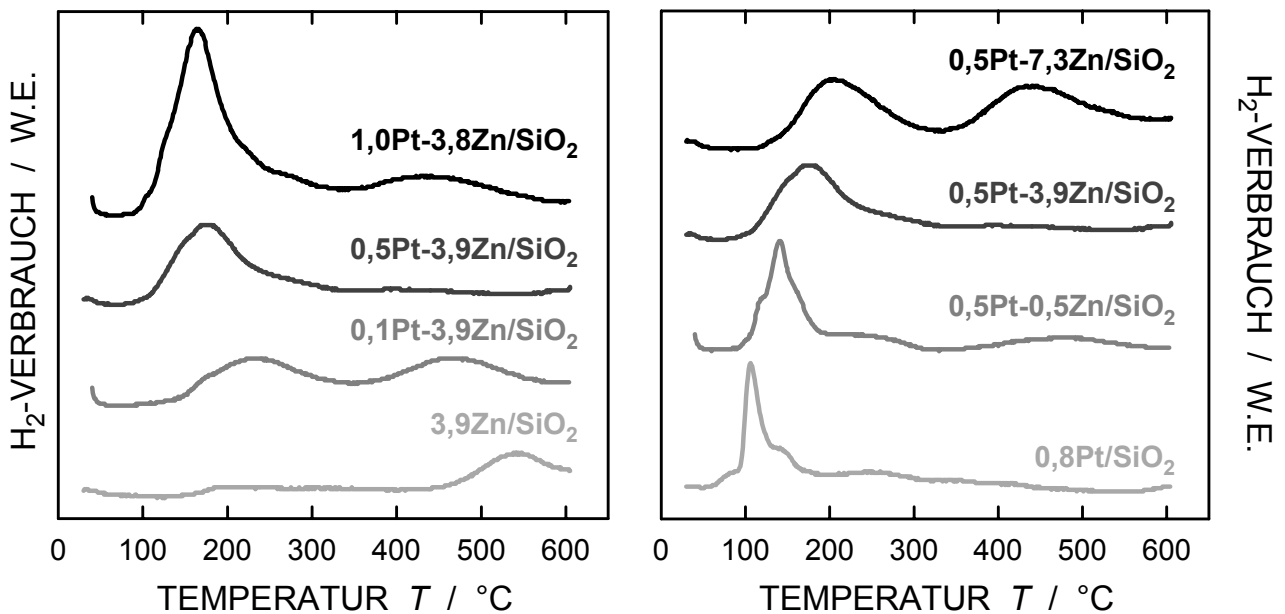


Bild 6.17: TPR-Profile bei Platin-Zink-Katalysatoren mit variiertem Platin- (linke Seite) und Zinkgehalt (rechte Seite).

Mit zunehmendem Platingehalt in einer Probe sinkt die Temperatur des Hauptmaximums der TPR-Profile in Richtung niedrigerer Reduktionstemperatur, bzw. höherer Edelmheit, von 234 °C auf 165 °C. Auch ein Nebenmaximum bei höherer Temperatur bewegt sich mit ansteigendem

Platingehalt von 542 °C bis auf 436 °C abwärts. Während dieses Nebenmaximum mit zunehmendem Platingehalt schwächer wird, steigt das Hauptmaximum an. Bei 3,9Zn/SiO₂ ist nahezu ausschließlich das Nebenmaximum sichtbar, welches offensichtlich eine Teilreduktion einer sehr unedlen, zinkreichen Spezies darstellt. Die Gesamtmengen an reduzierten Metallen bei Temperaturen bis 600 °C lagen bei nur ca. 2 % im platinfreien und knapp 22 % im platinreichsten Katalysator. In jedem Falle war die Reduktion des gesamten Platins gewährleistet. Diese Reduktion lief hauptsächlich innerhalb des edleren Hauptsignals bei etwa 200 °C ab.

Tab. 6.8: TPR: Reduzierbarkeit von Katalysatoren mit unterschiedlichen Platin- und Zinkgehalten.

Katalysator	Reduktionsmaxima bei T / °C	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-%	
			nur Platin	Gesamt
1,0Pt-3,8Zn/SiO ₂	165 , 436	533	266	21,6
0,5Pt-3,9Zn/SiO ₂	196	343	336	14,0
0,1Pt-3,9Zn/SiO ₂	234 , 466	228	1138	9,7
3,9Zn/SiO ₂	(184), 542	50	-	2,1
0,5Pt-7,3Zn/SiO ₂	206 , 439	341	341	7,7
0,5Pt-3,9Zn/SiO ₂	196	343	336	14,0
0,5Pt-0,5Zn/SiO ₂	(121), 142 , (237), 479	218	218	54,7
0,8Pt/SiO ₂	110 , (146)	143	88	88,1

Wird dagegen der Platingehalt konstant bei ca. 0,5 Massen-% gehalten und der Zinkgehalt der Proben im Bereich zwischen 0 und 7,3 Massen-% variiert, so verschiebt sich der Gesamtcharakter des TPR-Profiles in Richtung unedlerer Bereiche, also höherer Reaktionstemperaturen. Der scharfe, typische Verlauf des zinkfreien Katalysators 0,8Pt/SiO₂ mit seinem nadelförmigen Signal bei 110 °C und der darauf folgenden Schulter bei 146 °C teilt sich bei einer Zugabe von nur 0,5 Massen-% Zink in ein Triplet auf, steigt mit seinem Hauptsignal auf 142 °C an und flacht dabei deutlich ab. Bei 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ angelangt, laufen alle Teilsignale in einem einzigen, breiten Hauptsignal mit Maximum bei 196 °C zusammen. Ein weiterer Anstieg des Zinkgehalts bei 0,5Pt-7,3Zn/SiO₂ resultiert in der deutlichen Ausbildung eines Nebenmaximums, welches bei 439 °C liegt. Während die Ausbildung dieses Nebenmaximums in erster Linie eine Frage des Zinkgehalts ist, wird dessen Position ausschließlich durch den Platingehalt vorgegeben (bei 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ war dieses Nebenmaximum äußerst schwach ausgeprägt). Dagegen wird das Hauptmaximum in seiner Stärke durch den Platingehalt und in seiner Position sowohl durch den Platin- als auch den Zinkgehalt beeinflusst. Die Gesamtmenge des reduzierbaren Metalls stieg mit wachsendem Zinkgehalt immer schwächer an und strebte im vorliegenden Fall bei einem Äquivalent, welches einem alleinigen Platingehalt von ca. 3,5 Massen-% entspräche, einer

Sättigung entgegen. Das bedeutet, dass die Menge an reduzierbarem Zink begrenzt ist und direkt vom Platingehalt abhängt.

Allgemein stellen alle Katalysatoren, insofern sie sowohl Platin als auch Zink enthalten, eine Gruppe hochselektiver und im höchsten Maße laufzeitstabiler Systeme dar. Einzige Ausnahme bildete dabei die Probe 0,1Pt-3,9Zn/SiO₂, welche leichte Desaktivierungserscheinungen aufwies. Sobald also genügend Platin und eine hinreichende Menge an Zink auf dem Katalysator vorhanden sind, kommt bereits die volle Wirkung der Promotorkomponente zur Geltung. Die eigentlichen Stoffmengenverhältnisse für $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Zn}}$ sind unerheblich.

Promotorfreie Katalysatoren zeichnen sich aufgrund einer verstärkten Sinterungstendenz durch relativ große Metallpartikel aus. Der Haupteffekt der Promotoren Zink oder Zinn ist die Vergrößerung der Dispersion des Platins auf dem Träger. Umstritten ist, ob eine echte Legierungsbildung zwischen Platin und dem Promotormetall oder eine feine Verteilung kleiner Platindomänen den gewünschten Effekt bewirkt (geometrischer Effekt; siehe Kap. 4.2.2.2). In beiden Fällen kommt es zu einer größeren räumlichen Trennung von aktiven Platinzentren, so dass entweder die atomaren Abstände zwischen den Platinatomen oder der mittlere Abstand zwischen den Platindomänen anwächst. Die Gitterkonstante d in metallischem Platin beträgt 0,278 nm; die Anordnung entspricht der einer kubisch dichtesten Packung (ccp) [201]. Deshalb erscheint bei einem Vorhandensein genügend großer, reiner Platindomänen in einem Röntgenbeugungs-

diffraktogramm (XRD) nahe $2\theta = 40^\circ$ ein Reflex, der die gleichmäßigen Abstände in diesen Platindomänen widerspiegelt. Grundlage der Ermittlung dieses Reflexes erster Ordnung ($n = 1$) ist – bei genauer Kenntnis der eingestrahelten Wellenlänge λ – die Bragg'sche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (6.1)$$

Während dieser Reflex bei einer zinkfreien Probe problemlos zu lokalisieren war, fand man keinen derartigen Reflex bei einer zinkhaltigen Probe, weder nahe dem Winkel 40° noch an anderer Stelle (siehe Bild 6.18). Selbst wenn also reine Platindomänen noch vorhanden gewesen wären, so müsste deren Größe drastisch reduziert worden sein. Ebenso wahrscheinlich sind allerdings auch die

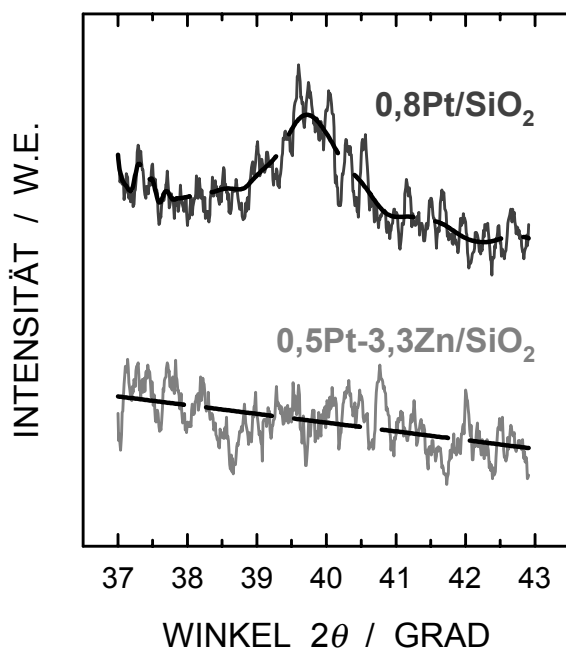


Bild 6.18 Röntgenpulver-Diffraktogramm im Bereich des metallischen Platins.

Ausbildung echter intermetallischer Verbindungen zwischen Platin und Zink. Nachweislich befinden sich also intakte metallische Platincluster auf unpromovierten Katalysatoren. Im Unterschied dazu steigt bei einer Verwendung von Promotoren wie Zink die Dispersion von Platinatomen so stark an, dass kein einheitlicher Reflex mehr sichtbar ist. Vermutlich ist es gerade diese Erhöhung der Platindispersion, welche die überragende Wirkung der Promotoren verursacht. Unter den Vorteilen, die eine Erhöhung der Dispersion mit sich bringt, sind die Verhinderung von Sintervorgängen und eine Erhöhung der aktiven Oberfläche zu nennen. Zudem reduziert die Beigabe eines Promotormetalls den Austrag der aktiven Metallphase drastisch (siehe Kap. 6.2.3.2). Außerdem wird im Zusammenhang mit der Zugabe von Zink oder Zinn zu einem platinimprägnierten Katalysator auch das Vorhandensein eines elektronischen Effekts diskutiert (siehe Kap. 4.2.2.2).

6.2.2.2 Zinn als Promotor

Wird Zinn anstatt Zink als Promotor in platinhaltigen Silica-Katalysatoren verwendet, so verliert das katalytische System seinen leicht alkalischen Gesamtcharakter. Während industriellen Katalysatoren, wie jenen im Oleflexprozess, mittels Alkalizusätzen die Basizität wiedergegeben wird, sollte hier, mit Rücksicht auf eine bessere Vergleichbarkeit, bewusst auf Zusätze von Fremdelementen verzichtet werden. Durch die Imprägnierung mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden allen zinnhaltigen Katalysatoren ohnehin höhere Mengen an Chlorid zugegeben als dies bei den analogen zinkhaltigen der Fall war. Die Ergebnisse der Umsetzungen an diesem Katalysator, 0,5Pt-3,2Sn/SiO₂, sind in Bild 6.19 (oberer Teil) wiedergegeben.

Dieser Katalysator unterlag einer mäßigen Desaktivierung. Angefangen von einem Umsatz von ca. 26 % und einer Selektivität zu Propen von ca. 91 % – dies entsprach einer Propenausbeute von ca. 24 % – nahm der Umsatz in 15 h auf ca. 13 % ab. Dies bedeutete bei einer auf ca. 85 % gesunkenen Selektivität eine Propenausbeute von ca. 11 %. Nahezu unverändert blieb die geringe Crackaktivität des Katalysators. Die Methanausbeute verlief nahe 0,7-0,6 %, die Ausbeuten von Ethan und Ethen – in Abhängigkeit von dem aus der Dehydrierung stammenden Wasserstoff – genau spiegelbildlich zueinander oberhalb, bzw. unterhalb dieser Linie. Damit ist zum einen ersichtlich, dass neben der Spaltung von C₃ kein zusätzliches Ethan gebildet wurde. Zum anderen ist das Crackverhalten, anders als bei den zinkhaltigen Katalysatoren, entkoppelt von der Dehydrierleistung, bzw. deren Desaktivierung.

Obwohl dieser Katalysator nach 22 h Laufzeit nur 1,8 Massen-% Koks aufwies, desaktivierte er. Folglich sollte nicht die Verkokung, sondern andere Prozesse wie eine mögliche Sinterung des Platins oder auch eine Verflüssigung der Metallphase (Schmelzpunkt von reinem Zinn: ca. 232 °C) dafür verantwortlich gewesen sein. Die geringe Verkokung lässt sich mit einer äußerst schwachen

Benzolbildung begründen, welche für zinnhaltige Katalysatoren charakteristisch erscheint. Lediglich ca. 0,04 % Benzol ausbeute ließen sich zu Beginn der Umsetzung detektieren. Dagegen bildeten sich kürzerkettige Nebenprodukte, vor allem Butane und Butene. Sie erreichten anfangs eine Ausbeute von ca. 0,2 %. Wenn dieser Katalysator eine stabile Dehydrierleistung wie der alkalihaltige Oleflex-Katalysator K-Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ erbringen könnte, so wären durchaus hohe Olefinselektivitäten wie in den großindustriellen Verfahren möglich (siehe Kap. 4.1.2).

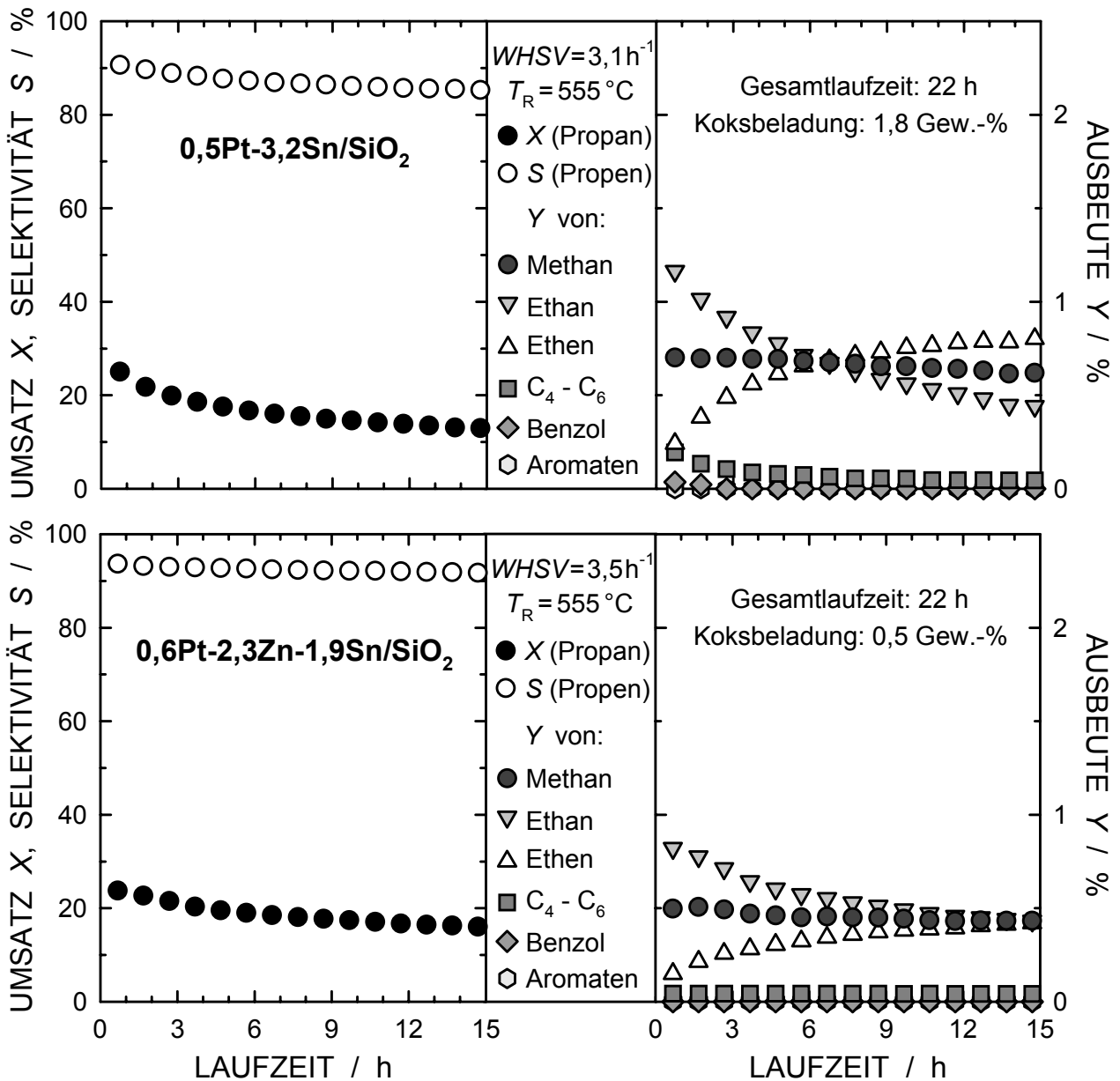


Bild 6.19: Umsetzung von Propan an zinnhaltigen Katalysatoren.

Mit dem Katalysator 0,6Pt-2,3Zn-1,9Sn/SiO₂ wurde der Versuch einer gemischten zink- und zinnhaltigen Probe unternommen. Es zeigte sich jedoch, dass sich auf diesem einfachen Wege nicht unbedingt nur die Vorteile dieser beiden Promotoren verbinden ließen. Zwar wurde das Ziel einer noch höheren Produktselektivität durch die weitere Absenkung der C₄- und Cracknebenprodukte

erreicht. Der geschaffene Katalysator war jedoch keineswegs frei von Desaktivierung.

Eine um den Faktor 2 bis 3 verlangsamte Desaktivierung senkte den Umsatz innerhalb der ersten 15 h von ca. 24 auf 16 % ab. In derselben Zeit schrumpfte die Propenausbeute von ca. 23 auf 15 %, wobei sich die Propenselektivität nur schwach von ca. 94 auf 92 % veränderte. Die Methanausbeute lag bei ca. 0,5 %, die anfängliche Ausbeute von C₄₊-Aliphaten unter 0,05 %. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden. Der Koksgehalt nach 22 h Laufzeit lag bei nur 0,5 Massen-%. Der Versuch aber, die hohe Selektivität der zinnhaltigen Proben mit der notwendigen stabilen Langzeitlaufleistung der zinkhaltigen Varianten zu koppeln, schlug damit fehl. Weitere Proben mit zwei simultan aufgebrauchten Promotoren werden in Kap. 6.2.3 eingehend beschrieben.

Es gibt, wie bereits erwähnt, verschiedene Möglichkeiten, Zinn auf einen Träger aufzubringen. Neben der Aufbringung organischer Zinnverbindungen wie Tributylzinnacetat in Pentan und der anschließenden Zersetzung dieser luftempfindlichen Substanzen [125] sind es vor allem die nasschemischen Methoden der Imprägnierung und – eine Ionenaustauschkapazität des Trägermaterials vorausgesetzt – des Ionenaustauschs. Sowohl durch die apparative Einfachheit als auch aus Kostengründen wird meist die Imprägnierung gegenüber anderen Methoden bevorzugt. Doch auch für die Imprägnierung von Zinnsalzen gibt es verschiedene Varianten. Es zeigte sich z. B., dass SnSO₄ für die Aufbringung von Zinn ungeeignet ist, da Spuren von verbliebenem Schwefel, welche sich auch durch eine Calcination nicht vollständig entfernen lassen, als sehr effektives Katalysatorgift wirken und keine Dehydrieraktivität aufkommen lassen. Die meisten anderen verfügbaren wasserlöslichen Zinnsalze dagegen enthalten uncalcinierebare Anionen. Meist sind dennoch die jeweiligen Chloride das Mittel der Wahl.

