

Studiengang Diplom-Chemie

DIPLOMARBEIT

Umsetzung von Benzol an zeolithhaltigen Kompositsystemen

vorgelegt von Mandus F. Necke

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Katharina Al-Shamery

Oldenburg, den 2. Februar 2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2004 bis Februar 2005 in der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle sei allen Personen gedankt die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Professor Rößner bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Themas, die Betreuung und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Frau Professor Al-Shamery danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 der Universität Oldenburg danke ich für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn Dipl.-Chem. Philipp Adryan und Herrn Dipl.-Chem. Andreas Rausch danke ich für viele anregende Gespräche und ihre Unterstützung bei Problemen.

Meiner Familie danke ich dafür, dass sie immer für mich da sind und mich unterstützen.

Bei meiner Freundin Daniela bedanke ich mich für den Rückhalt und die Geduld während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	I
INHALTSVERZEICHNIS	II
SYMBOLVERZEICHNIS	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	VI
1 EINLEITUNG	1
2 LITERATURÜBERSICHT UND THEORIE	3
2.1 ZEOLITHE	3
2.1.1 <i>Übersicht und Geschichte</i>	3
2.1.2 <i>Struktur der Zeolithe und insbesondere des ZSM5</i>	4
2.1.3 <i>Formselektive Eigenschaften und Porengröße</i>	9
2.1.4 <i>Zeolithe als Festkörpersäuren</i>	10
2.1.5 <i>Zeolithe als Metallträger</i>	12
2.2 PLATINTRÄGERMATERIAL AUF GRUNDLAGE VOM SCHICHTSILIKAT NA-ILERIT	13
2.2.1 <i>Übersicht</i>	13
2.2.2 <i>Na-Ilerit</i>	15
2.2.3 <i>Modifizierung von Na-Ilerit als Platinträger</i>	18
2.3 BIFUNKTIONELLE KATALYSE	19
2.3.1 <i>Übersicht und klassisches Modell</i>	19
2.3.2 <i>Erweitertes Modell</i>	23
2.4 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN.....	31
2.4.1 <i>Allgemeines und Temperaturabhängigkeit</i>	31
2.4.2 <i>Druckabhängigkeit</i>	37
3 EXPERIMENTELLER TEIL	39
3.1 KATALYSATORPRÄPARATION.....	39
3.2 AUFBAU DER ANLAGE.....	40
3.2.1 <i>Übersicht und allgemeiner Aufbau</i>	40
3.2.2 <i>Gasversorgung</i>	41
3.2.3 <i>Benzoldosierung</i>	43
3.2.4 <i>Der Reaktor</i>	45

3.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	49
3.4	GC-ANALYTIK UND AUSWERTUNG	50
3.4.1	<i>Online Gaschromatographie</i>	50
3.4.2	<i>Peak-Identifikation und Retentionszeiten</i>	51
3.4.3	<i>Response-Faktoren</i>	57
3.4.4	<i>Umsatz, Ausbeute, Selektivität</i>	57
3.5	MESSFEHLER UND MESSGENAUIGKEIT	59
3.5.1	<i>Allgemeines</i>	59
3.5.2	<i>Bestimmungsgrenze des GC</i>	60
3.5.3	<i>Verunreinigungen des Eduktes</i>	60
3.5.4	<i>Blindversuch mit leerem Reaktor</i>	61
3.5.5	<i>Quantifizierung der Messschwankungen</i>	61
3.5.6	<i>Schwankungen der Benzoldosierung</i>	63
3.5.7	<i>Abweichungen mit der Wasserstoffdosierung</i>	63
3.6	REPRODUZIERBARKEIT	64
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	68
4.1	ÜBERSICHT ZUR VORGEHENSWEISE.....	68
4.2	TEMPERATUR- UND DRUCKABHÄNGIGKEIT DES BIFUNKTIONELLEN REFERENZSYSTEMS Pt/H-ZSM5	68
4.2.1	<i>Allgemeine Anmerkungen</i>	68
4.2.2	<i>Einfluss der Temperatur bei 0,2 MPa</i>	69
4.2.3	<i>Einfluss des Druckes</i>	78
4.2.4	<i>Einfluss der Temperatur bei 0,4 MPa</i>	82
4.2.5	<i>Messung bei etwa 573 K und 0,4 MPa und Vergleich mit der thermodynamischen Berechnung</i>	87
4.3	EINFLUSS MEHRFACHER AKTIVIERUNG EINER KATALYSATORSCHÜTTUNG	88
4.4	VERGLEICHSMESSUNGEN.....	92
4.5	VERGLEICHE MECHANISCHER MISCHUNGEN UND KLASSISCHER BIFUNKTIONELLER KATALYSATOREN	95
4.5.1	<i>Pt/H-ZSM5, Pt/Na-Ilerit + H-ZSM5 und Pt/SiO₂ + H- ZSM5 im Vergleich (Platingehalt: 6 mg)</i>	95
4.5.2	<i>Einfluss der Verringerung des Platingehaltes auf die katalytischen Eigenschaften der mechanischen Mischungen</i>	98
4.6	EINFLUSS DER MISCHUNG AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER MEHRKOMPONENTENKATALYSATOREN.....	100

4.6.1	<i>Einfluss der Intensität der Mischungen</i>	100
4.6.2	<i>Schichtanordnungsexperimente</i>	101
4.6.3	<i>Diskussion der Messergebnisse</i>	105
4.7	ABHÄNGIGKEIT DER SELEKTIVITÄTEN VOM UMSATZGRAD.....	107
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	109
6	LITERATURVERZEICHNIS	111
7	ANHANG	118
7.1	STOFFDATEN	118
7.2	THERMODYNAMISCHE DATEN UND BERECHNUNGEN	120
7.2.1	<i>Thermodynamische Daten</i>	120
7.2.2	<i>Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Daten</i>	120
7.2.3	<i>Abschätzung des Fugazitätskoeffizienten eines Gases</i>	122
7.2.4	<i>Berechnung der Gleichgewichtsausbeuten</i>	123
7.2.5	<i>Herleitung $S(MCP) = 1/(1+1/K_2)$</i>	125
7.3	VERWENDETE CHEMIKALIEN	126
7.4	RESPONSEFAKTOREN.....	128
7.5	BENZOLFLUSS	132
7.6	VERWENDETE MESSGERÄTE UND SPEZIFIKATIONEN.....	133
7.7	KONVERSIONSFAKTOREN MFC.....	135
7.8	EINFLUSS DES UMSATZES AUF DIE GESAMTPEAKFLÄCHE DER GASCHROMATOGRAMME.....	136
7.9	BERECHNUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN ANHAND DER GEMESSENEN AUSBEUTEN.....	139
7.10	MESSDATEN	142
	SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG	151

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\Delta_R G^0$	Freie Standardreaktionsenthalpie (Gibbsenergie)	kJ/mol
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_R S^0$	Standardreaktionsentropie	J·K/mol
$\Delta_f H^0$	Standardbildungsenthalpie	kJ/mol
S^0	Standardentropie	J /mol·K
ν_i	Stöchiometriezahl der Komponente i	-
c_p	(Molare) Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/mol·K
G	Freie Energie	J
R	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J/K·mol
X	Umsatz	-
Y	Ausbeute	-
S	Selektivität	-
Indizes	Beschreibung	
i	Komponente i	
V	Gasförmig	
L	Flüssig	
0	Anfangszustand	

Abkürzungsverzeichnis

MCP	Methylcyclopentan
CyH	Cyclohexan
BZ	Benzol
MCH	Methylcyclohexan
ROZ	Research Oktanzahl
MOZ	Motoroktanzahl
mL _n	mL bei Normbedingungen (273,15 K, 101,325 kPa)
Gew.-%	Prozentuales Verhältnis bezüglich der Masse der Stoffe
Mol-%	Prozentuales Stoffmengenverhältnis
Vol.-%	Prozentualer Anteil bezüglich des Volumens
C-%	Prozentuales Verhältnis bzgl. der Kohlenstoff-Atome
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
FE	GC-Flächeneinheiten
MFC	Massendurchflussregler (mass flow controller)

1 Einleitung

Benzol war bisher aufgrund der vergleichsweise guten Klopfestigkeit zu einem relativ großen Anteil in Ottokraftstoffen vorhanden. Allerdings entweicht beim Straßenverkehr durch Verdunstung und unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs Benzol in die Umwelt. Bei Benzol handelt es sich um eine krebserregende Substanz. Um diese Umweltbelastung zu vermindern, wurde der Benzol- und Aromatengehalt in Ottokraftstoffen nach dem *EU Auto-Oil-Program* daher mehrfach reduziert. Seit 1.1.2005 ist nur noch ein Anteil von 35 Vol.-% Aromaten und 1,0 Vol.-% Benzol im Benzin zulässig [1].

Es ist daher nötig den Benzol- und Aromatengehalt in modernen Kraftstoffen niedrig zu halten, ohne jedoch die Klopfereigenschaften der Kraftstoffe stark zu verändern. Eine Möglichkeit ist die Verwendung sogenannter „Oktananzahl-Booster“, wie z.B. MTBE oder anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen. Allerdings ergeben sich aus diesen sauerstoffhaltigen Verbindungen auch Umweltgefahren und andere Probleme (Wassergefährdung, Entmischungseffekte, geringerer Energiegehalt der Kraftstoffe), so dass die Möglichkeiten dieser Zusätze begrenzt sind. Eine andere Möglichkeit zur Kompensation des geringeren Benzol- und Aromatengehaltes ist die Erhöhung des Anteils an nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen im Benzin, welche ähnlich gute Eigenschaften haben ([1], [2]).

Eine Substitution des Benzols durch Methylcyclopentan (MCP) scheint daher sinnvoll, da MCP gute Klopfereigenschaften (ROZ = 91 [3]) in einem ähnlichen Siedebereich wie Benzol (ROZ = 100 [3]) aufweist (Stoffdaten siehe Anhang 7.1) ([2], [4], [5]).

Die Umwandlung von Benzol in MCP erfolgt durch Hydroisomerisierung an bifunktionellen Katalysatoren. Bifunktionelle Katalysatoren besitzen zwei Arten von aktiven Zentren. In der Regel setzen sich diese Katalysatoren aus einer metallischen und einer sauren Komponente zusammen, die einen synergistischen Effekt erzielen. Die saure Komponente dient dabei als Träger der metallischen Komponente, um eine hohe Dispersität der Komponenten zu erreichen.

Bei der Hydroisomerisierung werden Metall/Zeolith-Katalysatoren eingesetzt. Der Reaktionsmechanismus der bifunktionellen Katalyse ist jedoch noch nicht

vollständig verstanden. Es gibt verschiedene Modelle zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus, hierbei sind das klassische und das erweiterte Modell zu nennen. Kernpunkt des erweiterten Modells ist der Ablauf der Reaktion über an der Oberfläche vorliegende aktivierte Wasserstoffmoleküle. Deren Bildung wird durch Metallzentren katalysiert, und durch Oberflächendiffusion gelangt diese aktivierte Spezies zu den sauren Zentren (*Spillover*-Effekt).

Nach dem erweiterten Modell müssen metallisches und saures Zentrum nicht unmittelbar beieinander vorliegen. Die metallische Funktion muss also nicht zwingend auf die saure Komponente aufgebracht werden. Die beiden aktiven Komponenten können getrennt voneinander hergestellt werden und durch Mischen der Komponenten lassen sich die gewünschten bifunktionellen Eigenschaften herbeiführen. Durch dieses Vorgehen ist es möglich, die Eigenschaften des Metallträgers zu verändern, ohne dass der saure Träger, der erst später mit der metallischen Komponente zusammengebracht wird, beeinträchtigt wird.

Neueste Untersuchungen zeigten, dass sich Schichtsilikate als Träger für Metalle eignen. In dieser Arbeit soll Pt/Na-Ilerit, ein auf Basis vom Schichtsilikat Na-Ilerit hergestellter platinhaltiger Träger, auf seine Eignung als metallische Komponente eines bifunktionellen Kompositsystems untersucht werden. Aufgrund der Struktur wird bei diesem Metallträger zudem eine eingeschränkte Zugänglichkeit des Metalls für Benzol vermutet, so dass der Ablauf der Reaktion den erweiterten Mechanismus bestätigen sollte.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche soll es sein, zu untersuchen, ob ein Kompositsystem aus Pt/Na-Ilerit und H-ZSM5 analoge katalytische Eigenschaften wie ein über Imprägnierung hergestellter Pt/H-ZSM5-Katalysator hat.

2 Literaturübersicht und Theorie

2.1 Zeolithe

2.1.1 Übersicht und Geschichte

Unter Alumosilikaten (oder Aluminosilikaten) versteht man Mischoxide aus Aluminiumoxid und Siliziumdioxid. Dabei besetzt das Aluminium in den Alumosilikaten Plätze des vierfach koordinierten Siliziums [6].

Unter Zeolithen versteht man natürliche oder künstlich hergestellte, kristalline Alumosilikate mit einer mikroporösen Gerüststruktur aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern.

Es gibt verschiedene Definitionen für Zeolithe, eine gebräuchliche ist von D. W. Breck [7]: „Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate, natürlich vorkommend oder synthetisiert, die Alkali- bzw. Erdalkalitionen enthalten, im besonderen Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium. Strukturell sind Zeolithe Alumosilikat-Gerüststrukturen, welche auf einem unendlichen, dreidimensionalen Netzwerk aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern basieren, untereinander verbunden durch geteilte Sauerstoffatome.“

Entdeckt wurden die Zeolithe von dem schwedischen Mineralogen Baron Axel Frederick von Cronstedt. Da diese Minerale beim schnellen Erhitzen scheinbar zu sieden beginnen, führte er für diese Mineral-Spezies 1756 den Begriff Zeolith ein, nach den griechischen Wörtern *zeo* (sieden) und *lithos* (Stein) [8].

Zeolithe haben auf Grund ihrer Struktur gleichförmige Poren und/oder Hohlräume. In den Poren bzw. Hohlräumen können Stoffe adsorbieren. In der Natur ist dort in der Regel Wasser adsorbiert, welches durch Erhitzen zum Großteil aus den Poren entfernt werden kann, ohne dass sich die Zeolithstruktur ändert. Zeolithe können gleichsam als Siebe verwendet werden, da nur Moleküle in die Poren adsorbieren, welche einen kleineren kinetischen Durchmesser besitzen als die Porenöffnungen. Sie fallen daher auch in die Gruppe der Molekularsiebe [7].

Durch Aluminiumatome haben Zeolithe negative Gerüstladungen. An der inneren und äußeren Oberfläche befinden sich daher bei aluminiumhaltigen Zeolithen austauschbare Kationen. Meist sind dies Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalitionen oder Protonen.

Aufgrund dieser Eigenschaften finden Zeolithe vielfältige Anwendungen, z.B. als Adsorptionsmaterial, Ionentauscher und in der Katalyse.

Synthetische Zeolithe werden aus stark alkalischen, wässrigen Lösungen von Silizium- und Aluminiumverbindungen dargestellt. Als reaktionsfähige Edukte kommen dabei z.B. Natriumwasserglas, Kieselgel oder Kieselsäure (als Siliziumquelle) bzw. Aluminiumhydroxid oder Aluminiumsalze (als Aluminiumquelle) zum Einsatz. Welcher Zeolith dabei aus der Reaktionsmischung entsteht, hängt von verschiedenen Faktoren ab (Zusammensetzung der Reaktionsmischung, Rührgeschwindigkeit und Kristallisationstemperatur). Für die Selektivität zu bestimmten Zeolithen spielen zudem Templateffekte organischer Kationen eine wichtige Rolle [9].

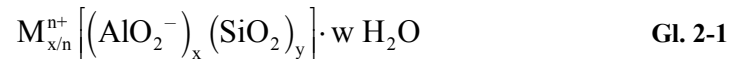
2.1.2 Struktur der Zeolithe und insbesondere des ZSM5

Die Grundstruktur der Zeolithe besteht aus tetraedisch von Sauerstoff umgebenen Zentralatomen T (T = Si oder Al), die über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind. Dadurch ergibt sich eine dreidimensionale Gerüststruktur aus Kanälen und/oder Hohlräumen. Die tetraedische Koordination des Aluminiums im Zeolithen führt zu den negativen Gerüstladungen.

Des Weiteren ist die Löwenstein-Regel zu beachten, nach der die Verknüpfung von tetraedisch koordinierten Al-Atomen durch Al-O-Al-Verbindungen nicht stabil ist [10]. Demnach gilt für Zeolithe $\text{Si/Al} \geq 1$.

Der ZSM5 gehört zur Klasse der Pentasile. Bei Pentasilen sind Si/Al-Verhältnisse von 10 bis unendlich erreichbar. Damit gehört der ZSM5 zu den siliziumreichen Zeolithen. ZSM5-Zeolithe mit hohen Si/Al-Verhältnissen zeichnen sich zudem durch eine hohe Hydrophobie, Festigkeit und thermische Stabilität aus, wobei sich dementsprechend auch eine geringe Dichte an aktiven Zentren ergibt [11], [12].

Die chemische Zusammensetzung der Zeolithe basierend auf der Kristall-Elementarzelle lässt sich folgendermaßen darstellen [13]:



Dabei repräsentiert M austauschbare Nicht-Gerüst-Kationen mit der Ladung n, w ist die Anzahl intrakristallin adsorbierter Wassermoleküle pro Elementarzelle und der Inhalt der eckigen Klammer stellt das Alumosilikat-Gerüst dar. Die Summe von x und y gibt die Anzahl der Tetraeder pro Elementarzelle wieder, wobei $y \geq x$ ist.

Durch Verknüpfung der primären Struktureinheiten, der TO_4 -Tetraeder, über gemeinsame Sauerstoffatome erhält man die sogenannten sekundären Baueinheiten (SBU; secondary building units). Dies können z.B. einfache Ringstrukturen oder Polyeder sein. Es gibt derzeit 20 bekannte SBU's [14].

Nach IUPAC-Nomenklatur wird der Gerüsttyp des ZSM5 mit MFI bezeichnet, abgeleitet von ZSM5: Zeolite Socony **M**obil – **f**ive.

In Abbildung 2.1–1 ist die SBU der MFI-Gerüststruktur nach dem Zeolithatlas gezeigt [15].

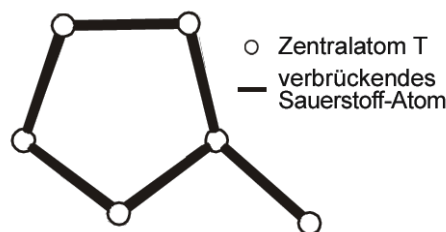


Abbildung 2.1–1: Sekundäre Baueinheit (SBU) der MFI-Struktur [15].

Die Kreise stellen dabei jeweils ein Zentralatom T dar, die Linien verbrückende Sauerstoffatome.

In anderen Publikationen [16] ist allerdings auch eine andere als SBU bezeichnete Gerüststruktur zu finden (Abbildung 2.1–2). Diese Struktur setzt sich aus zwei, über Sauerstoffatome verbundene Struktureinheiten nach Abbildung 2.1–1 zusammen. Diese in Abbildung 2.1–2 dargestellte Struktur könnte daher auch als tertiäre Struktur bezeichnet werden, wie dies Puppe [9] für die in Abbildung 2.1–4 gezeigte Struktur macht.

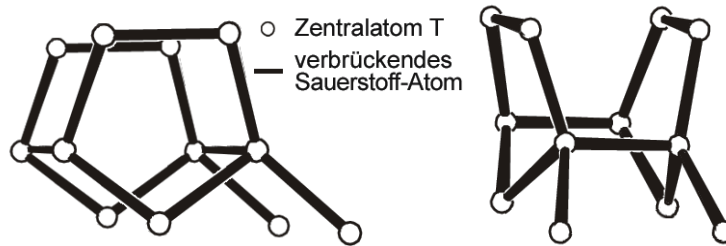


Abbildung 2.1-2: Alternative SBU der MFI-Struktur,
Rechts: Sicht auf den Fünfring, Links: um 90° gedrehte Struktur.

Durch Verknüpfung der SBUs über geteilte Sauerstoffatome lassen sich sogenannte periodische Baueinheiten (PBU) konstruieren (Abbildung 2.1-3).

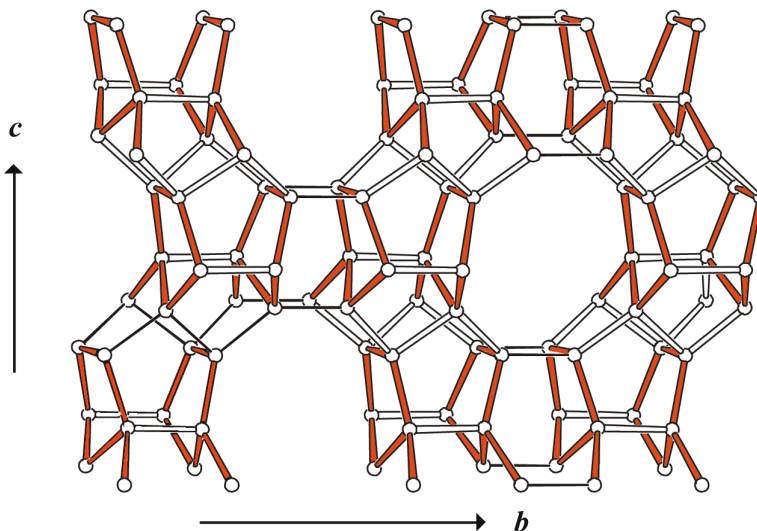


Abbildung 2.1-3: PBU der MFI- und MEL-Gerüststruktur, rot markiert: SBU's .

Nach L. Puppe [9] können bei einigen Zeolithen, z.B. beim ZSM5, zwischen der SBU und PBU noch weitere Baueinheiten beobachtet werden. Abbildung 2.1-4 zeigt diese tertiäre Baueinheit (TBU) des ZSM5.

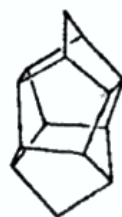


Abbildung 2.1-4: Tertiäre Baueinheit zum Aufbau von Zeolith-Strukturen:
Fünfring-Polyeder des ZSM5 [9].

Aus dieser in Abbildung 2.1-4 dargestellten Einheit lassen sich Ketten bilden, wie in Abbildung 2.1-5a dargestellt. Verknüpft man diese Ketten wiederum über Sauerstoffatombrücken, erhält man die Gerüststruktureinheit des ZSM5 (Abbildung 2.1-5b).

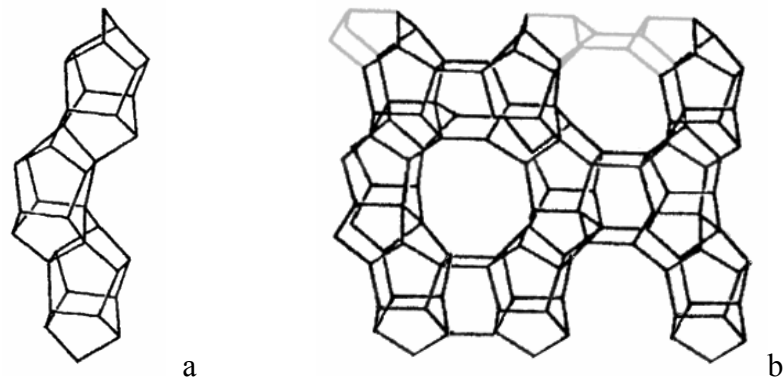


Abbildung 2.1-5 a: Kette aus Fünfring-Polyeder, b: Gerüststruktureinheit des ZSM5 [9]

Durch Verknüpfung der PBU nach dem Zeolithatlas (Abbildung 2.1-3) entlang der a-Achse mit einer um 180° um die a- oder b-Achse gedrehten PBU folgt die in Abbildung 2.1-6 dargestellte Einheitszelle der MFI-Struktur. Diese entspricht der in Abbildung 2.1-5b dargestellten Gerüststruktureinheit nach Puppe [9].

Würde entlang der a-Achse mit einer um 180° um die c-Achse gedrehten PBU verknüpft werden, erhielte man die Einheitszelle der MEL-Struktur (nicht gezeigt) [15].

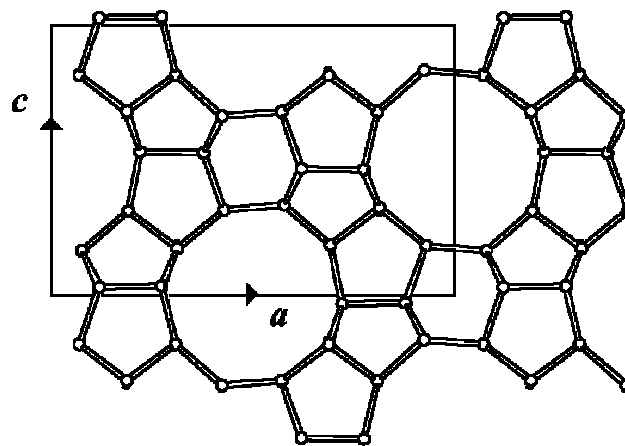


Abbildung 2.1-6: Einheitszelle der MFI-Gerüststruktur [15].

Durch Verknüpfen von in Abbildung 2.1-6 dargestellten Einheitszellen über Sauerstoffatome in der a-c-Ebene und anschließender Verbindung dieser Ebenen über Sauerstoffatome erhält man die dreidimensionale Gerüststruktur des MFI [15] (Abbildung 2.1-7).

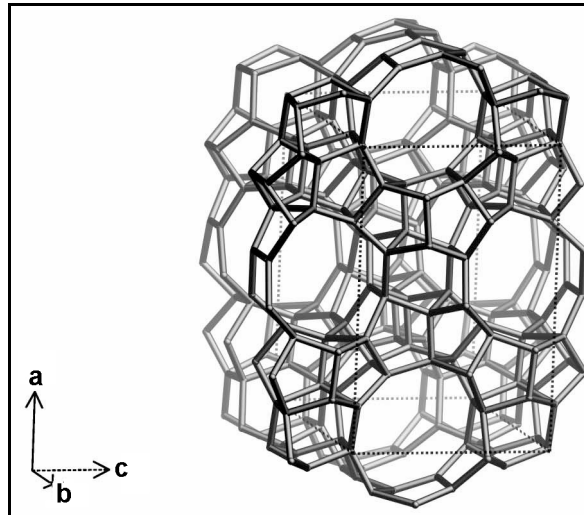


Abbildung 2.1-7: 3D-Struktur der MFI-Struktur entlang [010] (nach [15]).

Die dadurch gebildete dreidimensionale Kanalstruktur ist in Abbildung 2.1-8 dargestellt.

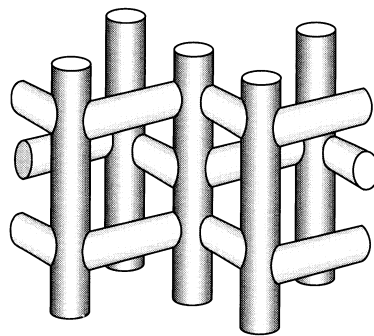


Abbildung 2.1-8: Kanalstruktur der MFI-Struktur

Anhand von Abbildung 2.1-8 ist ersichtlich, dass es zwei Arten von Kanälen bei der MFI-Struktur gibt. Zum Einen parallel verlaufende Kanäle entlang [010] mit einer Porenöffnung von $0,53 \text{ nm} \times 0,56 \text{ nm}$ und zum Anderen sinusförmige verlaufende Kanäle mit einer Porenöffnung von $0,51 \text{ nm} \times 0,55 \text{ nm}$ ([17], [15]).

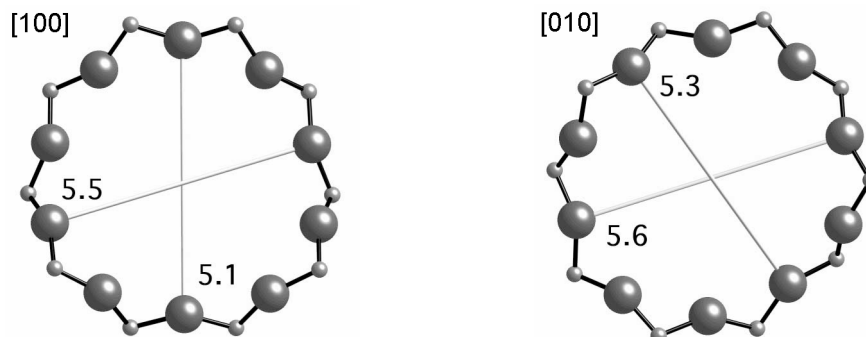


Abbildung 2.1-9: Porenöffnungen (in Å) der Zehnringporen der MFI-Struktur.

Wie anhand von Abbildung 2.1–9 zu erkennen ist, besteht eine Porenöffnung dieser Kanäle aus zehn Tetraedern, man spricht deshalb auch von einer 10-Ring-Pore. Der ZSM5 gehört damit zu den mittelporigen Zeolithen.

2.1.3 Formselektive Eigenschaften und Porengröße

Aufgrund der starren und hochdefinierten Gitterstruktur ergeben sich bei Zeolithen formselektive Eigenschaften. Es können nur solche Moleküle umgesetzt und gewonnen werden, die die nötigen Dimensionen haben, um in die Poren einzudringen (Edukt-Selektivität) und diese auch wieder zu verlassen (Produkt-Selektivität). Des Weiteren können in den Poren bzw. Hohlräumen nur solche Moleküle gebildet werden, deren Übergangszustand bei der Bildung kleiner ist als der Poren- bzw. Hohlraumdurchmesser (Übergangszustands-Selektivität) [18].

Die kinetischen Durchmesser einiger in dieser Arbeit auftretenden Substanzen sind in Tabelle 2.1–1 angegeben. Je nach Bestimmungsmethode ergeben sich verschiedene Daten. Es ist jedoch zu erkennen, dass die kinetischen Durchmesser von Benzol und Cyclohexan insgesamt etwas größer als die Porenöffnung des ZSM5 scheinen. Trotzdem können solch große Moleküle in die Poren eindringen. Dies wird damit begründet, dass organische Moleküle schwingen und rotieren und auch das Zeolithgitter thermischen Schwingungen unterliegt. Daher erscheint die effektive Porengröße für Adsorptionen oder katalytische Reaktionen etwas größer als die kristallographische Porengröße [11], [19].

Tabelle 2.1–1: Kinetische Moleküldurchmesser einiger Substanzen

Molekül	Kinetischer Durchmesser (nm)
Wasserstoff	0,24 [20], 0,289 [22]
Cyclohexan	0,61 [20], 0,62 [21], 0,60 [22]
Benzol	0,67 [20], 0,53 [21], 0,585 [22]
<i>p</i> -Xylol	0,67 [20], 0,57 [21]
<i>m</i> -Xylol	0,71 [20], 0,63 [21]

o-Xylol

0,74 [20], 0,63 [21]

Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen)

0,77 [21]

Anhand von Vergleichen der Diffusionskoeffizienten von isomeren Hexanmolekülen und verschiedenen Aromaten wurde festgestellt, dass der Diffusionskoeffizient im H-ZSM5 im Bereich der Porengröße des Zeoliths mit dem kinetischen Durchmesser der Moleküle stark abnimmt (Abbildung 2.1–10) [11].

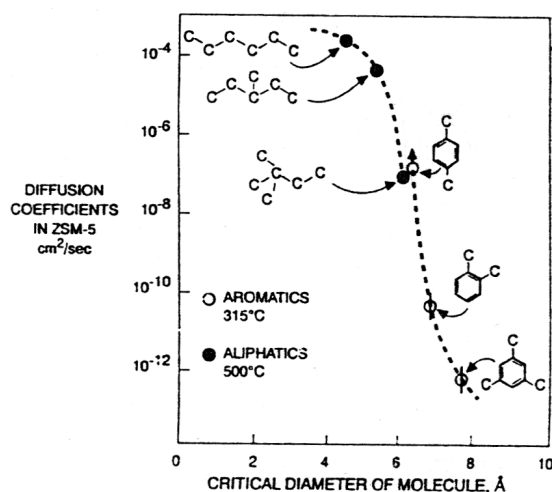
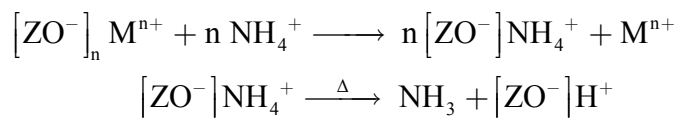


Abbildung 2.1–10: Diffusionskoeffizienten im H-ZSM5 für Hexanisomere (bei 773 K) und verschiedene Aromaten (bei 588 K) [11].

2.1.4 Zeolithe als Festkörpersäuren

Aluminiumhaltige Zeolithe besitzen negative Gerüstladungen. Dies resultiert daher, dass das formal dreifach positiv geladene Aluminium die formal vierfach negative Ladung der koordinierten Sauerstoffatome nicht kompensieren kann, so dass pro Al-Zentralatom eine negative Gerüstladung resultiert. Diese Ladung wird in der Regel durch Kationen (meist Na^+) kompensiert. Durch Austausch dieser Kationen gegen Protonen erhält man die brönstedtsaure Wasserstoffform der Zeolithe (H-Zeolithe). H-Zeolithe sind Festkörpersäuren.

Ein direkter Austausch der Kationen durch Mineralsäuren (z.B. HCl) ist nur in Ausnahmefällen möglich (siliziumreiche ZSM5, Mordenit) [21]. Durch Austausch der Kationen mit Ammoniumionen und anschließender Kalzinierung ist auch die Bildung der H-Form anderer Zeolithe möglich (Gl. 2-2).



Gl. 2-2

mit $[\text{ZO}^-]$ = Zeolithgitter und M^{n+} = Kation mit Ladung n

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von H-Zeolithen ist die Verwendung organischer Template bei der Zeolithsynthese. Bei einer Kalzinierung zersetzen sich diese organischen Template, es bleiben H-Zeolithe zurück.

Weitere Möglichkeiten zur Herstellung saurer Zeolithe finden sich in [21],[23].

Nach IR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Protonen bei H-Zeolithen überwiegend als Silanolgruppen an der Oberfläche gebunden sind, wobei diese durch den polarisierenden Einfluss des Aluminiums sauren Charakter haben [21], [23].

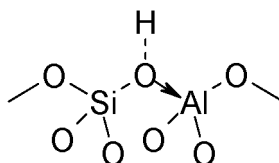


Abbildung 2.1–11: Brønstedtsäurezentrum.

Das Si/Al-Verhältnis hat somit Einfluss auf die Säurezentrendichte im Zeolithen. Je niedriger das Si/Al-Verhältnis, desto höher ist die Säurezentrendichte. Das minimale Si/Al-Verhältnis ist, wie schon erwähnt, nach Löwenstein eins [10].

Die Säurestärke eines Zentrums ist abhängig von der Umgebung im Zeolithgitter. Sind in den übernächsten Positionen zum Säurezentrum aluminiumhaltige statt siliziumhaltige Tetraeder, so wird das Säurezentrum dadurch geschwächt. Dies kann durch die geringere Elektronegativität (EN) von Aluminium im Vergleich zu Silizium erklärt werden (EN nach Pauling: 1,5 bzw. 1,8). Durch die niedrigere EN des Aluminiums ergibt sich eine höhere Elektronendichte am Siliziumatom der Silanolgruppe. Dies führt zu einer höheren Elektronendichte am Sauerstoffatom der Silanolgruppe und damit zu einem geringeren Elektronenzug von diesem Sauerstoffatom bzgl. des Wasserstoffatoms. Dadurch nimmt die Elektronendichte am Wasserstoffatom zu, was eine geringe Säurestärke bedingt. Ab einem Si/Al-Verhältnis von etwa 10 ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar und die Stärke der Säurezentren ändert sich nicht mehr mit geringerem Aluminiumgehalt ([23], [24]).

In der näheren Umgebung zu den Brönstedsäurezentren befinden sich zudem Sauerstoffatome, welche über freie Elektronenpaare mit lewisbasischen Eigenschaften verfügen. Dadurch ergibt sich ein synergetischer Effekt, da ein durch das Brönstedsäurezentrum protoniertes kationisches Intermediat durch Wechselwirkungen mit den lewisbasischen Sauerstoffatomen stabilisiert wird. Somit spielt sowohl die Oberflächenstruktur und chemische Zusammensetzung der zeolithischen Hohlräume als auch die Form des Moleküls bzw. Intermediats eine wichtige Rolle [23].

In Zeolithen können auch lewissaure Zentren gebildet werden, was jedoch hier nicht näher betrachtet wird (siehe [21]).

2.1.5 Zeolithe als Metallträger

Durch das Einbringen von metallischen Zentren in H-Zeolithe können bifunktionelle Katalysatoren gebildet werden. Die Formselektivität der Zeolithe bleibt dabei bestehen.

Ionenaustausch

Das Metall kann dabei durch einen Ionenaustausch in den Zeolithen eingebracht werden. Dabei wird ein Teil der Kationen bzw. Protonen des Zeolithen durch das entsprechende Metall ausgetauscht.

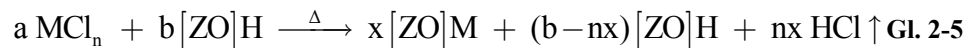
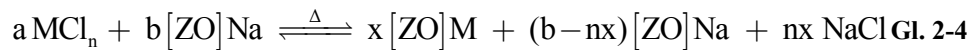
Beim Austausch des Kations des Zeoliths in flüssiger Phase spricht man vom Flüssigphasenionenaustausch. Werden dagegen Festkörper, wie Metalloxide oder Metallsalze, eingesetzt, handelt es sich um einen Festkörperionenaustausch. Der Festkörperionenaustausch hat dabei häufig Vorteile gegenüber dem Flüssigphasenionenaustausch, z.B. bzgl. des Austauschgrades [25].

Beim Festkörperionenaustausch mit Oxiden wird ein H-Zeolith mit einem Metalloxid mechanisch vermischt. Bei einer anschließenden thermischen Behandlung werden die Wasserstoffatome des Zeoliths unter Bildung von Wasser gegen die Metallatome ausgetauscht ([25], [26]). Der Austausch nach Fu *et al.* [26] verläuft nach folgender formaler Reaktionsgleichung ab (Gl. 2-3):

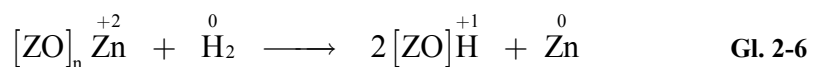


mit $[\text{ZO}] = \text{Zeolithgitter}$

Auch beim Festkörperionenaustausch mit Metallsalzen werden Zeolith und Metallsalz zuerst mechanisch vermischt. Dazu wird der Zeolith mit einer Metallsalzlösung getränkt und anschließend getrocknet, so dass sich die Metallsalzspezies fein auf der Oberfläche verteilt. Analog zu den Metalloxiden findet der Ionenaustausch anschließend durch thermische Behandlung statt. Die formale Reaktionsgleichung ist am Beispiel der Reaktion eines Metallchlorids (MCl_n) mit einem Na-Zeolith ($[\text{ZO}]\text{Na}$) bzw. mit einem H-Zeolith ($[\text{ZO}]\text{H}$) im folgenden dargestellt ([25], [27]):



Durch anschließende Reduktion des Metallions, z.B. mit Wasserstoff, wird das Metallzentrum erhalten:



Imprägnierung

Eine andere Möglichkeit ist das Aufbringen von Metallpartikeln durch Imprägnierung mit einer metallhaltigen Lösung, wie z.B. wässriger Hexachlorplatinsäure. Dabei verteilt sich die metallhaltige Flüssigkeit auf der Oberfläche des Zeolithen und dringt zum Teil in die Poren ein. Durch anschließendes Trocknen, Kalzinieren und Reduzieren wird die metallische Form gebildet, dabei können die Metallpartikel agglomerieren.

2.2 Platinträgermaterial auf Grundlage vom Schichtsilikat Na-Ilerit

2.2.1 Übersicht

Als Silikate werden im Allgemeinen Verbindungen aus Silizium und Sauerstoff bezeichnet. Die Grundbausteine der Silikate sind SiO_4 -Tetraeder, wobei die

Silizium-Atome über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Bei Schichtsilikaten (Phyllosilikaten) sind diese SiO_4 -Tetraeder jeweils in einer Ebene miteinander verkettet. Diese Ebenen bilden ein Schichtengitter, wobei zwischen diesen Schichten Kationen und Wasser eingelagert werden. Aufgrund der eingelagerten hydratisierten Metallatome werden sie auch als Metallsilikathydrate bezeichnet ([6], [28], [29], [30]).

Bei den klassischen Schichtsilikaten ist jeder SiO_4 -Tetraeder mit je drei benachbarten Tetraedern über eine Sauerstoffbrücke verbunden. Das Si/O-Verhältnis beträgt somit 2 : 5. Pro SiO_4 -Tetraeder resultiert damit eine negative Ladung, welche durch Kationen, in der Natur meist Mg- oder Al-Ionen, und OH⁻-Ionen abgesättigt ist. Die Kationen sind dabei oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben [6].

Es gibt eine Vielzahl natürlich vorkommender Schichtsilikate. Dazu zählen zum Beispiel die Minerale Talk ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), Serpentin ($\text{Mg/Fe/Ni}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$), Kaolinit ($\text{Mg}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$) und Pyrophyllit. Durch teilweisen Austausch der Siliziumtetraeder durch Aluminiumtetraeder ergibt sich zudem die Mineralgruppe der Glimmer ([6],[29]). Nach Bergk *et al.* [30] sind jedoch bisher nur vier natürlich vorkommende Silikathydrate des Natriums bekannt: Magadiit, Kenyait, Makatit und Kanemit. Synthetische Schichtsilikate können durch hydrothermale Kristallisation im ternären System $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden ([30],[31]).

Eine Systematik der Schichtsilikate besteht in der Einteilung in Zweischichtgitter und Dreischichtgitter. Bei den Zweischichtgittern sind die Kationen jeweils mit Sauerstoffatomen der Tetraederspitzen einer Silikatschicht und zusätzlichen OH⁻-Ionen umgeben. Dies ist in Abbildung 2.2–1 am Beispiel des Kaolinit dargestellt. Je eine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Schicht ist mit je einer Si_2O_5 -Schicht verknüpft.

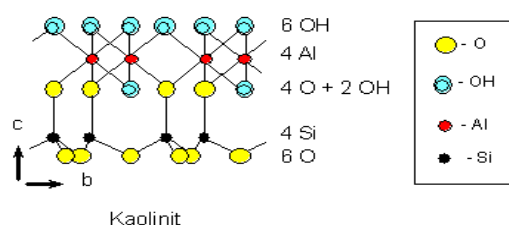


Abbildung 2.2–1: Zweischichtgitterstruktur beim Kaolinit [6]

Bei den Dreischichtgittern dagegen sind die Kationen mit Sauerstoffatomen der Tetraederspitzen zweier gegenüberliegender Silikatschichten, sowie OH-Ionen, umgeben. Abbildung 2.2–2 zeigt dies am Beispiel des Pyrophyllits.

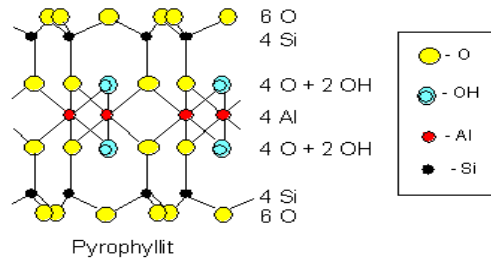


Abbildung 2.2–2: Dreischichtgitterstruktur beim Pyrophyllit [6]

Aufgrund ihrer hohen Ionenaustauschselektivität und -kapazität sind Schichtsilikate für industrielle Anwendungen sehr interessant. Zum Beispiel lässt sich der für die Eigenschaften wichtige Zwischenschichtabstand durch Einbringen von organischem Material gezielt verändern (Abbildung 2.2–3) ([30], [31],[32]).

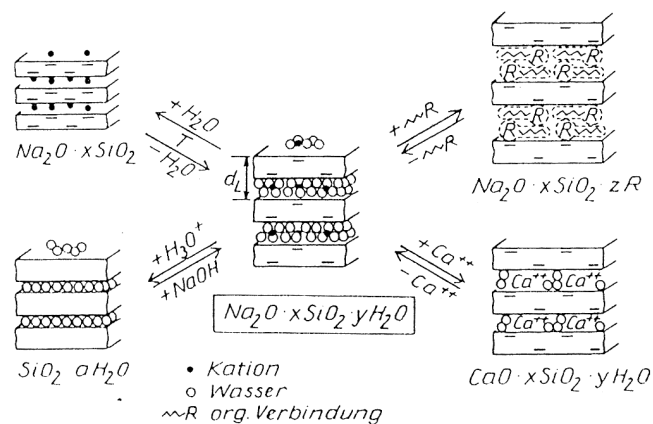
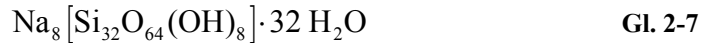


Abbildung 2.2–3: Reaktionsmöglichkeiten an Metallsilikathydraten [31].

2.2.2 Na-Ilerit

Die Bezeichnung Ilerit wurde 1979 von Wolf und Schwieger [33] für ein nach Iler [34] synthetisiertes Natriumpolysilikat eingeführt. Seit 1985 wird auch die Bezeichnung Oktosilikat von Schwieger *et al.* [35], Borbely *et al.* [36] und Bergk *et al.* [30] verwendet. Von Vortmann *et al.* [37] wurde 1997 eine Strukturanalyse von einem Material mit dem Code RUB-18 durchgeführt,

welches nach Brenn *et al.* [38] identisch ist. Die Einheitszelle für RUB-18 bzw. Na-Ilerit lautet:



Bei den Strukturuntersuchungen von Vortmann *et al.* [37] ergab sich, dass eine Schicht des Ilerits aus miteinander durch Sauerstoffbrücken verbundenen Käfigen aus SiO_4 -Tetraedern besteht. Die aus acht SiO_4 -Tetraedern bestehende Struktureinheit ist in Abbildung 2.2–4 dargestellt. In RUB-18 konnte eine solche sonst eher von Zeolithen bekannte Struktureinheit erstmalig in Schichtsilikaten nachgewiesen werden.

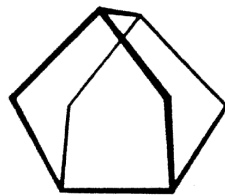


Abbildung 2.2–4: Struktureinheit $[5^4]$ des RUB-18, bestehend aus vier fünfgliedrigen Ringen aus insgesamt acht SiO_4 -Tetraedern [37].

Jeder dieser Käfige ist durch acht Sauerstoffbrücken von vier Siliziumatomen symmetrisch mit vier benachbarten Käfigen verbunden. Die restlichen vier Siliziumatome tragen eine Hydroxylgruppe oder eine negative Ladung zur Kompensation der positiven Ladung der Natriumatome. In Abbildung 2.2–5 ist die dreidimensionale Struktur des Na-Ilerits dargestellt.

Dabei sind die Natriumatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen des Silikatgitters bzw. von Sauerstoffatomen der Wassermoleküle umgeben. Na-Ilerit hat somit eine Dreischichtgitterstruktur.

Abbildung 2.2–6 zeigt die nach Brenn *et al.* [38] modellierte Projektion des Na-Ilerit. Es sind drei Einheitszellen in a–c-Ebene dargestellt, die Silikatschichten liegen in der a–b-Ebene.

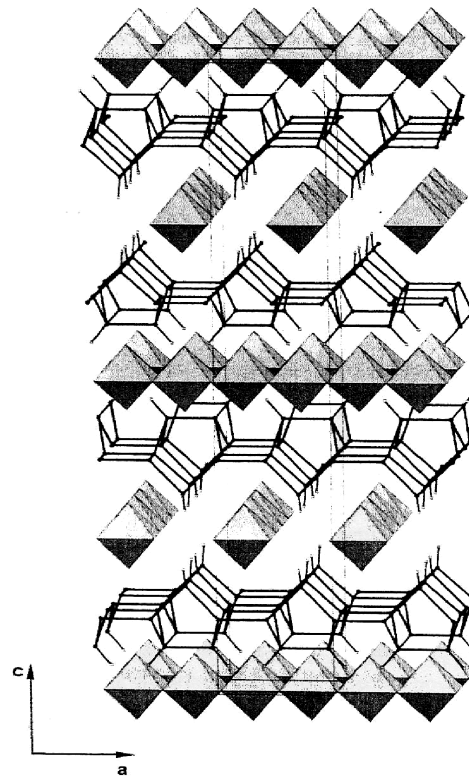


Abbildung 2.2–5: 3D-Ansicht der Kristallstruktur von RUB-18.

Die Silikatschicht ist als Skelett der Siliziumatome dargestellt, bindende Sauerstoffatome befinden sich in der Mitte der Si–Si-Bindung. Die oktaedrisch koordinierten Natriumkationen bilden eindimensionale Ketten aus kantenverknüpften NaO_6 -Oktaedern [37].

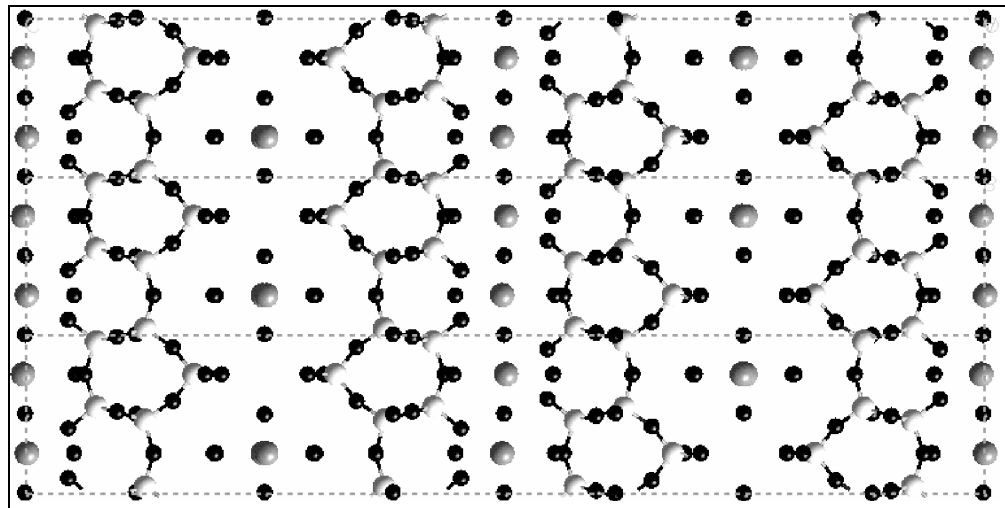


Abbildung 2.2–6: Projektion der modellierten Struktur von hydratisiertem Na-Illerit [38]. Schwarze Kugeln sind O-Atome, isolierte schwarze Kugeln O-Atome von Wassermolekülen. Weiße Kugeln sind Siliziumatome, graue Kugeln Natriumatome.

2.2.3 Modifizierung von Na-Ilerit als Platinträger

Schichtsilikate bieten die Möglichkeit zur Einschlebung von Gastmolekülen, z.B. Kobalt [39] oder Platin [40], in Form von Komplexen und/oder organischen Komponenten durch Austausch der Kationen in den Zwischenschichten.

Yanagisawa *et al.* [41] entdeckten zudem, dass sich durch Eintausch von Alkyltrimethylammonium-Ionen in Na-Kanemit und anschließende Kalzinierung mikroporöse dreidimensionale SiO₂-Netzwerke bilden lassen, wobei die Porengröße durch die Größe der Alkyl-Gruppe des Alkyltrimethylammonium-Ions einstellbar ist. Bei den Versuchen von Yanagisawa *et al.* [41] ergaben sich dabei im kalzinierten Produkt Porengrößen von etwa 2 bis etwa 4 nm, je nach verwendeter Alkyl-Gruppe, mit sehr engen Porengrößenverteilungen.

Schwieger *et al.* [42] berichteten erstmalig von der Bildung eines Pt-haltigen Schichtsilikats auf Basis eines Na-Ilerits mit einem Plattingehalt von etwa 20 Gew.-%. Dazu wurden die Natriumionen der Zwischenschichten des Na-Ilerits gegen einen [Pt(NH₃)₄]²⁺-Komplex ausgetauscht. Durch anschließende Kalzinierung konnte der Ammoniak entfernt werden, dabei wurde das Platin durch Autoreduktion des Komplexes reduziert. Ebenso kollabierte die Kristallstruktur des Ilerits und die resultierende „Pt-SiO₂-Struktur“, im Folgenden als Pt/Na-Ilerit bezeichnet, konnte als nahezu amorph nachgewiesen werden [42].

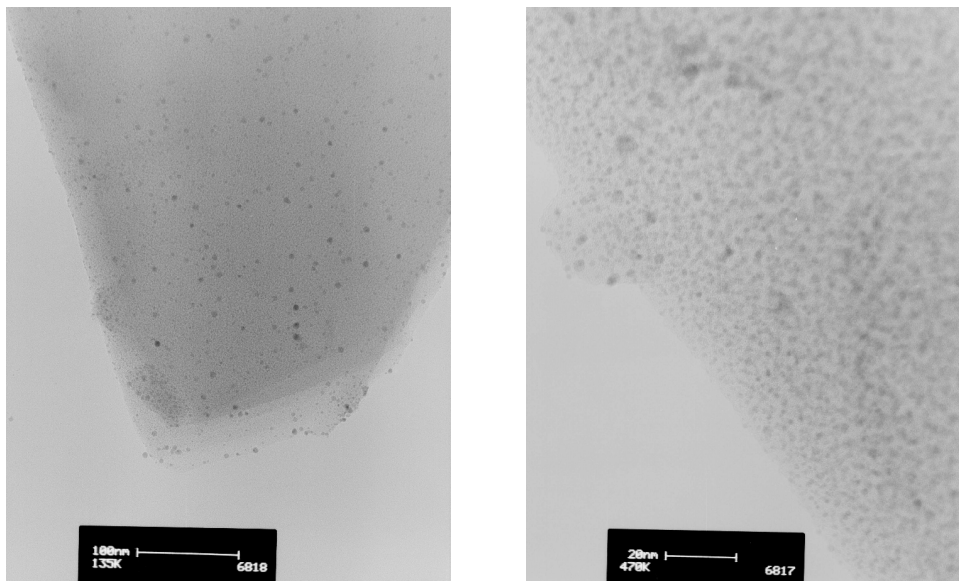


Abbildung 2.2–7: Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM-) Bilder von bei 653 K kalziniertem [Pt(NH₃)₄]-Ilerit bei verschiedenen Vergrößerungen. Links 135.000-fache Vergrößerung, rechts 470.000-fache Vergrößerung [42].

Wie die in Abbildung 2.2–7 dargestellten TEM-Bilder zeigen, sind die Platinpartikel des kalzinierten $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Ilerits sehr fein verteilt. Die Partikelgrößenverteilung liegt zwischen 2 und 4 nm, wobei die Platinpartikel größtenteils in den kollabierten Zwischenschichten des Ilerits liegen. Nur wenige größere Partikel (5 nm) sind zu erkennen, welche sich auf der äußeren Oberfläche befinden. Dies führen Schwieger *et al.* [42] auf die Einbringung des Platins in Form von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Ionen in die Zwischenschichten des Ilerits zurück, wodurch sich einerseits die feine Verteilung ergibt und andererseits die Agglomeration zu größeren Partikeln verhindert wird.

Wasserstoffchemisorptions-Messungen von Kuhlmann [43] bestätigen die hohe Metalldispersität und geringe Partikelgröße von etwa 2 nm bei Pt/Na-Ilerit. Des Weiteren konnte Kuhlmann anhand der Dehydrierung von n-Hexan feststellen, dass das Platin in den Schichtsilikaten zum Großteil nicht für n-Hexan zugänglich ist, da mit vergleichbaren Katalysatoren bei identischen Metalldispersitäten trotz deutlich höherer Platingehalte des Pt/Na-Ilerits signifikant niedrigere Umsätze zu n-Hexen erzielt wurden.

2.3 Bifunktionelle Katalyse

2.3.1 Übersicht und klassisches Modell

An bifunktionellen Katalysatoren mit sauren und metallischen aktiven Zentren ergibt sich ein synergistischer Effekt, wodurch Umsetzungen durchgeführt werden können, welche sich an den einzelnen Komponenten nicht ergeben. Dies wird in der Petrochemie z.B. bei der Reformierung von Naphta zur Erhöhung der Oktanzahl genutzt. Dabei werden unter anderem unverzweigte Paraffine zu verzweigten Paraffinen isomerisiert ([28], [43]).

Klassisches Modell der bifunktionellen Katalyse

Mills *et al.* [44] veröffentlichten 1953 Überlegungen zum Mechanismus der Umsetzung von C_6 -Kohlenwasserstoffen an bifunktionellen Katalysatoren mit sauren und metallischen Zentren. Sie postulierten den Ablauf der Reaktion über ein olefinisches Zwischenprodukt, welches an den metallischen Zentren gebildet wird (Hydrierzentren) und anschließend an den sauren Zentren isomerisiert wird.

Die metallische Komponente dient dabei als Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysator (Abbildung 2.3–1).

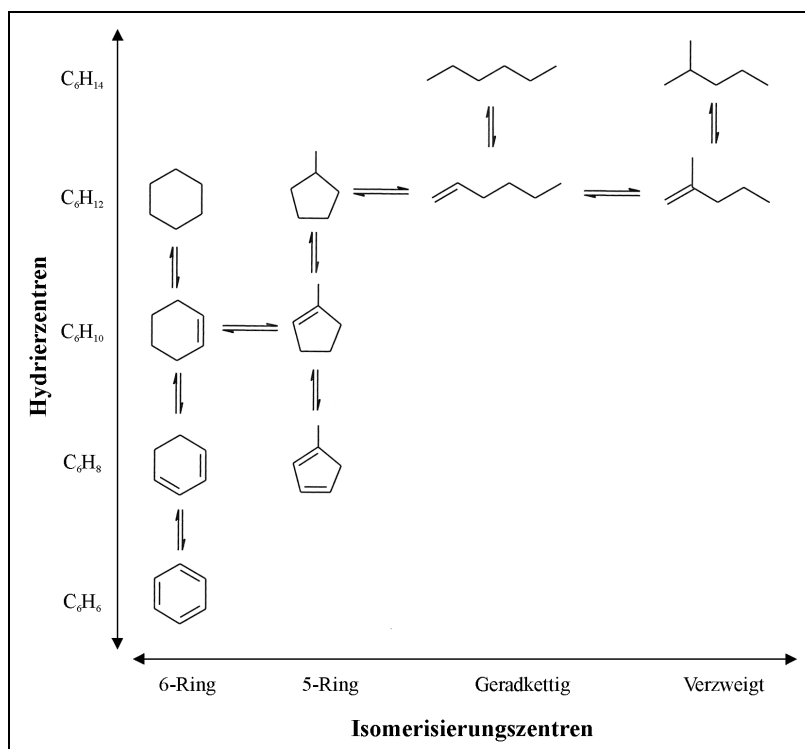


Abbildung 2.3–1: Reaktionsnetzwerk von C₆-Kohlenwasserstoffen an bifunktionellen Katalysatoren (nach [44]).

Mills *et al.* [44] vermuteten dabei einen Transport der olefinischen Spezies durch Oberflächendiffusion. Weisz und Swegler [45] bestätigten 1957 den schrittweisen Ablauf der Reaktion an den beiden aktiven Zentren und das olefinische Zwischenprodukt. Allerdings gingen sie von einem Gasphasentransport des olefinischen Zwischenprodukts aus. Dieses Modell ist in der Literatur weitgehend anerkannt und wird im Folgenden als klassisches Modell bezeichnet.

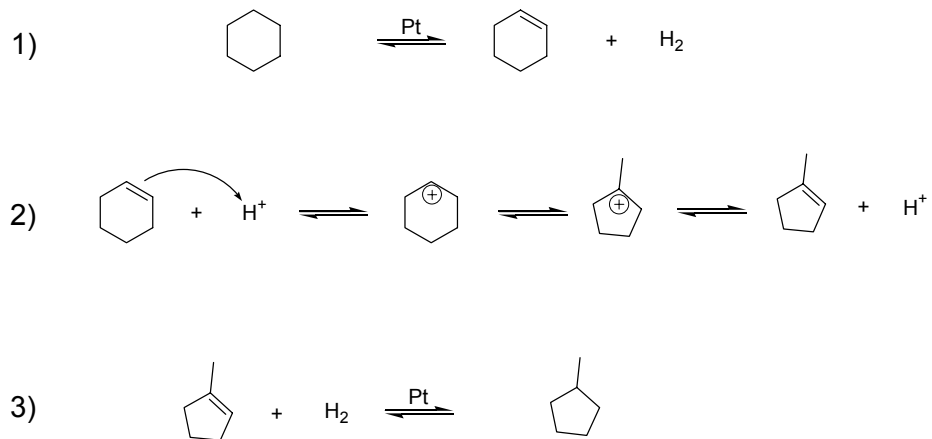
Isomerisierung: Klassisches Modell

Abbildung 2.3–2: Reaktionsmechanismus der Isomerisierung nach dem klassischen Modell nach Weisz und Swegler [45] am Beispiel von Cyclohexan.

Abbildung 2.3–2 zeigt den Ablauf der Isomerisierung von Cyclohexan nach dem klassischen Modell:

- 1) Dehydrierung zum Cyclohexen am metallischen Zentrum
- 2) Isomerisierung des Cyclohexens am sauren Zentrum zum stabileren tertiären Carbeniumion und anschließende Wiederherstellung des sauren Zentrums unter Bildung von Methylcyclopenten
- 3) Hydrierung des isomerisierten Olefins zum Methylcyclopentan am metallischen Zentrum.

Der Transport vom metallischen zum sauren und anschließend vom sauren zum metallischen Zentrum findet dabei über die Gasphase statt (Abbildung 2.3–3).

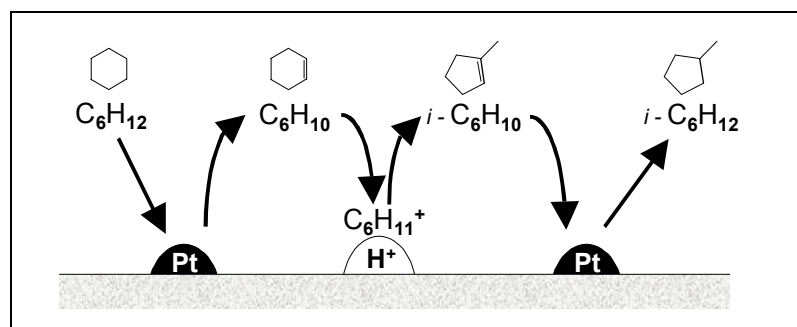


Abbildung 2.3–3: Klassisches Modell der bifunktionellen Katalyse.

Die Reaktion am Metallzentrum ist dabei nur bei Katalysatoren mit einer geringen Hydrieraktivität oder einer geringen Anzahl an aktiven Metallzentren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [46]. Metalle der Platin-Gruppe besitzen eine hohe Hydrieraktivität [28].

β -Spaltung am sauren Zentrum

Am sauren Zentrum können zudem noch β -Spaltungsreaktionen des Carbeniumions stattfinden, wodurch Ringöffnungsprodukte gebildet werden (siehe Abbildung 2.3–1). Aus diesen Ringöffnungsprodukten können sich im weiteren Ablauf am sauren Zentrum katalytische Crack- und Aufbauprodukte bilden (Abbildung 2.3–4).

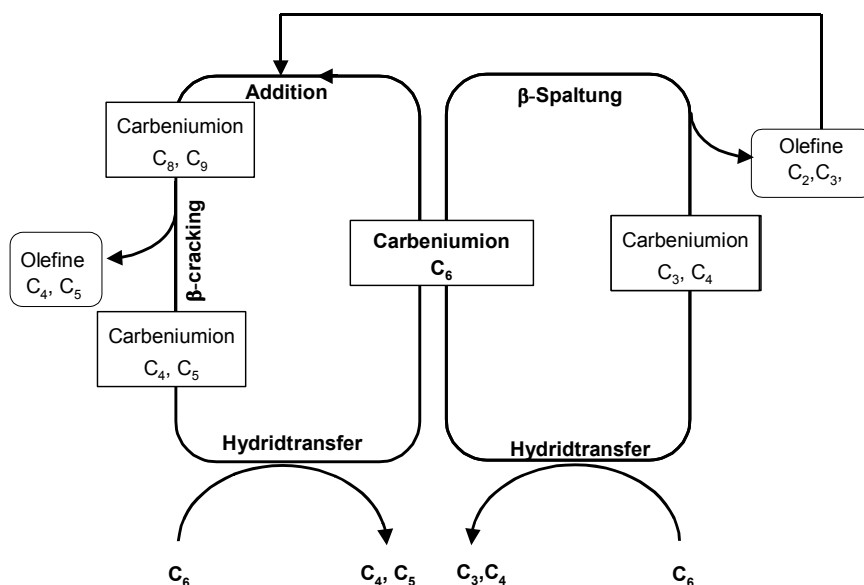


Abbildung 2.3–4: Mechanismus der sauer katalysierten Spaltung von Alkanen am Beispiel von Hexan [18].

Die Isomerisierung ist in der Regel um etwa eine Größenordnung schneller als die β -Spaltung und daher der β -Spaltung vorgelagert. Ist die Hydrieraktivität des Katalysators hoch (z.B. bei Pt, Pd, Ni, Cr, Mo), so ergeben sich hauptsächlich Isomerisierungsprodukte und kaum β -Spaltungsprodukte, da die gebildeten Zwischenprodukte schnell hydriert werden. Bei niedriger Hydrieraktivität findet die katalytische Crackreaktionen statt, wobei die Crackreaktion durch den Hydridtransferzyklus abläuft ([47], [48], [49], [50]).

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass auch an metallfreien, monofunktionellen, sauren Katalysatoren Spaltungsreaktionen von Alkanen stattfinden, wobei im Übergangszustand ein adsorbiertes, nicht-klassisches Carboniumion mit einer 2e-3z-Bindung entsteht (Haag-Dessau-Cracken). Dabei entstehen hauptsächlich n-Alkane, da die beim klassischen β -Spalten vorgelagerte Isomerisierung zum stabileren Carbeniumion entfällt. ([49], [50]).