In der Literatur wird SnCl₂ der besseren Löslichkeit halber oft sogar im HCl-sauren Medium oder in Ethanol zugegeben und der Träger dann, nach erfolgter Calcinierung, mit einem Alkalisalz neutralisiert [175]. An anderer Stelle wird beschrieben, wie freies Chlorid durch eine Wäsche in verdünntem wässrigen Ammoniak wieder herausgelöst wird [177]. Allgemein wird die Zugabe größerer Mengen Chlorids zu den Katalysatoren eher als skeptisch angesehen, wenn auch meist als kleinstes Übel akzeptiert.

6.2.2.3 Kupfer als Promotor

Im Hinblick auf spätere Experimente, in welchen bimetallische Promotorkombinationen auf Basis von Kupfer-Zink (siehe Kap. 6.2.3.1) und Kupfer-Zinn (siehe Kap. 6.2.3.2) auf silicageträgerten Platinkatalysatoren verwendet werden, sollte auch die Umsetzung an einem nur mit Kupfer als Promotor versehenen Katalysator untersucht werden. Kupfer ist kein klassischer Promotor für Dehydrierreaktionen. Dennoch werden z. B. Raney-Kupfer oder Cu/SiO₂ zur Dehydrierung von Alkoholen [202, 203] oder zur Aromatisierung von Propan [204] genutzt. Sogar über die

Dehydrierung von langkettigen Paraffinen mit einem Katalysator der Zusammensetzung K-Cu-Pt/ Al_2O_3 [205] und die Dehydrierung von Ethan unter Zuhilfenahme von Rh-Cu/ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [206] wurde in der Patentliteratur berichtet. Der Einsatz von Kupfer als Promotor anstatt Zink oder Zinn lieferte, ebenso wie die Verwendung von $0,5\text{Pt}-3,2\text{Sn}/\text{SiO}_2$, einen desaktivierenden Katalysator (siehe Bild 6.20). Jedoch schritt die Desaktivierung sehr viel langsamer voran, als dies bei der zinnhaltigen Probe der Fall war (siehe Kap. 6.2.2.2). Auch ging die Abnahme der Dehydrieraktivität einher mit einer noch stärkeren Abnahme der anfänglich starken Crackreaktionen.

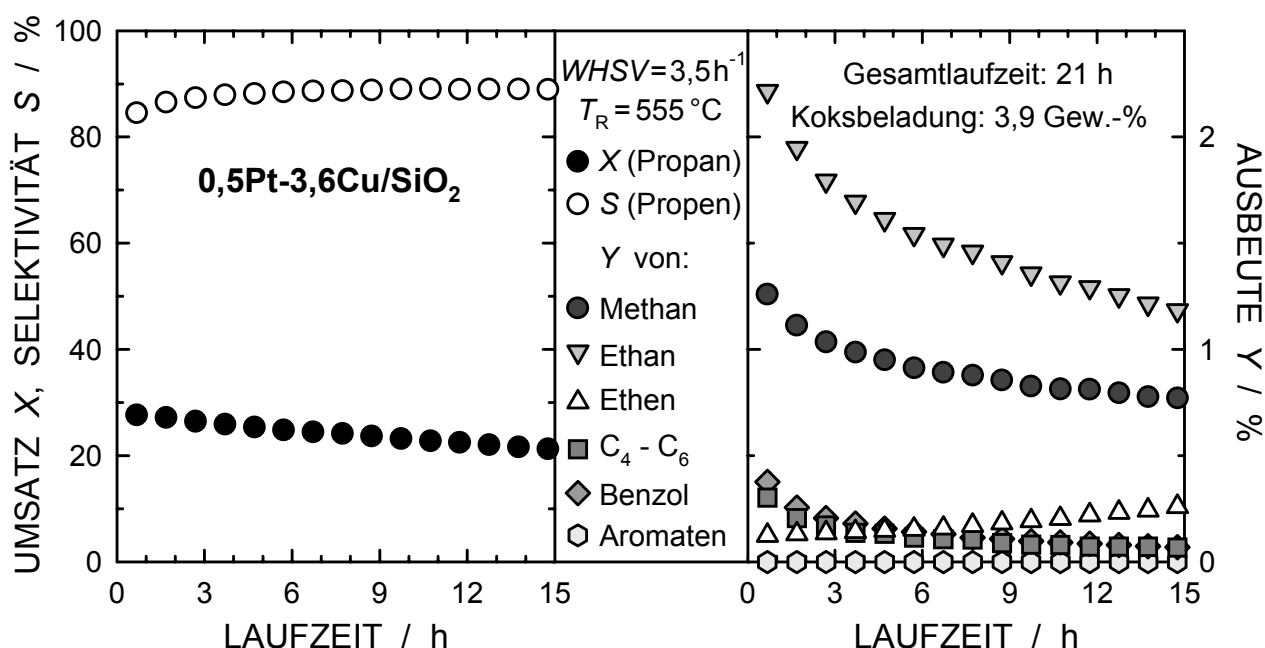


Bild 6.20: Umsetzung von Propan an einem kupferhaltigen Katalysator.

Deshalb nahm die Selektivität im Verlauf der Reaktion von ca. 85 auf 89 % sogar noch kontinuierlich zu, obwohl der Umsatz innerhalb des Beobachtungsfensters von 15 h von ca. 28 auf 21 % und die Propenausbeute von ca. 23 auf 19 % absanken. Auch z. B. die Methanausbeute reduzierte sich stetig von anfänglichen ca. 1,3 auf 0,8 %. Ebenso schwanden im Verlauf der Umsetzung die Benzol- (ca. 0,4 %) und C₄-Aliphatenausbeute (ca. 0,3 %).

Mit einem Koksgehalt von ca. 3,9 Massen-% nach einer Laufzeit von 21 h lag dieser Katalysator in seiner Verkokung zwar doppelt so hoch wie z. B. $0,5\text{Pt}-3,2\text{Sn}/\text{SiO}_2$, dennoch befand sich sein Koksgehalt noch um ein Vielfaches unter den Werten, die zinkhaltige Katalysatoren nach ihrer Benutzung aufwiesen. Ein weiterer Vorteil dieses katalytischen Systems ist der geringere Preis für Kupfersalze, wie auch die (z. B. gegenüber Zinnsalzen) einfachere Aufbringung durch deren höhere Löslichkeit. Dennoch ist solch ein Katalysator in der vorliegenden Form aufgrund seiner spürbaren Desaktivierung kaum für eine industrielle Anwendung interessant.

6.2.2.4 Weitere verwendete Promotoren

In einer Reihe von Experimenten wurden verschiedene Metallzusätze auf ihre Eignung als Promotoren untersucht. Im Einzelnen waren dies neben Zink, Zinn und Kupfer auch Magnesium, Chrom, Eisen, Nickel und Silber. Neben den bereits besprochenen Katalysatoren soll hier vor allem das Dehydrierverhalten von 0,5Pt-3,1Ag/SiO₂ aufgezeigt werden. Silber wird, wie auch Kupfer, als sekundärer Promotor in bimetalischen, mit Zink oder mit Zinn gemischten Systemen verwendet und ausführlich in Kap. 6.2.3.3 beschrieben.

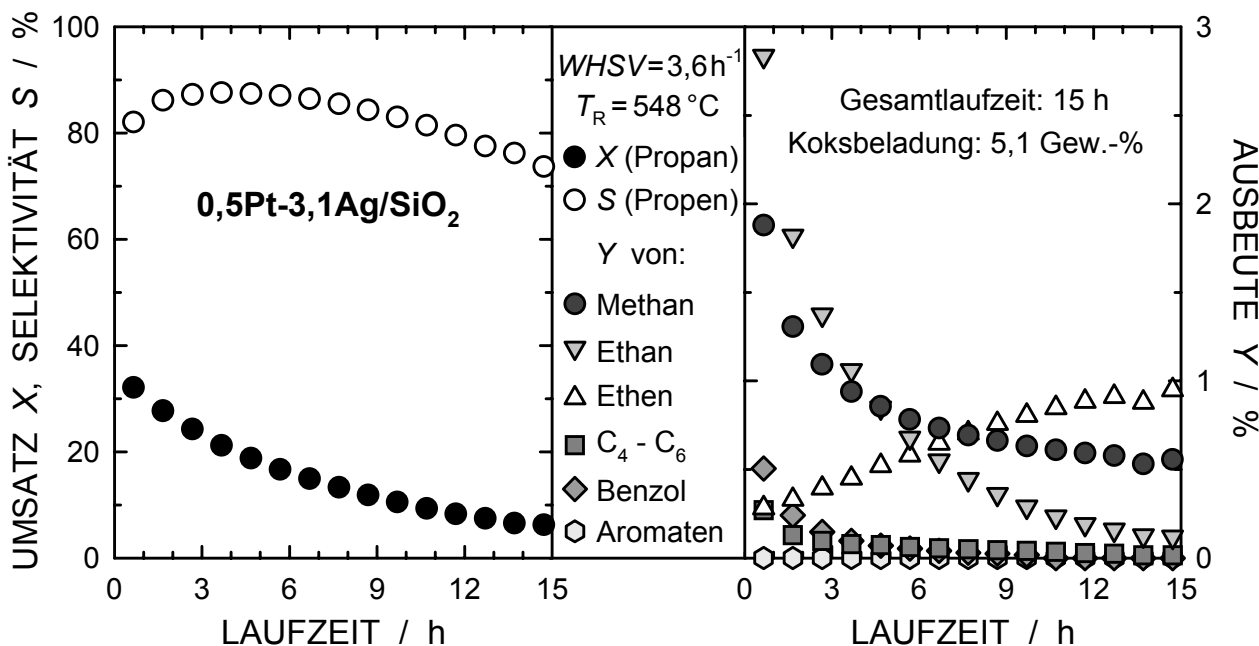


Bild 6.21: Umsetzung von Propan an einem silberhaltigen Katalysator.

Wie aus Bild 6.21 ersichtlich, desaktivierte auch der Katalysator 0,5Pt-3,1Ag/SiO₂ deutlich. Es ist interessant, dass 3,8Ag/SiO₂ als die einzige platinfreie Probe aus der Reihe 3,9Zn/SiO₂ – 3,7Sn/SiO₂ – 4,0Cu/SiO₂ – 3,8Ag/SiO₂ einen leichten, aber signifikanten anfänglichen Umsatz von ca. 6,3 %, bzw. eine anfängliche Propenausbeute von ca. 4,5 % aufwies (ohne Bild). Mit allen anderen platinfreien Proben wurde nur der thermische Grundumsatz erreicht. Silber besitzt also selbst eine gewisse Dehydrieraktivität.

Ähnlich wie am Katalysator 0,5Pt-3,6Cu/SiO₂ stieg an 0,5Pt-3,1Ag/SiO₂ die Selektivität zu Propen von zunächst ca. 70 % auf ein Maximum von 88 % an, bevor sie wieder absank und nach 15 h Laufzeit einen Wert von ca. 73 % aufwies. In dieser Zeit verringerte sich der Umsatz von ca. 35 auf 6 % und die Propenausbeute von ca. 26 auf 4 %. Die Desaktivierung schritt etwa um den Faktor 4 bis 5 schneller voran als beim Kupfer-Katalysator. Die anfängliche Aktivität war bei der silberhaltigen Probe aber größer. Wie auch bei 0,5Pt-3,6Cu/SiO₂ fiel gemeinsam mit der Gesamtaktivität auch die Crackaktivität ab. Im Fall der Methanausbeute bedeutete dies einen Abfall

von ca. 3,5 auf 0,55 %. Benzol trat zu Beginn der Umsetzung mit ca. 1,2 % und die C₄+-Aliphaten mit ca. 0,3 % Ausbeute auf. Die Koksbeladung betrug nach einer Gesamtlaufzeit von 15 h ca. 5,1 Massen-% und lag damit etwas höher als diejenige des Katalysators mit Kupfer als Promotor.

Metallisches Silber findet heute vor allem in Form von Cs-Ag/Al₂O₃ als Katalysator für die Ethylenoxidproduktion Verwendung [12, 207, 208].

In Bild 6.22 sind die Propenausbeuten wiedergegeben, die sich bei Umsetzungen an Platin-katalysatoren mit verschiedenen monometallischen Promotorelementen ergaben. Es zeigte sich, dass in Katalysatorsystemen mit dem Aufbau "0,5Pt-4Promotor/SiO₂" eine ganze Reihe von Übergangs-, wie auch Hauptgruppenmetallen grundsätzlich dazu geeignet ist (zumindest zu Beginn der jeweiligen Umsetzung), als Promotor für Dehydrierreaktionen zu wirken.

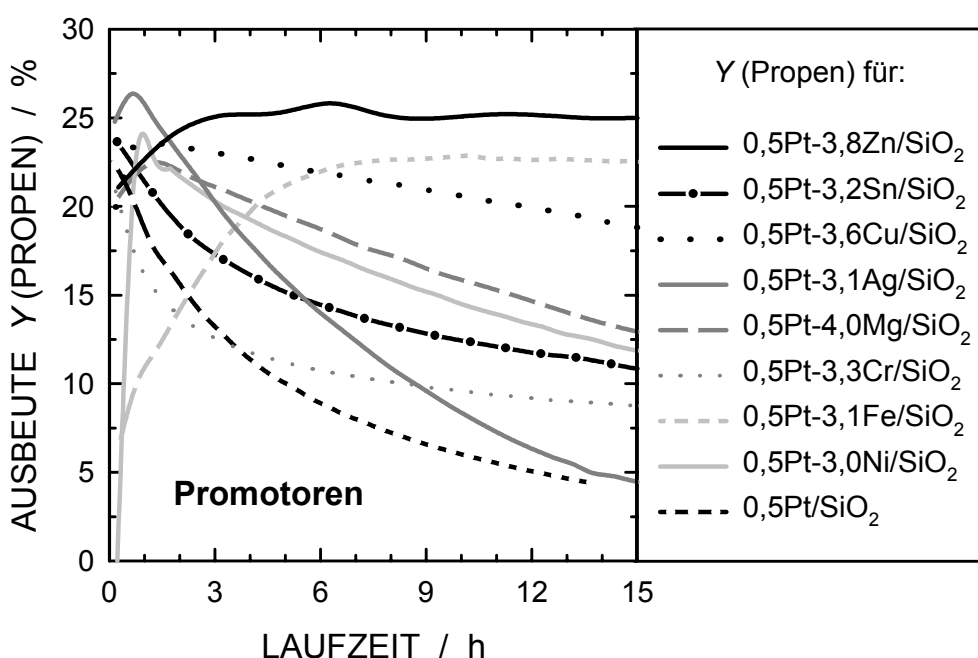


Bild 6.22: Propenausbeuten bei Umsetzungen an Pt/SiO₂-Katalysatoren mit verschiedenen Promotoren.

Die Katalysatoren lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen. Manche besaßen eine hohe, manche eine geringe anfängliche Aktivität. Manche Katalysatoren desaktivierten, bei anderen blieb dagegen die Aktivität konstant, bei wieder anderen nahm die Dehydrieraktivität anfangs sogar noch zu. Zu den letzteren Proben zählen 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ und 0,5Pt-3,1Fe/SiO₂. An diesem eisenhaltigen Katalysator bildete sich, wie auch an 0,5Pt-3,0Ni/SiO₂, zunächst durch Cracken viel Methan, bevor die Dehydrierung zu Propen in den Vordergrund trat. Nickel- und Kobalt sind allgemein für diese starke Neigung zur Methanisierung bekannt. In jeder Beziehung atypisch verhielt sich dagegen Eisen als Promotor.

Wenn man die Promotoren nach der Intensität der Desaktivierung anordnet (Steigung der Funktion Propenausbeute gegen Laufzeit zu Beginn der Messung), so ergibt sich die ungefähre Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Mg} \approx \text{Ni} > \text{Ag} \approx \text{Sn} > \text{Cr}$. Mit Ausnahme von $0,5\text{Pt}-3,1\text{Ag}/\text{SiO}_2$ blieben die Propenausbeuten an allen Proben im Verlauf der Messung über der des promotorfreien Katalysators $0,5\text{Pt}/\text{SiO}_2$. Jedoch zeigten die Promotoren Zinn und Chrom eine zweigeteilte Desaktivierung: Nach einer verhältnismäßig schnellen Phase der Desaktivierung verlangsamte sich diese deutlich, und die Propenausbeute sank nur noch schwach ab. In beiden Fällen mag der Grund die voneinander unabhängige Desaktivierung mehrerer aktiver Phasen auf diesen Katalysatoren sein, z. B. von intermetallischen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Während es schwierig war, andere für das Pt-Zn-System geeignete Trägermaterialien neben Silicium- und Aluminiumoxid zu finden, scheinen eine ganze Reihe verschiedener Promotoren dazu geeignet zu sein, mit Pt/SiO_2 anfangsaktive Katalysatoren zu liefern. Alle diese Proben mit nur einem Promotorelement weisen jedoch Nachteile wie eine Desaktivierung, eine Tendenz zur Nebenproduktbildung, eine hohe Koksbildungsrate oder auch einen hohen Elementaustrag während der Umsetzung auf. Im weiteren Verlauf wurden Pt/SiO_2 -Katalysatoren mit mehr als einem Promotor getestet.

6.2.3 Katalytische Systeme mit mehreren Promotorkomponenten

Schon als Trägermaterialien werden Mehrelementoxide benutzt. Die besten Beispiele hierfür sind die Katalysatoren für den STAR-Prozess (siehe Kap. 4.1.2), in welchem Spinelle des Typs $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als Träger verwendet werden. Neben einer leichten Basizität, welche die Existenz saurer Zentren auf dem Träger ausschließt, weisen diese Materialien mehrere Vorteile auf. Solche Katalysatoren sind meist gegenüber Wasserdampf stabil, was wiederum die koksreduzierende und selektivitätssteigernde Verdünnung des Reaktionsgases mit Wasserdampf ermöglicht. Auf die Zugabe von Alkalimetallen oder weiteren Zusätzen kann hier verzichtet werden.

Auch für die Verwendung mehrerer Promotoren in einem Katalysator gibt es Vorteile. So kann durch chemische Wechselwirkungen innerhalb der gebildeten Legierungen der Austrag des Promotors und / oder der Dehydrierkomponente spürbar vermindert werden. Oder aber es können unerwünschte Nebenreaktionen wie Cracken oder Polymerisierung zurückgedrängt werden. Es ist immer ein Ziel, die Verkokung merklich zurückzudrängen und die Ableitung dennoch gebildeten Kokes nach dem Vorbild der Katalysatorgruppe $0,5\text{Pt}-4\text{Zn}/\text{SiO}_2$ zu ermöglichen, so dass lauffeststabile Katalysatoren resultieren. Nicht zuletzt mag der Ersatz von verhältnismäßig teuren Promotoren durch preiswertere ökonomische Vorteile bieten.

6.2.3.1 Das katalytische System Platin-Kupfer-Zink

Als naheliegende und preisgünstige Kombination bekannter intermetallischer Zinkverbindungen wurde auf Messing zurückgegriffen. Im Kupfer-Messing-Mischphasendiagramm (siehe Bild 6.23) nehmen Messing-Phasen breiten Raum ein. Die wichtigsten intermetallischen Verbindungen, welche auch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil sind, bezeichnet man als β - (1:1), γ - (5:8) und ϵ -Messing (1:3). Kupfer ist allerdings auch in der Lage, größere Mengen an Zink in sein Metallgitter einzubauen (α - oder "Rotmessing") [209, 210]. Neben der Verwendung als Gebrauchsmetall werden diese Verbindungen auch in der Chemie, z. B. als Lokalelemente genutzt. Über die Dehydrierung, bzw. Veretherung diverser Alkohole mit Katalysatoren auf Basis von Kupfer und Zink, z. B. mit Cu/ZnO, liegen vereinzelte Berichte vor. Darüber hinaus erlangten kupfer-zinkhaltige Katalysatoren bislang kaum eine Bedeutung in der nicht-oxidativen Paraffindehydrierung. Wie Bild 6.24 zeigt, ergeben gerade solche Promotorkombinationen ausgesprochen aktive, selektive und laufzeitstabile Dehydrierkatalysatoren [211].

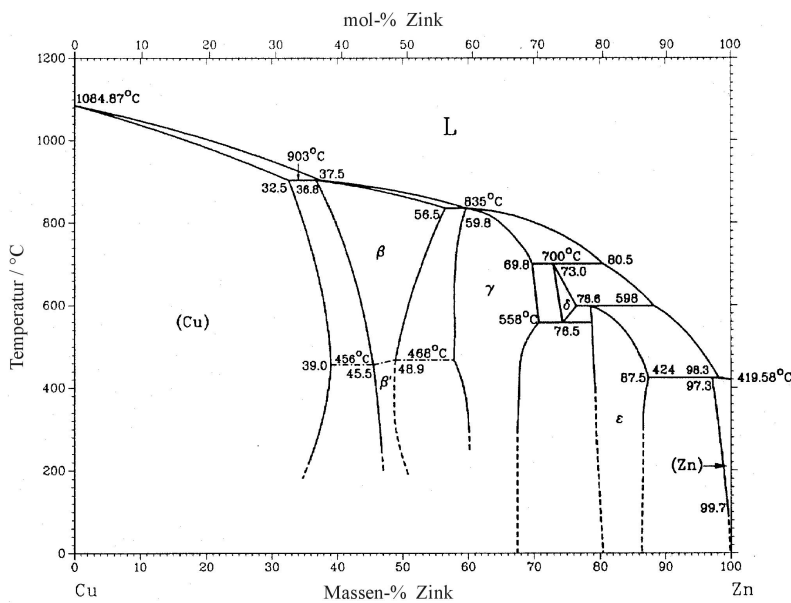


Bild 6.23 Phasendiagramm Kupfer-Zink [209].