Hydroisomerisierung von Benzol

Aufgrund der Hydriereigenschaften der bifunktionellen Isomerisierungskatalysatoren kann auch Benzol bei entsprechender Wasserstoffmenge an diesen Katalysatoren hydriert und anschließend isomerisiert werden. Abbildung 2.3–5 zeigt den schematischen Ablauf nach dem klassischen Modell. Benzol verhält sich aufgrund der Aromatizität wie ein Alkan und kann deshalb unter definierten Bedingungen hydriert werden.

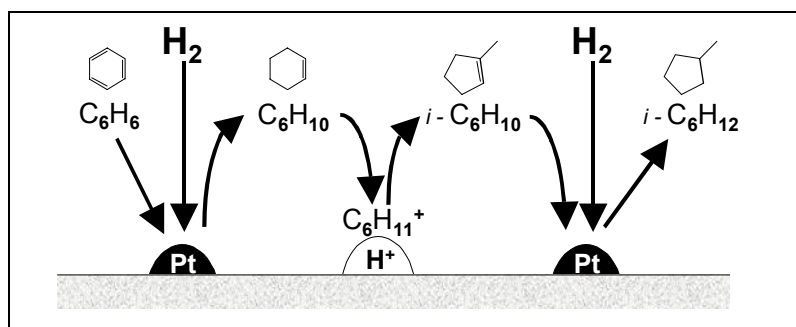


Abbildung 2.3–5: Hydroisomerisierung von Benzol nach dem klassischen Modell.

2.3.2 Erweitertes Modell

Verschiedene experimentelle Ergebnisse können mit dem klassischen Modell der bifunktionellen Katalyse nicht erklärt werden.

So stellten Steinberg *et al.* [51] fest, dass Schichtanordnungen von Pt/Al_2O_3 und H-erionit bei der Umsetzung von n-Hexan kein auf bifunktionelle Reaktionen zurückzuführendes Produktspektrum bilden, wenn die beiden Komponenten nicht in direktem Kontakt waren. Ähnliche Ergebnisse fanden auch Rößner *et al.* [52] bei der Umsetzung von Cyclohexan.

Ebenso fanden Rößner *et al.* [52] einen Einfluss des Trägergases auf die Reaktion. So förderten höhere Wasserstoffpartialdrücke die Dehydrierung zu Benzol. Und bei einem Stickstoffträgergasstrom sanken die Umsätze im Vergleich zu einem Wasserstoffträgergasstrom ab und die Selektivität zu MCP stieg. Eine Unterdrückung des Reaktionspfades durch Verkokung konnte ausgeschlossen werden, da bei wechselnder Verwendung von Stickstoff und Wasserstoff im Wasserstoffgasstrom eine annähernd gleiche Aktivität wie in der vorherigen Periode erreicht wurde. Auch ein schnelles Hydrieren der Koksprodukte beim Umschalten auf die Wasserstoffperiode konnte durch das

Fehlen von Kokshydrierprodukten ausgeschlossen werden. Nach dem klassischen Modell hat das Trägergas jedoch keinen Einfluss auf die bifunktionelle Reaktion. Daher schlussfolgerten sie, dass der Wasserstoff direkt an der Reaktion beteiligt ist und führten dies auf den Wasserstoff-*Spillover* zurück.

Spillover

Der Begriff *Spillover* (dt.: Überlauf) wurde von Conner *et al.* [53] auf der 1. Internationalen *Spillover* Konferenz 1983 definiert: „Unter *Spillover* versteht man den Transport einer aktiven Spezies, sorbiert oder gebildet an einer ersten Phase, zu einer anderen Phase, welche diese aktive Spezies unter denselben Bedingungen nicht sorbiert oder bildet.“ Und als Kommentar: „Das Resultat kann eine Reaktion dieser Spezies auf der zweiten Phase mit anderen sorbierten Gasen und/oder Reaktion mit der zweiten Phase und/oder Aktivierung der zweiten Phase sein.“

Das bedeutet, dass eine auf einer ersten Oberfläche adsorbierte Spezies Zugang zu einer „Akzeptor“-Oberfläche erhält, welche in Kontakt mit der ersten Oberfläche steht. Abbildung 2.3–6 zeigt den schematischen Ablauf am Beispiel eines diatomischen Gases [54].

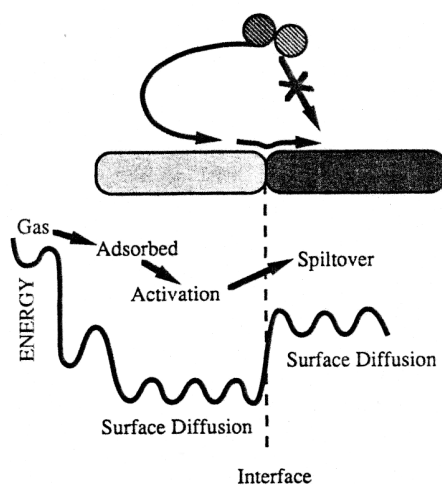


Abbildung 2.3–6: Schematische Darstellung des *Spillovers* eines diatomischen Gases, welches von einer adsorbierenden zu einer nicht-adsorbierenden Oberfläche transportiert wird. Ein angemessenes Energiediagramm dieses Prozesses ist ebenfalls dargestellt [54].

Zudem zeigt Abbildung 2.3–6 ein repräsentatives Energiediagramm des Ablaufs: „Die Chemiesorption auf der ersten Oberfläche ist exotherm, die anschließende Oberflächendiffusion hat eine geringe Aktivierungsenergie. An der Grenzfläche der beiden Oberflächen müssen die Bindungen mit der adsorbierenden

Oberfläche gelöst und mit der Akzeptor-Oberfläche gebildet werden. Dies ist als endothermer Prozess dargestellt, welcher durch eine Entropieerhöhung der auf die zweite Oberfläche übergelaufenen Spezies ermöglicht wird. Die Diffusion auf der Akzeptor-Oberfläche wird ebenfalls als Prozess mit einer geringen Aktivierungsenergie angenommen“ [54].

Die aktivierte Spezies kann des Weiteren von der zweiten Oberfläche auf weitere Oberflächen überlaufen (Sekundärer Spillover). Dies ist schematisch in Abbildung 2.3–7 dargestellt [54].

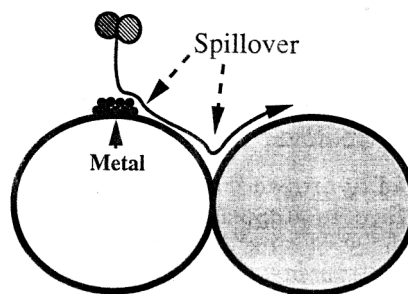


Abbildung 2.3–7: Schematische Darstellung des primären *Spillovers* einer am Metall adsorbierten Spezies auf das Metallträger-Material und anschließendem sekundären *Spillover* auf eine weitere Oberfläche [54].

Daneben gibt es noch den sogenannten „*Reverse Spillover*“. Kuriacose [55] entdeckte, dass die Zersetzung von Germaniumhydrid auf einem Germaniumfilm durch Kontakt mit einem Platindraht vierfach beschleunigt wird. Er folgerte daraus, dass Wasserstoffatome durch Oberflächendiffusion zu diesem aktiven Zentrum diffundieren und dort schneller zu Wasserstoffmolekülen rekombinieren und desorbieren. Dieser Prozess wird als *Reverse Spillover* bezeichnet, da der Prozess in umgekehrter Richtung zur Definition des *Spillovers* abläuft (Abbildung 2.3–8) [54], [55].

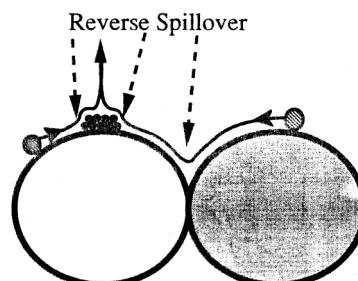


Abbildung 2.3–8: Schematischer Ablauf des *Reverse Spillover* [54].

Der Einfluss des *Spillover*-Effekts wurde inzwischen bei einer Vielzahl von Spezies (z.B. Sauerstoff, Wasserstoff, einzelne Moleküle, Molekülfragmente) in verschiedenen Formen (geladen, ungeladen oder radikalisch) untersucht und

auch nachgewiesen [54]. Für diese Arbeit ist der *Spillover* von aktivem Wasserstoff von einer Platinoberfläche auf zeolithische bzw. silikatische Oberflächen interessant.

Der molekulare Wasserstoff wird am Platinzentrum adsorbiert und homolytisch in adsorbierte Wasserstoffradikale gespalten. Dieser aktivierte Wasserstoff diffundiert an der Oberfläche zur Phasengrenzfläche und wird auf den oxidischen Träger (Zeolith, Silikat) übertragen. Die Natur der Teilchen auf der zweiten Oberfläche ist dabei nicht zwangsläufig dieselbe wie auf der metallischen Oberfläche. Reaktionen oder Interaktion der aktivierten Wasserstoffatome mit dem Träger sind möglich. Es wurden verschiedene Untersuchungen zum Nachweis und zu der Natur der Wasserstoff-*Spillover*-Teilchen durchgeführt. Dabei ergaben sich auf den oxidischen Trägern unter ähnlichen Bedingungen sowohl Anzeichen für radikalische Wasserstoffteilchen als auch für geladene Teilchen (Protonen). Dies führte zu einem Modell, welches den *Spillover*-Wasserstoff als Koexistenz der radikalischen und protonischen Wasserstoffspezies beschreibt. Die radikalische Wasserstoffspezies kann dabei bzgl. der Oberfläche als Elektronendonator fungieren und so die protonische Spezies bilden. Protonische und radikalische Spezies liegen auf der Oberfläche in einem stationären Zustand vor (Abbildung 2.3–9) [54],[56]-[60].

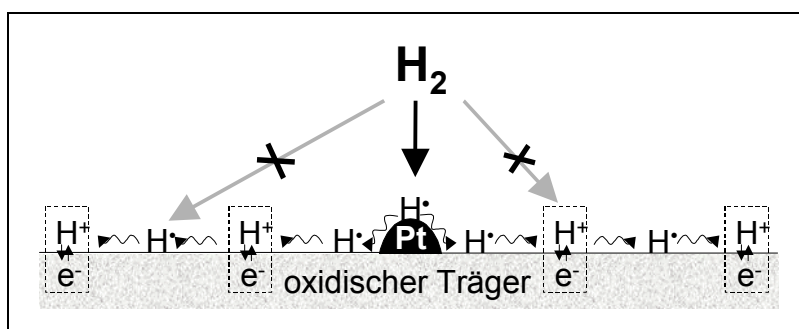


Abbildung 2.3–9: Wasserstoff-*Spillover* nach Roland *et al.* [56].

Unter Einbeziehung dieses Wasserstoff-*Spillovers* in den bifunktionellen Reaktionsmechanismus konnten Rössner und Roland [61] sowohl die Notwendigkeit des direkten Kontaktes von metallischer und saurer Komponente als auch den Trägergaseinfluss erklären.

Erweitertes Modell der bifunktionellen Katalyse unter Einbeziehung von Wasserstoff-*Spillover* [61]

Abbildung 2.3–10 zeigt den Ablauf der bifunktionellen Katalyse nach dem erweiterten Modell. Die Koexistenz von Protonen und Wasserstoffradikalen (siehe Abbildung 2.3–9) ist dabei unter der Bezeichnung H^* zusammengefasst.

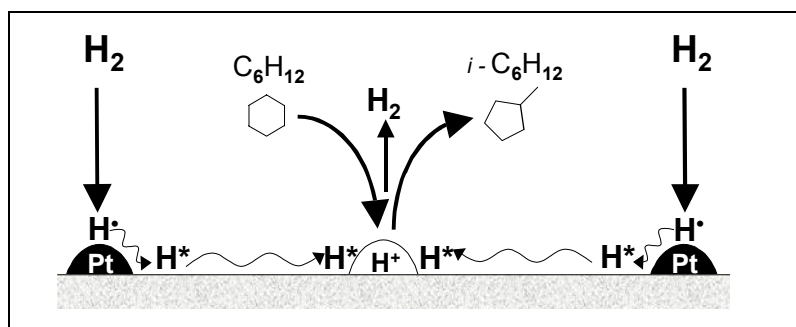


Abbildung 2.3–10: Erweitertes Modell der bifunktionellen Katalyse (nach [61]).

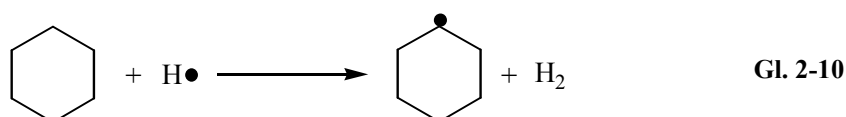
Nach dem erweiterten Modell der bifunktionellen Katalyse [61] wird der Wasserstoff am Platin zunächst in zwei Wasserstoffradikale gespalten:



Der aktivierte Wasserstoff diffundiert zur Phasengrenzfläche Metall/Träger und tritt nach dem *Spillover*-Mechanismus auf die Oberfläche des Trägers (Zeolith, Silkat) über. Auf der Trägeroberfläche findet ein Elektronenaustausch zwischen Wasserstoffradikal und Träger statt, so dass auf der Oberfläche des Trägers sowohl Wasserstoffradikale als auch Protonen vorhanden sind:

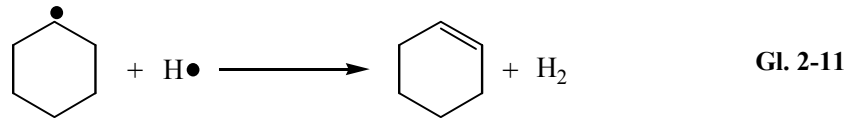


Diese *Spillover*-Wasserstoff-Spezies diffundiert auf der Oberfläche des Trägers und kann überall auf der Oberfläche mit einem Kohlenwasserstoff unter Bildung eines Kohlenwasserstoffradikals und molekularem Wasserstoff reagieren.

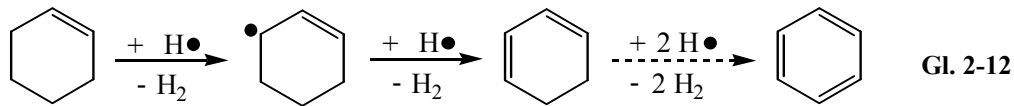


Nicht-saure Oberfläche (Dehydrierung)

Dieses Kohlenwasserstoffradikal kann mit einem weiteren *Spillover*-Wasserstoffradikal eine Doppelbindung und weiteren molekularen Wasserstoff formieren.

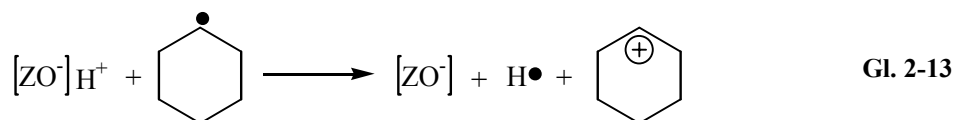


Durch weitere Reaktionen mit *Spillover*-Wasserstoffradikalen kann so der Kohlenwasserstoff schrittweise dehydriert werden.



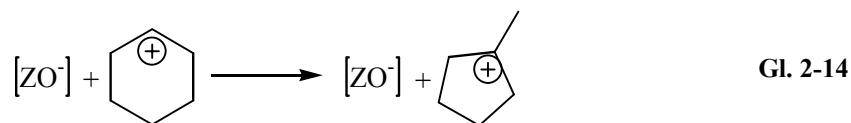
Saure Oberfläche (Bifunktionelle Katalyse)

Hat die Bildung des Cyclohexylradikals (Gleichung 2-10) in der Nähe eines sauren Zentrums stattgefunden, so kann am sauren Zentrum aus dem Kohlenwasserstoffradikal ein sekundäres Carbeniumion gebildet werden:

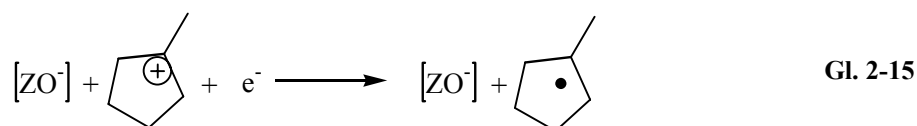


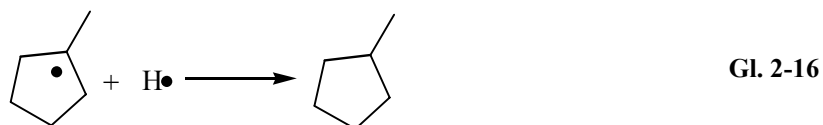
mit $[\text{ZO}^-]$ = Zeolithgitter

Dieses sekundäre Carbeniumion lagert sich schnell in das stabilere tertiäre Carbeniumion um und wird dabei durch die negativ geladene Festkörperoberfläche stabilisiert.

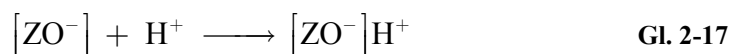


Anschließend wird ein Elektron auf das Carbeniumion übertragen. Das gebildete MCP-Radikal reagiert mit einem Wasserstoffradikal und desorbiert von der Oberfläche.



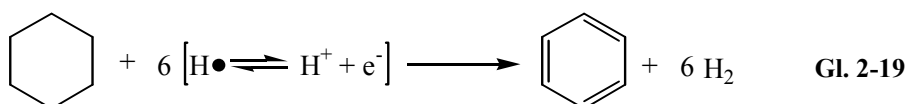
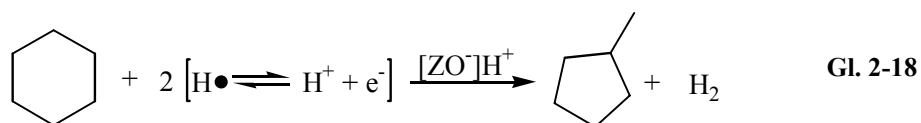


Das saure Zentrum wird durch *Spillover*-Wasserstoff neu gebildet.



Als Nebenreaktion kann das MCP-Carbeniumion auch β -Spaltungsreaktionen durchlaufen, wodurch Ringöffnungs- und Spaltprodukte entstehen können (siehe Abbildung 2.3–4).

Fasst man die Schritte dieses Mechanismus zusammen, ergeben sich folgende Gesamtgleichungen der Reaktionen an sauren Zentren (bifunktionelle Reaktion) und auf der Oberfläche (Dehydrierung):



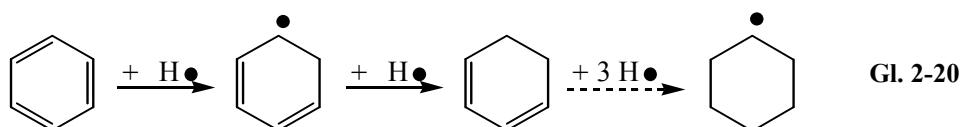
Dieses Modell ist dadurch charakterisiert, dass sowohl die Dehydrierung als auch die Isomerisierung durch Rekombination von *Spillover*-Wasserstoff begleitet ist. Dadurch können die experimentellen Ergebnisse erklärt werden, bei denen die bifunktionelle Reaktion nur in Wasserstoffatmosphäre und bei direktem physischen Kontakt der sauren und metallischen Komponente stattgefunden hat. Die Selektivität der Isomerisierung hängt dabei von der Anzahl der sauren Zentren ab. Nach diesem Mechanismus muss zudem eine ausreichende Menge an aktiviertem Wasserstoff auf der Oberfläche vorhanden sein, ansonsten würde die Oberfläche durch eine große Menge an Olefinintermediaten schnell verkoken.

Zusammenfassend können folgende charakteristischen Eigenschaften des erweiterten Modells im Gegensatz zum klassischen Modell benannt werden:

1. Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffmoleküls findet nur an einem Oberflächenzentrum statt. Die drei Adsorptions-/Desorptions-Schritte des klassischen Modells werden auf einen Schritt reduziert. Die Oberflächendiffusion der *Spillover*-Spezies ist dabei ein wichtiger Schritt.
2. Der Wasserstoff ist an der Umsetzung des Kohlenwasserstoffs direkt beteiligt, wobei der Wasserstoff in einer aktivierten Form sowohl als geladenes Teilchen als auch als Radikal vorliegt und beide Formen an der Umsetzung beteiligt sind.

Hydroisomerisierung von Benzol

Geht man nun von Benzol als Edukt aus, so lässt sich dies in das erweiterte Modell eingliedern. Durch den Wasserstoff-*Spillover* ist eine große Menge an aktivem Wasserstoff auf der Oberfläche vorhanden. Die Wasserstoffradikale können das Benzol hydrieren:



Ein gebildetes Cyclohexylradikal kann dann in analoger Weise nach Gl. 2-13 dargestellt an sauren Zentren isomerisieren (bifunktionelle Reaktion). Ebenso kann das Benzol zum Cyclohexan hydriert werden. Sowohl nach dem *Spillover*-Modell als auch klassisch am Platinzentrum.

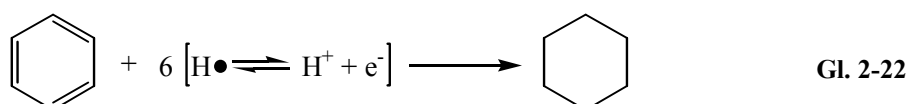
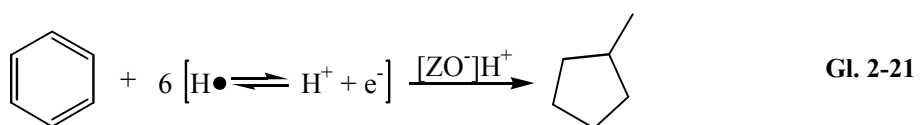


Abbildung 2.3–11 zeigt zum Abschluss den schematischen Ablauf der bifunktionellen Reaktion nach dem erweiterten Modell bei der Hydroisomerisierung von Benzol.

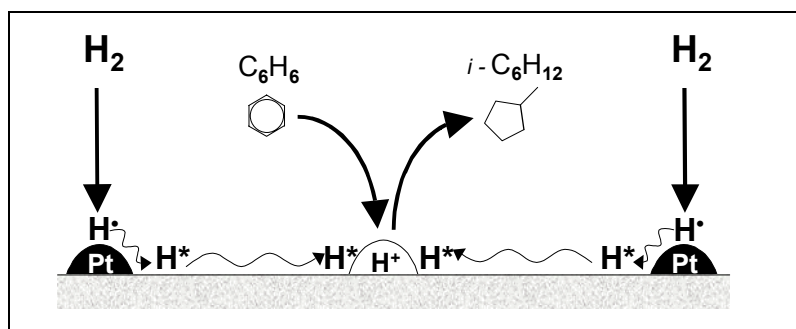


Abbildung 2.3–11: Bifunktionelle Reaktion des Benzols nach dem erweiterten Modell.

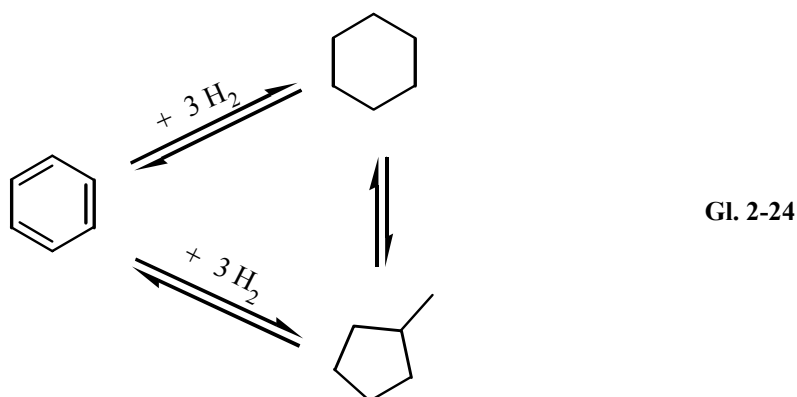
2.4 Thermodynamische Betrachtungen

2.4.1 Allgemeines und Temperaturabhängigkeit

Bei der Hydroisomerisierung von Benzol an bifunktionalen Katalysatoren entsteht MCP. Daneben wird auch ein großer Teil des Benzols zu Cyclohexan hydriert. Die Gesamtreaktionsgleichung (unter Vernachlässigung weiterer Nebenprodukte) lautet:



Insgesamt sind daher folgende Reaktionspfade denkbar:

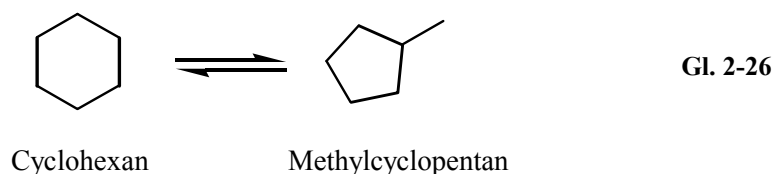
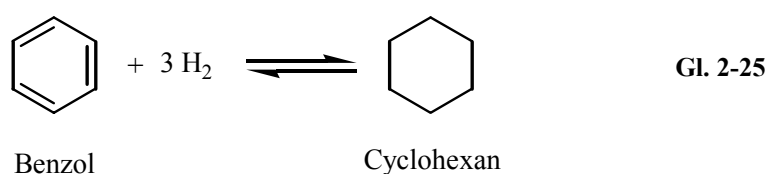


Für das thermodynamische Gleichgewicht ist es unerheblich, auf welchem Weg die Produkte gebildet werden. Zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts werden daher zwei dieser drei gekoppelten Reaktionen benötigt, um die Gleichgewichtslage aller drei Substanzen zu erfassen.

Bei der Hydroisomerisierung wird das Benzol sowohl nach dem erweiterten Modell der bifunktionellen Katalyse als auch nach dem klassischen Modell zuerst zum Teil hydriert. Nach dem erweiterten Modell zu einem Cyclohexylradikal und nach dem klassischen Modell zu einem Cyclohexen, welche dann im weiteren Verlauf am sauren Zentrum isomerisiert werden.

Die gebildeten Produkte Cyclohexan und MCP können ebenfalls ineinander umgewandelt werden und stehen daher im Gleichgewicht zueinander. Bei beiden Produkten handelt es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die thermodynamische Gleichgewichtslage wird daher anhand folgender gekoppelter Gleichgewichte berechnet.



Anhand der thermodynamischen Daten (Ahnhang Tabelle 7.2–1) der Produkte und Edukte ergeben sich folgende Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H^0$, Standardreaktionsentropien $\Delta_R S^0_{\text{gas}}$ und freie Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R G^0$ der beiden Reaktionen in der Gasphase:

Tabelle 2.4–1: Thermodynamische Daten der Reaktionen bei Standardbedingungen

	$\Delta_R H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_R S^0_{\text{gas}}$ [J/(K · mol)]	$\Delta_R G^0$ [kJ/mol]
Hydrierung: Reaktion Gl. 2-25	-206,3	-362,2	-98,3
Isomerisierung: Reaktion Gl. 2-26	+17,2	+41,6	+4,8

Bei 298 K ist die Hydrierung des Benzols exergonisch ($\Delta_R G^0_{\text{Gl. 2-25}} = -98,3 \text{ kJ/mol}$). Bei den Produkten wird Cyclohexan gegenüber MCP thermodynamisch bevorzugt ($\Delta_R G^0_{\text{Gl. 2-26}} = +4,8 \text{ kJ/mol}$).

Die Gibbs'sche freie Standardreaktionsenthalpie ist definiert als:

$$\Delta_{\text{R}}G^0 = \Delta_{\text{R}}H^0 - T\Delta_{\text{R}}S^0 \quad \text{Gl. 2-27}$$

In erster Näherung ergibt sich bei Annahme einer Temperaturunabhängigkeit von $\Delta_{\text{R}}H^0$ und $\Delta_{\text{R}}S^0_{\text{gas}}$ daher ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und $\Delta_{\text{R}}G^0$. Aufgrund der negativen Reaktionsentropie steigt $\Delta_{\text{R}}G^0$ der Hydrierung mit der Temperatur, ab $T > 570 \text{ K}$ ist die Reaktion endergonisch. Bei der Isomisierung ist dagegen angesichts der positiven Reaktionsentropie zu erwarten, dass die Bildung von MCP bei höheren Temperaturen thermodynamisch bevorzugt ist.

Tatsächlich sind $\Delta_{\text{R}}H^0$ und $\Delta_{\text{R}}S^0_{\text{gas}}$ temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit ist im Bereich von 473 bis 773 K in Abbildung 2.4–1 bzw. Abbildung 2.4–2 dargestellt. Die Berechnung ist in Anhang 7.2.2 beschrieben.

Anhand der beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{R}}H^0$ und $\Delta_{\text{R}}S^0_{\text{gas}}$ insgesamt relativ gering ist, so dass die in erster Näherung getroffenen Aussagen zutreffen.

Anhand des Verlaufs der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie ist zudem zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit der Hydrierung (Abbildung 2.4–1) deutlich ausgeprägter ist als die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung (Abbildung 2.4–2).

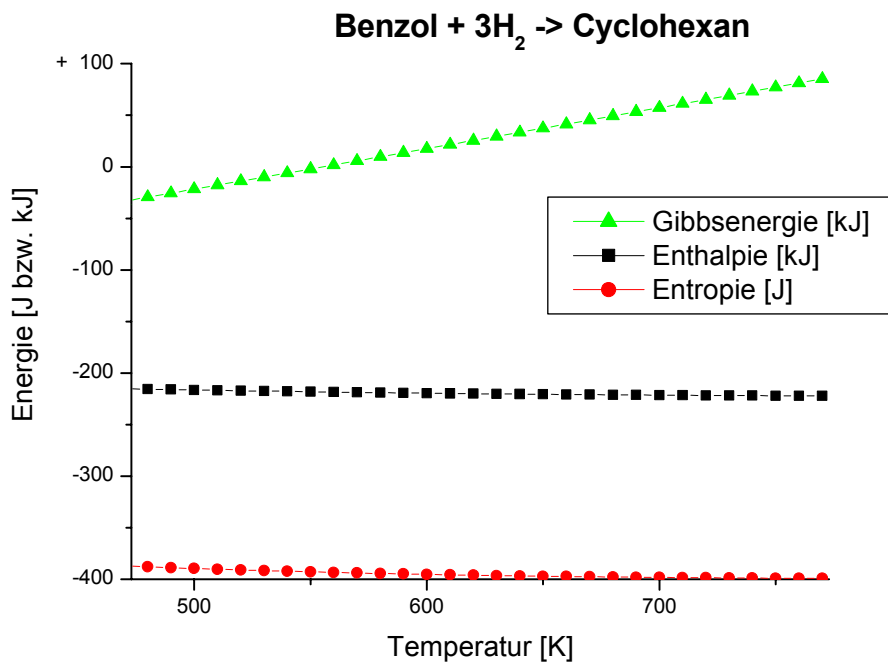


Abbildung 2.4–1: Berechnete thermodynamische Daten der Reaktion nach Gl. 2-25
bei T = 473...773 K der Hydrierung von Benzol

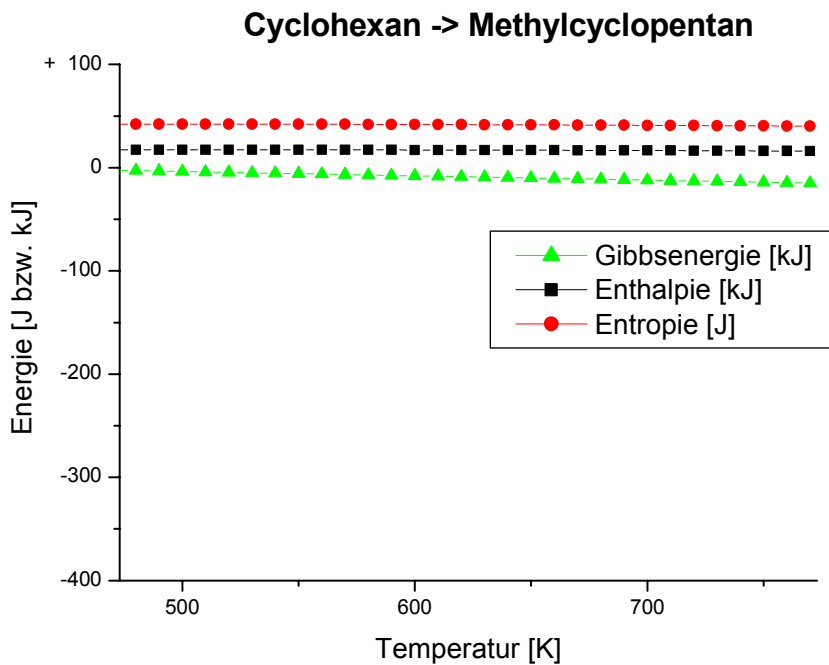


Abbildung 2.4–2: Berechnete thermodynamische Daten der Reaktion nach Gl. 2-26
bei T = 473...773 K der Isomerisierung von Cyclohexan

Durch Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K aus den Gibbs'schen Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G^0 = -RT \cdot \ln K$) wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage deutlich (Abbildung 2.4–3).

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nach Gl. 2-25 (Hydrierung des Benzols) wird im folgenden mit K_1 bezeichnet, K_2 bezeichnet die Reaktion nach Gl. 2-26 (Isomerisierung des Cyclohexans).

Bei geringen Drücken kann man die Fugazitäten f_i jedoch den Partialdrücken p_i gleichsetzen. Eine Abschätzung der Fugazitätskoeffizienten $\phi_i = f_i/p_i$ verschiedener Gase zeigte, dass bei den hier erreichten Drücken bis 0,4 MPa ideales Verhalten angenommen werden kann (Anhang 7.2.3).

Die Gleichgewichtskonstanten lauten daher:

$$K_1 = \frac{\frac{p_{\text{CyHex}}}{p^0}}{\frac{p_{\text{Benzol}}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{p_{\text{CyHex}}}{p_{\text{Benzol}} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^0)^3 \quad \text{Gl. 2-28}$$

$$K_2 = \frac{\frac{p_{\text{MCP}}}{p^0}}{\frac{p_{\text{CyHex}}}{p^0}} = \frac{p_{\text{MCP}}}{p_{\text{CyHex}}} \quad \text{Gl. 2-29}$$

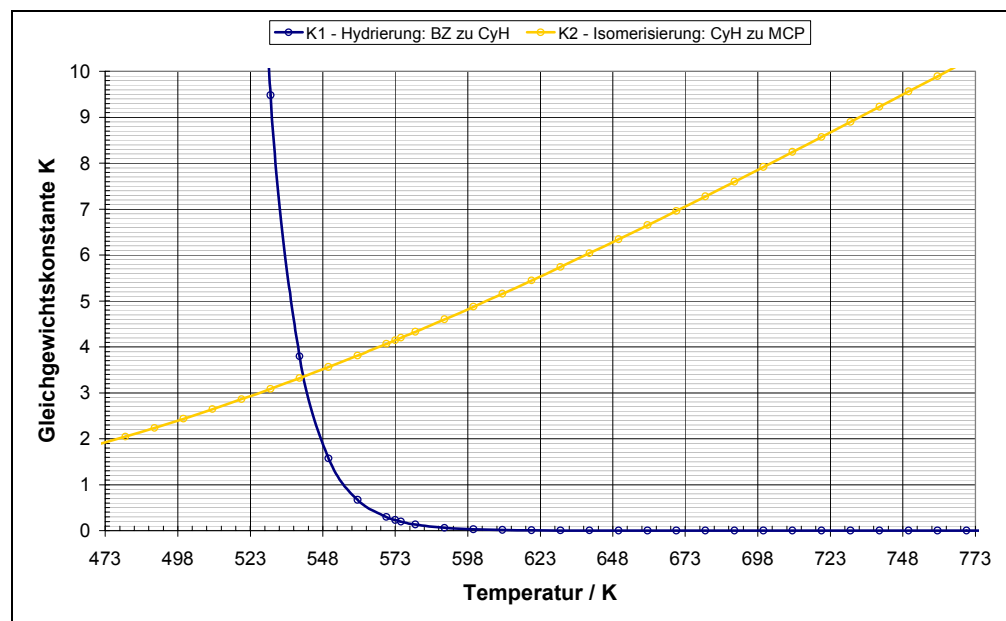


Abbildung 2.4–3: Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante.

Anhand von Abbildung 2.4–3 ist die starke Temperaturabhängigkeit der Hydrierung von Benzol zu erkennen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Bildung von Cyclohexan bevorzugt. Bei hohen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf

Seite des Benzols. Die Isomerisierung von Cyclohexan zu MCP ist bei höheren Temperaturen bevorzugt. Aufgrund der gekoppelten Gleichgewichte ist daher zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen weniger MCP gebildet wird, da weniger Cyclohexan vorhanden ist, mit dem das MCP im Gleichgewicht steht.

Anhand der Gleichgewichtskonstanten wurden über das Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtsumsätze und Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen auf Basis des in der Reaktionsanlage gegebenen Eduktstromes ($\dot{V}_{H_2} = 150 \text{ mLn/min}$, $\dot{V}_{BZ} = 12,5 \text{ mLn/min}$) berechnet. Aufgrund der gekoppelten Gleichgewichte war eine Berechnung dieser Daten nur numerisch möglich. Dies wurde mit Hilfe von MathCAD durch manuelle Variation der Variablen gelöst und ist daher nur bei einigen ausgewählten Temperaturen durchgeführt worden. Die Beschreibung der Berechnung befindet sich in Anhang 7.2.4.

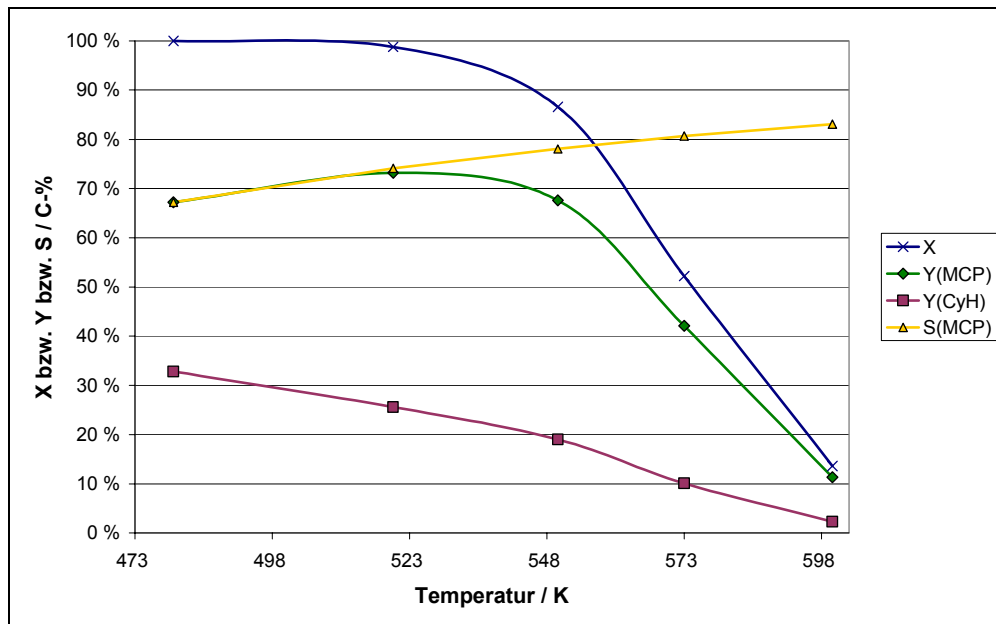


Abbildung 2.4–4: Gleichgewichtsumsatz X und -ausbeuten Y sowie Selektivität S(MCP) bei Standarddruck.

Abbildung 2.4–4 zeigt den berechneten Gleichgewichtsumsatz, sowie die Ausbeuten und die Selektivität zu MCP im Gleichgewicht, bei Standarddruck.

Mit steigender Temperatur steigt S(MCP). Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen S(MCP) und der Gleichgewichtskonstante K_2 , da K_2 dem Verhältnis MCP/CyH entspricht ($S(\text{MCP}) = 1/(1 + 1/K_2)$), siehe Herleitung Anhang 7.2.5).

Aufgrund des sinkenden Umsatzes und der steigenden Selektivität zu MCP mit der Temperatur ergibt sich bei der Gleichgewichtsausbeute an MCP ein Maximum im Bereich von 523 K.

2.4.2 Druckabhängigkeit

Bei einer Reaktion, die unter Volumenabnahme abläuft, kann die Gleichgewichtslage durch Druckerhöhung zu den Produkten verschoben werden.

Mit $p_i = x_i \cdot p$ ergibt sich aus K_1 (Gl. 2-28) und K_2 (Gl. 2-29):

$$K_1 \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3 = \frac{x_{\text{CyHex}}}{x_{\text{Benzol}} \cdot x_{\text{H}_2}^3} \quad \text{Gl. 2-30}$$

$$K_2 = \frac{x_{\text{MCP}}}{x_{\text{CyHex}}} \quad \text{Gl. 2-31}$$

Anhand von Gl. 2-30 ist die Druckabhängigkeit der Hydrierung von Benzol zu erkennen. Die Isomerisierung ist nicht druckabhängig (Gl. 2-31).

Bei $p = 400 \text{ kPa}$ ergibt sich daher für Gl. 2-30:

$$K_1 \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3 = K_1 \cdot \left(\frac{400 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}} \right)^3 = K_1 \cdot 61,5 = K_1^* \quad \text{Gl. 2-32}$$

Bei $p = 400 \text{ kPa}$ ergibt sich daher eine um den Faktor 61,5 höhere Gleichgewichtskonstante K_1^* bei der Hydrierung.

Abbildung 2.4–5 zeigt die berechneten Gleichgewichtsausbeuten, den Gleichgewichtsumsatz und die Selektivität zu MCP bei $p = 400 \text{ kPa}$ und dem gegebenen Eduktgasstrom mit $\dot{V}_{\text{H}_2} = 150 \text{ mLn/min}$ und $\dot{V}_{\text{BZ}} = 12,5 \text{ mLn/min}$.

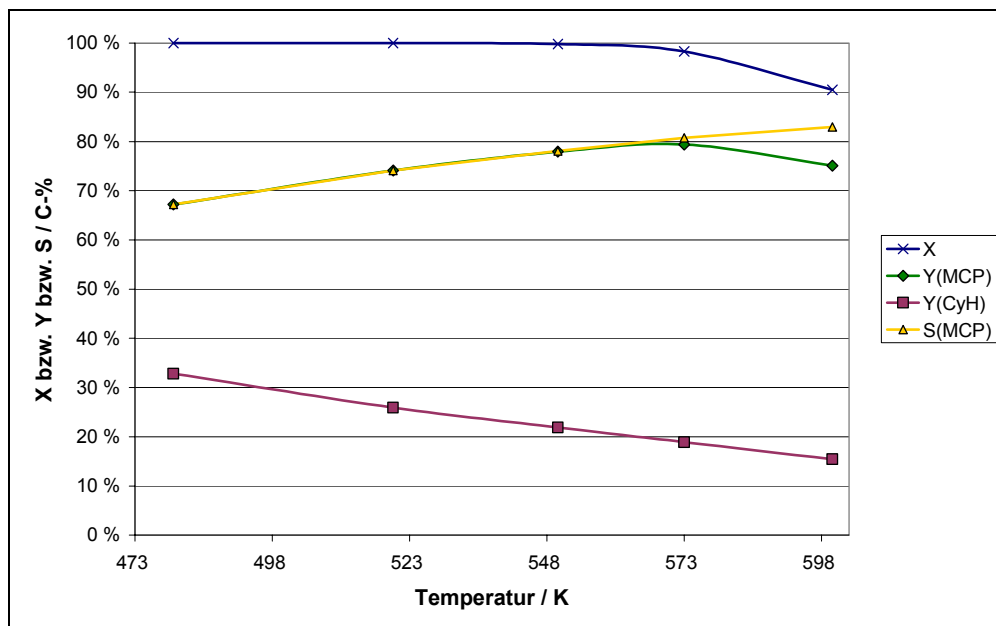


Abbildung 2.4-5: Gleichgewichtsumsatz und -ausbeuten sowie Selektivität zu MCP bei $p = 400 \text{ kPa}$

Die Selektivität zu MCP zeigt aufgrund des Zusammenhangs $S(\text{MCP}) = 1/(1+1/K_2)$ und der Druckunabhängigkeit von K_2 denselben Verlauf wie beim Standarddruck (siehe Abbildung 2.4-4). Aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung zu den gesättigten Produkten durch den höheren Druck fällt der Umsatz in Abbildung 2.4-5 erst bei höheren Temperaturen ab. Damit ergibt sich ein, im Vergleich zum Normaldruck (Abbildung 2.4-4), zu höheren Temperaturen verschobenes Maximum der Ausbeute an MCP. Ebenso wird bei diesem Maximum der Ausbeute an MCP bei $p = 400 \text{ kPa}$, aufgrund der höheren Selektivität zu MCP bei der höheren Temperatur, insgesamt eine höhere Gleichgewichtsausbeute an MCP erzielt als bei Standarddruck.

Aus thermodynamischer Sicht ist die Bildung von MCP bei hohen Temperaturen bevorzugt. Durch hohe Drücke kann der Umsatz der Hydrierung gesteigert werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Katalysatorpräparation

Für die katalytischen Messungen wurde je nach Experiment entweder ein Pt/H-ZSM5 oder eine mechanische Mischung mehrerer Komponenten als Katalysator verwendet. Die Katalysatoren wurden bei etwa 4 MPa verpresst und anschließend zerkleinert und gesiebt. In den Experimenten wurde die Siebfraktion 200 – 315 μm verwendet.

Die mechanische Mischung bestand, soweit nicht anders angegeben, aus einer sauren und einer platinhaltigen Komponente. Die Herkunft der Feststoffe ist im Anhang 7.3 aufgeführt.

Der mit Platin imprägnierte H-ZSM5 lag als Pulver vor, der Platingehalt ist mit 2 Gew.-% Pt angegeben. Für die katalytischen Experimente wurden 1,20 g dieses Katalysators verwendet. Dies entspricht einem Platin-Gehalt von 6 mg und einen Anteil von 1,194 g H-ZSM5.

Die mechanischen Mischungen wurden entweder durch intensive Mischung der Komponenten im Mörser und anschließendes Verpressen, Zerkleinern und Sieben hergestellt, oder durch etwa 20 Sekunden langes Schütteln der Siebfraktionen der Komponenten im Rollrandglas.

Als Pt-haltige Komponente kamen dabei 1 Mol-% Pt/SiO₂ (entspricht 3,1 Gew.-% Pt/SiO₂) oder 2 Gew.-% Pt/Na-Ilerit zum Einsatz. Der Gesamtplatingehalt im Reaktor lag bei 6 mg oder 0,6 mg Platin, in Abhängigkeit vom jeweiligen Experiment.

Als saure Komponente der mechanischen Mischungen wurde ein H-ZSM5 der Firma Südchemie (siehe 7.3) mit einem Si/Al-Verhältnis von 45 verwendet. Es kamen soweit nicht anders angegeben bei den Experimenten 1,194 g H-ZSM5 zum Einsatz.

Für die katalytischen Experimente wurde der Katalysator vor dem Experiment *in situ* aktiviert (Abbildung 3.1–1).

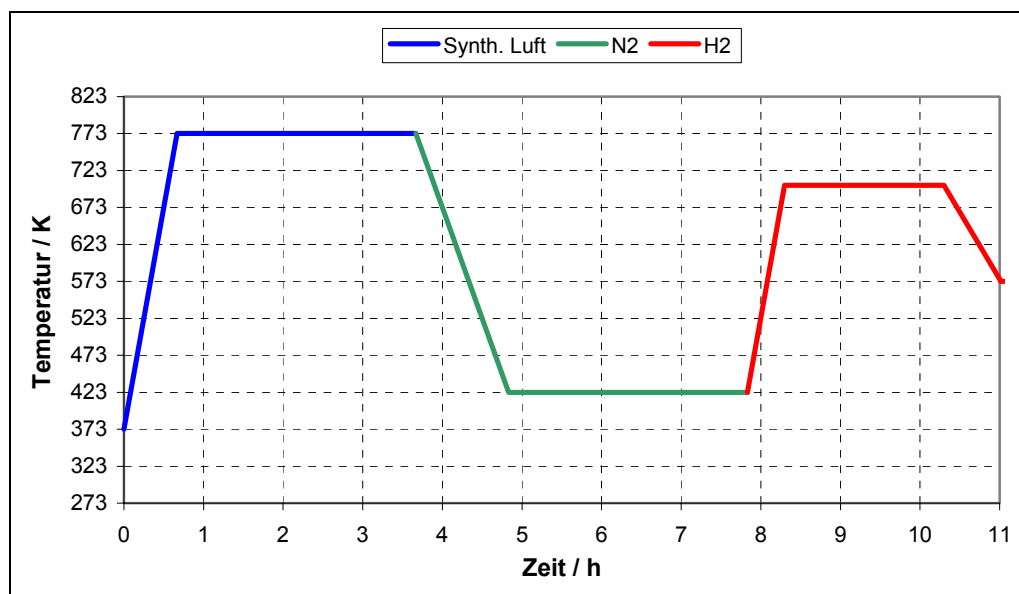


Abbildung 3.1–1: Temperaturprofil und Aktivierungsprozedur bei der Katalysatoraktivierung

Zur Oxidation wurde die Temperatur in einem Strom synthetischer Luft (synth. Luft) mit 10 K/min auf 773 K erhöht und dann für drei Stunden gehalten. Anschließend wurde die Temperatur im Stickstoffstrom mit 5 K/min auf 423 K gesenkt und zum Spülen drei Stunden gehalten. Schließlich wurde die Temperatur im Wasserstoffstrom mit 10 K/min auf 703 K erhöht, zur Reduktion zwei Stunden gehalten und anschließend auf die Reaktionstemperatur von 573 K gesenkt. Die Strömungsgeschwindigkeit der jeweiligen Gase betrug dabei 150 mL_n/min.

3.2 Aufbau der Anlage

3.2.1 Übersicht und allgemeiner Aufbau

Abbildung 3.2–1 zeigt ein Schema der Versuchsanlage zur heterogen katalysierten Hydroisomerisierung von Benzol in der Gasphase. Die Anlage wird im Folgenden in den Kapiteln Gasversorgung, Benzoldosierung und Reaktor erläutert.

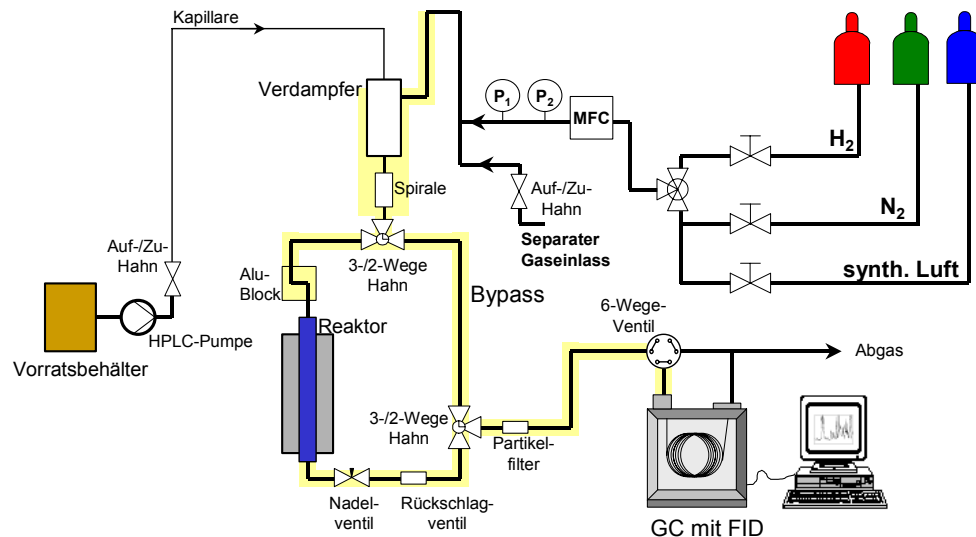


Abbildung 3.2–1: Schematische Darstellung der Reaktionsanlage, beheizte Zonen sind gelb unterlegt

Bei der Benzoldosierung wurde das Benzol mit einem Wasserstoffstrom gemischt und mit diesem durch die beheizte Zone der Anlage geführt.

In der beheizten Zone wurden die Rohrleitungen durch Heizbänder mit Trafos auf etwa 373 K gehalten. Mit Hilfe der beiden 3-/2-Wege-Hähne konnte dieser Gasstrom wahlweise über den Reaktor oder über die Bypass-Rohrleitung geführt werden.

Eine *online* Probennahme des Reaktand- und Produktgasstromes erfolgte über ein pneumatisches Sechs-Wege-Ventil mit anschließender Analyse im Gaschromatographen (siehe Kapitel 3.4).

3.2.2 Gasversorgung

Während der *in situ* Aktivierung des Katalysators wurden synthetische Luft (kurz: Luft oder synth. Luft), Stickstoff und Wasserstoff benötigt. Die Gasversorgung bestand daher aus diesen drei Gasen (Messer Wasserstoff 5.0, Messer Stickstoff 5.0, Messer synth. Luft 20,5 % O₂ in N₂). Des Weiteren verfügte die Anlage über einen separaten Gaseinlass. Über diesen konnten zusätzliche Gase eingespeist werden, um deren Retentionszeiten bei der Dosierung über das 6-Wege-Ventil zu bestimmen.

Bei den drei Gasen Wasserstoff, Stickstoff sowie Luft war der Gasdruck durch Druckminderer auf 0,5 MPa eingestellt.

Zur automatischen Umschaltung der Gasversorgung zwischen Wasserstoff, Stickstoff und Luft während der Aktivierung kamen drei Auf-/Zu-Magnetventile (Bürkert, Typ 6013 A2.0 FPM MS, 24 V DC) sowie ein 3-/2-Wege-Magnetventil (Bürkert, Typ 0300 E 5/64 FPM BR, WWE, 24 V DC) zum Einsatz. Dazu waren diese Magnetventile über 24 V Gleichstromnetzteile mit drei 220 V Zeitschaltuhren (Typ: Topica 500) verbunden (Abbildung 3.2–2).

Das Bürkert 3-/2-Wege-Magnetventil vom Typ WWE besitzt zwei Druckeingänge und einen Ausgang. Der Ausgang führt zur Anlage und kann wechselseitig auf jeweils einen der beiden Eingänge geschaltet werden.

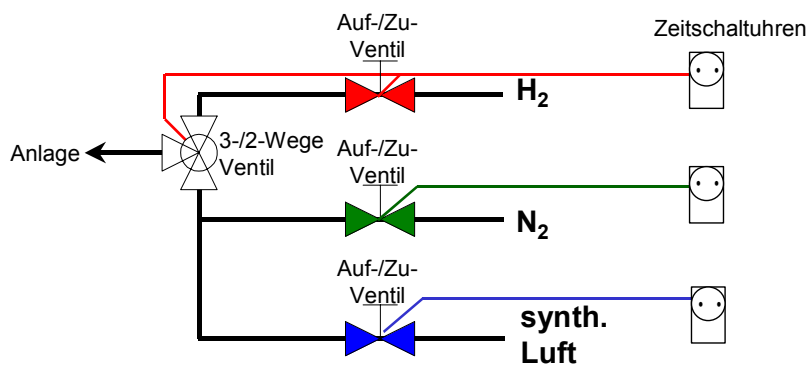


Abbildung 3.2–2: Schematische Darstellung der Magnetventilschaltung der Gasversorgung mit Wasserstoff, Stickstoff und synth. Luft

Das 3-/2-Wege-Magnetventil wurde aus Sicherheitsgründen eingebaut, um zu vermeiden, dass bei versehentlichem gleichzeitigen Einschalten von Wasserstoff und Luft explosive Gemische in die Anlage gelangen können. Deswegen wurde das 3-/2-Wege-Magnetventil gemeinsam mit dem Auf-/Zu-Magnetventil des Wasserstoffs an eine Zeitschaltuhr angeschlossen. Im stromlosen Zustand des 3-/2-Wege-Magnetventils konnte nur Stickstoff oder synthetische Luft in die Anlage gelangen. Bei Einschalten der Zeitschaltuhr für den Wasserstoff schaltete auch das 3-/2-Wege-Magnetventil um und es konnte nur noch Wasserstoff in die Anlage gelangen.

Der jeweilige Gasstrom wurde mit Hilfe eines Massendurchflussreglers (mass flow controller, MFC) der Firma Mättig Mess- und Regeltechnik (Bronkhorst High-Tec, Typ: F-201C-FA-33V) geregelt. Der MFC war auf 100 mL_n/min Propangas geeicht. Die Konversionsfaktoren für die hier verwendeten Gase befinden sich in Anhang 7.7. Soweit nicht anders angegeben war der Gasstrom konstant auf 150 mL_n/min Wasserstoff, Stickstoff bzw. Luft eingestellt. Die

Einstellung des Durchflusses wurde mit Hilfe eines MFC-Steuerungsgerätes von Bronkhorst High-Tec (Typ E-5514-EA) vorgenommen.

Anschließend floss er Gasstrom zur Erwärmung durch 50 cm beheizte Rohrleitung und mündete schließlich im Verdampfer der Anlage (Abbildung 3.2–1).

3.2.3 Benzoldosierung

Das für die Reaktion benötigte Benzol ist bei Raumtemperatur flüssig. Die Benzoldosierung erfolgte daher über eine HPLC-Pumpe von Techlab Instruments (Jasco Modell 880-PU). Die Fördermenge betrug bei den Messungen 0,050 mL/min.

Die Pumpe fördert das Benzol aus einem Vorratsgefäß über eine Kapillare in den Verdampfer (Abbildung 3.2–1, S. 41). Der Anschluss der Gasversorgung und der Benzolzufuhr an den Verdampfer ist in Abbildung 3.2–3 dargestellt. Die Kapillare mündete einen Millimeter in die Schüttung im Verdampfer, um eine pulsationsfreie Dosierung zu gewährleisten. Der leicht vorgewärmte Gasstrom kam somit mit dem Benzol erst auf der Verdampferschüttung in Kontakt.

Eine Spirale aus 60 cm Rohrleitung hinter dem Verdampfer diente zur Dämpfung von Druckstößen.

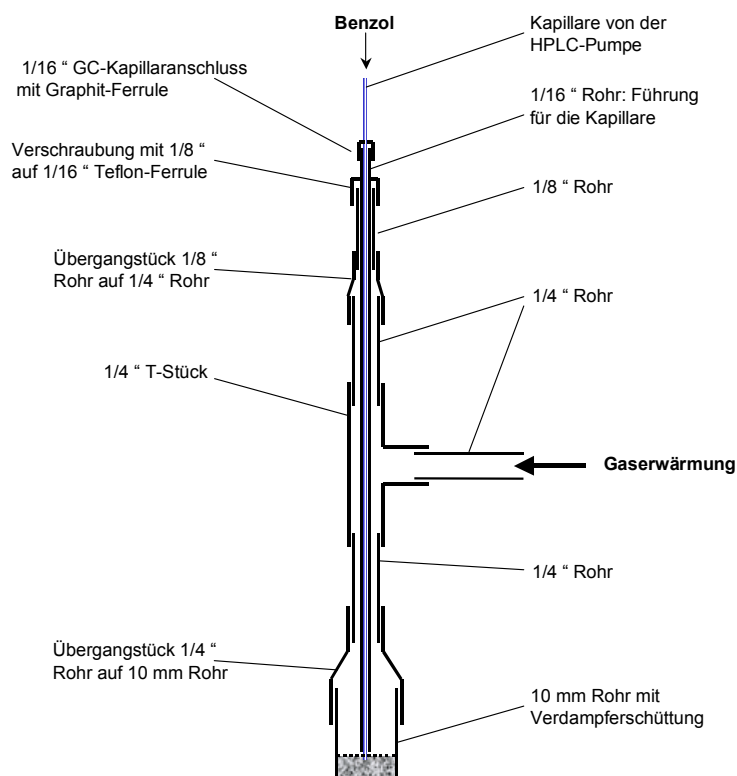


Abbildung 3.2–3: Schematische Darstellung der Benzol- und Gaszuführung zum Verdampfer
 Beim Verdampfer handelt es sich um ein Rohr mit 10 mm Durchmesser, in welches eine Schüttung aus 0,7 g feinen Aluminiumspänen (Abbildung 3.2–4) eingebracht war.

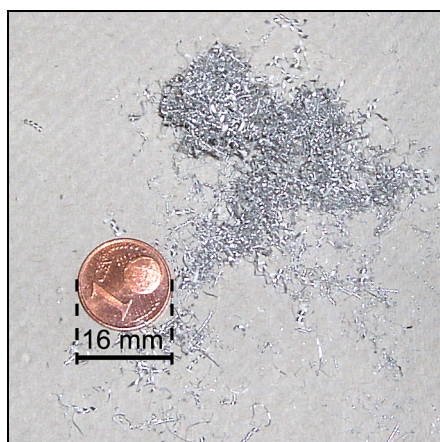


Abbildung 3.2–4: Aluminiumspäne des Verdampfers

Die Schüttung war etwa 10 cm hoch und lag auf einem feinen Drahtgitter auf. An die Schüttung des Verdampfers wurde durch unterschiedliche Wicklung eines Heizbandes ein Temperaturprofil angelegt (siehe Abbildung 3.2–5).

Abbildung 3.2–5 zeigt den schematischen Aufbau des Verdampfers. Durch die Führung mündete die Kapillare von der HPLC-Pumpe etwa einen Millimeter tief

in die Verdampferschüttung. Des Weiteren befanden sich zwei Thermolemente (Typ K) an der Außenwand des Reaktors.

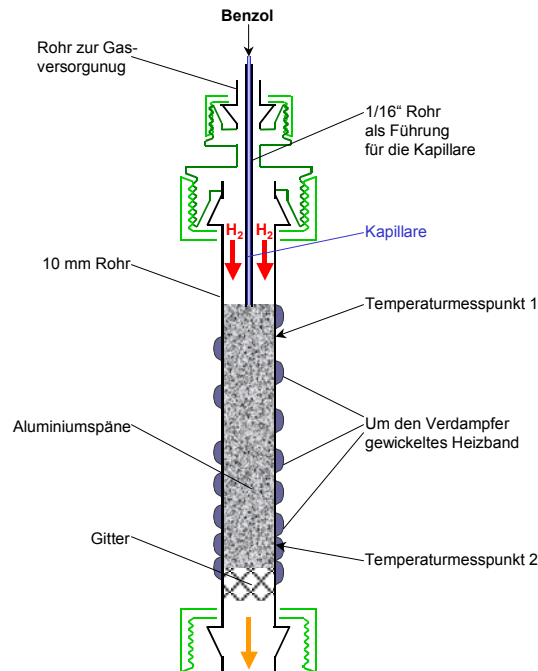


Abbildung 3.2–5: Schematische Darstellung des Verdampfers

Im Betrieb mit Benzol lag die gemessene Temperatur am oberen Messpunkt (Abbildung 3.2–5: Temperaturmesspunkt 1) bei etwa 60 °C und am unteren (Abbildung 3.2–5: Temperaturmesspunkt 2) bei etwa 95 °C. Der Siedepunkt von Benzol beträgt 80,1 °C. Ohne Benzolzugabe lagen die Temperaturen bei 67 °C am Anfang und 103 °C am Ende der Schüttung.

Während der Katalysatoraktivierung war die Benzolzufuhr abgeschaltet. Für die katalytischen Messungen wurde der Verdampfer nach Einschalten der Benzolzufuhr zunächst etwa eine Stunde über den Bypass der Anlage betrieben, damit sich stationäre Verhältnisse im Verdampfer einstellen konnten.

3.2.4 Der Reaktor

Beim Reaktor handelte es sich um einen beheizbaren 3/8" Rohrreaktor (9,5 mm Außendurchmesser, 22 cm Länge). Am oberen Ende befand sich ein übergestülptes und verschweißtes 12 mm Rohrstück mit der Reaktorverschraubung (Abbildung 3.2–8). Der Reaktorinnendurchmesser betrug 7,7 mm.

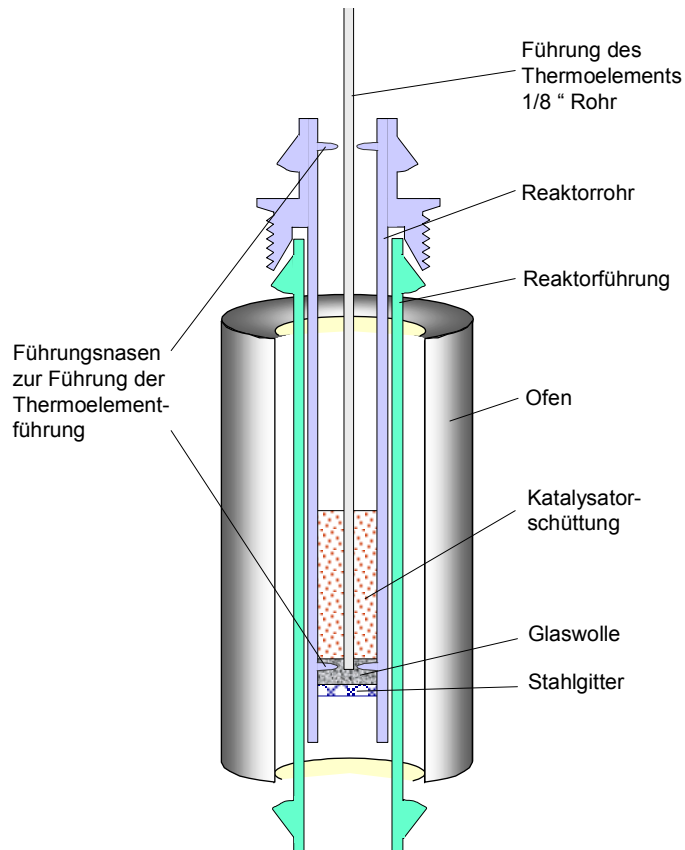


Abbildung 3.2–6: Schematischer Aufbau des Reaktors

Abbildung 3.2–6 stellt schematisch den Aufbau des Reaktors dar. Bei der Reaktorführung (Abbildung 3.2–6: grün) handelte es sich um ein 12 mm Rohr (Innendurchmesser 9,6 mm), welches unten direkt mit der weiteren Anlage verbunden war. In dieses 12 mm Rohr wurde das 3/8“ (9,5 mm) Reaktorrohr eingehängt (Abbildung 3.2–6: blau).