Am Beispiel eines relativ kupferreichen Messings als Promotor werden dessen Vorzüge erkennbar (siehe Bild 6.24). Der Katalysator 0,5Pt-2,2Cu-1,4Zn/SiO₂ wies eine zunächst noch leicht ansteigende Aktivität auf, welche nach etwa 3 h Laufzeit ein gleichmäßig hohes Niveau erreichte und beibehielt. Aufgrund einer anfänglich sinkenden Benzol- und Propenausbeute stieg die Selektivität für Propen leicht auf ca. 92 % an. Als Umsatz wurden nahezu 27 % erreicht, und die Propenausbeute

betrug somit knapp 25 %. Zum Vergleich: Die Umsetzung an kupferfreiem 0,5Pt-3,8Zn/SiO₂ lieferte ca. 25 % Propen bei einem Umsatz von ca. 28 % und einer Selektivität von ca. 91 %. Die Höhe des Crackniveaus bei dieser Probe mit gemischten Promotoren spiegelt die Methan- und Ethan- und Propanausbeute wider. Sie sank leicht von ca. 0,8 auf 0,7 % ab. Die Propenausbeute blieb dagegen während der beobachteten Laufzeit absolut stabil. Im Vergleich zum kupferfreien Katalysator erreichte die kupferhaltige Probe ihren stationären Umsatz etwas früher. Zudem zeigte sich ein schwacher, aber sichtbarer Anstieg in der Selektivität zu Propen.

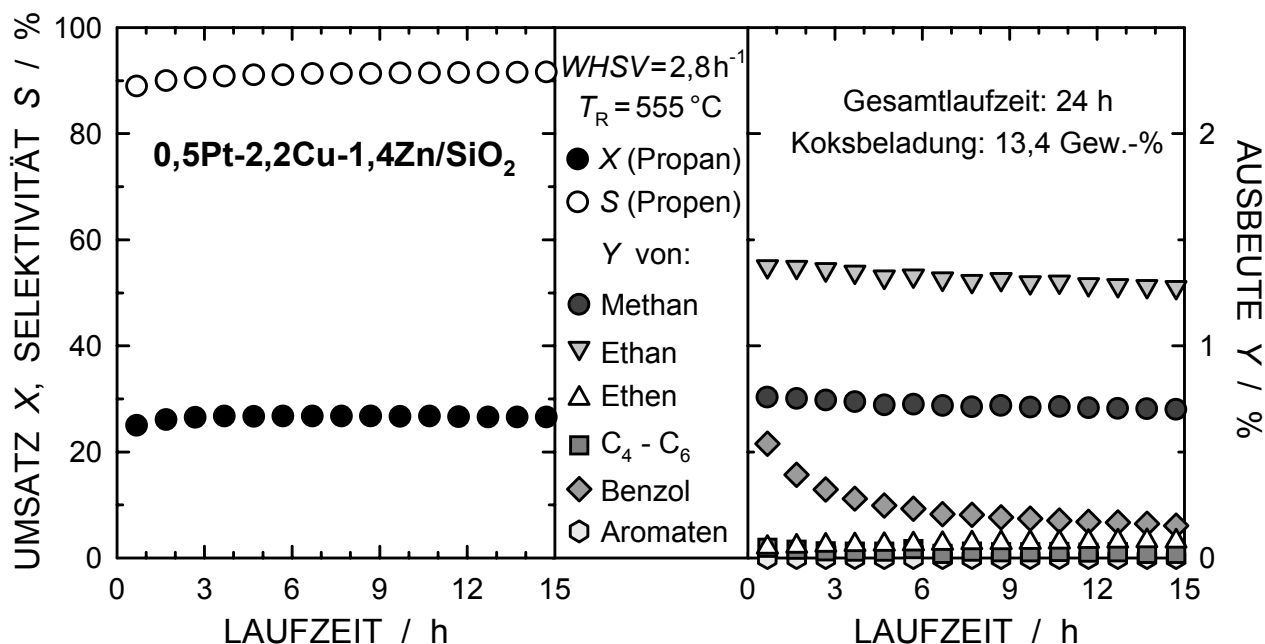


Bild 6.24: Umsetzung von Propan an einem kupfer- und zinkhaltigen Pt/SiO₂-Katalysator.

Überhaupt ähnelt dieser Katalysator in seiner Charakteristik in vielerlei Hinsicht nicht dem ausschließlich kupferhaltigen $0,5\text{Pt}-3,6\text{Cu}/\text{SiO}_2$, sondern vielmehr dem ausschließlich zinkhaltigen $0,5\text{Pt}-3,8\text{Zn}/\text{SiO}_2$. Dies gilt auch für die Koksbeladung nach 24 h Laufzeit (ca. 13,4 Massen-% gegenüber 17,4 Massen-% für $0,5\text{Pt}-3,8\text{Zn}/\text{SiO}_2$). Demgegenüber enthielt der rein kupferhaltige Katalysator nach erfolgter Umsetzung nur etwa 3,9 Massen-% Koks und desaktivierte dennoch sichtbar. Auch hinsichtlich der Zusammensetzung des gefundenen Kokes zeigte sich eine größere Nähe zum Pt-Zn-System. So nahm das atomare Verhältnis $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ des Kokes von Pt-Cu-Zn/SiO₂-, Pt-Zn/SiO₂- und Pt-Cu/SiO₂-Katalysatoren Werte von 0,67, 0,43 bzw. 1,62 an. Damit war der entstandene Koks stärker aromatisch als bei dem kupferhaltigen Katalysator.

Anscheinend übt Kupfer, sobald es im Verband mit Zink verwendet wird, nicht seine eigenen Promotoreigenschaften aus, sondern unterstützt jene des Zinks. Deshalb wirkt Kupfer in diesem katalytischen System nicht selbst als Promotor, sondern unterstützt den eigentlichen Promotor Zink. Man könnte die Funktion von Kupfer auch mit der eines Stabilisators, eines sekundären Promotors oder eines "Vermittlers" bezeichnen. Auch eine "Matrix"-Funktion für die eigentlich aktiven Metalle erscheint in diesem Zusammenhang als ein verständliches Bild. Interessant ist dies vor allem, da der Katalysator $0,5\text{Pt}-4,0\text{Zn}/\text{CuO}$ keine Dehydrieraktivität aufwies (siehe Kap. 6.1.3.4).

Der Einfluss von Kupfer auf die Leistungsfähigkeit gemischter Pt-Cu-Zn-Katalysatorsysteme erstreckt sich über einen weiten Bereich. Bereits geringe Beimischungen von einem der beiden Promotormetalle ergeben Katalysatoren der gewünschten hohen Stabilität und Selektivität. Während alle gemischten bimetallischen Promotorsysteme nach einer Laufzeit von 2 h einen stabilen Umsatz

aufwiesen, ergaben sich bei den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Promotorphase graduelle Unterschiede in der Nebenproduktverteilung (siehe Bild 6.25). So verringerte sich mit ansteigendem Kupfergehalt in der Probe der Benzolgehalt im Produkt signifikant. Ebenso sanken auch die Gehalte der Crack- bzw. Hydrogenolyseprodukte Methan, Ethan und Ethen zunächst ab, bis sie bei einer $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Zn}}$ -Zusammensetzung von ca. 1,5 (nahe der Zusammensetzung von β -Messing) ein Minimum durchliefen und anschließend, bis hin zur rein kupferhaltigen Probe, wieder drastisch anstiegen. Dennoch waren alle gemischt-promovierten Katalysatoren bemerkenswert laufzeitstabil.

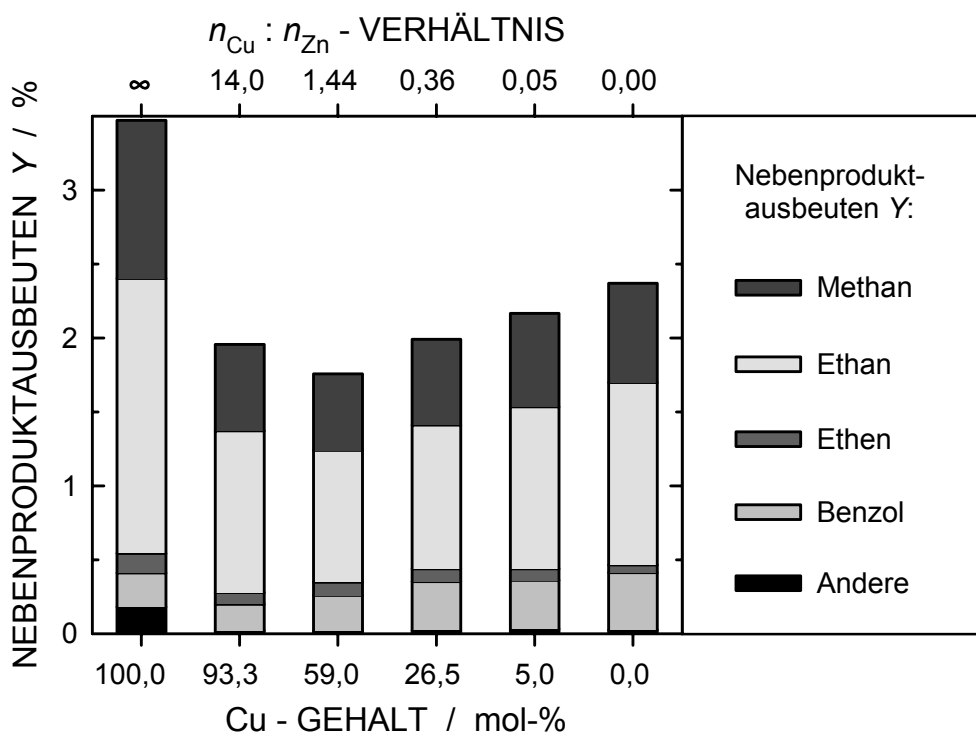


Bild 6.25: Produktverteilungen bei Umsetzungen an Katalysatoren mit dem Aufbau " $0,5\text{Pt-4(Cu+Zn)/SiO}_2$ " mit variiertem Kupfer- und Zinkanteil nach 2 h Laufzeit.

Mit dieser Katalysatorklasse wurde also ein interessanter Effekt gefunden: Die Mischung zweier Promotoren erhält die Charakteristiken nur eines dieser beiden Promotoren – Zink – während der Propandehydrierung und unterdrückt, selbst wenn Kupfer in molarem Überschuss verwendet wird, das eigene Muster von Produktausbeuten. Somit wird es möglich, die Vorteile des besseren Promotors beizubehalten und dabei sukzessive das flüchtige Zink durch weniger flüchtiges Kupfer zu ersetzen (siehe Kap. 6.2.3.2).

6.2.3.2 Das katalytische System Platin-Kupfer-Zinn

Als nächste Gruppe von Katalysatoren mit zwei Promotoren wurde die mit Kupfer und Zinn untersucht. Auch Kupfer-Zinn-Legierungen besitzen einen Trivialnamen: Es handelt sich dabei um die Bronzen. Diese Legierungen zählen zu den der Menschheit am längsten bekannten Stoffen.

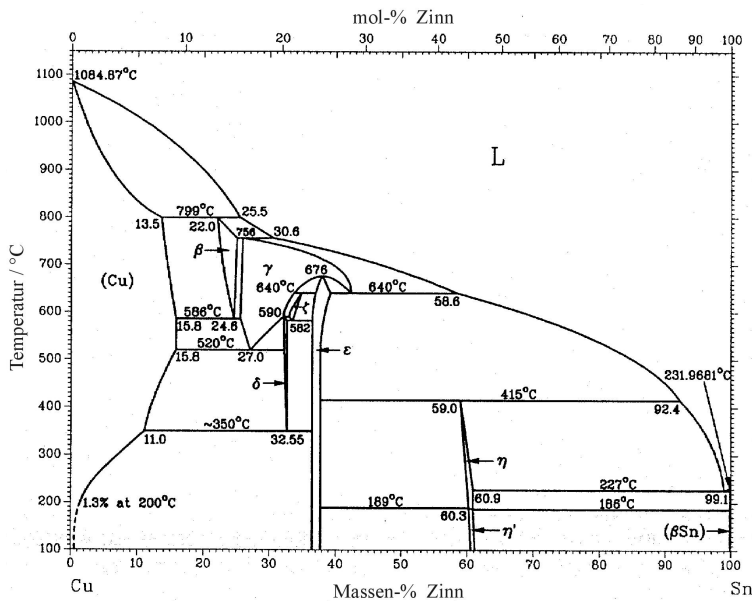


Bild 6.26 Phasendiagramm Kupfer-Zinn [212].

"Feste Lösungen" aus Zinn in einer Kupfermatrix (bis ca. 15 Massen-% bei 555 °C) nennt man α -Bronze. Eine zinnreichere η -Phase (6:5) ist nur unterhalb von ca. 415 °C stabil [212-215].

Auch dieses Promotorpaar lieferte sehr selektive, und – im Gegensatz zu alkalifreien Pt-Sn-Katalysatoren – auch extrem laufzeitstabile Katalysatoren, wie es am Beispiel von 0,5Pt-2,7Cu-0,5Sn/SiO₂ ersichtlich wird (siehe Bild 6.27). Es lassen sich eine Reihe von Parallelen zu den Erkenntnissen der Pt-Cu-Zn-Katalysatoren aufzeigen. So ergeben die erhaltene Koksbeladung und die Nebenproduktverteilung das Bild eines zinnhaltigen, und nicht das eines kupferhaltigen Katalysators. Nach einer Laufzeit von etwa 3 h stellten sich ein gleichmäßig hoher Umsatz von über 25 % und eine Propenselektivität von ca. 92 % ein. Dies bedeutete eine Propenausbeute von über 23 %. Auffallend waren auch das niedrige Crackniveau (die Methanausbeute lag konstant bei unter 0,7 %), die extrem niedrige anfängliche Benzol­ausbeute (nur ca. 0,25 %) und die dafür höhere anfängliche Ausbeute an C₄-Aliphaten (ca. 0,2 %). Eine Koksbeladung von nur ca. 1,7 Massen-% in 24 h deckt sich mit den Erfahrungen, die bei zinnhaltigen Katalysatoren gemacht wurden. Bei 0,5Pt-3,6Cu/SiO₂ lag dieser Wert noch mehr als doppelt so hoch.

Demnach kommt auch im Fall der Pt-Cu-Sn-Katalysatoren dem Kupfer wieder eine Sonderrolle zu. Es lässt sich als sekundärer Promotor oder als Stabilisator bezeichnen, da es die stofflichen Eigenschaften des eigentlichen Promotors Zinn zum Vorschein kommen lässt, ohne selbst stofftypisch in die Reaktion einzugreifen. Zusätzlich erreichen gemischte kupfer- und zinnhaltige Katalysatoren eine Stabilität, wie sie mit keinem der beiden Promotoren einzeln erreicht wurde.

Dementsprechend wurden sie seit jeher intensiv erforscht und werden heutzutage für die vielfältigsten Anwendungen genutzt. Die für die Verwendung in Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen stabilen intermetallischen Verbindungen erstrecken sich nur innerhalb eines relativ schmalen Intervalls im Phasendiagramm Kupfer-Zinn (siehe Bild 6.26). Nur Zusammensetzungen zwischen etwa 20 und 40 Massen-% Zinn ergeben die Bronzen der β - (5:1), γ - (< 5:1), δ - (31:8) und ϵ -Phase (3:1).

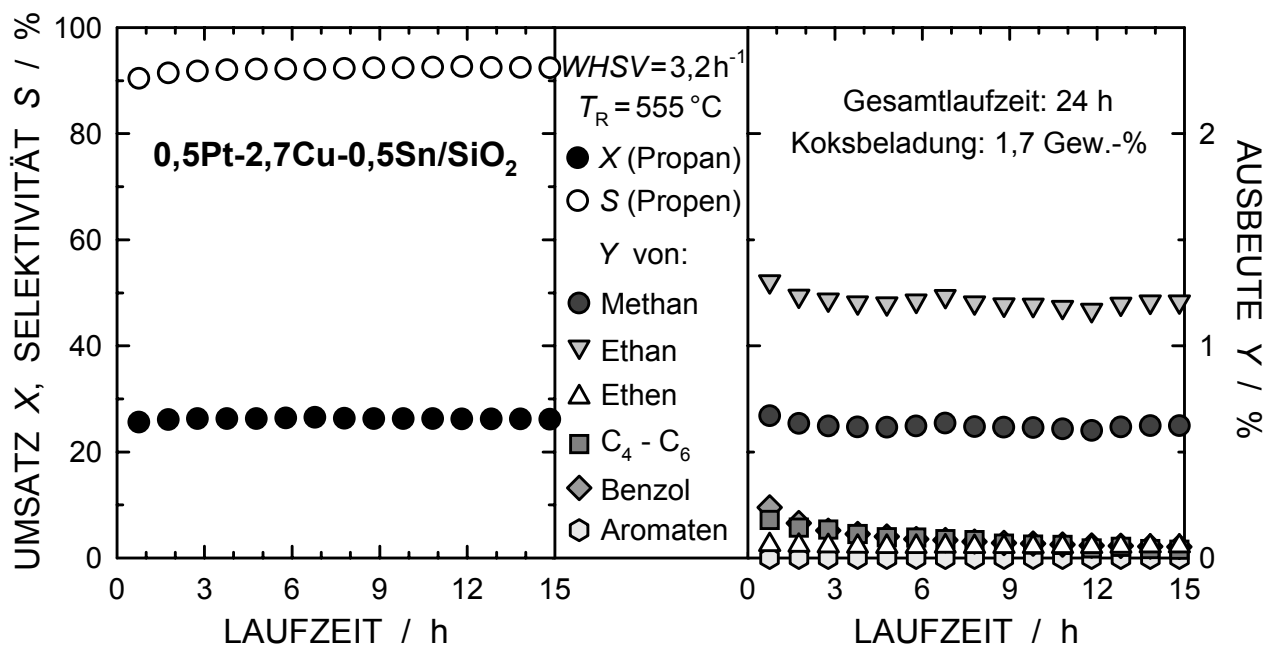


Bild 6.27: Umsetzung von Propan an einem kupfer- und zinnhaltigen Pt/SiO₂-Katalysator.

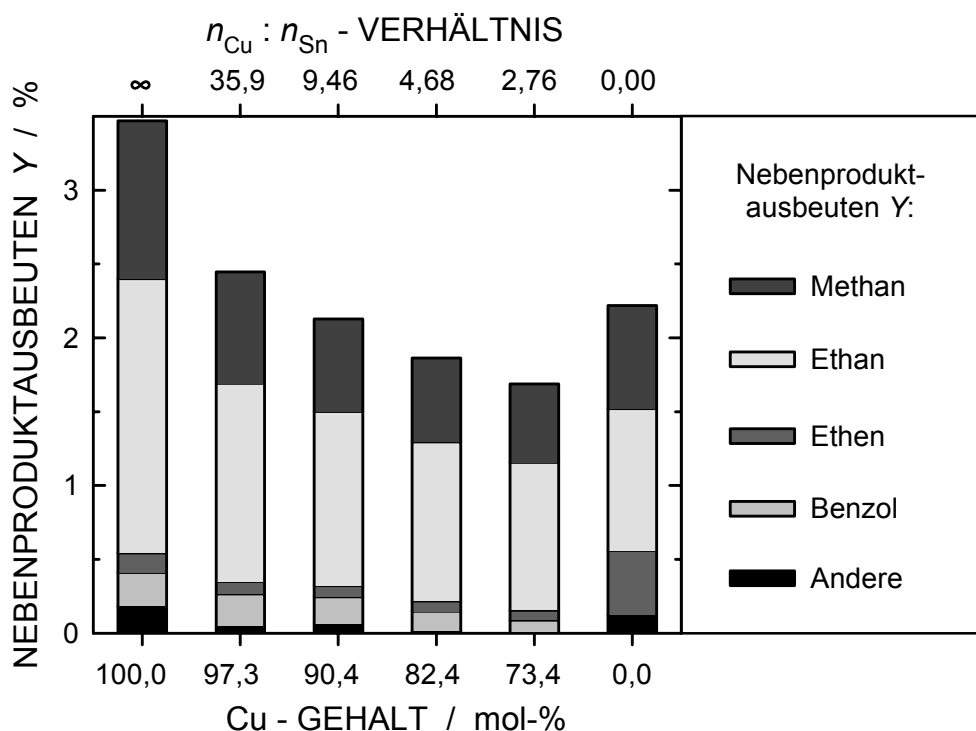


Bild 6.28: Produktverteilungen bei Umsetzungen an Katalysatoren mit dem Aufbau "0,5Pt-4(Cu+Sn)/SiO₂" mit variiertem Kupfer- und Zinnanteil nach 2 h Laufzeit.