Im 3/8“ Reaktorrohr befand sich ein eingeschweißtes Stahlgitter. Darauf wurde eine Schicht Glaswolle gepackt, damit die Katalysatorschüttung (Kornfraktion 200-315 μm) nicht durch das Gitter rieselte. Bei anfänglichen Messungen wurde mit Quarzwolle anstelle von Glaswolle gearbeitet. Die Quarzwolle erwies sich jedoch als zu fein und instabil und wurde bei höherem Druck durch die Maschen des Gitters gedrückt. Soweit nicht anders angegeben wurde daher bei den Messungen Glaswolle verwendet.

Das Reaktorrohr musste bei den Messungen mit den verschiedenen Katalysatoren häufig ein- und ausgebaut werden. Des Weiteren unterlag es starken Temperaturschwankungen. Dies führt leicht zu Ermüdungserscheinungen, welche dann zu Leckstellen führen können. Um zu

vermeiden, dass es zu einem unbemerkten internen Bypass um die Katalysatorschüttung herum kommen kann (Abbildung 3.2–7), wurde eine spezielle Reaktorverschraubung verwendet. Diese ist in Abbildung 3.2–8 schematisch dargestellt. Am oberen Ende des 3/8“ Rohres ist das schwarz gekennzeichnete 12 mm Rohr übergestülpt und verschweißt. Ebenso ist die blau gekennzeichnete Verschraubung verschweißt. Mögliche Leckstellen an den Verschraubungen sind so nach außen gerichtet und erkennbar.

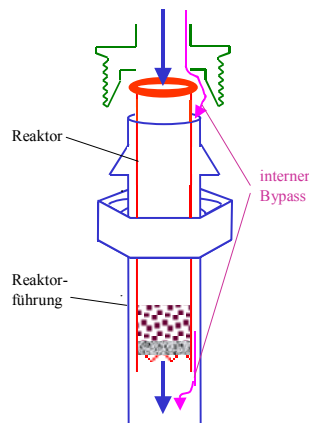


Abbildung 3.2–7: Möglicher interner Bypass um die Reaktorschüttung herum

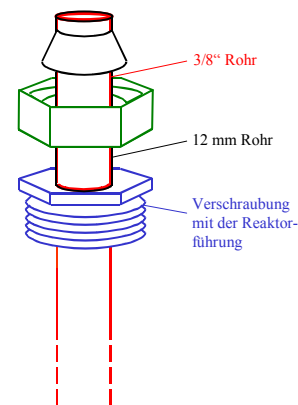


Abbildung 3.2–8: Reaktorverschraubung des Reaktors

Des Weiteren befanden sich im Reaktor oben und unten je drei Führungsnasen (siehe Abbildung 3.2–6). Diese dienten zur Führung eines 1/8 “ Rohres (3,2 mm Außendurchmesser), welches dadurch in der Mitte des Reaktorrohres positioniert war. Das 1/8 “ Rohr war am unteren Ende verschlossen und diente als Thermoelementführung für die Temperaturmessung im Reaktor.

Diese Thermoelementführung war fest mit dem in Abbildung 3.2–1 oberhalb des Reaktors dargestellten Alu-Block verbunden. Der aufgeschraubte Alu-Block ist in Abbildung 3.2–9 gezeigt..

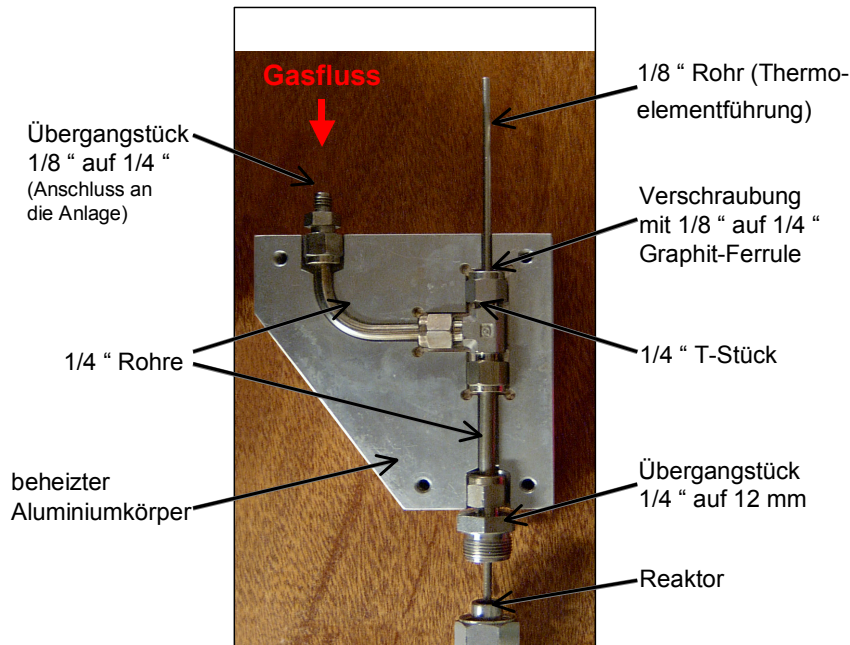


Abbildung 3.2-9: geöffneter Alu-Block.

Dadurch war die Position der Thermoelementführung im Reaktor stets gleich.

Die Temperaturregelung des Ofens in Abbildung 3.2-6 erfolgte über einen programmierbaren Sollwertgeber (ZFK Sollwertgeber PSG 5189/49) mit angeschlossenem, regelbarem Trafo (ZFK Temperaturregler TRPS 4966₅₉). Das an den Sollwertgeber angeschlossene Thermoelement befand sich in der oben beschriebenen Thermoelementführung im Reaktor.

Des Weiteren war das Thermoelement des Reaktors parallel an ein Thermometer (Votcraft K204) angeschlossen. Dies ermöglichte eine *online* Aufzeichnung des Temperaturverlaufs und Übertragung der Daten an einen angeschlossenen PC.

Die Druckmessung erfolgte über die beiden Druckmessköpfe P_1 und P_2 (Abbildung 3.2-1, S.41). Druckmesskopf P_1 (Haenni Typ EDA 410/111, 133/075) diente zur Anzeige des aktuellen Druckes über ein Druckanzeigergerät (Haenni ZEP 200/216, 112/075/VTE 0034). Druckmesskopf P_2 (Haenni Typ EDA 410/311, 133/075) war zur *online* Aufzeichnung des Druckverlaufs mit einem an den PC angeschlossenen Amperemeter (Votcraft VC820, Typ PeakTech 4370 mit RS-232-Schnittstelle) verbunden.

Die Einstellung des Reaktionsdruckes erfolgte über ein Nadelventil nach dem Reaktor (Abbildung 3.2-1, S.41).

3.3 Versuchsdurchführung

Die heterogen katalysierte Hydroisomerisierung in der Gasphase wurde in der in Kapitel 3.2 dargestellten Versuchsanlage durchgeführt.

Die Katalysatoren wurden vor den Messungen nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode *in situ* aktiviert. Während dieser Aktivierung war die maximale Heizleistung des Temperaturregelsystems nicht begrenzt (220 V), um eine Reaktortemperatur von 773 K zu erreichen. Dies führte zu einem sinusartigen Temperaturverlauf bei der Katalysatoraktivierung, da das Temperaturregelsystem unterhalb des Sollwertes mit einer Heizperiode begann und die Temperatur aufgrund der hohen Heizleistung über den eingestellten Sollwert hinaus anstieg. Daher schwankten die tatsächlichen Temperaturen während der Aktivierung um -5 K bis $+50$ K um die in Abbildung 3.1–1 (S. 40) dargestellten Ziel-Temperaturen.

Während den katalytischen Messungen wurde die maximale Heizleistung der Reaktortemperaturregelung auf 115 V begrenzt, wodurch diese Schwankungen vermieden werden konnten. Dies führte dazu, dass die eingestellte Temperatur des Sollwertgebers mit der tatsächlich erreichten Temperatur nicht übereinstimmte. Zum Erreichen einer Temperatur von 573 K musste der Sollwertgeber bei diesen Bedingungen auf 595 K eingestellt werden. Ohne Reaktion am Katalysator lag die gemessene Reaktortemperatur damit bei 573 bis 574 K. Während den katalytischen Messungen stieg die Reaktortemperatur auf Grund der Exothermie der Reaktion in der Regel um ein bis zwei Kelvin an, so dass die katalytischen Messungen soweit nicht anders angegeben bei 574 bis 576 K durchgeführt wurden.

Die für die katalytischen Messungen erforderliche Benzolzufuhr wurde unmittelbar vor Messbeginn (wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben) zunächst eine Stunde über den Bypass betrieben. Die Konstanz des Benzolflusses über den Bypass wurde durch *online* Messungen mit dem Gaschromatographen anhand der Benzolpeakfläche überwacht.

Anschließend wurde durch Umschalten der beiden 3-/2-Wege-Hähne (siehe Abbildung 3.2–1) der Gasstrom über den Reaktor geleitet und die Aufzeichnung der Messdaten (Temperatur, Druck, GC) gestartet. Ebenfalls wurde, falls Notwendig, eine Anpassung des Druckes mit Hilfe des Nadelventils (siehe

Abbildung 3.2–1) auf 400 kPa vorgenommen. Bedingt durch die Genauigkeit des Nadelventils wich der einstellbare Druck in der Regel um bis zu 10 kPa von den gewünschten 400 kPa ab.

Während des Umschaltens der beiden 3-/2-Wege-Hähne wurde auch die *online* Analyse des Gasstromes mit dem Gaschromatographen gestartet. Soweit nicht anders angegeben wurde in etwa fünf Minuten Abständen die Zusammensetzung des Gasstromes mit dem GC analysiert.

Die Messdauer der Reaktion betrug meist vier Stunden. Bei den länger andauernden Messungen wurden nach 4 Stunden die Abstände zwischen den GC-Probennahmen auf eine Stunde erhöht.

Der flüssige Benzolstrom war auf 0,05 mL/min eingestellt. Dies entspricht nach idealem Gasgesetz einem Gasstrom von 12,5 mL_n/min (Berechnung siehe Anhang 7.5). Der Wasserstoffgasstrom wurde durch den MFC geregelt und betrug 150 mL_n/min. Bei Annahme idealen Verhaltens bedeutet dies, dass der Wasserstoff in vierfachem Überschuss bezüglich der vollständigen, stöchiometrischen Hydrierung von Benzol vorlag.

3.4 GC-Analytik und Auswertung

3.4.1 *Online Gaschromatographie*

Die *online* Analyse der Zusammensetzung des Produktgasstromes erfolgte mit einem HP 6890 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID). Die Parameter sind in Tabelle 3.4–1 aufgeführt. Die Gasversorgung des Gaschromatographen erfolgte mit Wasserstoff 5.0, Stickstoff 5.0 sowie getrockneter und komprimierter Luft (Kaeser Kompressoranlage mit Kältetrockner).

Die automatische *online* Probennahme wurde durch ein pneumatisches 6-Wege-Ventil (Valco A60 Valve) durchgeführt. Die Temperatur des 6-Wege-Ventils betrug 383 K (110 °C), das Volumen der Probenschleife 1,0 mL. Bei der Dosierung wurde die Probenschleife 30 Sekunden lang auf den GC-Inlet umgeschaltet. Im Normalbetrieb wurde die Probenschleife permanent mit dem Reaktand- und Produktgasstrom gespült

Tabelle 3.4–1: Gaschromatographie-Parameter

HP GC 6890	
Trägergas	Wasserstoff
Temperatur	313 K
Durchfluss	2 mL/min
Inlet	Split 200 : 1
Inlettemperatur	523 K
Splitgas	Wasserstoff
Säule	HP-1
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	0,32 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektorheizung	558 K
Brenngas Wasserstoff	40 mL/min
Luft	450 mL/min
Make-Up Gas N ₂	45 mL/min

3.4.2 *Peak-Identifikation und Retentionszeiten*

In Abbildung 3.4–1 ist ein Gaschromatogramm der *online* Probennahme des Produktgasstromes dargestellt.

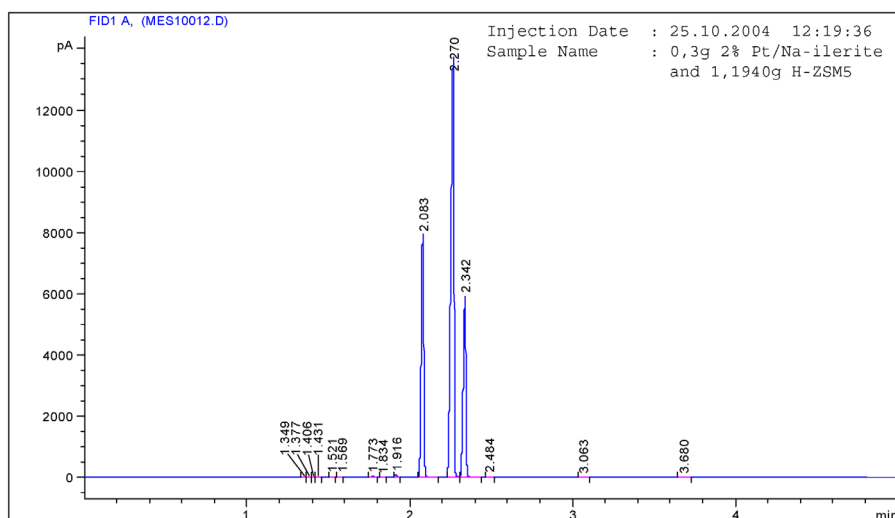


Abbildung 3.4–1: Gaschromatogramm bei *online* Probenahme bei der Umsetzung von Benzol an 0,3 g 2 % Pt/Na-Ilerit mit 1,1940 g H-ZSM5, mechanisch durch Mörsern gemischt, bei 575 K Reaktionstemperatur nach einer Stunde Reaktionszeit.

Die drei höchsten Peaks entsprechen dem Edukt Benzol sowie den Hauptprodukten Cyclohexan und Methylcyclopentan. Die Retentionszeiten sind in Tabelle 3.4–2 aufgeführt.

Tabelle 3.4–2: Retentionszeiten des Edukts und der Hauptprodukte bei der *online* Probennahme

Retentionszeit (min)	Substanz
2,08 ±0,01	MCP
2,27 ±0,03	Benzol
2,34 ±0,01	CyH

Die größere Abweichung der Retentionszeit beim Benzol ergab sich dadurch, dass es bei geringem Umsatz der Reaktion zu einem großem Benzolanteil im Produktgasstrom kam. Dies führte zu einem leichten Fronting und Tailing des Benzolpeaks. Insgesamt waren die Abweichungen der Retentionszeiten somit vernachlässigbar gering.

Des Weiteren fanden sich eine Reihe weiterer kleiner Peaks in den Gaschromatogrammen des Produktgasstromes der verschiedenen Messungen.

Zur Identifikation der Peaks wurden Produktgasströme mit einer Gasmaus aufgefangan und anschließend manuell in einen HP 6890 Gaschromatographen mit Quadrupol Massenspektrometer (GC-MS) injiziert. Die Analyseparameter des GC-MS sind in Tabelle 3.4–3 aufgeführt.

Tabelle 3.4–3: Gaschromatographie-Parameter des GC-MS

HP GC 6890 mit MSD 5973	
Trägergas	Helium
Durchfluss	1,3 mL/min
Inlet	Split 5 : 1
Inlettemperatur	523 K (250 °C)
Splitgas	Helium
Säule	HP-Pona
Säulenlänge	50 m
Säulendurchmesser	0,2 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Detektor	Quadrupol Massenspektrometer (MSD)
Leitung zum MSD	423 K
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	228 K
Haltezeit der Starttemperatur	5 min
Aufheizrate bis T ₁	10 K/min
Temperatur T ₁	278 K
Aufheizrate bis T ₂	15 K/min
Endtemperatur T ₂	513 K
Haltezeit der Endtemperatur	1 min
Gesamtdauer	30 min

Durch Vergleiche mit der Spektrendatenbank des GC-MS wurden die möglichen Produkte identifiziert. Sofern vorhanden, wurden Referenzsubstanzen der vermuteten Produkte anschließend manuell in das GC und in der Regel auch in das GC-MS eingespritzt, um die entsprechenden Peaks zuzuordnen (Tabelle 3.4–4).

Bei den Messungen mit den Referenzsubstanzen (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Pentan, 2,3-Dimethyl-Butan, 2-Methyl-Pentan, n-Hexan, Methylcyclopentan, Benzol, Cyclohexan, n-Heptan, Toluol und o-Xylol) konnten neben dem Hauptpeak der Referenzsubstanz häufig noch kleinere Peaks von Verunreinigungen gefunden werden. Diese wurden soweit möglich mit Hilfe der Spektren-Datenbank des GC-MS zugeordnet.

Des Weiteren wurde eine Stadtgasprobe vermessen und noch unbekannte Peaks wurden ebenfalls mit Hilfe der Datenbank des GC-MS zugeordnet (Tabelle 3.4–4). So konnte *iso*-Butan zugeordnet werden.

Die Retentionszeiten der relevanten Substanzen sind in Tabelle 3.4–4 angegeben. Die Herkunft der Referenzsubstanzen ist in Anhang 7.3 aufgeführt.

Tabelle 3.4–4: Retentionszeiten verschiedener Substanzen bei manueller Injektion im GC sowie GC-MS

Substanz	GC (min)	GC-MS (min)
Methan	1,32	3,0
Ethan	1,32	3,3
Ethen	1,32	nicht gemessen
Propan	1,34	5,1
Propen	1,34	nicht gemessen
<i>iso</i> -Butan ¹	1,38	8,0
n-Butan ²	1,40	9,1
2-Methyl-Butan ^{3,4}	1,48	12,6
n-Pentan	1,52	13,5
2,2-Dimethyl-Butan ^{4,5}	1,62	14,4
Cyclopentan ^{3,5}	1,72	15,2
2,3-Dimethyl-Butan	1,73	15,3
2-Methyl-Pentan	1,73	15,4
3-Methyl-Pentan ⁶	1,78	15,3

Substanz	GC (min)	GC-MS (min)
n-Hexan	1,89	16,3
MCP	2,03	17,0
Benzol	2,23	17,6
Cyclohexan	2,34	17,8
n-Heptan	2,75	nicht gemessen
Methylcyclohexan ⁵	3,04	19,3
Toluol	3,63	20,1
<i>o</i> -Xylol	8,40	nicht gemessen

¹ Stadtgasprobe vom 16.9.2004

² 0,05 % Verunreinigung des Ethan 3.5

³ Verunreinigung des n-Pentan 95%

⁴ Verunreinigung des 2,3-Dimethyl-Butan

⁵ Verunreinigung des Cyclohexan

⁶ Verunreinigung des MCP

Retentionszeiten der *online* Probennahme im Vergleich zur manuellen Injektion und Substanz-Zuordnung der Peaks bei *online* Probennahme

Einige Stoffe (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Cyclohexan und Benzol) wurden auch über das 6-Wege-Ventil des GC's *online* injiziert. Dazu wurde bei Gasen der separate Gaseingang (siehe Abbildung 3.2–1, S. 41) verwendet. Die Flüssigkeiten wurden über die HPLC-Pumpe und den Verdampfer dosiert. Die Messungen erfolgten im Wasserstoffgasstrom über den Bypass der Anlage.

Die durch *online* Probennahme gemessenen Retentionszeiten wichen dabei leicht von denen der manuell eingespritzten Proben ab. Dabei waren die durch manuelles Einspritzen ermittelten Retentionszeiten in der Regel etwas niedriger als die der *online* Probennahme. Des Weiteren war die Streuung bei der manuellen Einspritzung in der Regel größer als bei der automatischen Injektion über das 6-Wege-Ventil.

Die Abweichung der Retentionszeiten der *online* Messung über das 6-Wege-Ventil gegenüber dem manuellen Einspritzen betrug etwa 0,03 min. Auf Grundlage dieser Informationen erfolge die Zuordnung der Peaks des Produktgasstromes bei *online* Probennahme. Diese ist in Tabelle 3.4–5 aufgeführt.

Tabelle 3.4–5: Zuordnung der Peaks des Produktgasstromes bei *online* Probennahme

Retentionszeit (min)	Bezeichnung	Mögliche Substanzen
1,35	C ₁ & C ₂	Ethan, Methan, Ethen
1,37	C ₃	Propan, Propen
1,41	<i>iso</i> -Butan	Iso-Butan
1,43	n-Butan	n-Butan
1,52	<i>i</i> -Pentan	2-Methyl-Butan
1,57	n-Pentan	n-Pentan
1,76	<i>i</i> -Hexane & CycloPentan	Cyclopentan, 2,3-Dimethyl-Butan, 2-Methyl-Pentan
1,83	<i>i</i> -Hexane & CycloPentan	3-Methyl-Pentan
1,92	n-Hexan	n-Hexan
2,08	MCP	Methylcyclopentan
2,27	Benzol	Benzol
2,34	CyH	Cyclohexan
2,48	<i>i</i> -Heptan	<i>i</i> -Heptan ¹
2,76	n-Heptan	n-Heptan
3,06	MCH	Methylcyclohexan
3,67	Toluol	Toluol

¹ vermutlich *i*-Heptan, nicht näher untersucht

Die Retentionszeiten der Gase Methan und Ethan bzw. Ethen sind sehr ähnlich. Durch Mischen von Methan und Ethan in einer Gasspritze mit anschließender Analyse im GC konnte festgestellt werden, dass keine Trennung der Substanzen bei den Trennbedingungen des GC's (siehe Tabelle 3.4–1) möglich war.

Bei der Substanz mit der Retentionszeit 2,48 min handelt es sich vermutlich um ein *i*-Heptan, da die Retentionszeiten der verzweigten Alkane immer etwas niedriger lagen als die der Unverzweigten. Die genaue Struktur der Substanz

wurde nicht überprüft aufgrund des nur sehr geringen Anteils dieser Substanz im Produktgasstrom.

3.4.3 Response-Faktoren

Für die gaschromatographische Analyse wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Bei den in dieser Arbeit detektierten Verbindungen handelte es sich ausschließlich um Kohlenwasserstoffe. Die resultierenden Signale sind daher annähernd proportional zur Anzahl der verbrannten Kohlenstoffatome. Abweichungen aufgrund der leicht unterschiedlichen chemischen Bindung der Kohlenwasserstoffatome sind nur gering, daher wurde ein relativer Responsefaktor von eins für die detektierten Kohlenstoffatome der verschiedenen Substanzen angenommen.

Zur Belegung dieser Annahmen finden sich im Anhang 7.4 experimentell ermittelte und theoretisch abgeschätzte Daten verschiedener Kohlenwasserstoffe.

3.4.4 Umsatz, Ausbeute, Selektivität

Da für die Responsefaktoren der verschiedenen Substanzen der Wert Eins angenommen wurde, sind die Peakflächen der Gaschromatogramme proportional zur Menge der Kohlenstoffatome. Daher erhält man die im Folgenden ermittelten Werte für den Umsatz, die Ausbeuten und die Selektivitäten in Kohlenstoff-Prozent (C-%).

Der Umsatz bezogen auf die stöchiometrisch begrenzte Komponente Benzol berechnet sich wie folgt:

$$X = 1 - \frac{A_{\text{Benzol}}}{\sum_{i=1}^k A_i} \quad \text{Gl. 3-1}$$

A_i Peakfläche A der Komponente i

$\sum_{i=1}^k A_i$ Gesamtpeakfläche aller Produkte und Edukte

k Anzahl der Produkte und Edukte im Chromatogramm

Für die Ausbeute Y_p des jeweiligen Produkts P gilt:

$$Y_p = \frac{A_p}{\sum_{i=1}^k A_i} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die Selektivität S_p , mit der sich ein Produkt P gebildet hat, beträgt:

$$S_p = \frac{Y_p}{X} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Um die hier ermittelten Daten in C-% mit molaren Verhältnissen zu vergleichen, kann man die Peakfläche einer Komponente i mit ihrem jeweiligen relativen molaren Responsefaktor (RMR) multiplizieren oder annehmen, dass die molaren Verhältnisse annähernd den hier bestimmten C-Atom-Verhältnissen entsprechen (siehe dazu Anhang 7.4).

3.5 Messfehler und Messgenauigkeit

3.5.1 Allgemeines

Zur begrifflichen Klärung werden im Weiteren die zusammengehörigen Gaschromatogramme einer Messreihe als Messung bezeichnet. Einzelne Punkte dieser Messreihe werden als Gaschromatogramm bezeichnet.

Wägegenauigkeit

Die für die Messungen verwendeten Katalysatoren wurden mit einer Analysenwaage ausgewogen. Die Messgenauigkeit der Waage betrug $\pm 0,5$ mg.

Genauigkeit der Temperatur- und Druckmessung

Die aufgetretenen Temperatur und Druckabweichungen sind bereits in der Versuchsdurchführung (Kapitel 3.3) beschrieben.

Die gerätebedingte Messgenauigkeit der Temperatur lag bei ± 1 K.

Die mit dem Computer über das Amperemeter in mA aufgezeichneten Ströme des Druckmesskopfes P_2 wurden durch den Konversionsfaktor 500 hPa/mA in den Druck umgerechnet. Mit dem Amperemeter konnten somit Messwerte in Intervallen von 0,5 kPa aufgezeichnet werden. Aufgrund der gerätebedingten Messgenauigkeit des Amperemeters lag die somit erreichte Messgenauigkeit des Drucks bei ± 10 kPa.

Die Gerätespezifikationen befinden sich in Anhang 7.6

Gasflussregelung

Die Gasflussregelung erfolgte mit einem auf Propangas geeichten MFC (siehe 3.2.2). Dieser MFC war bei den Messungen konstant auf 51,0 % eingestellt. Mit den in Anhang 7.7 angegebenen Konversionsfaktoren ergibt sich damit für H_2 ein Gasfluss von 151 mL/min und bei N_2 bzw. Luft ein Fluss von 150 mL/min. Aufgrund der Ungenauigkeit der Konversionsfaktoren ist dieser Wert mit einem Fehler von ± 3 mL/min behaftet.

Da der Wasserstoff während der Reaktion in vierfachem Überschuss bzgl. der Hydrierung von Benzol zugeführt wurde, sollten diese relativ kleinen Abweichungen keine Auswirkungen auf die Messergebnisse haben.

3.5.2 Bestimmungsgrenze des GC

Ein Peak in der Nähe der Größenordnung des Untergrundrauschens lässt sich nur noch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aus dem Untergrund heraus identifizieren. Um statistische Sicherheiten von 95 bis 99 % zu erzielen, gilt als kleinste nachweisbare Menge ein Peak, der mindestens zwei- bis dreimal so hoch ist wie das Grundrauschen. Zur quantitativen Bestimmung ist die Nachweisgrenze aber noch zu unsicher, da der relative Fehler zu hoch ist. Als Bestimmungsgrenze wurde ein Signal/Rauschverhältnis (S/R) von 5:1 angenommen [62].

Zur Bestimmung des Fehlers bei den Messungen der Peakflächen werden Informationen über das Rauschen der Peakflächen benötigt. Die mit dem automatischen Integrator des GC betrachtete Breite der kleineren Peaks des GC lag bei etwa 0,06 min. Die Multiplikation der Höhe des Detektorrauschens mit dieser Peakbreite ergab einen Wert von etwa 0,4 Flächeneinheiten. Das Rauschen der Peakfläche bei den kleineren Peaks lag also bei etwa 0,4 Flächeneinheiten.

Als Bestimmungsgrenze kann daher ein Signal von etwa 2 Flächeneinheiten angenommen werden. Dies entspricht bei einer Gesamtpeakfläche von etwa 30.000 bis 40.000 Flächeneinheiten in den Gaschromatogrammen einem Anteil von etwa 0,007 % bis 0,005 %. Bei einer Gesamtpeakfläche von etwa 30.000 Flächeneinheiten können also Stoffe mit ein Anteil von etwa 0,007 % noch sicher quantitativ erfasst werden.

3.5.3 Verunreinigungen des Eduktes

Beim Edukt Benzol handelte es sich um eine Abfüllung des Chemikalienlagers der Universität Oldenburg. Nach den Gaschromatogrammen des Benzols über den Bypass war dieses mit etwa 0,05 % Methylcyclohexan sowie Spuren (< 0,01 %) von n-Heptan und des nicht näher spezifizierten *i*-Heptans (siehe Abschnitt 3.4.2) verunreinigt, die Reinheit betrug somit 99,9 %.

3.5.4 Blindversuch mit leerem Reaktor

Es wurde unter anderem eine Messung bei 573 K und 405 ±4 kPa mit einem leeren Reaktor durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass es zu keiner signifikanten Umsetzung des Benzols kam. Es wurde nur ein sehr geringer Umsatz von $X < 0,25\%$ beobachtet.

Dieser Umsatz ist so gering, dass er im Vergleich zu den späteren Ergebnissen unterhalb der Messschwankungen lag. Es kann also festgehalten werden, dass ohne Katalysator keine Reaktion stattfindet.

3.5.5 Quantifizierung der Messschwankungen

Die ermittelten Verläufe der Peakflächen unterlagen leichten Schwankungen. Um diese Schwankungen zu Quantifizieren, wird als Kriterium der Messgenauigkeit die Schwankung der Gesamtpeakfläche der Gaschromatogramme über die Messzeit herangezogen.

Konstanz der Gesamtpeakfläche

Die Gesamtpeakfläche ist proportional zur Gesamtmenge der in den GC injizierten Kohlenstoffatome. Des Weiteren hat die Probenschleife des GC ein konstantes Gasvolumen. Einzige Kohlenstoffquelle war das Benzol im Eduktgasstrom. Die Kohlenstoffmenge des Edukt- und des Produktgasstromes ist somit konstant.

Ändert sich das Gasvolumen bei der Reaktion nicht, so ist die in den GC injizierte Menge an Kohlenstoffatomen konstant. Daher ist die Gesamtpeakfläche beim Produktgasstrom gleich der Gesamtpeakfläche des Eduktgasstromes.

Aufgrund von Änderungen des Gasvolumens bei der Reaktion ist dieser Zusammenhang jedoch nur näherungsweise richtig und es ergibt sich eine Abhängigkeit der Gesamtpeakfläche des Produktgasstromes vom Umsatz. Dies ist in Anhang 7.8 näher aufgeführt.

Abbildung 3.5–1 zeigt den Verlauf der Benzolpeakfläche des Eduktgasstromes und Abbildung 3.5–2 den Verlauf der Gesamtpeakfläche des Produktgasstromes.

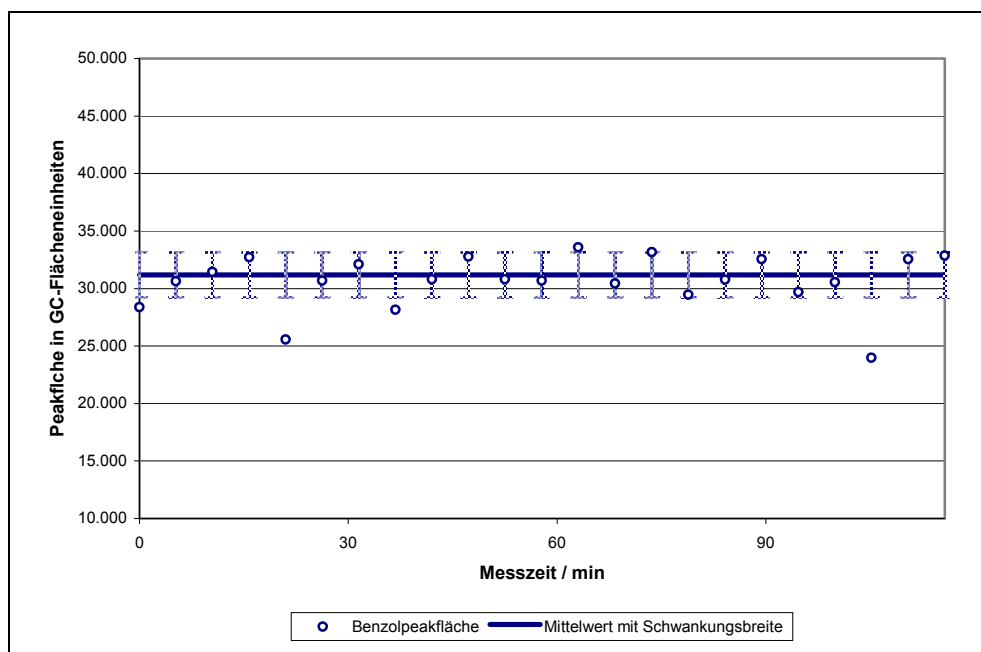


Abbildung 3.5-1: Messung des Benzolstroms über den Bypass unmittelbar vor Messung A. Die Standardabweichung der Benzolpeakfläche betrug etwa 6 %.

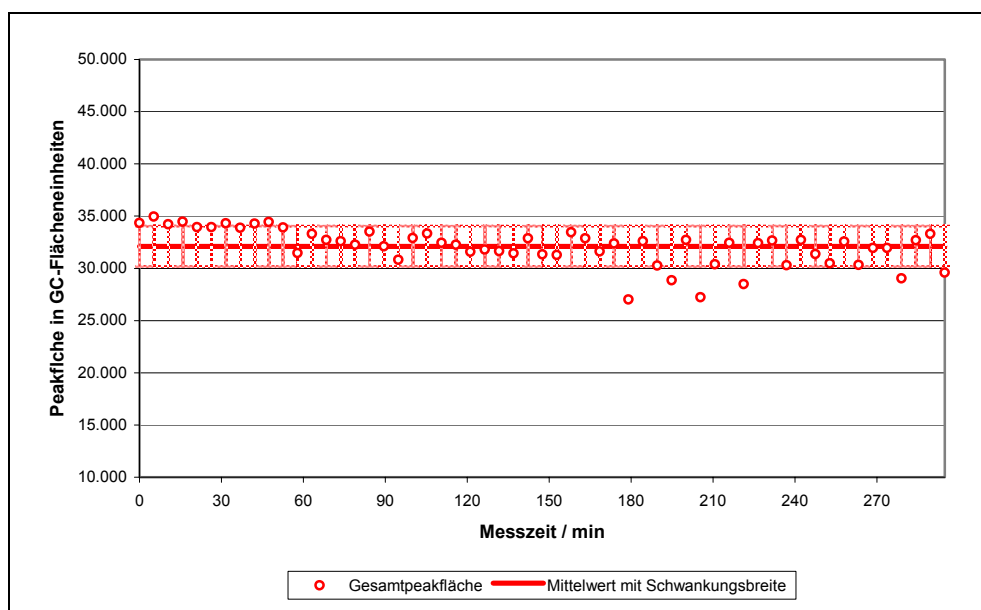


Abbildung 3.5-2: Gesamtpeakfläche der Messung A mit einem durch Mörsern mechanisch gemischten Katalysator aus 0,3 g 2 %-Pt/Na-Ilerit und 1,1940 g H-ZSM5 bei 0,4 MPa und 375 K. Die Standardabweichung der Gesamtpeakfläche betrug etwa 6 %.

Aufgrund der diskutierten Erläuterungen sollten die Verläufe näherungsweise gleich sein. Ein Vergleich der beiden Abbildungen bestätigt dies. Es ergaben sich zwar einige Abweichungen zu niedrigeren Peakfläche (siehe folgender Abschnitt 3.5.6), die gemessene Benzolpeakfläche entspricht jedoch im Rahmen der Messschwankungen näherungsweise der gemessenen Gesamtpeakfläche bei der Reaktion. Daher wurde die Gesamtpeakfläche zur Bestimmung der Messgenauigkeit herangezogen.

Größe der Messchwankungen

Anhand des Gesamtpeakflächenverlaufs wurden die verschiedenen durchgeführten Messungen betrachtet. Die Standardabweichungen der Schwankungen der Gesamtpeakfläche innerhalb einer Messreihe lagen bei den verschiedenen Messreihen in der Regel bei etwa drei bis sechs Prozent. Im selben Verhältnis schwankten auch die entsprechenden zugrundeliegenden Peakflächen der einzelnen Substanzen.

3.5.6 Schwankungen der Benzoldosierung

In Abbildung 3.5–1 und Abbildung 3.5–2 sind einige Messpunkte mit signifikant niedrigeren Gesamtpeakflächen aufgetreten. Da diese unabhängig von der Reaktion auch über den Bypass auftraten, liegt die Ursache möglicherweise in Schwankungen der Dosierung begründet.

Messungen über den Bypass zeigten, dass bei stets gleichem Benzol : Wasserstoff-Verhältnis höhere Benzolflüsse zu geringeren Schwankungen führten. Des Weiteren kam es bei niedrigeren Benzolflüssen zu starken Einbrüchen der Benzolpeakfläche. Ein bei den Messungen über den Bypass als interner Standard zugefügter Methanstrom (über einen MFC geregelt) zeigte diese Schwankungen nicht, so dass ein Einfluss des 6-Wege-Ventils weitgehend ausgeschlossen werden konnte. Die Schwankungen schienen daher maßgeblich mit der Benzoldosierung (HPLC-Pumpe und Verdampfer) zusammenzuhängen.

Bei einem flüssigen Benzolstrom von 0,05 mL/min ergaben sich die hier angegebenen akzeptablen Schwankungen von etwa drei bis sechs Prozent mit nur wenigen Abweichung zu niedrigeren Gesamtpeakflächen.

3.5.7 Abweichungen mit der Wasserstoffdosierung

Die ermittelte Gesamtpeakfläche war bei den verschiedenen Messreihen nicht immer gleich. Es konnte jedoch eine Korrelation der Gesamtpeakfläche mit dem automatischen Wechsel der Wasserstoffflasche gefunden werden.

Während den Messungen wurde die Wasserstoffflasche zweimal gewechselt, so dass insgesamt drei verschiedene Wasserstoffflaschen bei den Messungen verwendet wurden. Bei allen handelte es sich um Wasserstoff 5.0 von Messer.

Mit der ersten Wasserstoffflasche lag die Gesamtpeakfläche der Gaschromatogramme der jeweiligen Messreihen bei 30.000 bis 35.000 Flächeneinheiten. Bei der zweiten Flasche ergaben sich Gesamtpeakflächen von 40.000 bis 45.000 Flächeneinheiten. Und bei der dritten Gasflasche lagen die Gesamtpeakflächen wiederum bei etwa 30.000 Flächeneinheiten.

Da die Probenschleife des 6-Wege-Ventils ein konstantes Volumen hat, könnte ein anderer Wasserstoffanteil im Gasstrom dieses Phänomen erklären. Aufgrund der Dosierung mit dem MFC sollte die eingebrachte Menge an Wasserstoff in die Anlage jedoch konstant sein. Ein Zusammenhang dieser Unregelmäßigkeiten mit der Benzoldosierung wurde nicht gefunden. Eine Erklärung dieses Phänomens, sowie mögliche Auswirkungen auf die Messergebnisse konnten im Rahmen der Diplomarbeit nicht gefunden werden.

3.6 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der Hydroisomerisierung von Benzol wurden zwei Messungen (Messung A und B) bei jeweils 575 K und 0,4 MPa betrachtet, bei denen der Katalysator die gleiche Zusammensetzung besaß. Als Katalysator kam eine durch Mörsern vermengte mechanische Mischung von 0,3000 g 2 % Pt/Na-Ilerit mit 1,1940 g H-ZSM5 zum Einsatz, welche jeweils für den Versuch neu hergestellt wurde (siehe Katalysatorpräparation Kapitel 3.1). Beide Messungen wurden mit der ersten Wasserstoffflasche durchgeführt.

Abbildung 3.6–1 zeigt die geglätteten Umsatzverläufe der Messungen A und B.

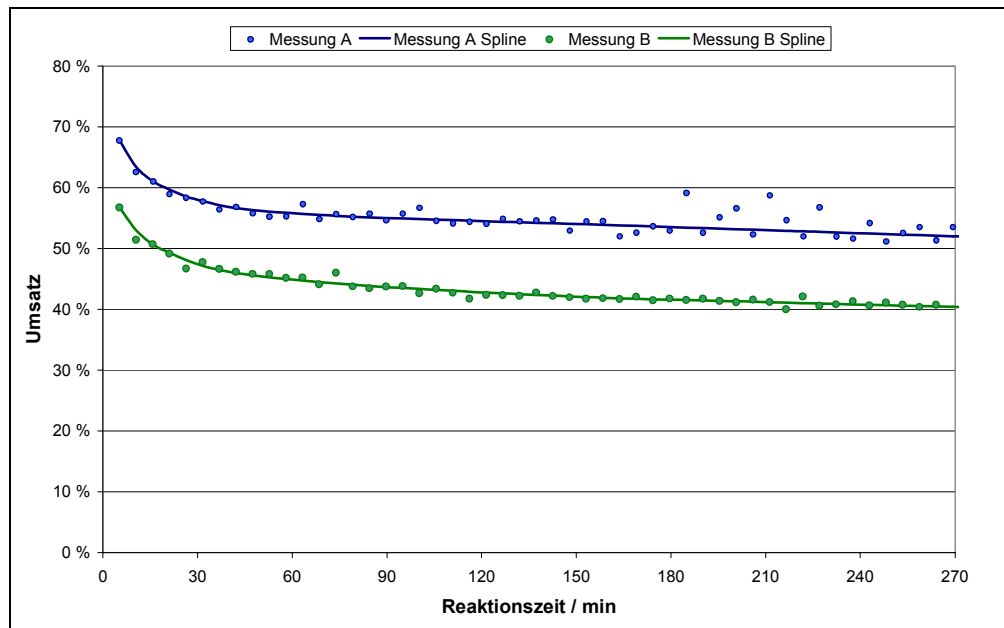


Abbildung 3.6-1: Umsätze der Messungen A (blau) und B (grün) zur Reproduzierbarkeit.

Bei Messung A (blau) traten nach circa drei Stunden größere Schwankungen auf. Auf S. 62 zeigt Abbildung 3.5-2 den Verlauf der Gesamtpeakfläche der Messung A. Nach circa drei Stunden Messzeit sind in Abbildung 3.5-2 einige Einbrüche der Gesamtpeakfläche zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Umsatz der Messung A (blau) in Abbildung 3.6-1 zeigt, dass die Schwankungen des Umsatzes mit den Schwankungen der Gesamtpeakfläche (Abbildung 3.5-2) korrelieren. Eine Abweichung der Gesamtpeakfläche zu kleineren Werten ergab eine Abweichung des Umsatzes zu größeren Werten (Vergleiche Abbildung 3.5-2 und Abbildung 3.6-1).

In Abschnitt 3.5.5 wurde erwähnt, dass es einen Zusammenhang zwischen Gesamtpeakfläche und Umsatz gibt. Ein höherer Umsatz führt zu einer höheren Gesamtpeakfläche (siehe auch Anhang 7.8). In diesem Falle hing jedoch eine niedrigere Gesamtpeakfläche mit einem höheren Umsatz zusammen.

Da die Gesamtpeakfläche wie in Abschnitt 3.5.5 beschrieben näherungsweise proportional zur eingesetzten Eduktmenge war, sind die Schwankungen zu höheren Umsätzen bei niedrigeren Gesamtpeakflächen damit zu erklären, dass eine geringere Benzolmenge aufgrund von Schwankungen der Benzoldosierung vorlag. Bei ansonsten gleichen Bedingungen führte eine kurzzeitig geringere Benzolmenge zu entsprechend kurzzeitig höheren Umsätzen.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Umsatz der Messung B etwa 10 Prozentpunkte niedriger liegt als der Umsatz der Messung A. Die Umsatzabnahme war bei den beiden Messungen jedoch annähernd gleich.

Eine mögliche Erklärung des höheren Umsatzes der Messung A gegenüber der Messung B liefert eine Betrachtung des Druckverlaufes (Abbildung 3.6–2).

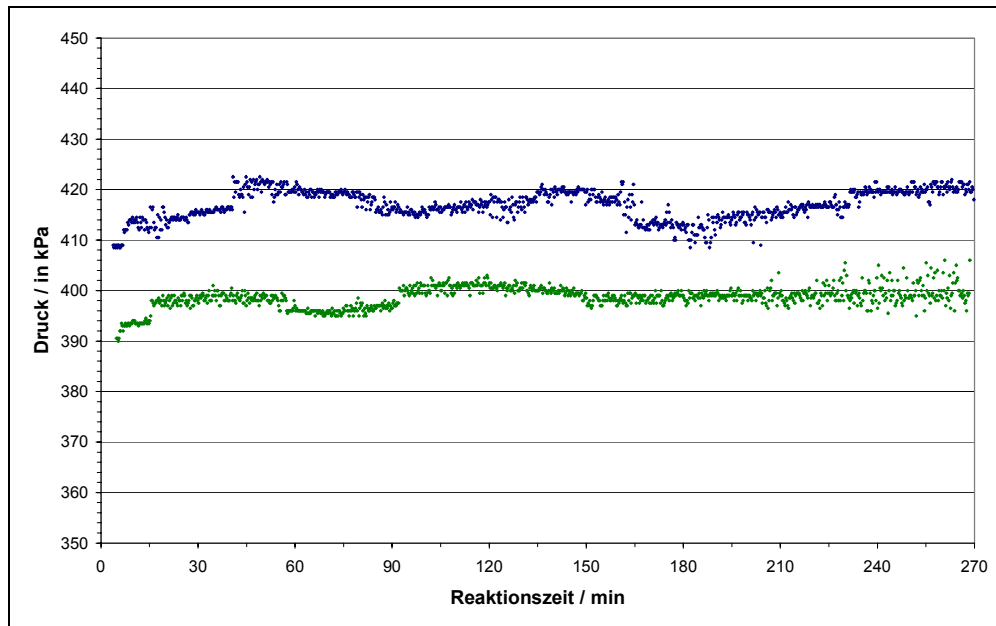


Abbildung 3.6–2: Druckverlauf der Messung A (blau) und Messung B (grün)

Aufgrund der in Abschnitt 3.3 dargestellten Probleme bei der Einstellung des Druckes war dieser bei Messung A leicht höher als bei Messung B. Dies würde die höheren Umsätze bei Messung A begründen.

Einen weiteren Beleg für die Reproduzierbarkeit liefert die Betrachtung der Produktverteilung. In Abbildung 3.6–3 sind daher die Selektivitäten dargestellt.

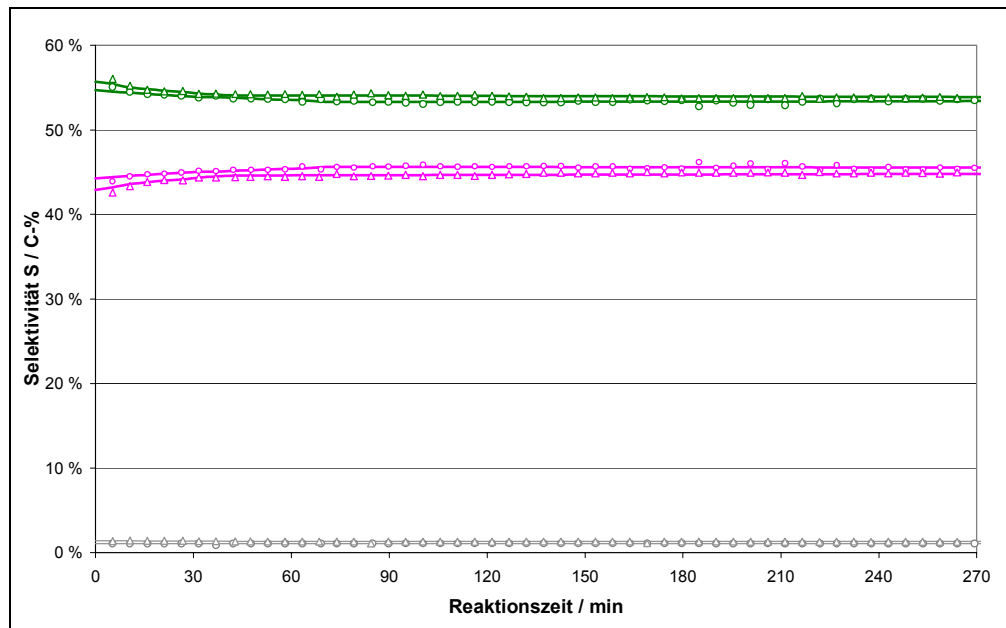


Abbildung 3.6–3: Selektivitäten der Messung A (\circ) und Messung B (Δ). Dargestellt sind MCP (grün), Cyclohexan (rosa) und die Nebenprodukte (grau).

Der Vergleich der Selektivitäten (Abbildung 3.6–3) zeigt, dass diese im Rahmen der Messgenauigkeit bei beiden Messungen A und B gleich sind.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Reproduzierbarkeit gegeben ist. Die beiden Messungen liefern ähnliche Ergebnisse, wobei die Abweichungen bzgl. der Umsätze zwischen den beiden Messungen A und B auf die geringen Unterschiede der Messbedingungen zurückzuführen sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Übersicht zur Vorgehensweise

Der Ablauf der bifunktionellen Katalyse wurde bereits in Kapitel 2.3 erläutert. Als Hauptprodukte der Umsetzung von Benzol werden demnach das bifunktionelle Isomerisierungsprodukt MCP und das Hydrierungsprodukt Cyclohexan erwartet. Zudem ist auch ein Anteil an β -Spaltungsprodukten zu erwarten.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche war es, zu ermitteln, ob mit Kompositsystemen mit Pt/Na-Illerit ähnliche bifunktionelle Eigenschaften wie mit klassischen, imprägnierten Katalysatoren erreicht werden können.

Als erstes wurde daher mit dem klassischen, imprägnierten Pt/H-ZSM5-Katalysator die Anlage getestet, um geeignete Messbedingungen für die katalytischen Messungen zu finden. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Hydroisomerisierung von Benzol an bifunktionellen Katalysatoren untersucht.

Später folgten Experimente mit bifunktionellen Kompositsystemen, wobei der Einfluss der Platinkomponente und der Platingehalt sowie die Art der Mischung der Komponenten variiert wurde.

4.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit des bifunktionellen Referenzsystems Pt/H-ZSM5

4.2.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Messungen bei den verschiedenen Drücken und Temperaturen wurden mit 1,200 g 0,5 Gew.-% Pt-imprägnierten H-ZSM5 durchgeführt. Das entspricht einer Menge von 1,194 g H-ZSM5 und 6 mg Platin im Reaktor.

Bei diesen Experimenten wurde im Gegensatz zu den späteren Messungen mit nur einer Katalysatorschüttung gearbeitet, welche durch die in Kapitel 3.1

beschriebene Aktivierung vor den jeweiligen Messungen über Nacht reaktiviert wurde. Bei den späteren Messungen wurde der Katalysator vor jeder Messung gewechselt. Des Weiteren lag die Katalysatorschüttung nur bei diesen Messungen auf Quarzwolle, bei den späteren Messungen wurde stattdessen Glaswolle verwendet (siehe dazu Kapitel 3.2.4).

4.2.2 Einfluss der Temperatur bei 0,2 MPa

Übersicht der gemessenen Daten

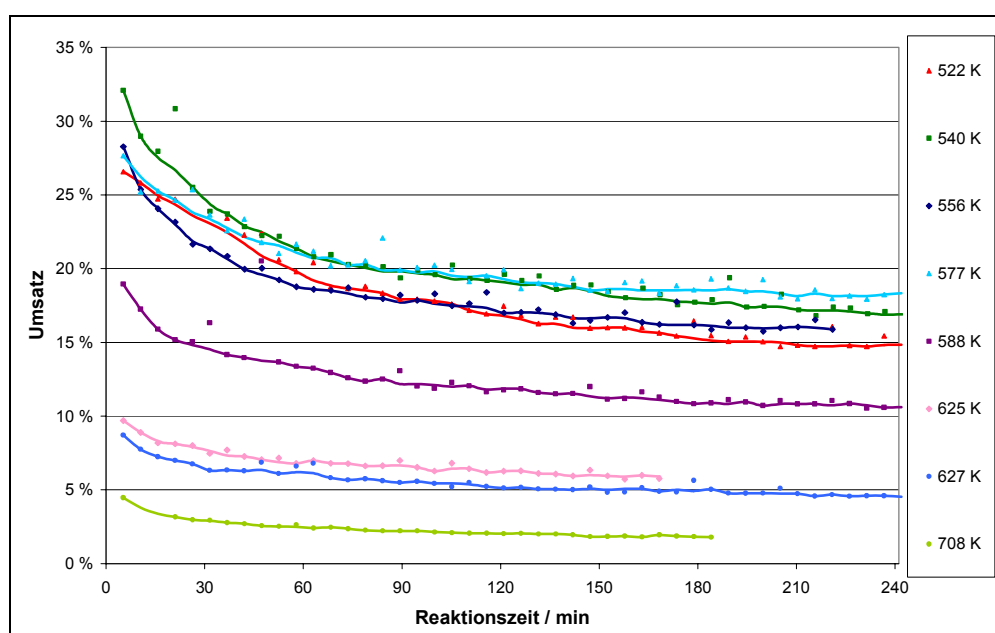


Abbildung 4.2–1: Umsatz-Zeit-Verhalten der Reaktion an Pt/H-ZSM5 bei verschiedenen Temperaturen und $p = 0,2$ MPa mit entsprechenden *Splines*.

Abbildung 4.2–1 zeigt die Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Wie zu erkennen ist, sanken die Umsätze mit der Zeit ab. Der Katalysator deaktiviert demnach mit der Zeit.

Betrachtet man die Verläufe bei verschiedenen Temperaturen, so ist des Weiteren zu erkennen, dass es eine Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur gibt. Bei hohen Temperaturen war der Umsatz niedriger als bei niedrigen Temperaturen.

Die Umsatz-Zeit-Verläufe bei den verschiedenen Temperaturen zeigen dabei einen weitgehend ähnlichen Verlauf, somit ist das Deaktivierungsverhalten des Katalysators bei den verschiedenen Temperaturen ähnlich.

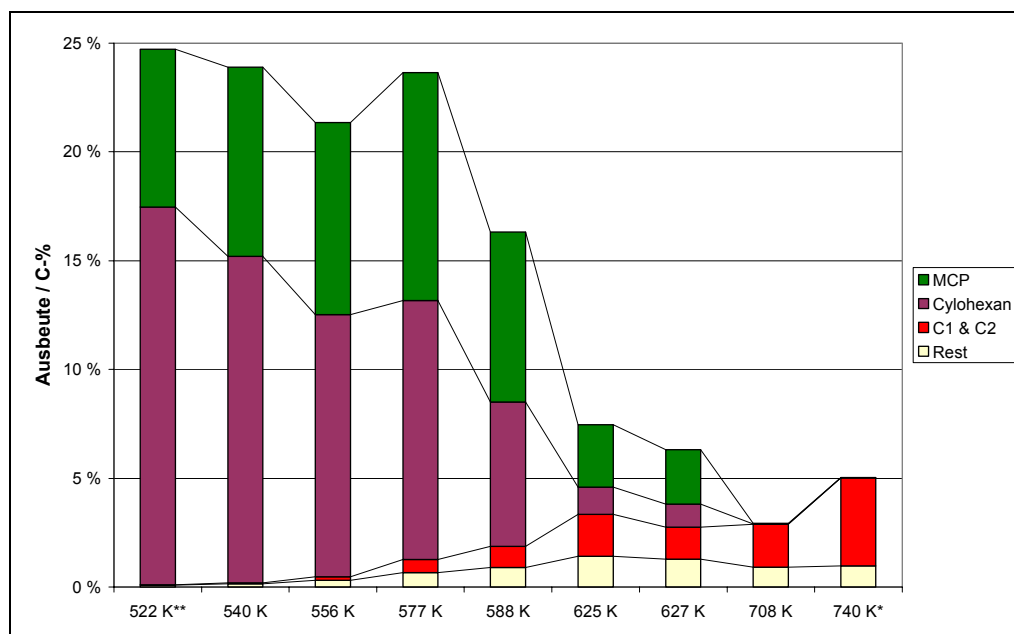


Abbildung 4.2-2: Ausbeuten der Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen und $p = 0,2$ MPa circa 30 Minuten nach Messbeginn. Die Messung bei 740 K wurde nach dem Versuch bei 522 K am schon verwendeten Katalysator durchgeführt und wurde daher mit * markiert. Bei 522 K** lag der Messpunkt bei 20 min nach Messbeginn.

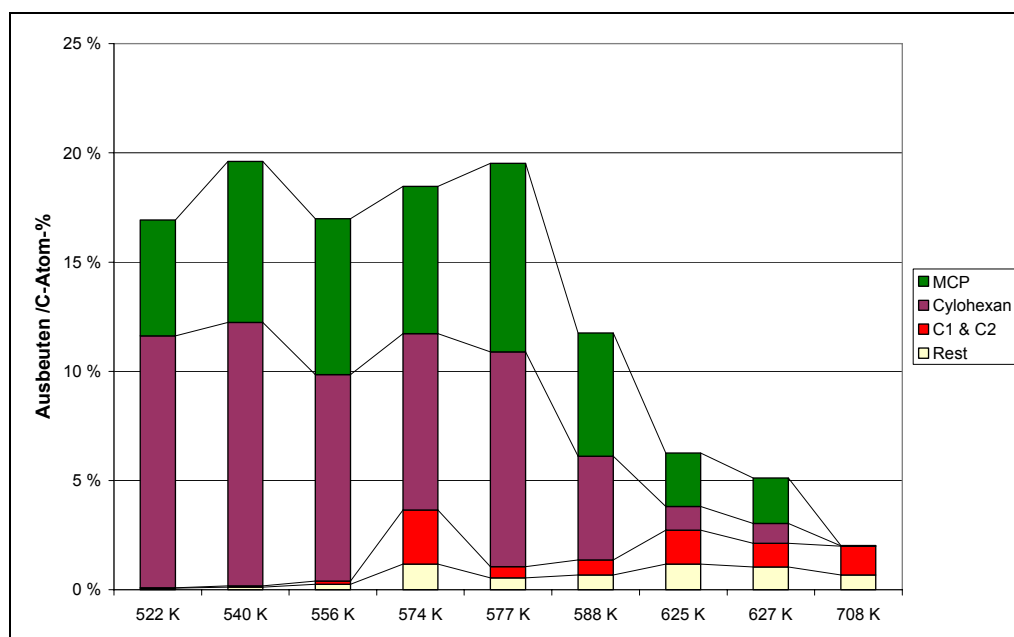


Abbildung 4.2-3: Ausbeuten der Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen und circa 0,2 MPa Druck. Messpunkt bei 2 Stunden nach Reaktionsbeginn.

Abbildung 4.2-2 und Abbildung 4.2-3 zeigen die Ausbeuten der Versuche bei verschiedenen Temperaturen. Dabei wurden ein Messpunkt kurz nach Beginn der Messung (nach 30 min, Abbildung 4.2-2) und ein Messpunkt 2 Stunden nach Messbeginn (Abbildung 4.2-3) gewählt. Anhand eines Vergleichs der Abbildung 4.2-2 und Abbildung 4.2-3 sind die Auswirkungen des Umsatzrückgangs mit der Zeit (Abbildung 4.2-1) auf die Produktausbeuten zu erkennen.

Der Druck lag bei diesen Versuchen bei etwa 0,2 MPa. Die Einstellung des Nadelventils wurde während der Messungen nicht geändert. Der mittlere Druck der jeweiligen Messungen ist in Abbildung 4.2–3 angegeben und wich bei einigen leicht zu höheren Werten ab. Die Schwankung um die angegebenen Drücke betrug etwa $\pm 0,01$ MPa.

Bei diesen Messungen wurde die Katalysatorschüttung zwischen den Versuchen nicht ausgewechselt, sondern lediglich neu aktiviert. Dadurch konnte die Katalysatorschüttung für die nächste Messung weitgehend regeneriert werden. Allerdings wurde bei späteren Experimenten beobachtet, dass mehrfache Aktivierungen zu einer merklichen Aktivitätsabnahme des Katalysators führten (siehe Abschnitt 4.3). Daher ist die Anzahl der Reaktivierungen angegeben (Abbildung 4.2–3).

Des Weiteren wurde die Gesamtpeakfläche in GC-Flächeneinheiten (FE) angegeben, um mögliche Auswirkungen der Schwankung dieser Gesamtpeakfläche nachvollziehen zu können (siehe Kapitel 3.5.7). Es konnten jedoch keine Auswirkungen beobachtet werden.

Um zu überprüfen, wie sich das System bei höheren Temperaturen verhält, wurde der Reaktor nach dem Versuch bei 522 K auf 739 K aufgeheizt. Dieses zusätzliche Ergebnis ist in Abbildung 4.2–2 unter der Bezeichnung 740 K* dargestellt. Im Produktgasstrom wurde bei diesem Versuch kaum MCP ($Y < 0,01$ %) und kein Cyclohexan mehr gefunden. Weitere Messungen bei höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt, da, wie auch bei 708 K, kaum noch Produkte der zu untersuchenden Hydroisomerisierung von Benzol beobachtet wurden und somit auch bei höheren Temperaturen nicht zu erwarten sind.

Auf Basis dieser Daten wird im Folgenden der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Umsetzung von Benzol diskutiert.

Katalysatordeaktivierung

Anhand des Abfalls der Umsatzkurven mit der Reaktionszeit ist in Abbildung 4.2–1, wie bereits erwähnt, zu erkennen, dass der Katalysator mit der Zeit leicht deaktiviert. Der Abfall ist bei den verschiedenen Temperaturen ähnlich, dies bedeutet, dass die Deaktivierung bzgl. des Umsatzes mit der Zeit bei den verschiedenen Temperaturen ähnlich ist. Unterschiede beim Deaktivierungsverhalten sind in dieser Abbildung jedoch nur schwer zu

erkennen. Um Abweichungen besser sichtbar zu machen wurde in Abbildung 4.2–4 der Umsatz auf den Messpunkt bei etwa 150 min normiert.

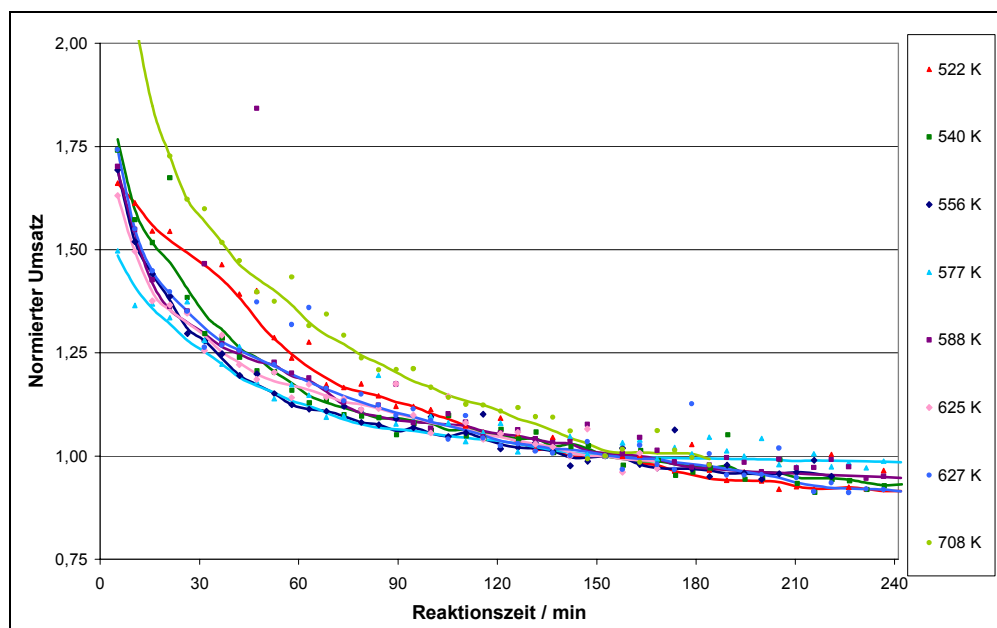


Abbildung 4.2–4: Vergleich der Katalysatordeaktivierung bei verschiedenen Temperaturen anhand des normierten Umsatzes mit der Zeit bei $p = 0,2 \text{ MPa}$.

Anhand von Abbildung 4.2–4 ist zu erkennen, dass die Messungen bei 540 K, 556 K, 588 K, 625 K und 627 K den selben relativen Verlauf zeigen. Somit ist das Deaktivierungsverhalten bei diesen Temperaturen bzgl. des Umsatzes gleich.

Ein abweichendes Deaktivierungsverhalten von den oben benannten Versuchen zeigen die Versuche bei 522 K, 577 K und 708 K.

Bei der Messung bei 522 K zeigte sich innerhalb der ersten 30 Minuten ein geringerer Abfall der normierten Umsatzkurve, und in der folgenden Stunde ein stärkerer Abfall als bei den Messungen bei 540 K, 556 K, 588 K, 625 K und 627 K. Damit deaktiviert der Katalysator bei diesem Experiment zunächst etwas weniger und dann etwas stärker als bei den anderen benannten Temperaturen. Eine Erklärung dieses Verlaufs bei 522 K lieferte die Betrachtung des Gesamtpeakflächen- und Druckverlaufs dieser Messung (nicht gezeigt). Der Druckverlauf zeigt etwa 24 Minuten nach Messbeginn einen sechsminütigen Abfall um ungefähr 10 %. Die Gesamtpeakfläche lag beim Messpunkt 25 Minuten nach Messbeginn etwa 50 % niedriger, und beim Messpunkt bei 30 Minuten 80 % niedriger, als bei den anderen Messpunkten dieser Messreihe. Vermutlich handelte es sich daher um ein Problem bei der Benzoldosierung. Dies wäre eine Erklärung für das abweichende Verhalten in diesem Bereich der Messung. In der Folge dieses Abfalls weichen auch die späteren Messwerte ab.

Da der normierte Umsatz bei 522 K nach etwa 90 min weitgehend denselben Kurvenverlauf zeigte wie die Versuche bei den Temperaturen 540 K, 556 K, 588 K, 625 K und 627 K, liegt somit nahe, dass die Abweichungen bei dieser Messung auf dieses kurzzeitige Problem mit der Benzolzufuhr zurückzuführen sind.

Bei der Messung bei 577 K verläuft die normierte Umsatzkurve insgesamt etwas flacher. Der Katalysator deaktivierte bei dieser Messung demnach etwas weniger als bei den anderen Messungen.