Anhand eines Vergleichs der Nebenproduktgehalte bei Umsetzungen mit Katalysatoren variiert Kupfer- und Zinngehalte lässt sich gut der Einfluss von Kupfer als Mischmetall ablesen (siehe Bild 6.28). Während weder der ausschließlich kupfer- noch der ausschließlich zinnhaltige

Platinkatalysator eine befriedigende Laufzeitstabilität erreichten, waren alle Mischphasen-Katalysatoren stabil. Dabei nahmen die Ausbeuten an Nebenprodukten mit wachsendem Zinngehalt signifikant ab. Allein die Ausbeuten an Benzol, welche im Fall einer kupferfreien Probe praktisch gleich null war, konnte nur mit relativ hohen Mengen an Zinn zufriedenstellend abgesenkt werden. Offensichtlich ist die Unterdrückung der Benzolbildung zinnspezifisch. Dagegen zeigten sich auf allen Proben mit einer Promotorphase aus Kupfer und Zinn niedrige Koksmengen; durchweg war dieser Koks wasserstoffreich. Auch hier erweist sich also die Zugabe von Kupfer als vorteilhaft.

Zudem beinhalten die gemischten Promotorsysteme einen weiteren Vorteil. Durch die Mischphasenbildung unter den Promotoren, wie auch mit der Dehydrierkomponente, wird der Austrag von aktivem Metall, vor allem von Zink, wirksam unterbunden (siehe Tab. 6.9).

Tab. 6.9: Substanzverlust von aktiver Metallkomponente bei den verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	Laufzeit t / h	Koksbelastung / Massen-%	n_H/n_C	Verlust von Metall während der Umsetzung / Massen-%			
				Pt	Zn	Cu	Sn
0,5Pt/SiO ₂	14	2,0	(> 2) ^{*)}	90	-	-	-
0,5Pt-3,3Zn/SiO ₂	24	14,7	0,43 ^{**)}	41	68	-	-
0,5Pt-3,6Cu/SiO ₂	21	3,9	1,62	7	-	0	-
0,5Pt-3,2Sn/SiO ₂	22	1,8	(> 4) ^{*)}	0	-	-	0
0,5Pt-2,2Cu-1,4Zn/SiO ₂	24	13,4	0,67	12	19	0	-
0,5Pt-2,7Cu-0,5Sn/SiO ₂	24	1,7	(> 2) ^{*)}	0	-	5	0

*) Wert ist durch geringen Koks- und hohen Wassergehalt der Probe ungenau

**) Wert für 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂

Während ein promotorfreier Platinkatalysator in kurzer Zeit fast sein gesamtes Metall durch Austrag verlor, verringerte schon die Zugabe einer weiteren Metallkomponente den Austrag deutlich. Vor allem Zink ist unter Reaktionsbedingungen flüchtig. Dagegen zeigten die Proben mit den Promotoren Kupfer oder Zinn nahezu keinen Metallaustrag. Im Fall eines ternären Metallsystems, wie bei der Pt-Cu-Zn-Probe, lässt sich der Austrag von sowohl Platin als auch Zink noch weiter reduzieren. Kupfer selbst zeigte sich (möglicherweise aufgrund einer Cu(I)-Halogenid-Bildung mit Chloridresten, welche mit dem Platinsalz auf den Katalysator gebracht wurden) etwas flüchtiger als Zinn.

Somit können durch gegenseitige Wechselwirkungen der Austrag von Aktivkomponenten und auch die Mobilität der Platinatome messbar verringert werden. Es resultieren höhere und stabilere Platindispersionen, welche sich wiederum in einem aktiveren und laufzeitstabileren Katalysator manifestieren. Zusätzlich ist der partielle Ersatz von Zinn durch Kupfer ökonomisch vorteilhaft.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der TPR-Profile der wichtigsten promotorfreien, mono- und bimetallisch promovierten Katalysatoren fallen zunächst die charakteristischen Verläufe der Proben mit nur einem Promotor auf (Bild 6.29). Im System Pt-Zn existiert nur ein einziges breites Signal, welches im Vergleich zu der promotorfreien Probe in Richtung höherer Reduktionstemperaturen hin verschoben ist. Dagegen weist das im Vergleich zum Zink wesentlich edlere Kupfer im System Pt-Cu eine Reduktion bei noch unedleren Bedingungen auf. Dies mag ein Hinweis auf – zumindest größtenteils – räumlich getrennte Platin- und Kupferdomänen sein. Auf Höhe der 110 °C-Marke ist jedenfalls eine deutliche Schulter zu sehen, welche durchaus auf einer reinen Platinphase beruhen

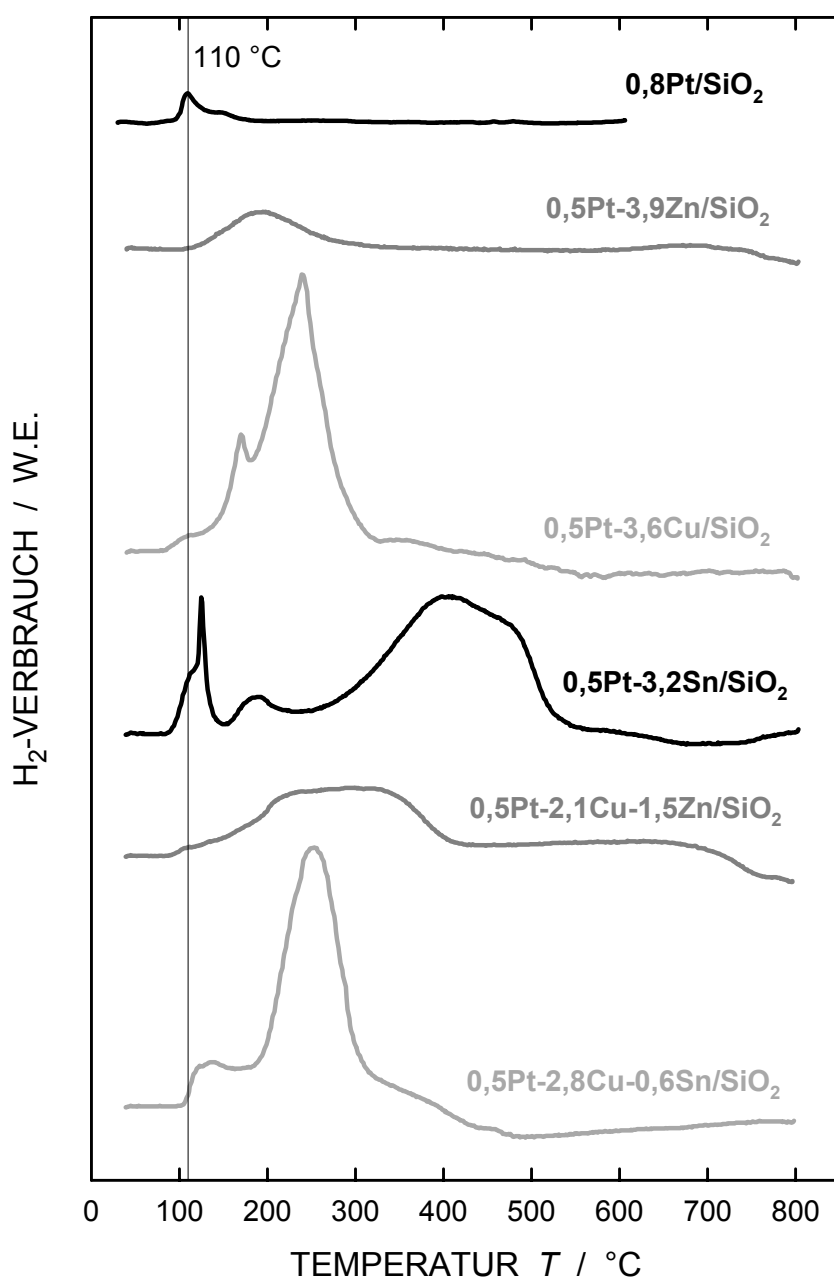


Bild 6.29 TPR-Profile von verschiedenen Katalysatoren.

könnte. Das Kupfersignal selbst besitzt zwei Hauptmaxima bei ca. 170 °C und ein noch größeres bei ca. 240 °C. Differenzierter dagegen ist das Profil der Pt-Sn-Probe. Offensichtlich wird hier eine Vielzahl unterschiedlicher zwei- und wohl auch vierwertiger Zinn-Verbindungen, mit und ohne Platin, in einem Bereich zwischen etwa 80 und 500 °C reduziert. Interessant ist dabei das scharfe Signal bei ca. 125 °C, welches aus dem ersten Hauptmaximum herausragt. Es muss sich dabei um eine hoch geordnete Phase (wie z. B. reines Platin) oder um eine in einem engen Temperaturrahmen einsetzende Reaktion, bzw. Desorption (wie z. B. die Entfernung von überschüssigem Chlorid) handeln. Ein Auftreten von unlegiertem Platin wird in der Literatur allgemein verneint. Deshalb ist eher die zweite Variante vorzuziehen. Das Auf-

treten intermetallischer Verbindungen wie PtSn oder Pt₃Sn gilt dagegen als erwiesen [153, 185, 216, 217]. Der größte Anteil der Zinn-Reduktion findet hier erst zwischen Reaktionstemperaturen zwischen etwa 300 und 500 °C statt.

Tab. 6.10: TPR: Reduzierbarkeit von verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	Reduktionsmaxima bei T / °C	rel. Wasserstoffverbrauch ([Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ · H ₂ O = 100)	Reduzierbarkeit / mol-% nur Platin	Gesamt
0,8Pt/SiO ₂	110 , (146)	143	88	88,1
0,5Pt-3,9Zn/SiO ₂	196 , (676)	343	336	14,0
0,5Pt-3,6Cu/SiO ₂	(110), 170, 240 , (344)	2425	2596	105
0,5Pt-3,2Sn/SiO ₂	(115), 125, 190, 398 , (488), (565)	1330	1333	116
0,5Pt-2,2Cu-1,4Zn/SiO ₂	(106), 220, 293 , (627)	2333	2230	101
0,5Pt-2,7Cu-0,5Sn/SiO ₂	138, 253 , (386)	2216	2059	111

Interessant sind vor allem die TPR-Profile der Proben mit gemischten Promotoren. Der Hauptverbrauch von Wasserstoff findet, wie nicht anders zu erwarten, in beiden Fällen im gleichen Temperaturbereich wie der von 0,5Pt-3,6Cu/SiO₂ statt. Dennoch zeigen sich zum Profil des Letzteren erhebliche Unterschiede. Die Kurve für den Pt-Cu-Zn-Katalysator weist einen Sockel von ca. 90 bis 750 °C mit einem Maximum bei ca. 630 °C auf. In diesem Bereich geht ein Großteil der unedleren Zinkkomponente in die metallische Form über. Zusätzlich existiert ein sich abhebendes "Plateau" zwischen ca. 220 und 293 °C, in dem der größte Teil des Kupfers reduziert wird. Dennoch muss es intermetallische Phasen, zumindest starke Wechselwirkungen geben, da die Grundform sehr verschieden zu denen der einzeln promovierten Proben ist. Die Hauptreduktion findet in einem Temperaturbereich jenseits derer von Pt-Zn oder Pt-Cu statt. Eine Mischung der beiden Promotorkomponenten bewirkt also eine Verunedelung des Gesamtsystems (siehe Tab. 6.10). Bei Betrachtung des Reduktionsverlaufs der Pt-Cu-Sn-Probe findet man das Reduktionsmaximum von ca. 253 °C nahe dem der Pt-Cu-Probe von ca. 240 °C. Im Unterschied zu Letzterem jedoch ist eine Dreiteilung dieses Signals sichtbar. Ein erstes kleines Maximum bei ca. 138 °C und eine Signalschulter bei ca. 386 °C verwachsen mit dem Hauptsignal und lassen keinerlei Charakteristiken der Pt-Sn-Probe erkennen. Dadurch ist die Existenz von intermetallischen Phasen deutlicher sichtbar als bei der Pt-Cu-Zn-Probe.

Weiterhin zeigt Tab. 6.10, dass die Metalle aller katalytischen Systeme mit Ausnahme des promotorfreien Pt- und des Pt-Zn-Systems im Bereich bis 800 °C, zum Großteil auch schon bis 500 °C, vollständig reduzierbar sind. Zink als einziger vorhandener Promotor kann nicht vollständig, sondern nur zu etwa einem Achtel messbar reduziert werden. Ab einer Temperatur von

ca. 700 °C ist allerdings ein verstärkter Austrag von flüchtigem, vermutlich metallischem Zink aus verschiedenen zinkhaltigen Katalysatoren zu beobachten, so dass diese Zinkmengen nicht mehr erfasst werden können. Unterhalb dieser Temperatur ist die Analyse verlässlich. Auffallend ist die scheinbare Überreduktion, vor allem der zinnhaltigen Proben. Dafür existieren zwei mögliche Erklärungen: Möglicherweise liegt Zinn auch teilweise in Form von Sn(IV) vor und verbraucht bei einer Reduktion somit mehr Wasserstoff als Sn(II)-Verbindungen. Durch die Zwischencalcinierung des Trägers mit Luftsauerstoff kommt eine solche teilweise Oxidation durchaus in Betracht. Eine weitere Möglichkeit ist die Desorption fremder Stoffe wie HCl. Dann handelt es sich nicht um einen echten Wasserstoffverbrauch, sondern um die Störung, bzw. Überlagerung des WLD-Signals bei der TPR. Da gerade Zinnverbindungen über das uncalcinierte Sn(II)Cl₂ · H₂O aufgebracht werden und deshalb besonders viel Chlorid enthalten, ist hier ein stärkeres Störsignal denkbar.

6.2.3.3 Gemischte silberhaltige Promotorsysteme

Als letzte Stoffgruppe wurden gemischte Promotorsysteme untersucht, die anstatt des Kupfers das nächsthöhere Homologe Silber enthielten. Für die Probe Pt-Ag-Zn wurde die Zusammensetzung der β -Phase von Ag-Zn (1:1) [218], für die Probe Pt-Ag-Sn jene der ζ -Phase von Ag-Sn (5:1) [219] gewählt (siehe Bild 6.30). Zudem wurde als Vergleich eine 1:1-Mischphase von Ag:Cu in einer Pt-Ag-Cu-Probe verwendet. Bei Letzterer wurde in Kenntnis des Mischphasendiagramms eine unbegrenzte Mischbarkeit der Metallphasen vorausgesetzt [220].

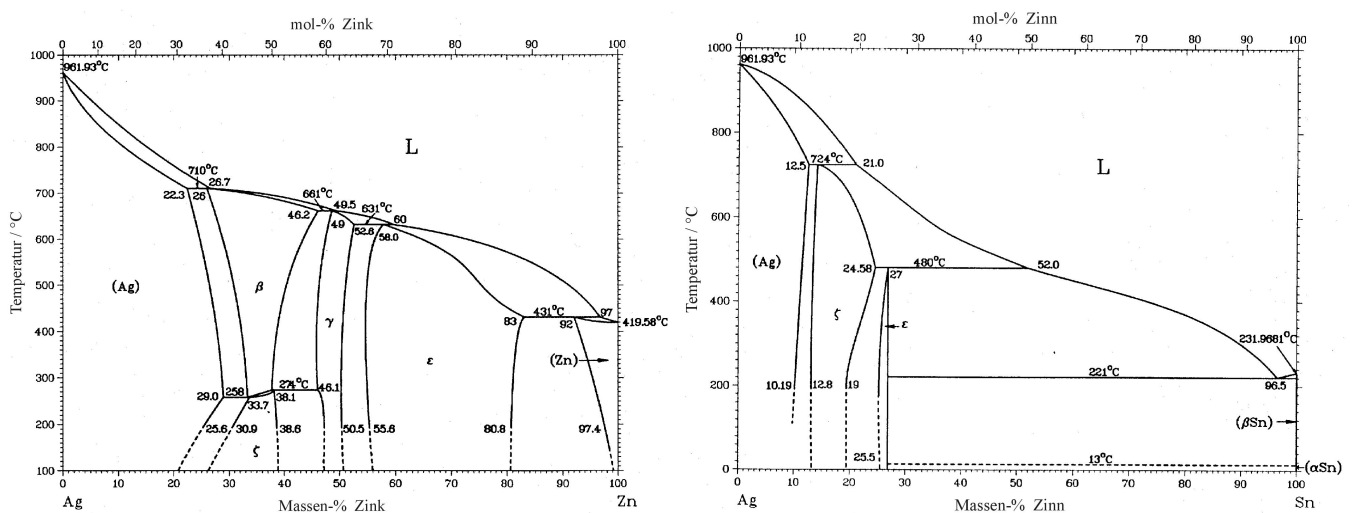


Bild 6.30 Phasendiagramme Silber-Zink (linke Seite) [218] und Silber-Zinn (rechte Seite) [219].

Qualitativ betrachtet waren 0,5Pt-2,1Ag-1,4Zn/SiO₂ und 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂, wie auch die Proben von Pt-Cu-Zn und Pt-Cu-Sn, stabile und umsatzstarke Katalysatoren, während 0,5Pt-2,2Ag-1,3Cu/SiO₂ eine deutliche Desaktivierung aufwies. Dies zeigt, dass Silber, wie auch das niedrigere Homologe Kupfer, die Eigenschaft eines sekundären Promotors, bzw. Stabilisators,

ausübt, da weder Pt-Ag-, noch Pt-Cu-Katalysatoren die gewünschten primären Promotoreigenschaften einer Langzeitstabilisierung der hohen Propenausbeute erfüllen können. Zum anderen ist auch eine Kombination zweier dieser Stabilisatoren nicht in der Lage, diesen essentiellen Promotoreffekt zu erbringen.

Wieder erschienen auch bei 0,5Pt-2,1Ag-1,4Zn/SiO₂ (siehe Bild 6.31, oberer Teil), wie schon zuvor bei der Pt-Cu-Zn-Probe, die Charakteristiken eines zinkhaltigen Katalysators. Diese waren ein Koksgehalt von ca. 13,6 Massen-% nach einer Laufzeit von 16 h und eine anfängliche Benzol- und Methan- ausbeute von ca. 1,0 %. Das Crackniveau fiel leicht ab und lieferte nach 15 h eine Methan- ausbeute von nur wenig über 0,5 %. Eine ausgezeichnete Propen- ausbeute von ca. 31 % kam durch einen Propanumsatz von ca. 33 % und eine Selektivität zu Propen von ca. 94 % zustande.

Noch etwas besser dehydrierte 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂ (siehe Bild 6.31, mittlerer Teil). Mit Umsätzen von weit über 34 % und einer maximalen Selektivität zu Propen von ca. 95 % wurde eine maximale Propen- ausbeute von beinahe 33 % erreicht. Ein schwächer werdendes Cracken (die Methan- ausbeute sank von ca. 0,7 auf unter 0,5 % ab) und eine schwache anfängliche Benzolbildung von ca. 0,3 % waren die einzigen detektierbaren Nebenreaktionen. Diese Probe stellt damit den besten Dehydrierkatalysator dar, der bislang getestet wurde. Sein Koksgehalt betrug – wie für zinnhaltige Proben typisch – nur ca. 2,4 Massen-% nach einer Laufzeit von 16 h.

0,5Pt-2,2Ag-1,3Cu/SiO₂ (siehe Bild 6.31, unterer Teil) erreichte seine höchste Propen- ausbeute von ca. 31 % nach weniger als einer Stunde. Zwar stieg die Selektivität zu Propen im Laufe der Messung auf über 90 % an. Einher ging dies allerdings mit einer Abnahme des Propanumsatzes von ca. 41 auf 19 %. Die wichtigste Nebenreaktion war hier das Cracken (Methan- ausbeute ca. 2,1 %, Ethan- ausbeute ca. 3,5 % nach ½ h Laufzeit). Aber auch bis zu 0,8 % Benzol wurden detektiert. Der Koksgehalt nach 16 h lag erwartungsgemäß zwischen dem von Pt-Ag und Pt-Cu bei ca. 4,1 Massen-%. Dieser Katalysator wirkt wie eine unvorteilhafte Mischung der Eigenschaften beider Einzelpromotoren.

In Bild 6.32 sind die zeitlichen Verläufe der Propen- ausbeuten aller bisher untersuchten zink-, zinn-, kupfer- und silberhaltigen Platin-Silica-Katalysatoren dargestellt. Dabei heben sich alle silberhaltigen gemischt-promovierten Proben durch besonders hohe Propen- ausbeuten hervor. Möglicherweise würde auch das letzte Homologe der 11. Gruppe des Periodensystems, Gold, einen ähnlich stabilisierenden Effekt aufweisen wie Silber.

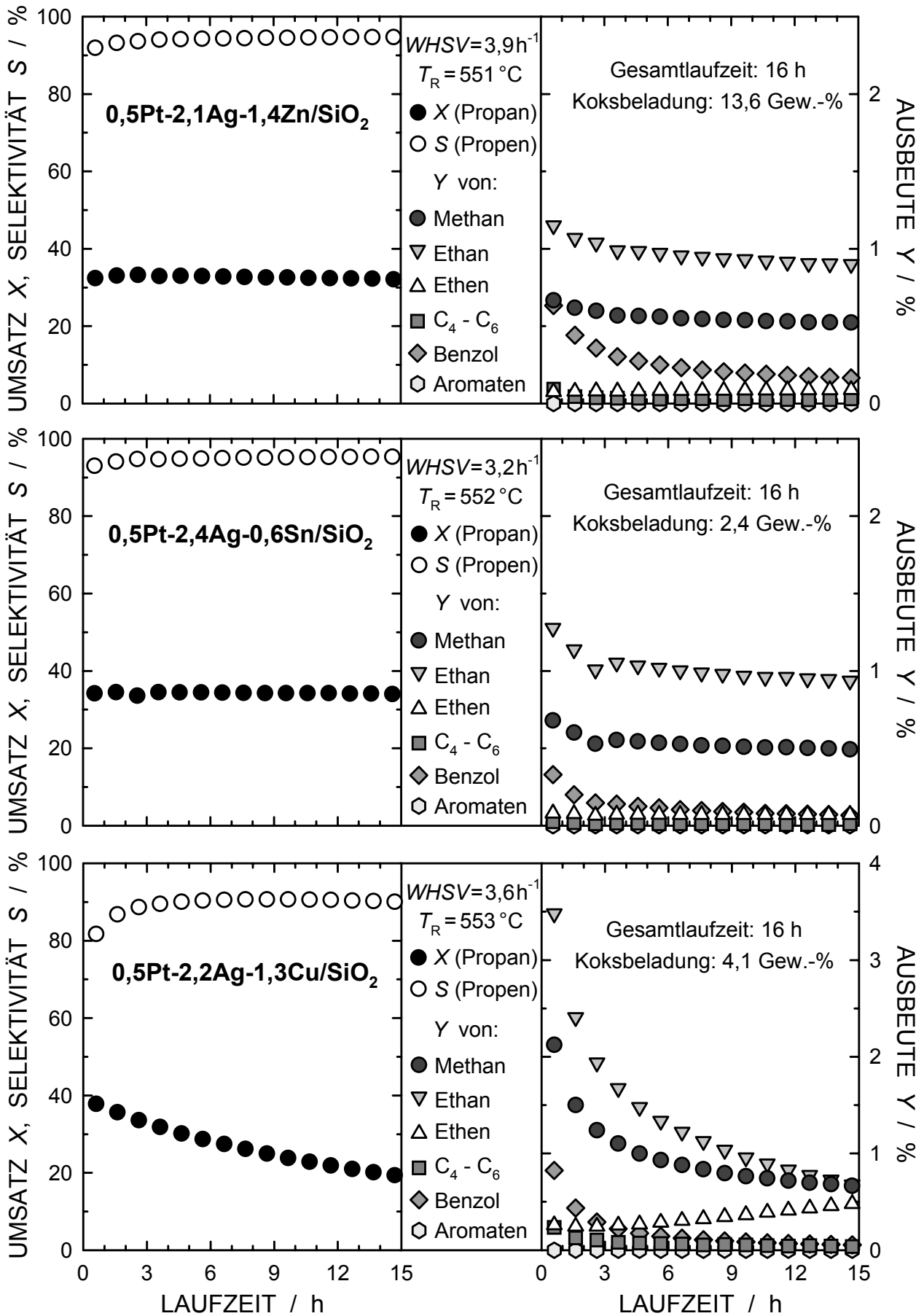


Bild 6.31: Umsetzung von Propan an gemischten silberhaltigen Katalysatoren.

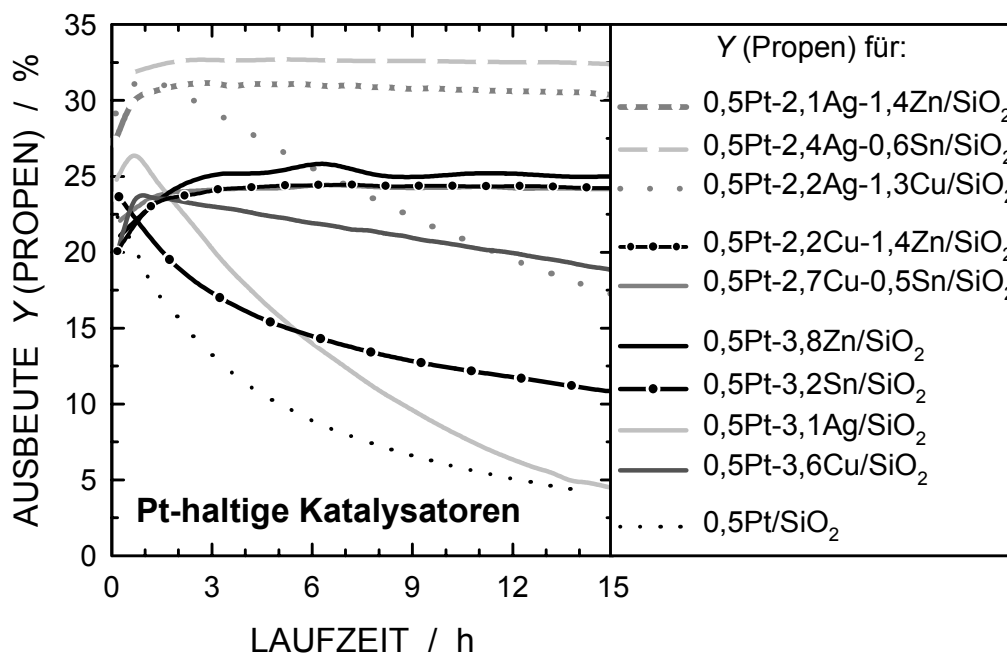


Bild 6.32: Propenausbeuten bei Umsetzungen an Katalysatoren mit verschiedenen Promotoren.

Gemischte silberhaltige Katalysatoren erreichten als einzige das Propen:Propan-Gleichgewicht von ca. 33 % bei einer Temperatur von 555 °C und Atmosphärendruck. Mit konventionellen Mitteln ist eine Überschreitung dieser Schwelle nicht möglich. Einzig die Entnahme von Produkten (Wasserstoff oder Propen, siehe Membranreaktor, Kap. 4.1.2) oder die Erniedrigung des Betriebspartialdrucks (z. B. durch das Arbeiten in einem inerten Verdünnungsgas oder unter reduziertem Druck) können zu einer Verschiebung des o. g. Gleichgewichtes im günstigen Sinn führen.

Auffallend bei dem Vergleich der Katalysatorgruppen ist die rasche Desaktivierung von Pt-Ag- und Pt-Ag-Cu-Katalysatoren. Silber ist, noch typischer als Kupfer, ein Vertreter eines sekundären Promotors oder Stabilisators. Ähnlich wie im System K-Pt-Sn/Al₂O₃ (Oleflex-Katalysator; siehe Kap. 4.1.2) ist die stabilisierende Wirkung von Kalium auf das Platin selbst ohne vorhandenes Zinn nahe bei null. Dagegen desaktivierten Pt-Cu- und Pt-Sn-Systeme langsamer. Im Fall von Pt-Sn war sogar eine zweigeteilte Desaktivierungsrate zu beobachten. Sie rührt vermutlich von verschiedenen schnell desaktivierenden Zentren her, etwa aufgrund unterschiedlicher atomarer Zusammensetzung oder variierter Valenzen von Zinn (0, II, IV) in den jeweiligen aktiven Verbindungen.

Pt-Zn- wie auch gemischte kupferhaltige Katalysatoren erreichten nur eine Propenausbeute von wenig über 25 %. Der Grund hierfür ist unbekannt. Keine promotorhaltige Probe unterschritt während der Umsetzung die Propenausbeute eines promotorfreien Platin-Silica-Katalysators. Dieser Verlauf ist als unterste Grenze der Propenausbeuten aller bedingt tauglichen Promotorsysteme zu betrachten.

6.3 Variation von Versuchsbedingungen

Neben den Möglichkeiten, durch die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren eine verbesserte technische Umsetzung zu erhalten, können weitere Parameter verändert werden. Dies sind vor allem die Reaktionstemperatur, der Stoffdurchsatz (*WHSV*, *W/F*), der Partialdruck der Eduktkomponente und die Art der Aktivierungsschritte (oxidative / reduktive Vorbehandlung des Katalysators). Wichtige Informationen liefert auch die Stabilität gegenüber inerten Verdünnungsgasen wie Wasserdampf oder aber die Regenerierbarkeit der verwendeten Katalysatoren zur Verlängerung ihrer Lebenszeit. Alle diese Gesichtspunkte, die Grenzen und die Konsequenzen ihrer Nichtbeachtung sind für einen möglichen Einsatz eines Katalysators unter Prozessbedingungen wichtige und entscheidende Kriterien. Daher soll in diesem Abschnitt auf einige dieser Fragestellungen eingegangen werden.

6.3.1 Variation der Reaktionstemperatur

Die Dehydrierung von Propan ist endotherm, somit verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur in Richtung höherer Olefinanteile.

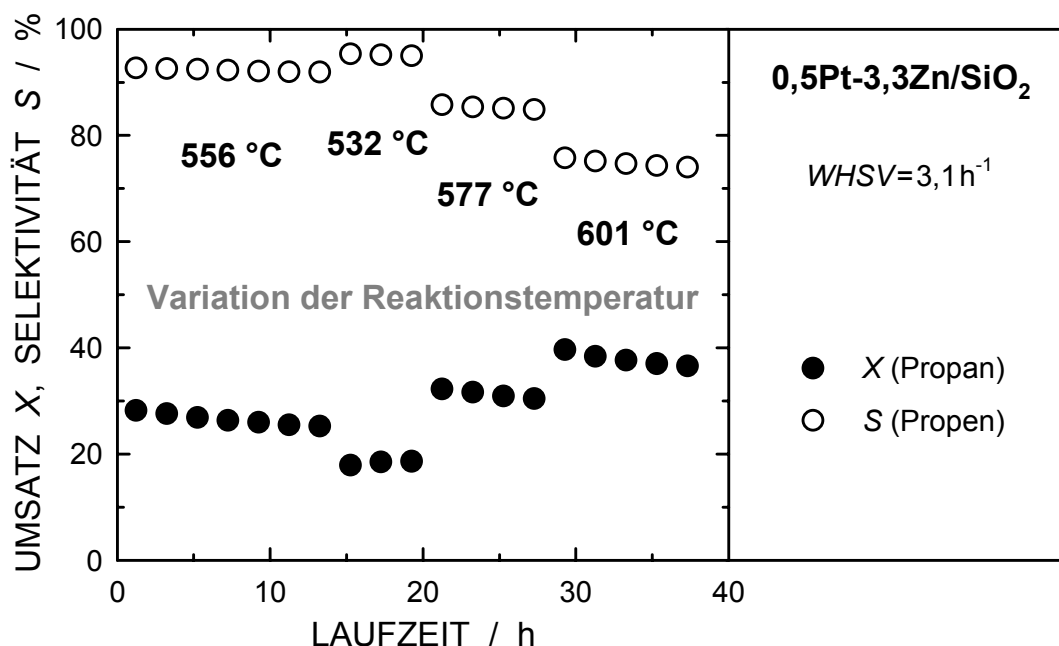


Bild 6.33: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Propanumsatz und die Propenselektivität [221].

Tatsächlich wurde mit 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ als Katalysator eine starke Abhängigkeit des Propanumsatzes und der Propenselektivität von der Reaktionstemperatur beobachtet (siehe Bild 6.33) [221]. Während mit zunehmender Reaktionstemperatur der Propanumsatz wie erwartet deutlich anstieg, sank die Selektivität zu Propen ab. Darin äußert sich die verstärkte Bildung von Nebenprodukten, und zwar sowohl von Crackprodukten als auch von Aromaten und Aliphaten. Der

Anstieg des Umsatzes wirkte sich dabei stärker aus als die Verminderung der Selektivität, d. h. die Ausbeute an Propen nahm von 532 bis 601 °C zu (siehe Tab. 6.11).

Tab. 6.11: Variation der Reaktionstemperatur bei der Propanumsetzung über 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂.

Reaktionstemperatur T_R / °C	WHSV / h ⁻¹	Modifizierte Verweilzeit W/F / g·h·mol ⁻¹	Umsatz X / %	Selektivität zu Propen S / %	Propenausbeute Y / %
532	3,1	14	18	95	17
556	3,1	14	28	93	26
577	3,1	14	33	86	28
601	3,1	14	41	76	31

Bei Reaktionstemperaturen über 600 °C nahm jedoch die Ausbeute an Nebenprodukten deutlich zu. Einhergehend mit diesem Anstieg der Nebenprodukte desaktivierten alle Katalysatoren in immer stärkerem Maße, vermutlich durch eine Sinterung der Platinkomponente.

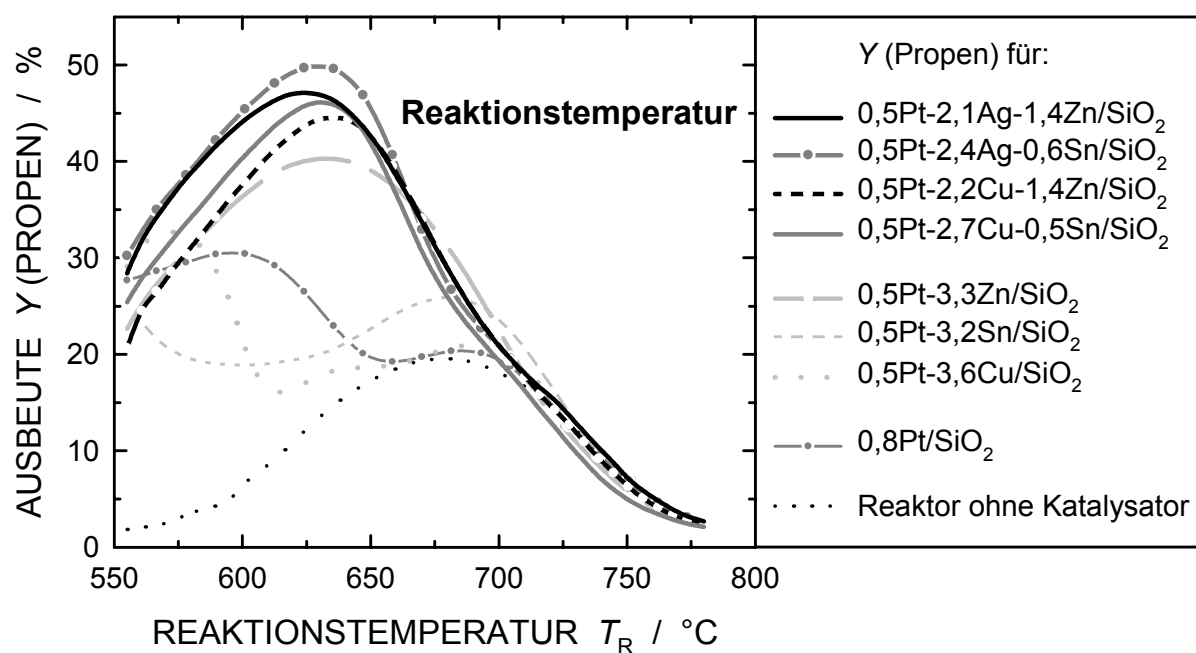


Bild 6.34: Propenausbeuten bei kontinuierlich gesteigerter Reaktionstemperatur (mit ca. 10 K h⁻¹) [221].

Weiterhin wurden einige Katalysatoren zunächst unter den üblichen Reaktionsbedingungen betrieben (WHSV 3 h⁻¹, T_R = 555 °C; siehe Bild 6.34), um sie dann einer stetigen Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 780 °C zu unterwerfen. Die dabei angewandte Steigerungsrate betrug ca. 10 K h⁻¹ [221]. Im Verlauf dieser Temperaturerhöhung erfolgte in aller Regel zunächst ein

Anstieg der gemessenen Propenausbeute bis zu einem Maximalwert, sodann allerdings eine ebenso kontinuierliche Abnahme dieses Wertes.

In ihrem Verlauf sind diese Ausbeutefunktionen in mehrfacher Hinsicht eingeschränkt. Zum einen kann die Propenausbeute zu keinem Zeitpunkt den Wert des Gleichgewichts Propan/Propen bei der jeweiligen Temperatur übersteigen (vgl. Bild 4.9, Kap 4.2). Somit sind ihr auf der linken oberen Seite der Abbildung (aufsteigender Ast der Kurven) mit dem ansteigenden thermodynamischen Gleichgewicht Grenzen gesetzt. Zum anderen zeigte sich, dass mit noch höherer Temperatur (ab ca. 600-650 °C) eine merkliche Zersetzung des gebildeten Propens einsetzt (Pyrolyse, hauptsächlich zu Methan und Graphit), welche wiederum ein Übersteigen der möglichen Propenausbeute – unabhängig vom verwendeten Katalysator – unmöglich macht (absteigender Ast aller Kurven). Zum dritten unterschreitet die Propenausbeute keines Dehydrierkatalysators den durch die thermische Umsetzung erhaltenen Verlauf. Dies ist der thermodynamisch erlaubte, kinetisch aber gehemmte Anteil an der Propandehydrierung ohne Beschleunigung durch einen Katalysator. Deshalb gibt der Verlauf dieser thermischen Umsetzung die Untergrenze aller denkbaren Kurven vor.

Bei Umsetzungen an stabilen Katalysatoren wie z.B. 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ oder 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂ durchlief die Propenausbeute während der Aufheizung einen Maximalwert, welcher um so höher lag und bei um so niedrigeren Temperaturen auftrat, je höher die Propenausbeute bereits zu Beginn der Messung, also bei 555 °C, war. Bei der Umsetzung an 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂ verlief die Propenausbeute praktisch entlang des Gleichgewichts von Propan und Propen, durchlief nahe 630 °C mit einem Wert von ca. 50 % ihr Maximum und folgte bei noch höheren Reaktionstemperaturen dem Verlauf aller anderen Katalysatoren, bis die Ausbeute bei 780 °C nahezu gegen null ging. Der Verlauf dieses Katalysators beinhaltete die höchste erreichte Ausbeute von allen Katalysatoren.

Die Messung ohne Katalysator erreichte ihre maximale Propenausbeute von 20 % bei etwa 660 °C. Umsetzungen von Propan an nicht laufzeitstabilen Katalysatoren wie z. B. 0,8Pt/SiO₂, 0,5Pt-3,2Sn/SiO₂ oder 0,5Pt-3,6Cu/SiO₂ folgten zunächst dem Verlauf des idealen Katalysators, näherten sich dann allerdings dem der thermischen Umsetzung an.

Bild 6.34 unterstreicht noch einmal die herausragenden Eigenschaften der gemischten silberhaltigen Proben, allen voran des Systems Pt-Ag-Sn. Bei einer Reaktionstemperatur von ca. 630 °C durchlief die Propenausbeute ein Maximum von nahezu 50 %. Eine Steigerung darüber hinaus erscheint schwierig.

Je höher die Reaktionstemperatur ansteigt, desto schneller verläuft die Desaktivierung, selbst von stabileren Katalysatoren (siehe Bild 6.33). Der Katalysator 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ war aufgrund einer zu schnellen oxidativen Vorbehandlung ohnehin etwas anfälliger für eine Desaktivierung als andere Chargen dieses Katalysatortyps. Zudem fällt auf, dass das katalytische System nach jeder Änderung

der Reaktionstemperatur in Bild 6.33 einige Zeit dafür benötigte, einen neuen stationären Zustand zu erreichen. Gut erkennbar ist dies nach der Temperaturabsenkung von 556 auf 532 °C: Über Stunden stieg der Umsatz weiter an, während bei den übrigen Temperatureinstellungen eine Desaktivierung erfolgte.

6.3.2 Variation der modifizierten Verweilzeit

Bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C wurde am Beispiel des Katalysators 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂ auch die *WHSV* variiert. Erwartungsgemäß bewirkte eine Absenkung der *WHSV* von 119 h⁻¹ auf 3 h⁻¹ eine Steigerung des Propenumsatzes von etwa 30 % auf knapp 60 %; gleichzeitig ging aber die Selektivität für Propen deutlich zurück (siehe Bild 6.35).

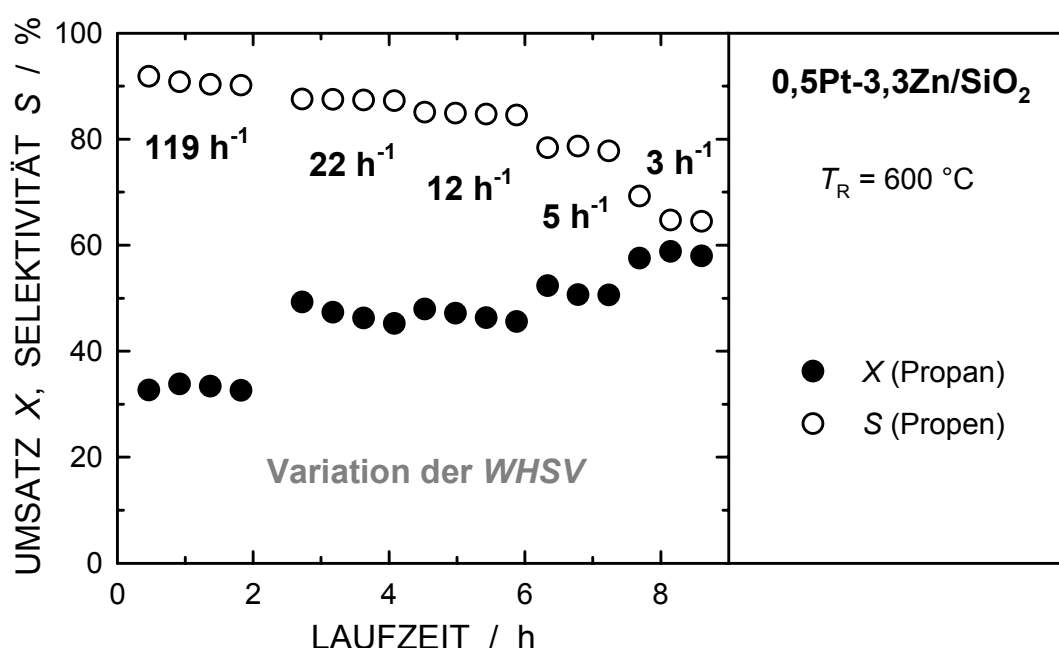


Bild 6.35: Einfluss der *WHSV* auf den Propanumsatz und die Propenselektivität [221].