Beim Versuch bei 708 K ist zu erkennen, dass es zu Beginn zu einer deutlich stärkeren Deaktivierung kam als bei den anderen Versuchen (die normierte Umsatz-Kurve fällt deutlich stärker mit der Zeit ab).

Abschließend ist somit festzustellen, dass sich der relative Abfall des Umsatzes mit der Reaktionszeit bei den meisten Messungen gleich verhält. Abweichendes Verhalten wurde nur bei den Temperaturen 577 K und 708 K gefunden. Eine Temperaturabhängigkeit des Deaktivierungsverhaltens bzgl. des Umsatzes ist daher aus diesen Ergebnissen nicht ersichtlich.

Auch ein Einfluss der Anzahl der Reaktivierungen scheint nicht gegeben. Beim Versuch bei 577 K wurde der Katalysator einmal reaktiviert und bei 708 K sieben mal (Reaktivierungsanzahl siehe Abbildung 4.2–3). Einen Zusammenhang der Umsatzabnahme mit der Anzahl der Reaktivierungen ist nicht zu erkennen, da bei den anderen Versuchen unabhängig vom der Anzahl der Reaktivierungen stets ein ähnliches Verhalten bzgl. der Umsatzabnahme beobachtet wurde.

Betrachtung der Katalysatordeaktivierung bzgl. der Selektivitäten

Die relative Umsatzabnahme bei den Messungen bei den verschiedenen Temperaturen ist nahezu gleich. Abbildung 4.2–2 und Abbildung 4.2–3 zeigten die Ausbeuten der Versuche bei zwei verschiedenen Messpunkten. Anhand dieser beiden Messpunkte ist keine Änderung der Selektivität mit der Katalysatordeaktivierung zu beobachten. Um dies zu betrachten sind in Abbildung 4.2–5 die Selektivitäts-Zeit-Verläufe gezeigt.

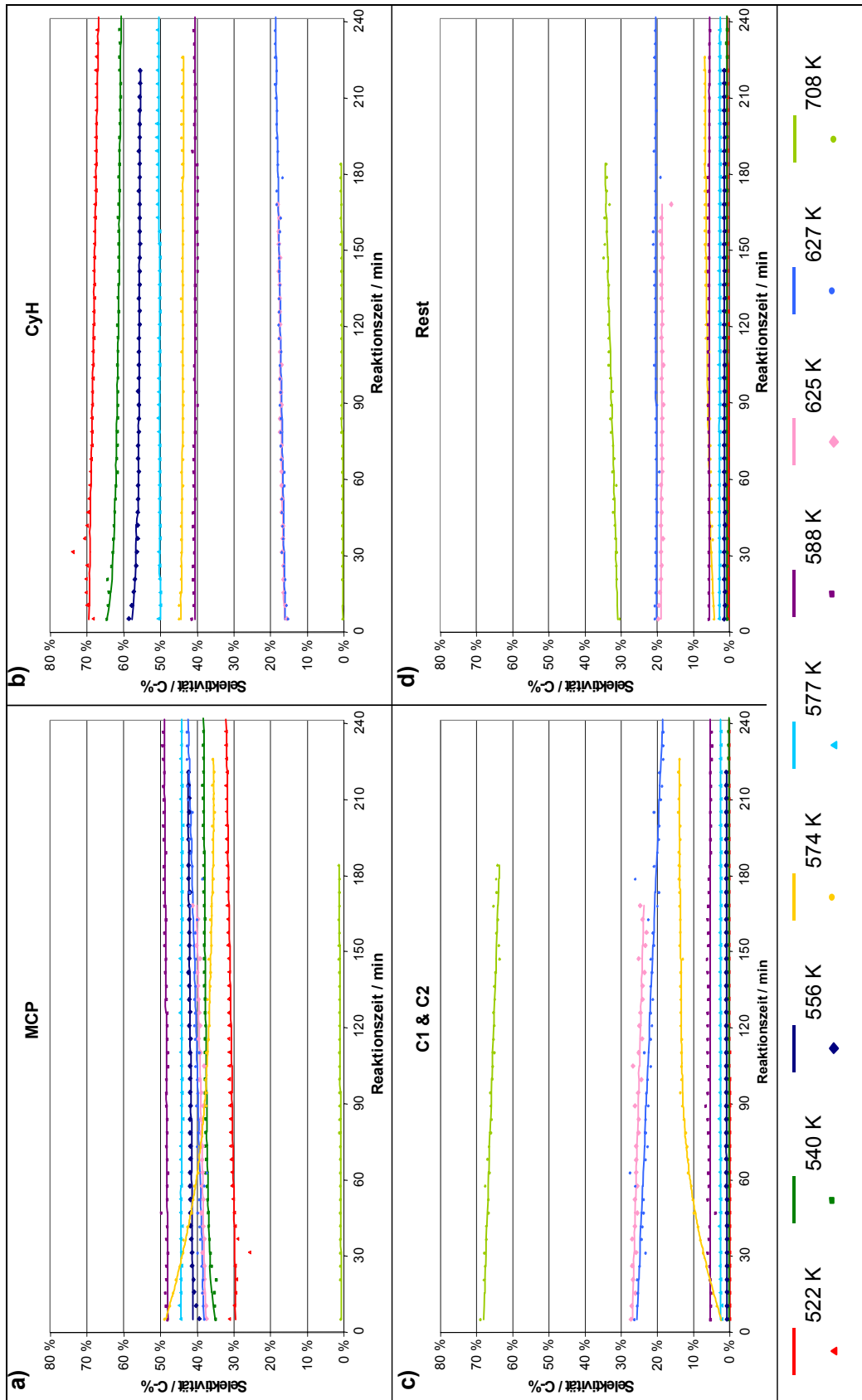


Abbildung 4.2–5: Vergleich der Selektivitäts-Zeit-Verläufe

bei $p = 0,2 \text{ MPa}$ und $T = 522 \dots 708 \text{ K}$:

a): MCP, b): CyH, c): C1 & C2, d): Rest

In Abbildung 4.2–5 sind die Verläufe der Selektivitäten gegen die Zeit dargestellt. Bild a) zeigt den Verlauf der MCP-Selektivitäten bei den verschiedenen Temperaturen, b) die des Cyclohexans, c) die von C1 & C2 und Bild d) die Selektivitäten der Summe der restlichen Substanzen.

Allgemein ist festzustellen, dass die Selektivitäts- zu Reaktionszeit-Verläufe in den meisten Fällen nahezu waagrecht verlaufen. Die Änderungen mit der Zeit sind gering. Somit hat die Katalysatorabnutzung innerhalb dieser gezeigten etwa vier Stunden Messzeit nur einen geringen Einfluss auf die Selektivitäten.

Zu bedenken bleibt, dass Selektivitäten im Allgemeinen bei unterschiedlichen Umsätzen nur bedingt vergleichbar sind. Es kann jedoch festgestellt werden, dass sich die Selektivitäten trotz des Umsatz-Rückgangs mit der Reaktionszeit kaum mit der Reaktionszeit ändern.

Bei genauer Betrachtung sind dennoch geringe Unterschiede in den Selektivitäts-Zeit-Verläufen festzustellen. Im Folgenden wird die Summe der Restprodukte und C1 & C2 als Nebenprodukte bezeichnet.

Bei den niedrigen Temperaturen (522 K, 540 K) ist zu erkennen, dass die Selektivität zu MCP mit der Reaktionszeit leicht ansteigt, während die Selektivität zu Cyclohexan leicht abnimmt. Der Anteil an Nebenprodukten ist bei diesen Temperaturen nur sehr gering. Somit zeigt sich bei den niedrigen Temperaturen eine leichte Selektivitätsverschiebung von Cyclohexan zu MCP mit der Reaktionszeit. Diese Änderung ist jedoch geringer als der Umsatzrückgang mit der Zeit. Die Ausbeute an Cyclohexan sinkt also mit der Zeit etwas schneller ab als die Ausbeute an MCP (Vergleiche Abbildung 4.2–2 und Abbildung 4.2–3).

Bei den höheren Temperaturen (625 K, 627 K, 708 K) zeigt sich, dass die Selektivität zu Cyclohexan und MCP mit der Zeit leicht steigt. Währenddessen geht die Selektivität zu C1 & C2 leicht zurück. Bei 625 K und 627 K bleibt die Selektivität zu den restlichen Produkten konstant, bei 708 K steigt diese mit der Zeit an. Des Weiteren ist festzustellen, dass die Selektivität zu MCP und Cyclohexan bei 708 K nur gering ist. Zudem gilt auch bei diesen Versuchen, dass die Selektivitätsänderungen so gering sind, dass der Umsatzrückgang mit der Zeit dominiert. Das heißt, die Ausbeuten der Produkte fallen mit der Zeit monoton ab.

Im mittleren Temperaturbereich von 556 K bis 588 K ändern sich die Selektivitäten nicht mit Reaktionszeit.

Abschließend ist festzustellen, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung hat. Diese zeigt sich hauptsächlich in der Änderung der Selektivitäten mit der Zeit bei den verschiedenen Temperaturen. Insgesamt sind die Selektivitätsänderungen jedoch nur gering im Vergleich zum Umsatzrückgang mit der Zeit. Die Ausbeuten fallen mit der Zeit monoton ab.

Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten

Da sich die Selektivitäten mit der Reaktionszeit kaum änderten, sind auch die Verhältnisse der Ausbeuten weitgehend unabhängig vom betrachteten Messpunkt. Nur die absolut erreichten Werte ändern sich infolge der Umsatzabnahme mit der Messzeit. In Abbildung 4.2–6 wird daher die Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten nach 30 min Messzeit stellvertretend für einen beliebigen anderen Messzeitpunkt betrachtet.

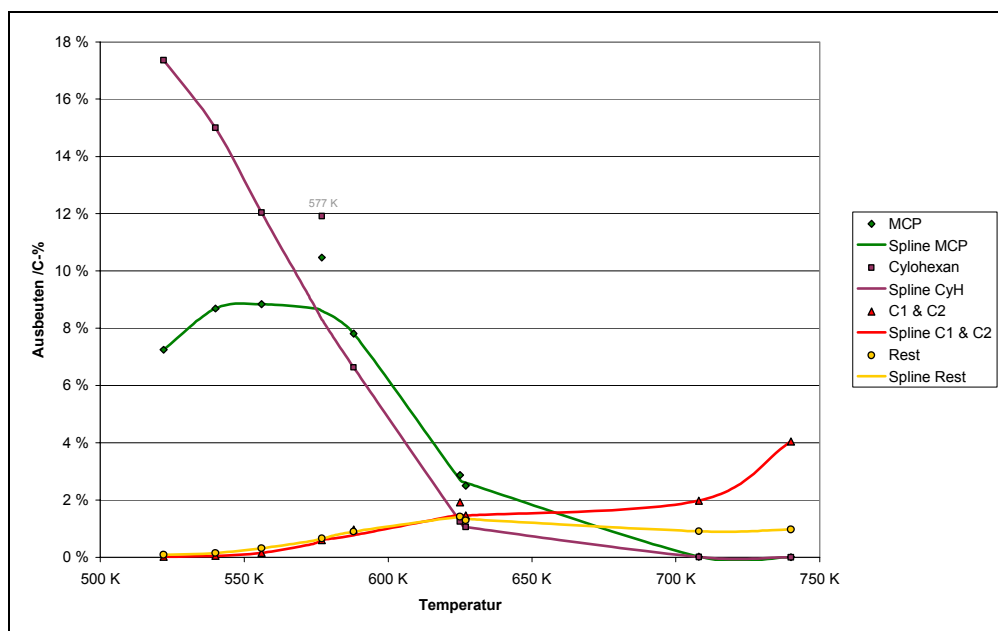


Abbildung 4.2–6: Ausbeute-Temperatur-Verläufe bei $p = 0,2$ MPa und $t = 30$ min

Abbildung 4.2–6 zeigt, dass die höchste Ausbeute an MCP (grün) bei der Messung bei 577 K erreicht wurde. Betrachtet man allerdings den Verlauf der Ausbeuten, so erscheint das Ergebnis bei 577 K als Abweichung.

Bei der Betrachtung der Deaktivierung wurde bei dieser Messung bereits ein abweichendes Verhalten festgestellt. Die Deaktivierung war geringer als bei den anderen Messungen.

Betrachtet man den eingezeichneten Verlauf der Ausbeute an MCP gegen die Temperatur, so ist erkennbar, dass die Ausbeuten im Temperaturbereich von 522 K bis etwa 600 K auf ähnlichem Niveau liegen. Bei höheren Temperaturen liegen die Ausbeuten an MCP deutlich niedriger.

Die Ausbeute an Cyclohexan sank mit der Temperatur kontinuierlich ab und die Ausbeute an den Nebenprodukten (C1 & C2, Rest) stieg mit der Temperatur leicht an.

Dies deckt sich weitgehend mit den thermodynamischen Betrachtungen in Kapitel 2.4. Die Isomerisierung zu MCP ist bei hohen Temperaturen bevorzugt. Bei der Hydrierung des Benzols verhält es sich entgegengesetzt. Die Ausbeute an Cyclohexan nimmt also mit steigender Temperatur ab.

Des Weiteren ist anhand von Abbildung 4.2–6 erkennbar, dass die Bildung von MCP bei den höheren Temperaturen (588 K, 625 K, 627 K) scheinbar durch die Ausbeute an Cyclohexan begrenzt wird. Der Kurvenverlauf der Ausbeute an MCP folgt dem Verlauf der Ausbeute an Cyclohexan.

Auch dies kann mit der Thermodynamik begründet werden. Sollte das MCP als Primärprodukt aus dem Benzol gebildet werden, so kann das gebildete MCP zum Cyclohexan reagieren, welches dann wieder zum Benzol dehydriert werden kann (siehe Gleichung 2-24). Aufgrund der Abreaktion des MCPs zu Cyclohexan könnten in diesem Fall auch höhere Ausbeuten an MCP erreicht werden als dies nach der nach der Gleichgewichtslagen zwischen MCP und Cyclohexan zu erwarten wäre.

Eine andere Erklärung wäre, dass es sich bei MCP um ein Folgeprodukt des Cyclohexans handelt. Daher nimmt die Ausbeute an MCP ab, wenn weniger Cyclohexan vorhanden ist. Die maximal erreichbare Ausbeute an MCP wäre dann durch den Umsatz an Cyclohexan bestimmt. Dies wird in Abschnitt 4.7 genauer betrachtet.

Zunächst bleibt festzuhalten, dass die höchste Ausbeute an MCP im Temperaturbereich von 522 K bis 600 K erreicht wird. Allein durch Temperaturänderungen lässt sich diese Ausbeute nicht erhöhen.

Die Thermodynamischen Betrachtungen (Kapitel 2.4) zeigten jedoch bereits, dass eine Druckerhöhung von Vorteil sein sollte.

Nach der Thermodynamik wäre zudem zu erwarten, dass die Selektivität zu MCP mit der Temperatur steigt. Allerdings wurden bei den thermodynamischen Betrachtungen die Nebenprodukte außer Acht gelassen.

In Abbildung 4.2–7 ist daher die Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten dargestellt:

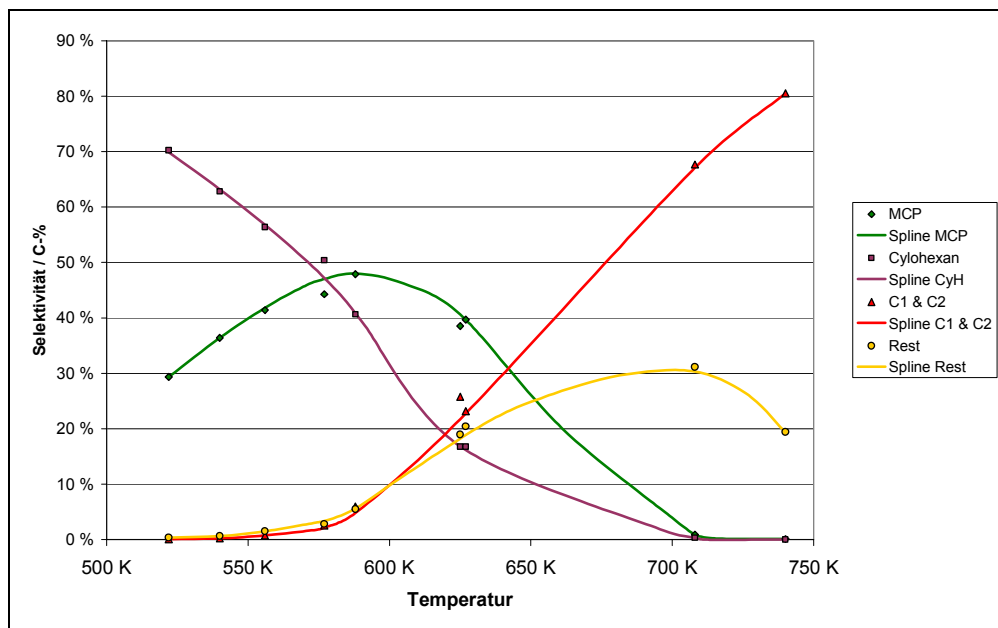


Abbildung 4.2–7: Selektivitäts-Temperatur-Verläufe bei $p \approx 0,2$ MPa und $t = 30$ min

Wie zu erkennen ist durchläuft die Selektivität zu MCP ein Maximum bei etwa 600 K. Höhere Temperaturen führen dagegen zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten. Eine geeignete Reaktionstemperatur liegt demnach unterhalb von 600 K, da dort der Anteil an Nebenprodukten vergleichsweise gering ist.

4.2.3 Einfluss des Druckes

Die thermodynamischen Berechnungen in Kapitel 2.4 zeigten, dass bei gegebener Temperatur eine Druckerhöhung den Gleichgewichtsumsatz erhöht, ohne die Selektivität zum MCP zu ändern. Daher wurden verschiedene Versuche mit erhöhtem Druck durchgeführt.

Umsatz und Produktverteilung bei verschiedenen Drücken

Abbildung 4.2–8 zeigt Umsatz und Druckverlauf bei 522 K Reaktionstemperatur. Die Messung wurde bei $p \approx 400$ kPa begonnen und

während der Messung durch das Öffnen des Nadelventils mehrmals gesenkt. Anhand der gestuften Kurvenverläufe ist zu erkennen, dass aus einer Senkung des Druckes ein Abfall des Umsatzes resultierte.

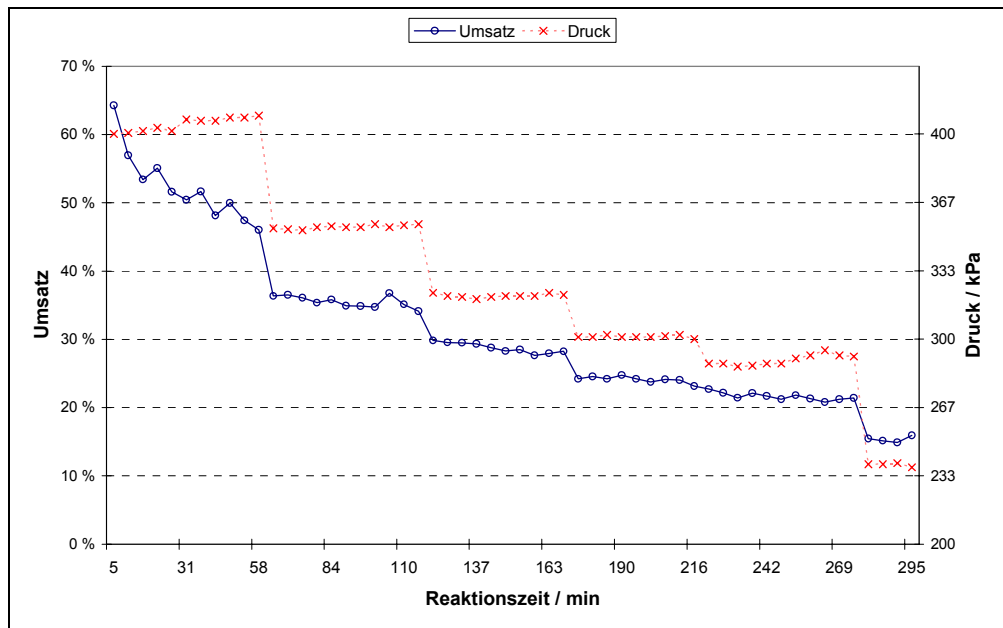


Abbildung 4.2-8: Umsatz-Zeit-Verlauf bei $p = 0,4 \dots 0,24$ MPa und $T = 522$ K nach 10 Reaktivierungen des Katalysators.

Abbildung 4.2-9 zeigt die Selektivitäten dieser Reaktion. Als Vergleichsdaten wurden des Weiteren die Selektivitätsverläufe der Reaktion bei 0,20 MPa eingefügt.

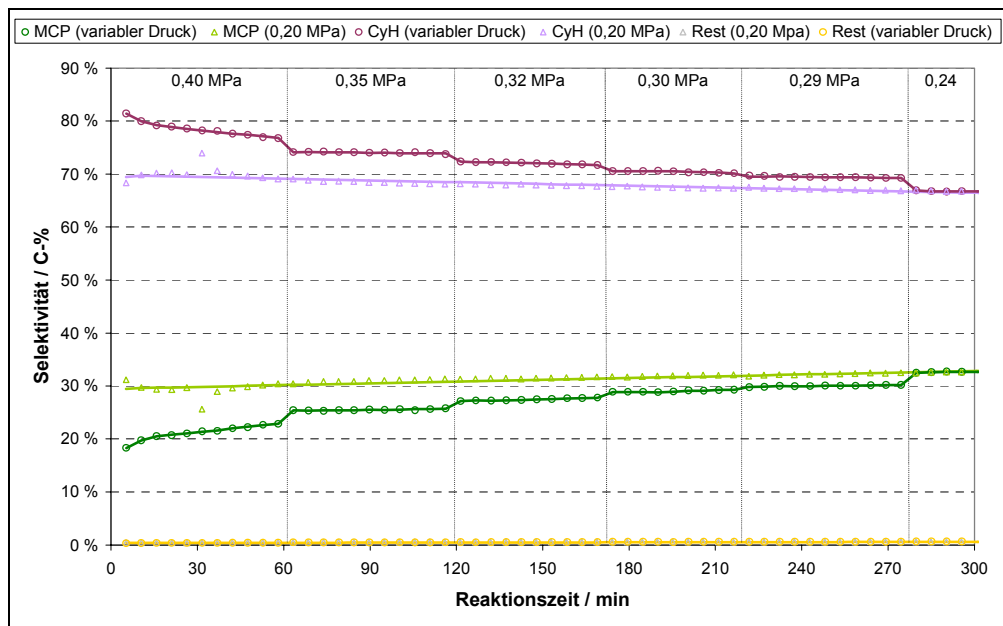


Abbildung 4.2-9: Selektivitäts-Zeit-Verläufe der Reaktionen an Pt/H-ZSM5 bei $p = 0,4 \dots 0,24$ MPa (\circ) und $p = 0,20$ MPa (Δ) und $T = 522$ K

An dieser Stelle sei noch einmal angemerkt, dass Selektivitäten bei unterschiedlichen Umsätzen nur bedingt vergleichbar sind. Nach der in Kapitel 4.7 gezeigten Abhängigkeit der Selektivitäten vom Umsatzgrad (beim Messpunkt 1 h nach Messbeginn) wäre allgemein mit sinkendem Umsatz ein Rückgang der Selektivität zum Sekundärprodukt MCP zu erwarten. Der durch die Katalysatordeaktivierung hervorgerufene Umsatzrückgang mit der Reaktionszeit führte tendenziell jedoch eher zu einem Anstieg der Selektivität zu MCP (Abbildung 4.2–5a, S. 74).

Anhand der Kurvenverläufe (Abbildung 4.2–9) ist zu erkennen, dass die Druckänderungen ebenfalls zu Selektivitätsverschiebungen führten. Bei hohen Drücken war die Selektivität zu Cyclohexan höher und zu MCP niedriger.

Insgesamt wurde bei der Messung bei 522 K nur ein sehr geringer Anteil an weiteren Produkten neben MCP und Cyclohexan gebildet und die Selektivität zu diesen Restprodukten stieg mit der Reaktionszeit leicht an. Dies ist aus der Abbildung aufgrund des geringen Anteils nicht ersichtlich. Bei der Messung mit den variierten Drücken stieg die Restselektivität von 0,3 % am Anfang bis 0,6 % am Ende der Messung an und bei der Vergleichsmessung bei $p = 0,20$ MPa von 0,4 % am Anfang bis 0,6 % zum Ende der Messung. Die Restproduktselektivität war somit im Rahmen der Messgenauigkeit bei beiden Versuchen gleich. Eine Abhängigkeit der Selektivität zu den Restprodukten vom Druck konnte daher nicht gefolgert werden.

Aufgrund von $S(\text{Rest}) \approx 0$ % entspricht daher $S(\text{MCP})$ dem Verhältnis MCP zu Cyclohexan (siehe Abbildung 4.2–9). Somit kann festgestellt werden, dass höhere Drücke zu einer Verschiebung der Produktzusammensetzung von MCP zu Cyclohexan führen.

Abbildung 4.2–10 zeigt, dass es aufgrund des höheren Umsatzes dennoch zu einer höheren Ausbeute an MCP bei höheren Drücken kam. Allerdings war die Steigerung der Ausbeute an MCP bei 522 K Reaktionstemperatur nur gering.

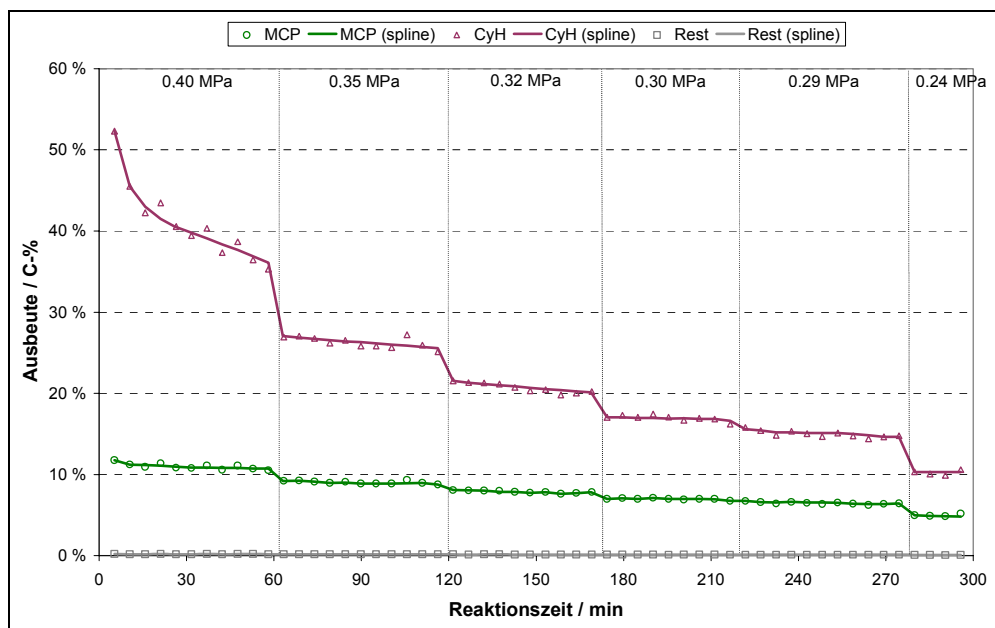


Abbildung 4.2-10: Ausbeute-Zeit-Diagramm der Reaktion an Pt/H-ZSM5
bei $p = 0,4 \dots 0,24$ MPa und $T = 522$ K

Insgesamt führte die Druckerhöhung somit zu höheren Umsätzen. Bei 522 K wurde die Ausbeute an MCP durch Druckerhöhung jedoch nur geringfügig erhöht. Die Ausbeute an Cyclohexan dagegen stieg deutlich stärker.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Gleichgewichtslage aufgrund der Kinetik der Isomerisierung nicht erreicht wird. Wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung kann bei 522 K deshalb nur relativ wenig Cyclohexan zu MCP umgesetzt werden. Dies zeigt auch die Betrachtung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_2 (Abbildung 2.4-3, S.35).

Bei 522 K ist die Gleichgewichtskonstante $K_2 \approx 3$. Dies entspricht einem Verhältnis von $S(\text{MCP}) : S(\text{CyH}) = 3 : 1 = 75 \% : 25 \%$. Bei den durchgeführten Experimenten bei 522 K wurden jedoch Verhältnisse von maximal $S(\text{MCP}) : S(\text{CyH}) < 35 \% : 65 \%$ gefunden (siehe Abbildung 4.2-9). Ein Gleichgewichtszustand zwischen MCP und Cyclohexan wird bei 522 K also nicht erreicht.

Insgesamt wurden die höchsten Umsätze und Ausbeuten beim höchstmöglichen Druck gefunden, daher erfolgten weitere Messungen bei $p = 0,4$ MPa.

4.2.4 Einfluss der Temperatur bei 0,4 MPa

Die Versuche in Abschnitt 4.2.3 zeigten, dass sich bei Druckerhöhung nicht nur der Umsatz und die Ausbeuten erhöhen, sondern sich ebenfalls die Selektivitäten ändern. Wie die Versuche in Abschnitt 4.2.2 bei 0,2 MPa Druck zeigten, sind die Selektivitäten von der Temperatur abhängig. Um die Ausbeute und Selektivität zu MCP zu verbessern, wurde daher der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion bei 0,4 MPa Druck untersucht.

Dazu wurde bei einer Messung bei etwa 0,4 MPa Druck die Temperatur im Bereich von 446 K bis 685 K variiert. Abbildung 4.2–11 zeigt den Verlauf von Umsatz, Ausbeuten und der Temperatur. Aufgrund der in Kapitel 3.3 aufgeführten Probleme bei der Druckeinstellung lag der tatsächliche mittlere Druck bei dieser Messung bei etwa 0,41 MPa. Damit ergeben sich vermutlich etwas höhere Umsätze und Ausbeuten als bei vergleichbaren Messungen bei 0,40 MPa.

Des Weiteren ist die Katalysatordeaktivierung zu beachten. Durch diese ändern sich Umsatz und Ausbeuten mit der Zeit. Dies wird z.B. durch einen Vergleich der Ausbeuten und Umsätze bei den Messungen bei 605 K und 604 K deutlich.

Aufgrund der möglichen Vergiftung des Katalysators erreichte der Umsatz bei $t \approx 150$ min nur noch 18 %. Dieser Aktivitätsabfall liegt in der gleichen Größenordnung zu den in Abbildung 4.2–1 (S. 69) Messergebnissen bei $T = 522 \dots 577$ K.

Die Auswirkungen der Temperaturänderungen wurden daher anhand der Änderungen der Kurvenverläufe durch die Temperaturenänderung bei benachbarten Temperaturen betrachtet.

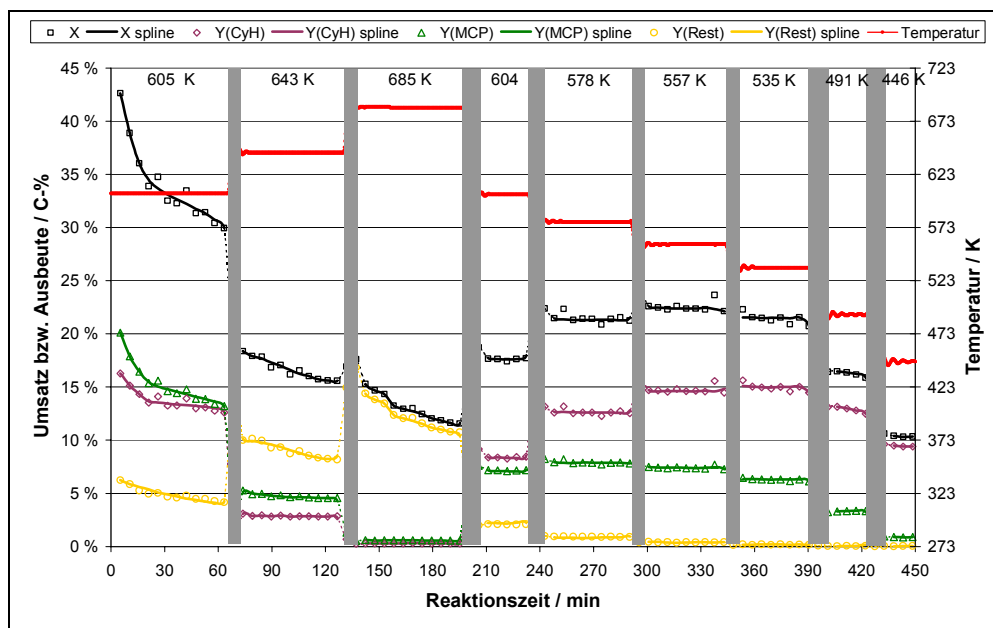


Abbildung 4.2–11: Umsatz (schwarz) und Ausbeuten (violett, grün, gelb) einer Messung bei variierter Temperatur (rot) bei $p = 0,41$ MPa und nach 12 Reaktivierungen des Katalysators.

Bereiche des Temperaturwechsels sind grau hinterlegt.