Während jede Verringerung der *WHSV* einen Anstieg des Propanumsatzes und ein gleichzeitiges Absinken der Selektivität zu Propen bewirkte, fällt auf, dass dadurch im Bereich von 22 h⁻¹ bis 3 h⁻¹ nahezu die gleiche Propenausbeute von etwas über 40 % resultierte. Nur bei einer *WHSV* von 119 h⁻¹ wurde mit 30 % eine geringere Ausbeute erreicht (siehe Tab. 6.12). Offenbar wird bei diesem Stoffdurchsatz dem Propan nicht die nötige Verweilzeit auf dem Katalysator gegeben, um einen stationären Zustand einzustellen. Daher lag die Propenausbeute deutlich niedriger als erwartet. Die höchste Ausbeute für Propen wurde in diesem Versuch bei 600 °C und einer *WHSV* von 22 h⁻¹ mit 43 % gemessen. Möglicherweise ließe sich auch noch eine Steigerung über 22 h⁻¹ hinaus unter Beibehaltung einer hohen Propenausbeute erreichen.

Tab. 6.12: Variation der *WHSV* bei der Propanumsetzung an 0,5Pt-3,3Zn/SiO₂.

Reaktionstemperatur T_R / °C	<i>WHSV</i> / h ⁻¹	Modifizierte Verweilzeit W/F / g·h·mol ⁻¹	Umsatz X / %	Selektivität zu Propen S / %	Propenausbeute Y / %
600	119	0,4	33	92	30
600	22	2,0	49	88	43
600	12	3,6	48	85	41
600	5	8,2	52	78	41
600	3	16,4	58	69	40

6.3.3 Effekt der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung

Auch die genaue Prozedur der Herstellung bzw. Aktivierung eines Katalysators hat erhebliche Auswirkungen auf dessen spätere katalytische Aktivität und Stabilität. Am Beispiel derselben Charge des Katalysators 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ sollen unterschiedliche Vorbehandlungsvarianten miteinander verglichen werden. Dieser Katalysator wurde in üblicher Weise durch die Imprägnierung von Silica mit Zn(CH₃COO)₂ · 2 H₂O, einer anschließenden Calcinierung in Luftsauerstoff und einer darauf folgenden Imprägnierung mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂ · H₂O hergestellt. Das Platinsalz dürfte nach der Imprägnierung unverändert vorliegen. Üblicherweise folgen dann eine vorsichtige Calcinierung in Luftsauerstoff und eine anschließende Reduktion in reinem Wasserstoff. Dem gegenüber gestellt wurden Katalysatoren, welche nur in Wasserstoff, bzw. nur in Luft (bis 400 °C) und dann in Stickstoff calciniert wurden.

Im unteren Teil von Bild 6.36 ist das katalytische Verhalten des Katalysators nach der üblichen Vorbehandlung dargestellt. Der Umsatz belief sich auf ca. 32 % bei einer Selektivität zu Propen von ca. 93 % und einer Propenausbeute von ca. 30 %. Benzol fiel zu Beginn der Umsetzung mit etwa 1,3 % Ausbeute an. Die Methanausbeute betrug im stationären Zustand ca. 0,6 %. Der Koksgehalt maß nach 19 h Laufzeit ca. 19,7 Massen-%.

Der mittlere Teil von Bild 6.36 zeigt die Ergebnisse, die bei der Umsetzung von Propan am selben Katalysator erhalten wurden, wenn dieser ohne vorherige Oxidation in Wasserstoff reduziert wurde. Auch die Zersetzung des Platinkomplexsalzes vollzog sich demnach unter reduzierenden Bedingungen.

Zunächst kam es nicht zu der üblichen leichten Zunahme von Umsatz und Produktselektivität. Während die Selektivität nahezu konstant bei ca. 93 % blieb, sank der Umsatz sichtbar von ca. 33 auf 29 % ab. Dies entsprach einer Abnahme der Propenausbeute von ca. 31 auf 27 %. Sowohl die Benzol- als auch die spätere Koksgehalt halbierten sich. Das Crackniveau war leicht erhöht.

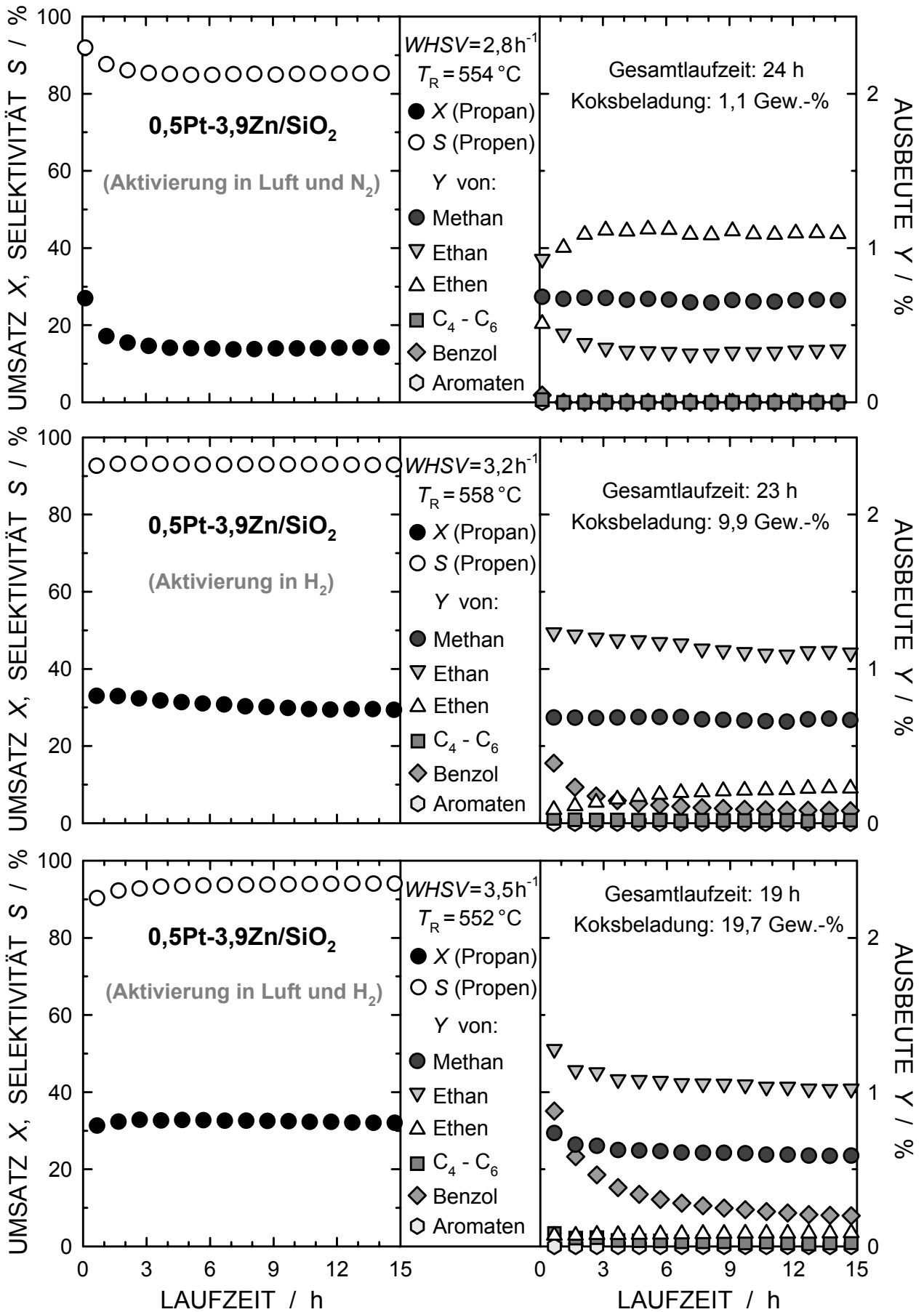


Bild 6.36: Einfluss der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung auf den Verlauf der Dehydrierung.

Dieser Katalysator war zwar genauso aktiv wie der nach der Standardprozedur aktivierte, jedoch hatte er durch das Ausbleiben der oxidativen Vorbehandlung an Stabilität eingebüßt.

Der nur in Luft calcinierte und in einer Stickstoffatmosphäre auf die Betriebstemperatur aufgeheizte Katalysator (siehe Bild 6.36, oberer Teil) desaktivierte dagegen rasch. Schon nach etwa 3 h Laufzeit betrug der Umsatz nur noch ca. 14 %. Bei einer Selektivität zu Propen von ca. 85 % entspricht dies einer Propenausbeute von ca. 12 %. Danach hielt der Katalysator diesen niedrigen Umsatz bei leicht erhöhtem Crackniveau und ohne Aromatenbildung. Das Ausbleiben der Reduktion, welche allenfalls langsam und spät durch den Produktwasserstoff aus der Dehydrierreaktion stattfinden konnte, führte zu einer typischen Desaktivierung durch Sinterung der Platinkomponente.

Die oxidative Vorbehandlung unter milden Bedingungen führte zur Bildung eines Pt-PtO₂-Gemisches auf der Trägeroberfläche. Obwohl sie zur Zersetzung des Platinsalzes vor der ersten Anwendung nötig ist, verhindert sie durch die Erzeugung von PtO₂ nur die weitere Sinterung des Platins, trägt aber nicht zu einer Dispergierung bei [26, 222]. Erwartungsgemäß entwickelt ein ausschließlich derart vorbehandelter Katalysator nicht die volle Dehydrieraktivität und desaktiviert rasch.

Ganz ohne Oxidation und nur mit einer Vorbehandlung des Katalysators in Wasserstoff kam es ebenfalls nicht zur vollen Entfaltung der Dehydrieraktivität und zu einer schwachen Desaktivierung. Gründe hierfür mögen in der Beweglichkeit von Oberflächen-Platinatomen während hydrierender Behandlungen liegen, welche sich unter anderem in Änderungen von einer Defekt- zu einer ausgeglichenen Oberflächenstruktur mit minimaler Oberflächenenergie aufzeigen [223]. Zudem können auch Veränderungen im Gefüge zwischen Platinatomen und denen der Promotoren nicht ausgeschlossen werden. Die wichtigste Wirkung von Wasserstoff besteht jedoch in der Redispergierung von Platindomänen und in der Verhinderung ihrer Oxidation [185].

Die Reduktion, wie sie im geringeren Umfang also auch während der Umsetzung abläuft, schafft nicht nur den für die Umsetzung essentiellen Metallcharakter bzw. Valenzstatus von Platin und Promotoren. Sie ist auch alleine verantwortlich für den Erhalt einer bereits vorhandenen hohen Platindispersion.

6.3.4 Stabilität gegenüber Wasserdampf

Um die Lage des Gleichgewichts dieser endothermen Reaktion zu höheren Propenausbeuten hin zu verändern, gibt es neben einer Temperaturerhöhung auch die Möglichkeit der Absenkung des Propanpartialdrucks. Da ein Arbeiten bei Unterdruck technologisch aufwändig ist und erhebliche Anforderungen an die Dichtheit aller Anlagenbauteile stellt, um ein Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern, wird die Erniedrigung des Partialdrucks oft durch Verdünnung mit einem chemisch inerten Gas bewerkstelligt. Der STAR-Prozess (siehe Kap. 4.1.2) arbeitet nach diesem Prinzip; die dort verwendeten Katalysatoren müssen gegenüber dem Verdünnungsgas Wasserdampf stabil sein. Daher wurden mit den wichtigsten bisher untersuchten Katalysatoren auch Experimente durchgeführt, in welchen dem Einsatz Propan etwa 8 Mol-% Wasserdampf zugegeben wurden. Dazu wurde der Propanstrom durch einen auf 40 °C thermostatisierten Sättiger geleitet, in dem sich flüssiges Wasser befand.

Unabhängig davon, ob ein Stabilisator wie Kupfer oder Silber verwendet wurde, zeigten dabei alle zinkhaltigen Katalysatoren deutliche Desaktivierungserscheinungen. So büßten 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ (siehe Bild 6.37, oberer Teil) und 0,5Pt-2,4Cu-1,7Zn/SiO₂ (siehe Bild 6.37, mittlerer Teil) im Laufe von 15 h jeweils etwa 40 % ihres Umsatzes und ihrer Propenausbeute ein. Mit 0,5Pt-2,1Ag-1,4Zn/SiO₂ (siehe Bild 6.38, oberer Teil) betrug die Einbuße auf 15 h extrapoliert sogar fast 50 %. Diese Abnahme ging nahezu linear vonstatten. Offenbar ist Zink als Promotor in Platin-Silica-Katalysatoren allgemein anfällig für eine Desaktivierung durch Wasserdampf. Vermutlich bildet das sehr unedle Zink, leichter als Zinn, katalytisch inaktive oxidische Verbindungen wie ZnO.

Die Tendenz von in Nachbarschaft von Platin befindlichem Zink, unter Reaktionsbedingungen ZnO zu bilden, wird mitunter für die Desaktivierung von zinkhaltigen Katalysatoren verantwortlich gemacht [158]. Dennoch scheint Zinkoxid in Verbindungen wie ZnAl₂O₄, welche während der Umsetzung auch einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt werden, unter anderem während des STAR-Prozesses, stabile Umsätze zu liefern (siehe Kap. 4.1.2). Es hängt demnach vom Träger ab, ob Zink in oxidischer Form chemisch stabil in den Träger eingebunden ist, oder sich in Form eines freien Metalls auf der Katalysatoroberfläche befindet. Wenn die Desaktivierung betroffener Katalysatoren nicht durch vermehrten Austrag von Zink aus dem Katalysator (was nicht der Fall ist) oder durch eine verstärkte Sinterungstendenz des Platins zustande kommt, so muss Zink in Gegenwart von Wasserdampf an seiner Oberfläche passiviert werden. Als Konsequenz daraus stünde im Katalysator vorhandenes Zink nicht mehr als Promotor für Platin zur Verfügung, und das Platin würde einer fortschreitenden Sinterung ausgesetzt bzw. aus dem Katalysator ausgetragen. In diesem Fall allerdings wäre die Wahl eines anderen Verdünnungsgases, z. B. Stickstoff, eine sinnvolle Alternative.

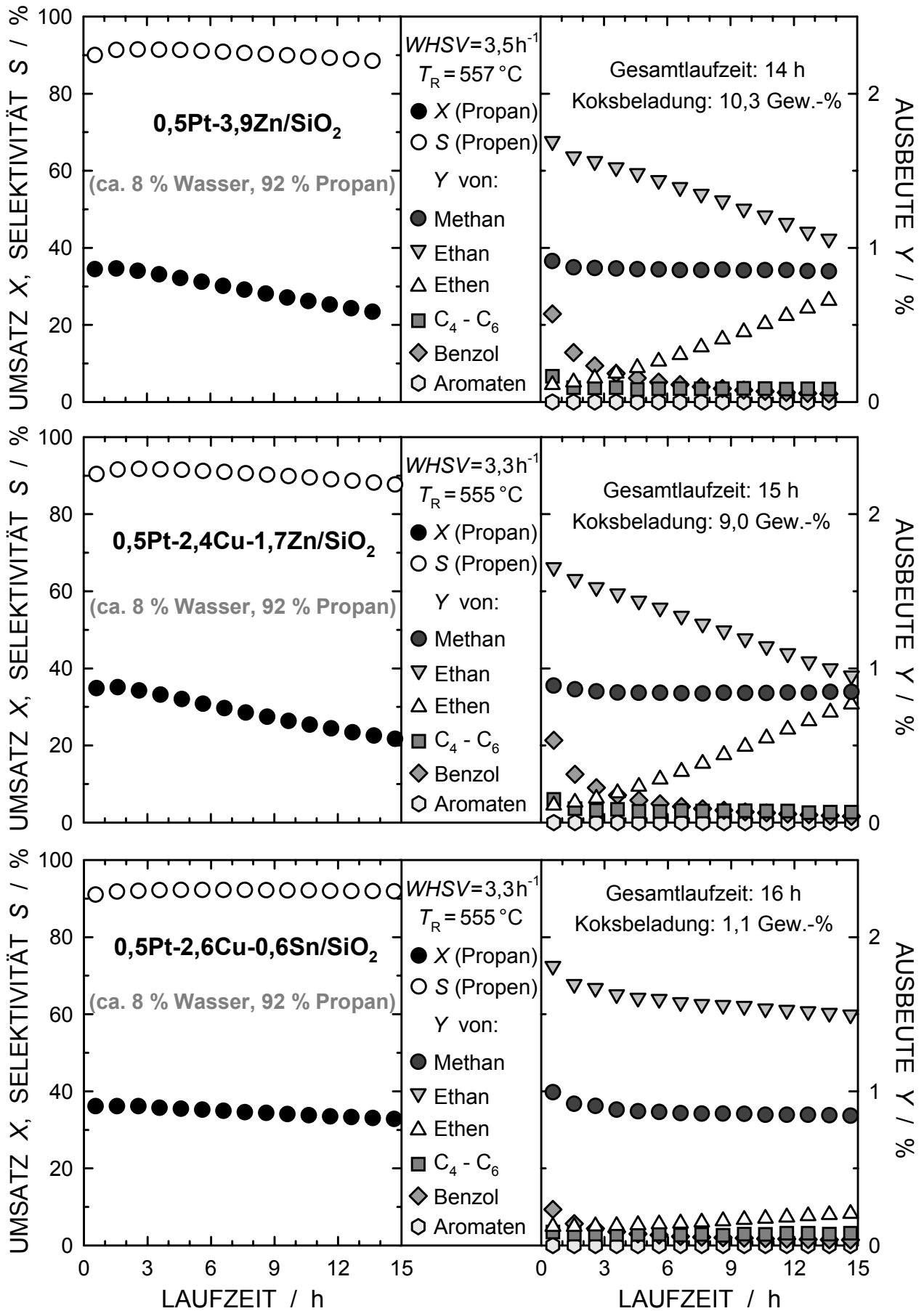


Bild 6.37: Umsetzung eines Propan/Wasserdampf-Gemischs an silberfreien Katalysatoren.

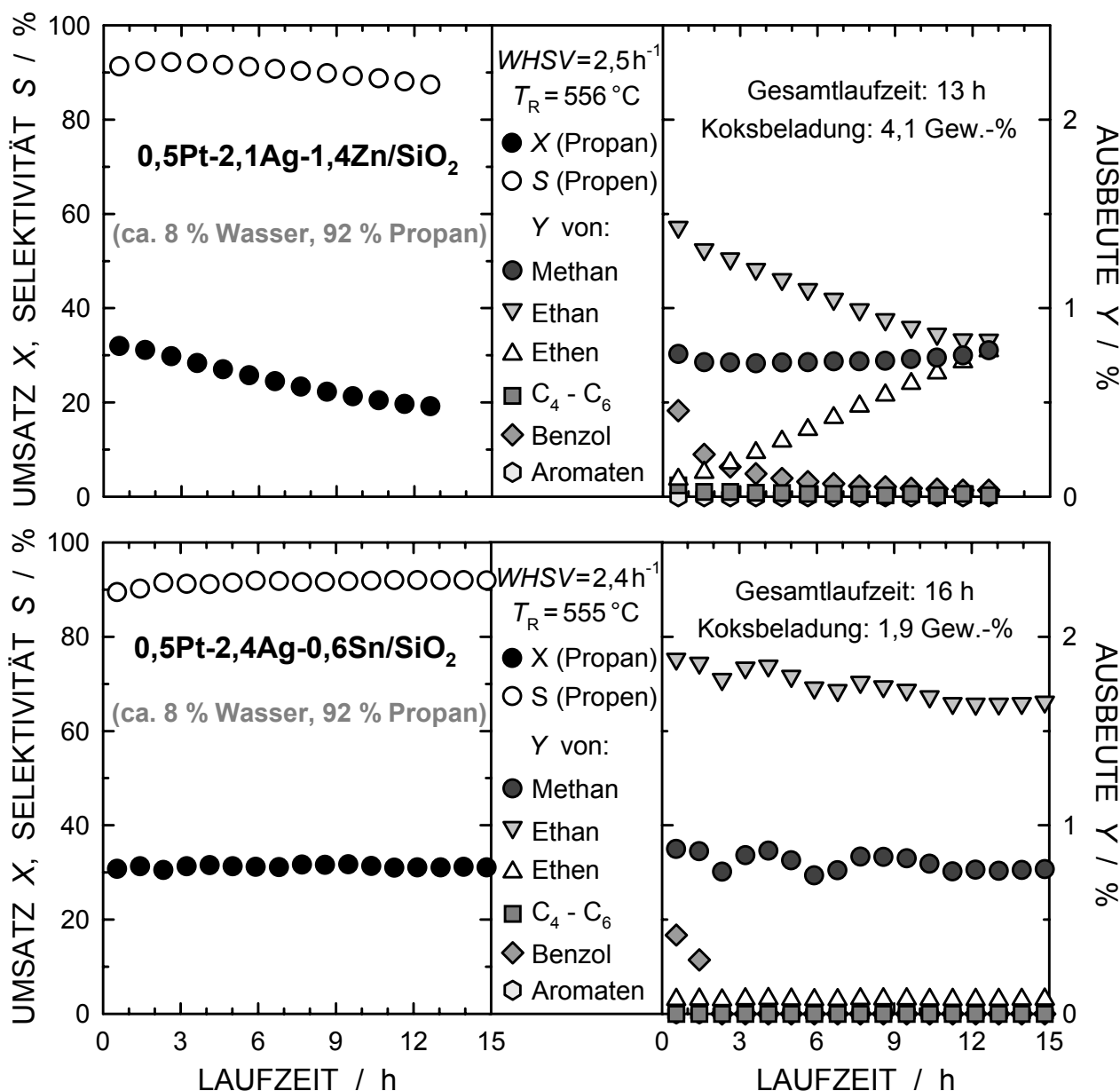


Bild 6.38: Umsetzung eines Propan/Wasserdampf-Gemischs an silberhaltigen Katalysatoren.

Einige zinnhaltige Proben erwiesen sich dagegen als nahezu stabil. So nahm an 0,5Pt-2,6Cu-0,6Sn/SiO₂ (siehe Bild 6.37, unterer Teil) der Propanumsatz während 15 h nur um ca. 10 % ab. 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂ (siehe Bild 6.38, unterer Teil), auch in anderer Hinsicht der beste bisher vermessene Katalysator, desaktivierte sogar überhaupt nicht. Erneut bestätigt sich damit, dass Silber im Gegensatz zu Kupfer zwar der schlechtere Promotor, jedoch der bessere Stabilisator ist. Dieser Pt-Ag-Sn-Katalysator ist gegenüber Wasserdampf vollkommen stabil und somit uneingeschränkt für den Betrieb unter Wasserdampfverdünnung geeignet. Ebenso ist das katalytische System Pt-Cu-Sn – eine Regenerierbarkeit vorausgesetzt – bedingt für einen solchen Betrieb geeignet.

6.3.5 Regenerierbarkeit

Für die Beurteilung eines Katalysators ist es auch wichtig, ob er nach einer Desaktivierung wieder regeneriert werden kann. Im vorliegenden Fall kommen für die Regenerierung das Abbrennen von Koksablagerungen sowie eine Redispersion von Platin durch die anschließende Reduktion in Wasserstoff in Betracht. Für das Abbrennen von Koks im Luftstrom wurde eine Temperaturrampe von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ gewählt, und die Endtemperatur von 400 °C wurde für 4 h gehalten. Danach wurde die Schüttung in Stickstoff abgekühlt und ein Teil davon zur Analyse abgetrennt. Der verbleibende Rest wurde unter Beibehaltung der jeweiligen *WHSV* zunächst mit $4,5 \text{ K min}^{-1}$ bis 400 °C , dann mit $1,5 \text{ K min}^{-1}$ bis 555 °C und noch für weitere 4 h bei 555 °C in Wasserstoff reduziert. Im Idealfall sollte der Katalysator dann beim anschließenden zweiten Zyklus das selbe Laufzeitdiagramm wie beim ersten Zyklus ergeben.

Eine Regenerierung wurde mit den drei Katalysatoren $0,5\text{Pt}-3,9\text{Zn}/\text{SiO}_2$, $0,5\text{Pt}-2,4\text{Cu}-1,7\text{Zn}/\text{SiO}_2$ und $0,5\text{Pt}-2,6\text{Cu}-0,6\text{Sn}/\text{SiO}_2$ durchgeführt. In keinem der drei Fälle trat eine irreversible Schädigung der Katalysatoren auf. Eine Regenerierung im industriellen Maßstab ist daher prinzipiell möglich.

Nahezu wie das Spiegelbild seiner ersten Umsetzung verlief der zweite Zyklus bei $0,5\text{Pt}-2,6\text{Cu}-0,6\text{Sn}/\text{SiO}_2$ (siehe Bild 6.39, unterer Teil). Alle Werte, angefangen von den Propanumsätzen und Selektivitäten bis hin zu den Nebenproduktausbeuten und -verläufen wie auch den Koksbeladungen, gleichen einander beinahe vor und nach der Regenerierung. Dies zeigt zum einen, dass die Regenerierung erfolgreich war und dass der oxidative Koksabbrand nahezu keine negativen Auswirkungen für die Platindispersion und die Oberflächenverhältnisse auf dem Katalysator hinterlassen hat. Zum anderen mag der bekanntlich verhältnismäßig geringfügige Aufbau von Koks auf zinnhaltigen Katalysatoren (ca. 1,6 Massen-% in 15 h) dazu beigetragen haben, dass dieser Koks im Laufe der vierstündigen Regenerierungsphase auch komplett entfernt werden konnte.

Bereits ein etwas anderes Bild ergab die Regenerierung von $0,5\text{Pt}-2,4\text{Cu}-1,7\text{Zn}/\text{SiO}_2$ (siehe Bild 6.39, mittlerer Teil). Auf dem zinkhaltigen Katalysator schlugen sich darauf im Verlauf des ersten Umsetzungszyklus innerhalb von 15 h bereits 11,4 Massen-% hocharomatischer Koks nieder. Nach erfolgter Regenerierung und weiteren 14 h Umsetzung waren es sogar 15,7 Massen-%. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass nicht der gesamte Koks niederschlag des ersten Zyklus bei der Regenerierung in 4 h entfernt werden konnte. Der verbliebene Koks addierte sich zum Gesamtniederschlag des zweiten Durchgangs und beeinflusste – durch die Luftsauerstoffbehandlung in seiner Oberfläche verändert – in der zweiten Umsetzung die Entstehung von Nebenprodukten. Im zweiten Umsetzungszyklus wurde etwas weniger Benzol gebildet. Die Ausbeuten fast aller anderer Nebenprodukte nahmen im Verhältnis um ca. 20 % zu, die Selektivität zu Propen leicht ab.

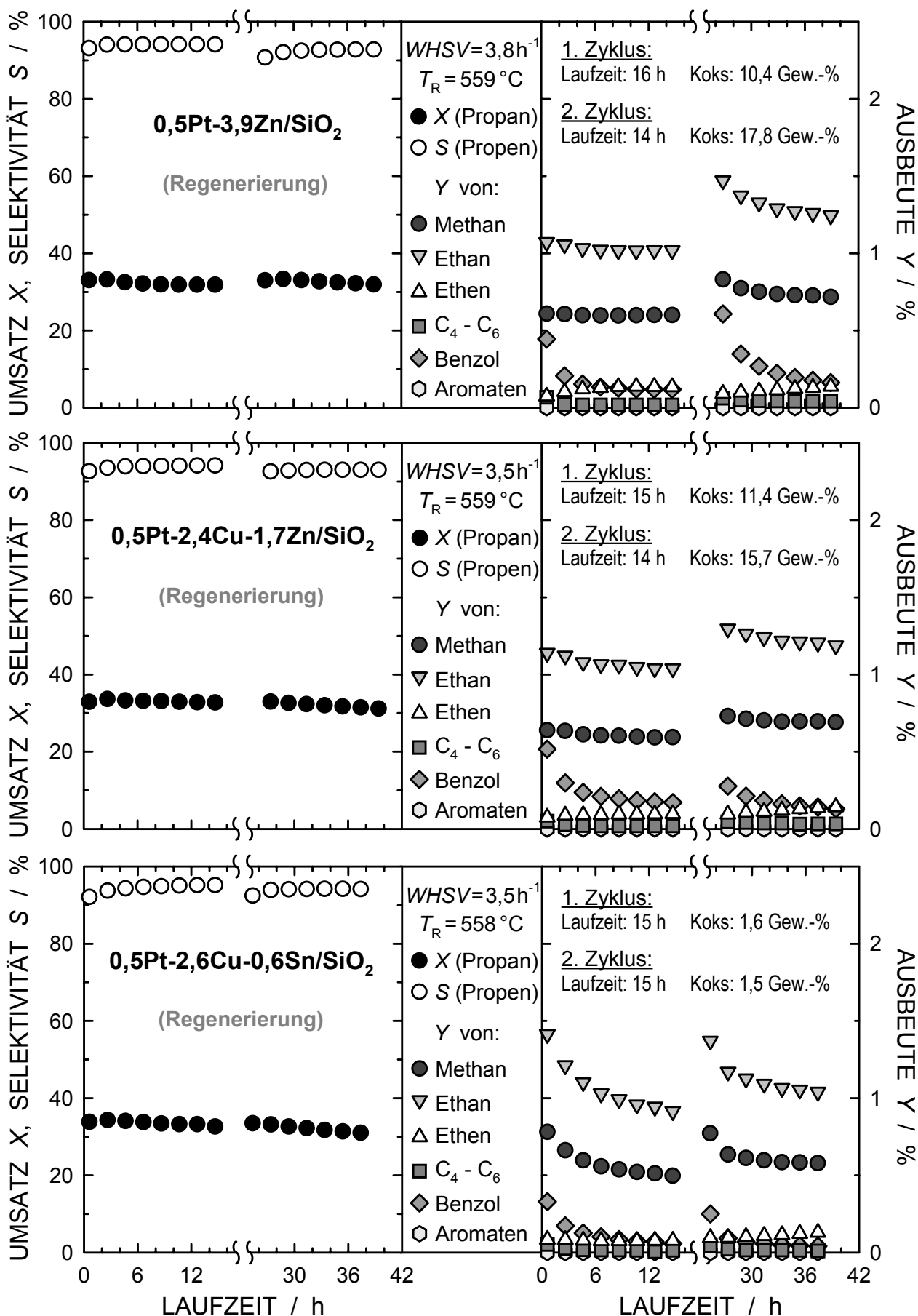


Bild 6.39: Propandehydrierung an drei Katalysatoren nach ihrer Regenerierung.

Noch ausgeprägter erschien diese Tendenz bei der Regenerierung von 0,5Pt-3,9Zn/SiO₂ (siehe Bild 6.39, oberer Teil). Nach einer ersten Umsetzung von 16 h hatten sich 10,4 Massen-% Koks abgeschieden. Am Ende der zweiten Umsetzung mit weiteren 14 h Laufzeit, nach zwischenzeitlicher Regenerierung, befanden sich sogar 17,8 Massen-% Koks auf dem Katalysator. Bei einer angenommenen gleichförmigen Koksbildungsrate würde dies bedeuten, dass zu Beginn des zweiten Zyklus noch gut $\frac{2}{3}$ der am Ende des ersten Zyklus detektierten Koksmenge auf dem Katalysator vorlag. Dieser Koks mag in seiner Lage, in seiner Oberfläche und Natur durch die oxidative Regenerierung verändert worden sein. Selbst eine Migration eines Teils der Promotorkomponenten oder von Platin auf die verkokte Trägeroberfläche wäre denkbar. Obwohl auch weiterhin hoch aktiv und selektiv für die Propandehydrierung vollzog dieser Katalysator am ehesten von den dreien einen anderen Verlauf seiner Nebenproduktausbeuten während der zweiten Umsetzung. Zeitweise lagen alle Nebenproduktausbeuten – diesmal einschließlich derer von Benzol – im Verhältnis um über 30 % höher als die Vergleichswerte während der ersten Umsetzung. Auffallend war allerdings die starke Tendenz der Nebenproduktausbeuten, sich im Laufe der Messung denen des ersten Zyklus anzupassen. Dies machte sich auch in einer überproportionalen Zunahme der Selektivität zu Propen während des zweiten Durchlaufs bemerkbar.

Alle drei durchgeführten Messungen zeigen, dass erfolgreiche Regenerierungen der untersuchten laufzeitstabilen Katalysatoren grundsätzlich möglich sind, und zwar unabhängig davon, ob die verwendete Promotorkomponente Zink oder Zinn ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Temperaturerhöhungen bis über 600 °C und die Erhöhung der *WHSV* auf über 20 h⁻¹ bei diesen Reaktionstemperaturen für die getesteten Pt-Zn-Katalysatoren Ausbeuten von bis über 50 % ermöglichen. Dies sind für den industriellen Einsatz von Dehydrierkatalysatoren wichtige Kriterien. Eine genaue Einhaltung der richtigen Aktivierungsbedingungen vorausgesetzt, resultieren für Pt-Zn-, Pt-Cu-Zn-, Pt-Cu-Sn-, Pt-Ag-Zn- und Pt-Ag-Sn-Systeme laufzeitstabile Katalysatoren. Von allen untersuchten Katalysatoren lieferte 0,5Pt-2,4Ag-0,6Sn/SiO₂ die höchsten Ausbeuten an Propen. In Bezug auf den Einfluss von Wasserdampf erwiesen sich ausschließlich zinnhaltige, nicht aber zinkhaltige Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen als laufzeitstabil. Regenerierungen von Katalysatoren der Systeme Pt-Zn, Pt-Cu-Zn und Pt-Cu-Sn sind prinzipiell möglich. Allerdings erhöhen ein unvollständiger Abbrand vorhandenen Kokes bei Folgezyklen, zumindest zu Beginn, das Risiko gesteigerter Nebenproduktausbeuten.

7. Literaturverzeichnis

- [1] K. Jänisch, Erdöl Erdgas Kohle, 117 (2001) 232-234.
- [2] H.A. Hajarizadeh, A.M. Samsun Bakhtiari, in: "Proceedings of the 16th World Petroleum Congress, Calgary, Alberta, Canada, June 11-15, 2000", Bd. 4, WPC, London, 2001, auf CD-ROM, S. 228-238.
- [3] P.R. Pujado, B.V. Vora, Hydroc. Proc. 69, 3 (1990) 65-70.
- [4] P.R. Sarathy, G.S. Suffridge, Hydroc. Proc. 72, 2 (1993) 43-60.
- [5] F. Ancilotti, M. Massi Mauri, E. Pescarollo, L. Romagnoni, J. Mol. Catal. 4 (1978) 37-48.
- [6] G.H. Unzelmann, Oil Gas J. 87 (10. April 1989) 33-37.
- [7] B. Scholz, H. Butzert, J. Neumeister, F. Nierlich, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A16, VCH, Weinheim, 1990, S. 543-550.
- [8] H.J. Müller, E. Löser, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A4, VCH, Weinheim, 1985, S. 431-446.
- [9] H.M. Weitz, E. Loser, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A14, VCH, Weinheim, 1989, S. 627-644.
- [10] W. Jordan, H. van Barneveld, O. Gerlich, M. Kleine-Boymann, J. Ullrich, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A19, VCH, Weinheim, S. 299-312.
- [11] H. Hock, S. Lang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. B 77 (1944) 257-264.
- [12] S. Rebsdatt, D. Mayer, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, L. Kaudy, J.F. Rounsaville, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A10, VCH, Weinheim, S. 117-135.
- [13] R.L. Grantom, D.J. Royer in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, L. Kaudy, J.F. Rounsaville, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A10, VCH, Weinheim, 1987, S. 45-93.

- [14] L. Zai-Ting, J. Fu-Kang, X. Chao-Gang, X. You-Hao, in: "Proceedings of the 16th World Petroleum Congress, Calgary, Alberta, Canada, June 11-15, 2000", Bd. 4, WPC, London, 2001, auf CD-ROM, S. 238-244.
- [15] Oil Gas J. 100 (15. April 2002) 58-60.
- [16] P.M.M Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kiefer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, in: "Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications", J. Weitkamp, L. Puppe (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, 1999, S. 437-538.
- [17] D. Greer, M. Houdek, R. Pittmann, J. Woodcock, Erdöl Erdgas Kohle 118 (2002) 242-246.
- [18] J. Dwyer, D.J. Rawlence, Catal. Today 18 (1993) 487-507.
- [19] C. Marcilly, 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. 37-60.
- [20] W.J. Petzny, K.J. Mainusch, in: "Proceedings of the 16th World Petroleum Congress, Calgary, Alberta, Canada, June 11-15, 2000", Bd. 4, WPC, London, 2001, auf CD-ROM, S. 255.
- [21] C.L. Hemler, D.G. Tajbl in: "Handbook of Petroleum Refining Processes", R.A. Meyers (Hrsg.), 2. Aufl., McGraw-Hill, New-York, San Francisco, 1996, S. 3.55-3.78.
- [22] D.A Hunt in: "Handbook of Petroleum Refining Processes", R.A. Meyers (Hrsg.), 2. Aufl., McGraw-Hill, New-York, San Francisco, 1996, S. 3.101-3.112.
- [23] P.R. Pujadó in: "Handbook of Petroleum Refining Processes", R.A. Meyers (Hrsg.), 2. Aufl., McGraw-Hill, New-York, San Francisco, 1996, S. 5.11-5.19.
- [24] P. Eisele, R. Killpack, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A22, VCH, Weinheim, 1993, S. 211-222.
- [25] US Patent 4 973 779, 27. November 1990, UOP (Erf.: T. Imai, H. Abrevaya).
- [26] F. Buonomo, D. Sanfilippo, F. Trifirò, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 5, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 2140-2151.
- [27] D.E. Resasco, G.L. Haller, in: "Catalysis", J.J. Spivey, S.K. Agarwal (Hrsg.), Bd. 11, Royal Chem. Soc., London, 1994, S. 379-411.

- [28] J. Gregor in: "Handbook of Petroleum Refining Processes", R.A. Meyers (Hrsg.), 2. Aufl., McGraw-Hill, New-York, San Francisco, 1996, S. 5.3-5.10.
- [29] US Patent 4 827 072, 2. Mai 1989, UOP (Erf.: T. Imai, H. Abrevaya, J.C. Brickner, D.Y. Jan).
- [30] CIT plus 3 (April 2000) 18.
- [31] J.H. Gregor, R. Antonelli, T.D. Foley, E.C. Arnold, "DeWitt Petrochemical Review", Houston, 1999, S. 1-19.
- [32] Oil Gas European Magazine 1 (2003) 60.
- [33] US Patent 2 419 997, 6. Mai 1947, Houdry Process Co. (Erf.: E.J. Houdry).
- [34] US Patent 3 670 044, 13. Juni 1972, Phillips Petroleum Co. (Erf.: L.E. Drehmann, D.W. Walker).
- [35] US Patent 3 894 110, 8. Juli 1975, Phillips Petroleum Co. (Erf.: L.E. Drehmann).
- [36] US Patent 3 957 688, 18. Mai 1976, Phillips Petroleum Co. (Erf.: F. Farha, Jr., L.E. Drehmann).
- [37] US Patent 4 169 815, 2. Oktober 1979, Phillips Petroleum Co. (Erf.: L.E. Drehmann).
- [38] US Patent 4 191 846, 4. März 1980, Phillips Petroleum Co. (Erf.: F. Farha, Jr., L.E. Drehmann).
- [39] R.O. Dunn, "Proceedings of the DeWitt Petrochemical Review", Houston, 1990, S. U1-U16.
- [40] R.O. Dunn, G.F. Schuette, F.M. Brinkmeyer, W. Sund, "Proceedings of the DeWitt Petrochemical Review", Houston, 1992, S. O1-O11.
- [41] R.O. Dunn, F.M. Brinkmeyer, G.F. Schuette, "1992 NPRA Annual Meeting", New Orleans, 22.-24. März 1992.
- [42] F. Buonomo, G. Fusco, D. Sanfilippo, G.R. Kotelnikov, R.A. Michailov, "Proceedings of the DeWitt Petrochemical Review", Houston, 1990, S. W1-W8.
- [43] D Sanfilippo, F. Buonomo, G. Fusco, M. Lupieri, I. Miracca, Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 2313-2318.
- [44] US Patent 4 746 643, 24. Mai 1988, Snamprogetti S.p.A., Niimsk (Erf.: F. Buonomo, R. Jezzi, B. Notari, G.R. Kotelnikov, K.R. Michailov, V.A. Patanov).

- [45] M. Bölt, H. Zimmermann, "AIChE Spring Meeting", Houston, 1991, Paper 26b.
- [46] Eur. Chem. News (9. März 1992) 19.
- [47] EP 947247 A1, 6. Oktober 1999, Engelhard Co., Linde AG (Erf.: P.M. Fritz, H.V. Bölt, H. Hackner, G.J.M. van Dijk).
- [48] K.J. Ivin, J.C. Mol, "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", Academic Press, San Diego, 1997, S. 397-398.
- [49] K. Weissermel, H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New-York, 1998, S. 74, 96.
- [50] EP 933345 A1, 4. August 1999, UOP, Norsk Hydro A/S (Erf.: T.L. Marker, B.V. Vora, H.R. Nielsen).
- [51] EP 933345 B1, 12. September 2001, UOP, Norsk Hydro A/S (Erf.: T.L. Marker, B.V. Vora, H.R. Nielsen).
- [52] US Patent 6 534 692 B1, 18. März 2003, UOP (Erf.: P.T. Barger, B.V. Vora).
- [53] E. Fiedler, G. Grossmann, B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A16, VCH, Weinheim, 1990, S. 465-487.
- [54] Hydrocarbon Proc. 75, 1 (1996) 41.
- [55] H. Strathmann, in: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A16, VCH, Weinheim, 1990, S. 187-263.
- [56] M. Sheintuch, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 807-814.
- [57] M. Sheintuch, R.M. Dessau, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 535-547.
- [58] H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten, R. Leysen, AIChE J. 43 (1997) 1819-1827.
- [59] J.P. Collins, R.W. Schwartz, R. Sehgal, T.L. Ward, C.J. Brinkler, G.P. Hagen, C.A. Udovich, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4398-4405.
- [60] H. Höllein, D. Betts, R. Dittmeyer, "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S. 351-352.
- [61] R. Schäfer, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, P. Kölsch, M. Noack, M. Stöhr, J. Caro, "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S. 353-354.

- [62] D. Casanave, P. Ciavarella, K. Fiaty, J.-A. Dalmon, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 2807-2815.
- [63] B. Millot, A. Méthivier, J. Jobic, H. Moueddeb, M. Bée, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1096-1101.
- [64] D.B. Shah, S. Chokchai-acha, D.T. Hayhurst, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 3161-3167.
- [65] N. Itoh, AIChE J. 33 (1987) 1576-1578.
- [66] O. Shinji, M. Misono, Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 2760-2764.
- [67] D. Casanave, A. Giroir-Fendler, J. Sanchez, R. Loutaty, J.-A. Dalmon, Catal. Today 25 (1995) 309-314.
- [68] "Petrochemistry in Western Europe 2001-2002", CEFIC, Brüssel, 2002.
www.petrochemistry.net
- [69] "CEFIC Petrochemicals Activity Review 1998-1999", CEFIC, Brüssel, 1999, 52 S.
www.cefic.be
- [70] "CEFIC Petrochemistry Activity Review 1999-2000", CEFIC, Brüssel, 2000, 64 S.
www.cefic.be
- [71] T. Sakakura, T. Sodeyama, Y. Tokunaga, M. Tanaka, Chem. Lett. (1988) 263-264.
- [72] M. Baerns, G. Grubert, E.V. Kondratenko, U. Rodemerck, in: Proceedings of the DGMK-Conference "Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemistry", Tagungsbericht 2002-4, Berlin, 9.-11. Oktober 2002, G. Emig, H.-J. Krämer, J. Weitkamp (Hrsg.), DGMK, Hamburg, S. 61-78.
- [73] A. Aaddane, M. Kacimi, M. Ziyad, Catal. Lett. 73 (2001) 47-53.
- [74] E.V. Kondratenko, O.V. Buyevskaya, M. Baerns in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.264-265.
- [75] A. Hartung, S. Fuchs, L. Leveles, K. Seshan, A. Lemonidou, J.A. Lercher in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.228-229.
- [76] H.X. Dai, C.F. Ng, C.T. Au, J. Catal. 193 (2000) 65-79.

- [77] J. Find, S. Gaab, M. Machli, J.A. Lercher in: Proceedings of the DGMK-Conference "Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemistry", Tagungsbericht 2002-4, Berlin, 9.-11. Oktober 2002, G. Emig, H.-J. Krämer, J. Weitkamp (Hrsg.), DGMK, Hamburg, S. 233-240.
- [78] X. Longya, L. Jinxiang, X. Yide, Y. Hong, W. Qingxia, L. Liwu, Appl. Catal. A: General 193 (2000) 95-101.
- [79] F.J. Pérez-Reina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Langmuir 15 (1999) 8421-8428.
- [80] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, J. Catal. 189 (2000) 421-430.
- [81] G.J. Arteaga, J.A. Anderson, C.H. Rochester, Catal. Lett. 58 (1999) 189-194.
- [82] R. Del Rosso, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, P. Gronchi, P. Cèntola, Catal. Lett. 69 (2000) 71-78.
- [83] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, Appl. Catal. A: General 169 (1998) L3-L7.
- [84] K. Chen, E. Iglesia, A.T. Bell, J. Catal. 192 (2000) 197-203.
- [85] W. Daniell, F. Anderle, A. Ponchel, S. Kuba, D. H. Gregory, H. Knözinger in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.200-201.
- [86] P. Rybarczyk, H. Berndt, M. Baerns, A. Brückner in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.248-249.
- [87] L.E. Cadus, O. Ferretti, Catal. Lett. 69 (2000) 199-202.
- [88] S. Sugiyama, Y. Iizuka, N. Fukada, H. Hayashi, Catal. Lett. 73 (2001) 137-140.
- [89] X. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, Catal. Lett. 83 (2002) 19-25.
- [90] M. Okamoto, L. Luo, J.A. Labinger, M.E. Davis, J. Catal. 192 (2000) 128-136.
- [91] G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.260-261.
- [92] L.M. Madeira, F.J. Maldonado-Hódar, M.F. Portela, F. Freire, R.M. Martin-Aranda, M. Oliveira, Appl. Catal. A: General 135 (1996) 137-153.

- [93] J.M. López-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vasquez, W. O'Leary, J. Cunningham, *Catal. Today* 40 (1998) 215-228.
- [94] A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A: General* 216 (2001) 277-284.
- [95] S.M. Al-Zahrani, N.O. Elbashir, A.E. Abasaed, M. Abdulwahed, *Catal. Lett.* 69 (2000) 65-70.
- [96] Y. Takita, K. Sano, K. Kurosaki, N. Kawata, H. Nishiguchi, M. Ito, T. Ishihara, *Appl. Catal. A: General* 167 (1998) 49-56.
- [97] Y. Takita, K. Sano, T. Muraya, H. Nishiguchi, N. Kawata, M. Ito, T. Akbay, T. Ishihara, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 23-31.
- [98] P. Moriceau, B. Grzybowska, Y. Barbaux, G. Wrobel, G. Hecquet, *Appl. Catal. A: General* 168 (1998) 269-277.
- [99] H. Shimada, T. Akazawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A: General* 168 (1998) 243-250.
- [100] A. Hoffmann, D. Guo, S.J. Clark in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., Poster.
- [101] Y.-S. Choi, Y.-K. Park, J.-S. Chang, S.-E. Park, A.K. Cheetham, *Catal. Lett.* 69 (2000) 93-101.
- [102] S. Geisler, H. Zanthoff, M. Muhler in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.14-15.
- [103] W.Y. Li, C. Lettmann, W.F. Maier, *Catal. Lett.* 69 (2000) 181-188.
- [104] N.J. Jebarathinam, M. Eswaramoorthy, V. Krishnasamy, *Appl. Catal. A: General* 145 (1996) 57-74.
- [105] N. Maksimova, N. Keller, V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlögl in: "XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Tagungsband, 21.-23. März 2001, Weimar, DECHEMA, Frankfurt a.M., S.66-67.
- [106] N. Mimura, M. Saito, *Appl. Organometal. Chem.* 14 (2000) 773-777.
- [107] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Catal. Lett.* 69 (2000) 59-64.
- [108] *Amtsblatt der EG* Nr. L350 (1998) 58-68.
- [109] *Amtsblatt der EG* Nr. L287 (2000) 46-50.

- [110] J. Bandiera, Y. Ben Taarit, *Appl. Catal.* 76 (1991) 199-208.
- [111] W. Loewenstein, *Am. Mineralogist* 39 (1954) 92-96.
- [112] A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Chichester, New-York, (1988) 147 S.
- [113] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
- [114] 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. Vezzadini, *Can. Mineralogist* 35 (1997) 1571-1606.
- [115] www.iza-structure.org/databases
- [116] C. Baerlocher, W.M. Meier, D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam (2001) 321 S.
- [117] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [118] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [119] P. Van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8847-8851.
- [120] K.W. Gallis, C.C. Landry, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 43 (1998) 317-319.
- [121] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, S.B. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 40 (1995) 21-25.
- [122] K.S.W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscu, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [123] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* 266 (1994) 1013-1015.
- [124] R.D. Cortright, P.R. Levin, J.A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1717-1723.
- [125] R.D. Cortright, J.M. Hill, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 55 (2000) 213-223.
- [126] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. A: General* 129 (1995) 101-105.

- [127] US Patent 5 453 558, 26. September 1995, Amoco Corporation (Erf.: B.D. Alexander, G.A. Huff, Jr.).
- [128] J.M. Hill, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Appl. Catal. A: General 168 (1998) 9-21.
- [129] G. Herrera P., D. Lardizábal G., V.H. Collins Martínez, A. Aguilar Elguézabal, Catal. Lett. 76 (2001) 161-166.
- [130] C.C. Salguero, Y.L. Lam, M. Schmal, Catal. Lett. 47 (1997) 143-154.
- [131] P.A. Weyrich, H. Treviño, W.F. Hölderich, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A: General 163 (1997) 31-44.
- [132] P. Mériaudeau, C. Naccache, J. Molec. Catal. 59 (1990) L31-L36.
- [133] L.M. Lubango, M.S. Scurrall, Appl. Catal. A: General 235 (2002) 265-272.
- [134] Y. Ono, K. Kanae, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 669-675.
- [135] Y. Sun, T.C Brown, Int. J. Chem. Kinet. 34 (2002) 467-480.
- [136] J.A. Biscardi, E. Iglesia, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 5753-5759.
- [137] N.S. Gnep, J.Y. Doyemet, A.M. Seco, F. Ramoa Ribeiro, Appl. Catal. 43 (1988) 155-166.
- [138] US Patent 5 146 034, 8. September 1992, Arco Chemical Technology, L.P. (Erf.: E. Morales, A.M. Gaffney, J.A. Sofranko).
- [139] US Patent 4 982 028, 1. Januar 1991, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.M. Dessau, E.W. Valyocsik).
- [140] US Patent 5 122 489, 16. Juni 1992, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.M. Dessau).
- [141] US Patent 4 990 710, 5. Februar 1991, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, J.C. Vartuli).
- [142] EP 351067 B1, 6. Mai 1992, British Petroleum Company p.l.c. (Erf.: S.A.I. Barri, R. Tahir).
- [143] P. Mériaudeau, A. Thangaraj, J.F. Dutel, C. Naccache, J. Catal. 167 (1997) 180-186.
- [144] D.M. Somerville, J.R. Shapley, Catal. Lett. 52 (1998) 123-129.
- [145] J. Silvestre-Albero, M.A. Sanchez-Castillo, R. He, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Dumesic, Catal. Lett. 74 (2001) 17-25.
- [146] G. Buckles, G.J. Hutchings, C.D. Williams, Catal. Lett. 8 (1991) 115-124.

- [147] US Patent 5 254 787, 19. Oktober 1993, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.M. Dessau).
- [148] V.A. Taiatouras, T.K. Katranas, C.S. Triantafillidis, A.G. Vlessidis, E.G. Paulidou, N.P. Evmiridis in: "Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium, Proceedings of the 2nd International FEZA (Federation of the European Zeolite Association) Conference", R. Aiello, G. Giordano, F. Testa (Hrsg.), Taormina, Italien, 1.-5. September 2002, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 142, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, S. 839-846.
- [149] N.S. Gnep, J.Y. Doyement, M. Guisnet, J. Mol. Catal. 45 (1988) 281-284.
- [150] S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23-32.
- [151] J. Goldwasser, B. Arenas, C. Bolivar, A. Rodriguez, A. Fleitas, J. Giron, G. Castro, J. Catal. 100 (1986) 75-85.
- [152] M.A. Saberi, R. Le Van Mao, M. Martin, A.W.H. Mak, Appl. Catal. A: General 214 (2001) 229-236.
- [153] C.T. Campbell, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 814-826.
- [154] J. Barbier in: "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G.F. Froment (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 34, Elsevier Science, Amsterdam, 1987, S. 1-19.
- [155] J. Beltramini, D.L. Trimm, Appl. Catal. 31 (1987) 113-118.
- [156] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, J. Catal. 210 (2002) 127-136.
- [157] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 2, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 1923.
- [158] N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.M. Moroz, V.A. Patanov, React. Kinet. Catal. Lett. 9 (1978) 257-263.
- [159] A.F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 100. Aufl. N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, New-York, 1985, S. 1033-1054.

- [160] J. Silvestre-Albero, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, in: "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, Frankreich, 8.-13. Juli 2001", A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 135, Amsterdam, Elsevier, 2001, Abstract auf S. 314 und vollständige Veröffentlichung Nr. 29-P-15 auf CD-ROM, 8 S.
- [161] T. Mole, J.R. Anderson, Appl. Catal. 17 (1985) 141-154.
- [162] G. Aguilar-Ríos, M. Valenzuela, P. Salas, G. Del Toro, R. Silva, V. Bertín, S. Castillo, A. Ramírez-Solís, I. Schifter, Appl. Catal. A: General 127 (1995) 65-75.
- [163] S.R. de Miguel, E.L. Jablonski, A.A. Castro, O.A. Scelza, J. Chem. Technol. Biotechnol. 75 (2000) 596-600.
- [164] B.H. Davis, in: "New Frontiers in Catalysis, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 19.-24. Juli 1992, Budapest, Ungarn", L. Gucci, F. Solymosi, P. Tétényi (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 75, Teil A, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993, S. 889-904.
- [165] US Patent 4 940 826, 10. Juli 1990, British Petroleum Company p.l.c. (Erf.: J.J. Font Freide, M.J. Howard, T.A. Lomas).
- [166] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, J. Catal. 148 (1994) 771-778.
- [167] F. Humblot, J.P. Candy, F. Le Peltier, B. Didillon, J.M. Basset, J. Catal. 179 (1998) 459-468.
- [168] S.M. Stagg, C.A. Querini, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, J. Catal. 168 (1997) 75-94.
- [169] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, J. Catal. 157 (1995) 576-583.
- [170] J. Llorca, N. Homs, J.-L.G. Fierro, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, J. Catal. 166 (1997) 44-52.
- [171] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina in: "Natural Gas Conversion V", A. Parmaliana, D. Sanfilippo, F. Frusteri, A. Vaccari, F. Arena (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 119, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1998, S. 647-652.
- [172] O.A. Bariãs, A. Holmen, E.A. Blekkan, J. Catal. 158 (1996) 1-12.
- [173] R.X. Li, N.B. Wong, K.C. Tin, J.R. Chen, X.J. Li, Catal. Lett. 50 (1998) 219-223.

- [174] S.B. Kogan, H. Schramm, M. Herskowitz, *Appl. Catal. A: General* 208 (2001) 185-191.
- [175] D. Akporiaye, S.F. Jensen, U. Olsbye, F. Rohr, E. Rytter, M. Rønnekleiv, A.J. Spjelkavik, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4741-4748.
- [176] S.B. Kogan, M. Herskowitz, *Catal. Commun.* 2 (2001) 179-185.
- [177] M.L. Casella, G.J. Siri, G.F. Santori, O.A. Ferretti, M.M. Ramírez-Corredores, *Langmuir* 16 (2000) 5639-5643.
- [178] G.J. Siri, M.L. Casella, G.F. Santori, O.A. Ferretti, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4821-4826.
- [179] L.S. Carvalho, P. Reyes, G. Pecchi, N. Figoli, C.L. Pieck, M. do Carmo Rangel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5557-5563.
- [180] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, F. Lónyi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (1999) 133-143.
- [181] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 171-182.
- [182] P. Praserttham, N. Grisdanurak, W. Yuangsawatdikul, *Chem. Eng. J.* 77 (2000) 215-219.
- [183] J. Llorca, N. Homs, J. León, J. Sales, J.-L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *Appl. Catal. A: General* 189 (1999) 77-86.
- [184] G. Aguilár-Ríos, P. Salas, M.A. Valenzuela, H. Armendáriz, J.A. Wang, J. Salmones, *Catal. Lett.* 60 (1999) 21-25.
- [185] J. Salmones, J.-A. Wang, J.A. Galicia, G. Aguilár-Ríos, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 184 (2002) 203-213.
- [186] H. Armendáriz, A. Guzman, J.A. Toledo, M.E. Llanos, A. Vásquez, G. Aguilar-Ríos, *Appl. Catal. A: General* 211 (2001) 69-80.
- [187] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 2, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 1910.
- [188] S. Unverricht, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995, S. 31.
- [189] R. Gläser, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997, S. 47; aus: S. Wellach, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995, S. 34.

- [190] P.A. Jacobs, J.A. Martens in: "Synthesis of High Silica Aluminosilicate Zeolites", P.A. Jacobs, J.A. Martens (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 33, Elsevier Science, Amsterdam, 1987, S. 12-13.
- [191] T. Bock, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995, S. 23.
- [192] M. Fritz, Dissertation, Universität Stuttgart, 1996, S. 59-60.
- [193] R. Gläser, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997, S. 50.
- [194] A.F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 100. Aufl. N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, New-York, 1985, S. 37.
- [195] W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Chem. Commun. 1 (1999) 2453-2454.
- [196] T. Donauer, R. Gläser, J. Weitkamp, "15. Deutsche Zeolith-Tagung", Vortrag, Book of Abstracts, 5.-7. März 2003, Kaiserslautern, DECHEMA, Frankfurt a.M., 2003, S. KV 14 ff.
- [197] T. Donauer, R. Gläser, J. Weitkamp, in: Proceedings of the DGMK-Conference, "Creating Value from Light Olefins – Production and Conversion", Tagungsbericht 2001-4, Hamburg, 10.-12. Oktober 2001, G. Emig, H.-J. Krämer, J. Weitkamp (Hrsg.), DGMK, Hamburg, S. 203-210.
- [198] R.M. Dessau, J. Catal. 89 (1984) 520-526.
- [199] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, Catal. Rev.-Sci. Eng. 24 (1982) 233-309.
- [200] K.M. Minachev, G.N. Beava, E.S. Shipro, G.V. Antoshin, A.B. Fasman, Kinet. Catal. (English Edition) 26 (1985) 1097-1100.
- [201] A.F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 100. Aufl. N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, New-York, 1985, S. 1186-1210.
- [202] EP 1125633 A2, 22. August 2001, Degussa-Hüls AG (Erf.: M. Berweiler, A. Freund, W. Girke, M. Hopp, D. Ostgard, J. Sauer, R. Vanheertum).
- [203] J.N. Keuler, L. Lorenzen, S. Miachon, Appl. Catal. A: General 218 (2001) 171-180.
- [204] P. Meriaudeau, G. Sapaly, C. Naccache in: "Zeolites: Facts, Figures, Future", P.A. Jacobs, R.A. van Santen (Hrsg.), Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 49, Elsevier Science, Amsterdam, 1989, S. 1423-1429.
- [205] WO 2001015803 A1, 8. März 2001, Huntsman Petrochemical Corporation (Erf.: D.R. Dyroff).

- [206] WO 2001068571 A1, 20. September 2001, British Petroleum Chemicals Ltd. (Erf.: G.T. Binmore, D.C. Griffiths, B.E. Edward, I.A.B. Reid).
- [207] FR 729952, 27. März 1931, Société Française de Catalyse Generalisée (Erf.: T.E. Lefort).
- [208] FR 739562, 3. Oktober 1931, Société Française de Catalyse Generalisée (Erf.: T.E. Lefort).
- [209] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 1, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 980-981.
- [210] A. Butts, "Copper – The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds", American Chemical Society, Monograph Series, Book Division, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, S. 486-488.
- [211] T. Donauer, R. Gläser, J. Weitkamp, in: Proceedings of the DGMK-Conference, "Chances for Innovative Processes at the Interface between Refining and Petrochemistry", G. Emig, H.-J. Krämer, J. Weitkamp (Hrsg.), Tagungsbericht 2002-4, Berlin, 9. -11. Oktober 2002, DGMK, Hamburg, S. 225-232.
- [212] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 1, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 964-965.
- [213] A. Butts, "Copper – The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds", American Chemical Society, Monograph Series, Book Division, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, S. 482-485.
- [214] B.T.K. Barry, C.J. Thwaites, "Tin and Its Alloys and Compounds", Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1982, S. 67-84.
- [215] E.S. Hedges, J.W. Cuthbertson, E.C. Ellwood, W.E. Hoare, W.R. Lewis, "Tin and Its Alloys", Edward Arnold, London, 1960, S. 369-411.
- [216] R. Srinivasan, B.H. Davis, Platinum Metals Rev. 36 (1992) 151-163.
- [217] L.D. Sharma, M. Kumar, A.K. Saxena, D.S. Rawat, T.S.R. Prasada Rao, Appl. Catal. A: General 168 (1998) 251-259.
- [218] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 1, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 85-86.
- [219] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 1, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 69-70.

- [220] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", Bd. 1, 2. Aufl., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1987, S. 18-19, 57-59, 69-71.
- [221] T. Donauer, R. Gläser, J. Weitkamp, "XXXV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker", Poster P63, Tagungsband, Weimar, 20.-22. März 2002, DECHEMA, Frankfurt, 2002, S. 172-173.
- [222] G. Bergeret, P. Gallezot, in: "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 439-464.
- [223] J. Freel, J. Catal. 25 (1972) 149-160.