In Abschnitt 4.2.3 wurde gezeigt, dass die höchste Ausbeute an MCP bei 0,2 MPa im Bereich von etwa 600 K lag. Bei 0,4 MPa wurde die Temperatur (rot) ausgehend von 605 K auf 643 K und anschließend auf 685 K erhöht. Abbildung 4.2–11 zeigt, dass diese Temperaturerhöhungen zu einem Absinken des Umsatzes sowie der Ausbeuten an Cyclohexan und MCP führten. Nur die Ausbeute an Crackprodukten wurde gesteigert. Anschließend wurde die Temperatur wieder auf 604 K abgesenkt.

Eine Senkung der Temperatur von 604 K auf 578 K brachte eine Erhöhung des Umsatzes. Die Ausbeuten an Cyclohexan und MCP stiegen an und die Ausbeute an Nebenprodukten sank.

Eine weitere Senkung der Temperatur auf 557 K brachte ebenfalls eine Steigerung des Umsatzes mit sich. Allerdings fiel die Ausbeute an MCP gegenüber 578 K leicht ab.

Weitere Absenkungen der Temperatur führten zu weiteren Rückgängen des Umsatzes und der Ausbeuten.

Insgesamt ergab sich bei der Messung bei 578 K ein Maximum der Ausbeute an MCP relativ zu höheren (604 K) und niedrigeren (557 K) Temperaturen.

Betrachtung der Selektivitäten

Abbildung 4.2–12 zeigt die Selektivitäten dieser Messung:

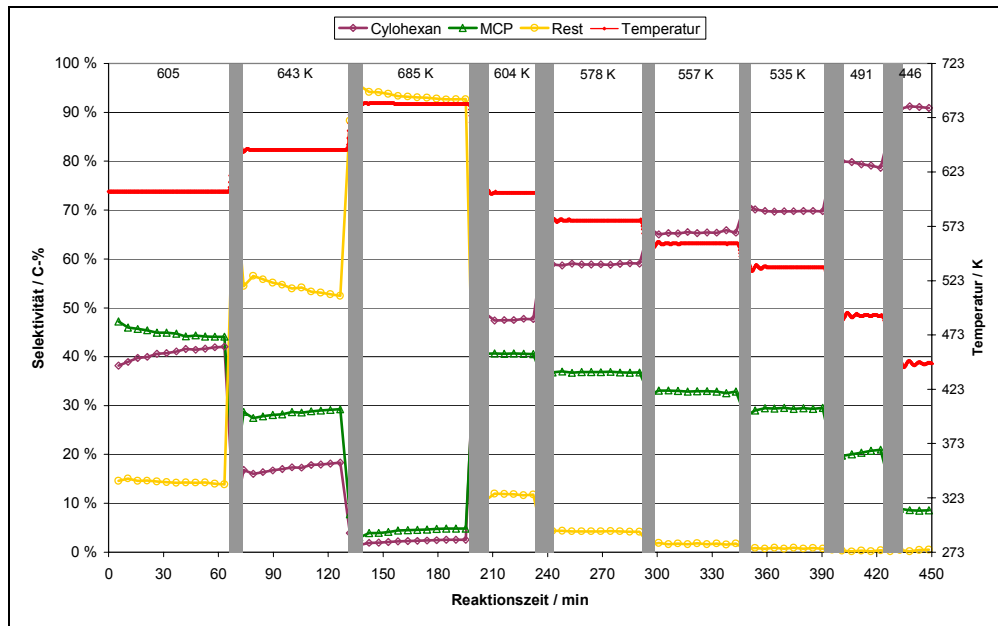


Abbildung 4.2–12: Selektivitäten (violett, grün, gelb) bei variierter Temperatur (rot) bei $p = 0,41$ MPa. Temperaturübergangsbereiche sind grau hinterlegt.

Wie anhand der Abbildung 4.2–12 zu erkennen ist, stiegen die Selektivität zu den Restprodukten bei den höheren Temperaturen deutlich an. Die Selektivität zu Cyclohexan sank mit der Temperatur und die Selektivität zu MCP sank ausgehend von etwa 600 K sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Temperaturen ab.

Vergleicht man dies mit den Selektivitäten bei 0,2 MPa (Abbildung 4.2–7, S. 78), so zeigt sich insgesamt ein ähnliches Verhalten. Auch dort ergab sich ein Maximum der Selektivität zu MCP bei etwa 600 K. Die Crackprodukte wurden bei hohen Temperaturen bevorzugt und Cyclohexan bei niedrigen Temperaturen.

Vergleich der Abhängigkeit der Temperatur bei 0,2 MPa und 0,4 MPa anhand der Selektivitäten

Allgemein konnte in Abschnitt 4.2.2 bei den Messungen bei 0,2 MPa anhand von Abbildung 4.2–5 (S. 74) festgestellt werden, dass die Katalysatordeaktivierung nur einen geringen Einfluss auf die Selektivitäten hatte. Dieses Verhalten scheint bei den Messungen bei 0,4 MPa ähnlich zu sein. In Abbildung 4.2–12 war zu erkennen, dass sich die Selektivitäten in den meisten Fällen innerhalb eines Temperaturbereichs kaum änderten. Daher

wurden in Abbildung 4.2–13 die Selektivitäten dieser Messreihe gegen die Temperatur aufgetragen. Wie in Abbildung 4.2–7 wurde der Verlauf der C1 & C2-Selektivität und die Selektivität zu den anderen Restprodukten getrennt dargestellt.

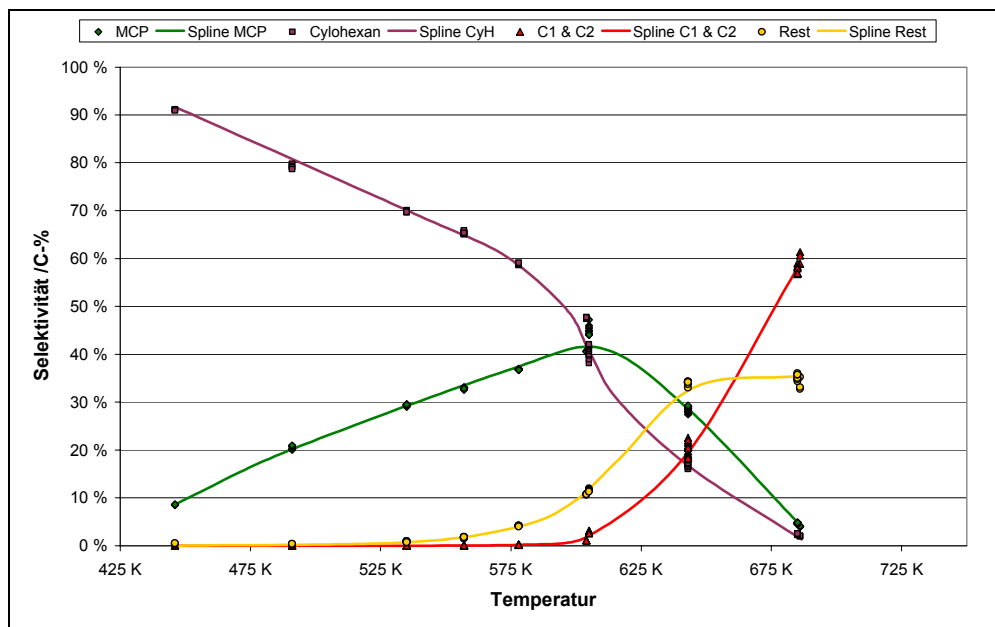


Abbildung 4.2–13: Selektivitäts-Temperatur-Verläufe bei $p = 0,4$ MPa

Vergleicht man die Kurvenverläufe bei $0,2$ MPa (Abbildung 4.2–7, S. 78) mit denen bei $0,4$ MPa (Abbildung 4.2–13), so zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Durch die Druckerhöhung ergibt sich nur eine geringe Verschiebung der Selektivitätsverläufe zu höheren Temperaturen. So fällt die Selektivität zu Cyclohexan (violett) bei $0,4$ MPa etwas später mit der Temperatur ab als bei $0,2$ MPa. Der Anstieg der C1 & C2-Selektivität (rot) erfolgt bei $0,4$ MPa erst bei etwas höheren Temperaturen als bei $0,2$ MPa. Ebenfalls ist eine leichte Verschiebung des Maximums der MCP-Selektivität (grün) zu höheren Temperaturen zu erkennen. Diese relativ geringen Abweichungen könnten jedoch auch auf Ungenauigkeiten der Auswertungsmethode zurückzuführen sein.

Vergleicht man dieses Ergebnis bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten mit der Abhängigkeit der Selektivitäten vom Druck (Abschnitt 4.2.3, Abbildung 4.2–9, S. 79), so zeigt sich, dass der Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten wesentlich größer ist als der Einfluss des Drucks.

Insgesamt führte die Druckerhöhung zu höheren Umsätzen und leicht veränderten Selektivitäten. Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten ist im betrachteten Temperaturbereich jedoch stärker als der Einfluss des Drucks im betrachteten Druckbereich.

Nach den thermodynamischen Berechnungen war zu erwarten, dass die Selektivität bzgl. MCP und Cyclohexan unabhängig vom Druck ist. Dies wurde auch näherungsweise durch diese Messungen bestätigt (Vergleich der Selektivitäten bei $p=0,2$ MPa und bei $p=0,4$ MPa bei $T=\text{const.}$)

Wie schon in Abschnitt 4.2.2 angemerkt war der Abfall der Selektivität zu MCP nach den durchgeführten thermodynamischen Berechnungen nicht zu erwarten (vergleiche $S(\text{MCP})$ in Abbildung 2.4–5). Dies könnte durch die Vernachlässigung der Bildung von Nebenprodukten bei den thermodynamischen Betrachtungen erklärt werden.

Ein hoher Druck ergab höhere Umsätze. Durch Wahl einer geeigneten Temperatur kann die Selektivität gesteuert werden. Die höchste Ausbeute an MCP lag zwischen 557 K und 604 K. Weitere Messungen (nicht dargestellt) zeigten, dass die Ausbeute an MCP bei 0,4 MPa im Rahmen der Messgenauigkeit im Bereich von 560 K bis 620 K nahezu konstant war.

Aufgrund dieser Ergebnisse bzgl. der Ausbeute an MCP ist eine Reaktortemperatur von etwa 573 K für die folgenden Messungen gewählt worden. Wie in Kapitel 3.3 erläutert, lagen die gemessenen Reaktortemperaturen aufgrund der Exothermie der Reaktion etwa ein bis zwei Kelvin höher.

4.2.5 Messung bei etwa 573 K und 0,4 MPa und Vergleich mit der thermodynamischen Berechnung

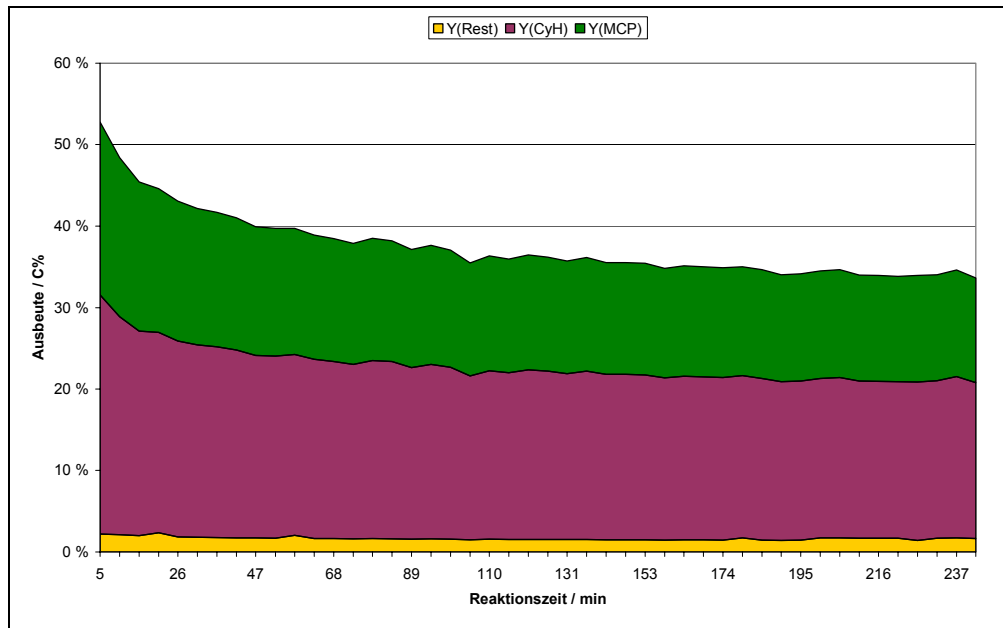


Abbildung 4.2-14: Gestapelte Ausbeuten bei $T = 575$ K Reaktionstemperatur und 0,40 MPa nach 13 Reaktivierungen des Katalysators.

Abbildung 4.2-14 zeigt die gestapelten Ausbeuten eines Versuchs bei 0,4 MPa und 575 K.

Ein Vergleich mit den berechneten Gleichgewichtsausbeuten bei 573 K (Abbildung 2.4-5, S. 38) zeigt, dass das thermodynamische Gleichgewicht, welches unter Annahme idealen Verhaltens der Gase und Ablauf des Versuches ohne Bildung von Nebenprodukten berechnet wurde, bei diesem Versuch nicht erreicht wird (Abbildung 4.2-15).

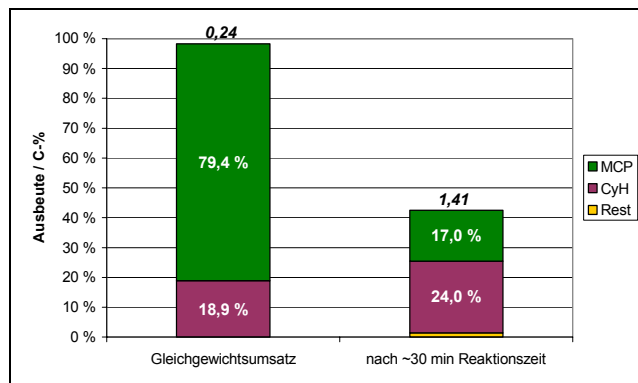


Abbildung 4.2-15: Gleichgewichtsausbeuten nach der Thermodynamik im Vergleich zu den Umsätzen nach 30 min Reaktionszeit. Im Diagramm ist auch das Verhältnis CyH/MCP oberhalb der Balken angegeben.

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_2 entspricht bei 573 K einem Wert von 4,2 und ist im Gleichgewicht zudem durch das Verhältnis MCP/CyH gegeben. Das CyH/MCP-Verhältnis des Gleichgewichtsumsatzes (in Abbildung 4.2–15 angegeben) entspricht dabei dem Kehrwert $1/K_2$. Anhand des Verhältnisses CyH/MCP können daher bei den durchgeführten Messungen Aussagen über die Gleichgewichtslage bzgl. K_2 gemacht werden.

4.3 Einfluss mehrfacher Aktivierung einer Katalysatorschüttung

Während den Messungen wurde festgestellt, dass die mehrfachen Aktivierungen des Katalysators einen Einfluss auf die Ausbeuten hatte. Daher wurden bei 573 K und etwa 0,4 MPa Versuche zum Einfluss der Reaktivierung auf die Ausbeuten durchgeführt.

Die angegebene Reaktivierungsanzahl entspricht der Anzahl der vorherigen Durchläufe. Vor jedem Durchlauf wurde der Katalysator neu aktiviert.

Dieser Versuch wurde sowohl mit dem Pt/H-ZSM5-Referenzsystem als auch mit einer durch Mörsern gemischten mechanischen Mischung von Pt/Na-Ilerit und H-ZSM5 durchgeführt. Die Ausbeuten nach einer und nach vier Stunden Messzeit sind in Abbildung 4.3–1 und Abbildung 4.3–2 dargestellt. Anzumerken ist, dass der Druck bei den Messungen an der mechanischen Mischung um 0,01 bis 0,02 MPa höher lag als der bei den Messungen am Pt/H-ZSM5.

Abbildung 4.3–1 zeigt die Messungen mit dem Pt/H-ZSM5. Nach einer Stunde Messzeit sind die Ergebnisse der ersten beiden Versuche im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Beim dritten Versuch (2 Reaktivierungen) ist der Umsatz (Summe der Ausbeuten) etwas niedriger. Betrachtet man die Ergebnisse nach 4 Stunden Messzeit, so ist erkennbar, dass der Umsatz mit der Anzahl der Reaktivierungen gesunken ist. Das Verhältnis CyH/ MCP ist dabei nahezu gleich geblieben.

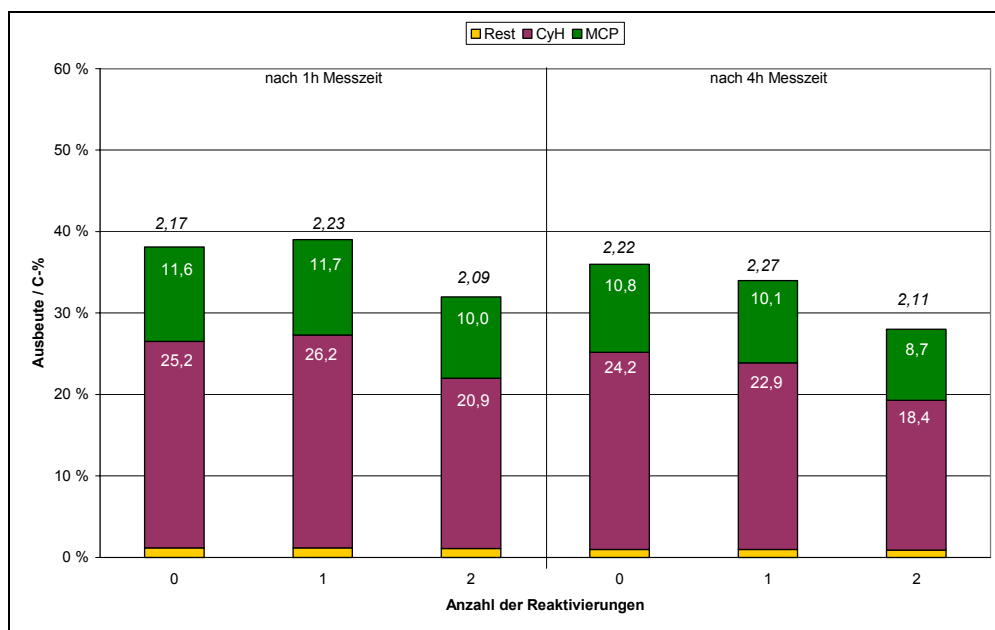


Abbildung 4.3–1: Gestapelte Ausbeuten bei mehrfacher Nutzung des Katalysators nach einer und nach 4 Stunden Messzeit. Als Katalysator wurde **Pt/H-ZSM5** verwendet (Gesamtplatingehalt: 6 mg). Oberhalb der Balken ist das Verhältnis CyH/ MCP angegeben.

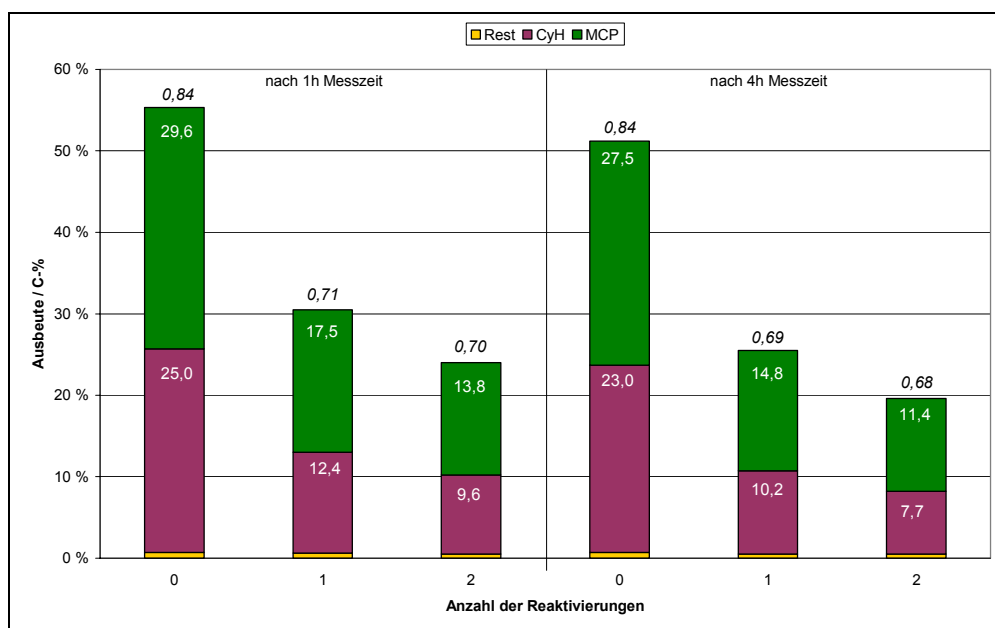


Abbildung 4.3–2: Gestapelte Ausbeuten bei mehrfacher Nutzung des Katalysators nach einer und nach 4 Stunden Messzeit. Als Katalysator wurde eine mechanische Mischung aus **Pt/Na-Ierit und H-ZSM5** verwendet (Gesamtplatingehalt: 6 mg). Oberhalb der Balken ist das Verhältnis CyH/ MCP angegeben.

Abbildung 4.3–2 zeigt Messergebnisse der mit einer im Mörser vermengten mechanischen Mischung aus Pt/Na-Ilerit und H-ZSM5. Bei diesem Katalysator sank der erzielte Umsatz nach einer Reaktivierung stark ab. Und auch durch die zweite Reaktivierung sank der Umsatz weiter ab.

Des Weiteren änderte sich die Produktverteilung durch die Reaktivierung, wie anhand der CyH/MCP-Verhältnisse zu erkennen. Da die Ausbeute an den Restprodukten konstant blieb, kam es somit zu einer Verschiebung Verhältnisses zugunsten von MCP. Auf diesen Katalysator hatte die Reaktivierung somit einen starken Einfluss.

Beim Pt/H-ZSM5 war dieser Einfluss der Reaktivierungen geringer als bei der Pt/Na-Ilerit-Mischung. Die Messung zum Pt/H-ZSM5 in Abschnitt 4.2.5 zeigt, dass der Umsatz auch nach 13 Reaktivierungen des Katalysators mit etwa 39 % nach einer Stunde Messzeit (Abbildung 4.2–14, S. 87) auf vergleichbarem Niveau zu den hier durchgeführten Messungen (Abbildung 4.3–1) war. Allerdings lag das Verhältnis CyH/MCP bei denselben Messbedingungen mit 1,41 deutlich niedriger als bei den nach Abbildung 4.3–1 nur 0...3 mal reaktivierten Katalysatoren. Somit ist auch ein deutlicher Einfluss der Reaktivierungen beim Pt/H-ZSM5 festzustellen.

Allgemein kann somit festgestellt werden, dass die mehrfachen Aktivierungen die Aktivität des Katalysators ändert, wobei der Einfluss der Reaktivierungen bei der Pt/Na-Ilerit-Mischung wesentlich ausgeprägter war als beim Pt/H-ZSM5.

Eine mögliche Annahme zur Begründung dieses Verhaltens beim Pt/H-ZSM5 wäre, dass die Zugänglichkeit des Platins durch die Reaktivierungen mit der Zeit gehemmt wird, z.B. durch Zusammensintern von Platinzentren. Allerdings wäre dann auch allgemein ein Absinken des Umsatzes zu erwarten, da die Platinzentren für die Hydrierung benötigt werden. Wie schon beschrieben war der Umsatz nach den 13 Reaktivierungen jedoch vergleichbar zu den hier gefundenen Umsätzen bei geringerer Reaktivierungsanzahl. Dies ist daher

keine sinnvolle Begründung für die Abnahme des CyH/MCP-Verhältnisses nach 13 Reaktivierungen.

Auch ein Verkoken des Katalysators ist keine sinnvolle Annahme, da der Koks in der Nähe der Platinzentren hydriert werden sollte und somit hauptsächlich die sauren Zentren betroffen wären. Durch die Vergiftung der sauren Zentren wäre jedoch ein Anstieg des CyH/MCP-Verhältnisses zu erwarten, da die Isomerisierungszentren blockiert wären.

Eine schlüssige Annahme für die Abnahme des CyH/MCP-Verhältnisses kann somit nicht gegeben werden.

Bei der Pt/Na-Ilerit-Mischung war der Einfluss der Reaktivierung relativ stark. Der Umsatz ging stark zurück und anhand der CyH/MCP-Verhältnisse ist ersichtlich, dass auch die Produktverteilung zugunsten von MCP beeinflusst wurde.

Eine mögliche Annahme für den starken Umsatzrückgang wäre eine Wechselwirkung der platinhaltigen Komponente Pt/Na-Ilerit mit der sauren Komponente H-ZSM5. Kuhlmann [43] konnte zeigen, dass es zu einer Einlagerung von Natrium-Ionen des Pt/Na-Ilerit in den H-ZSM5 kommen kann. Dadurch werden die sauren Zentren des H-ZSM5 vergiftet. Die hohen Temperaturen (> 773 K) während der Aktivierungsphase könnten diesen Prozess beschleunigen, so dass es dadurch zu einer Deaktivierung des Katalysators käme.

Allerdings wäre bei diesem Prozess aufgrund der Deaktivierung der sauren Zentren auch ein Anstieg des CyH/MCP-Verhältnisses zu erwarten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet.

In Kapitel 4.7 wird eine Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz diskutiert. Jedoch kann diese Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz den gefundenen Anstieg der Selektivität zu MCP durch die Reaktivierung nicht erklären, da nach dieser Abhängigkeit eine Verringerung der Selektivität zu MCP bei niedrigeren Umsätzen zu erwarten wäre (Abbildung 4.7–1, S. 108).

Insgesamt wurde eine Abnahme des CyH/MCP-Verhältnisses durch die Reaktivierungen beobachtet. Eine Erklärung der damit resultierenden höheren Selektivität zu MCP kann nicht gegeben werden.

Aufgrund der Änderung der Eigenschaften des Katalysators bei der mehrfachen Verwendung wurde deshalb für die folgenden Versuche für jede Messung ein frischer Katalysator verwendet.

4.4 Vergleichsmessungen

In Kapitel 3.5.4 wurde erläutert, dass ohne Katalysator keine signifikante Umsetzung des Benzols stattfand. Um auch den Einfluss der einzelnen Komponenten festzustellen, wurden Messungen mit den einzelnen Komponenten der mechanischen Mischungen durchgeführt.

Die Reaktionen der einzelnen Komponenten (siehe Anhang 7.1, Feststoffe) der mechanischen Mischungen wurden bei $T \approx 574$ K durchgeführt. Die verwendeten Substanzmengen sind in Abbildung 4.4–1 angegeben. Bei der Messung am Pt/Na-Ilerit lag der Druck mit $p = 0,41$ MPa leicht höher als bei den bei den anderen Messungen ($p = 0,40$ MPa).

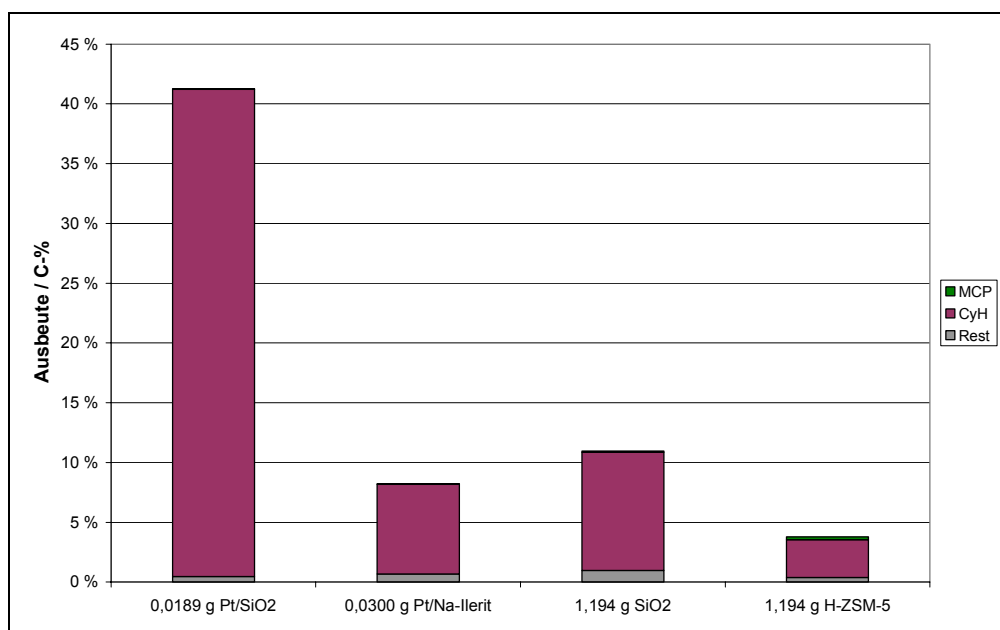


Abbildung 4.4–1: Gestapelte Ausbeuten der Reaktionen an den Einzelkomponenten bei $t \approx 2$ h, $T \approx 573$ K und $p \approx 0,4$ MPa.

Anhand von Abbildung 4.4–1 ist zu sehen, dass alle Einzelkomponenten Benzol hauptsächlich zu Cyclohexan umsetzen. Die Ausbeute an MCP und an Restprodukten ist gering.

Reaktion am H-ZSM5 im Vergleich zu den anderen Einzelsubstanzen

Abbildung 4.4–1 zeigt, dass selbst am H-ZSM5 hauptsächlich Cyclohexan gebildet wird. Dennoch ergeben sich Unterschiede. Zum besseren Vergleich zeigt Abbildung 4.4–2 die Produktverteilung unter Vernachlässigung von Cyclohexan.

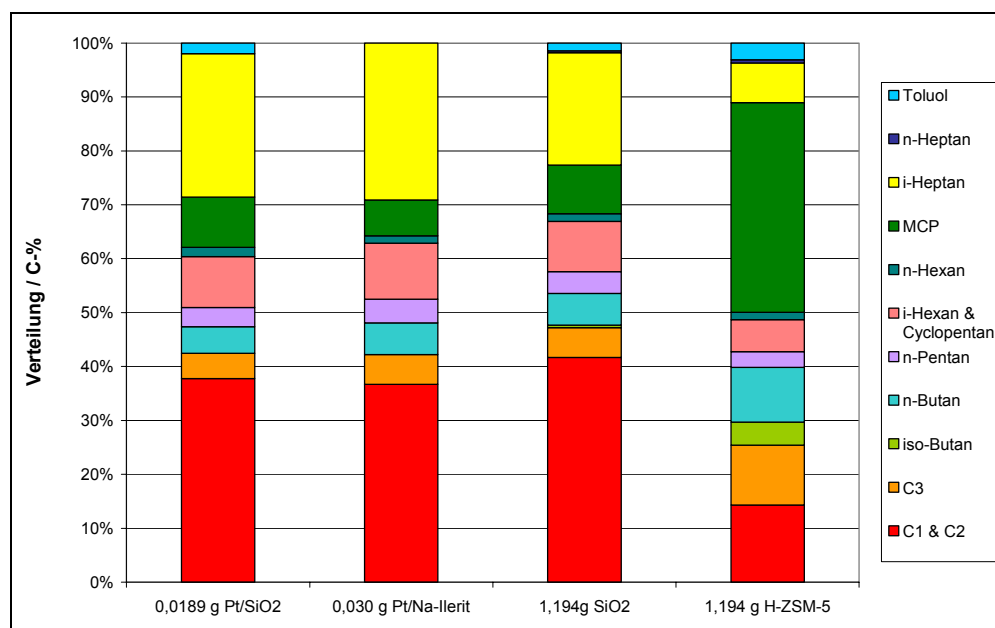


Abbildung 4.4–2: Produktzusammensetzung unter Vernachlässigung von CyH bei $t \approx 2$ h, $T \approx 573$ K und $p \approx 0,4$ MPa.

Bei den in Abbildung 4.4–2 dargestellten Verhältnissen ist zu beachten, dass die Ausbeute an diesen Produkten verschieden war (siehe Abbildung 4.4–1).

Dennoch zeigt eine Betrachtung der Abbildung 4.4–2, dass bei der Reaktion am H-ZSM5 eine andere Zusammensetzung der Produkte neben Cyclohexan vorliegt als bei den anderen Einzelkomponenten. Dies ist nicht überraschend, da der H-ZSM5 als einziger vorliegender Katalysator saure Zentren besitzt.

Einfluss des Platins

Aus Abbildung 4.4–1 geht hervor, dass an den Einzelkomponenten hauptsächlich das Hydrierprodukt Cyclohexan gebildet wird. Ein Vergleich der Umsätze zeigt, dass bei den Reaktionen an den platinfreien Katalysatoren (SiO₂ und H-ZSM5) nur relativ geringe Umsätze bzgl. der eingesetzten

Katalysatormenge erzielt werden. Die platinhaltigen Katalysatoren Pt/Na-Ilerit und Pt/SiO₂ erreichen trotz des nur in geringen Massen eingesetzten Katalysators ähnliche (Pt/Na-Ilerit) bzw. deutlich höhere Umsätze (Pt/SiO₂).

So zeigt sich z.B. beim Vergleich von SiO₂ und Pt/SiO₂, dass beim Einsatz von 18,9 mg Pt/SiO₂ ein Umsatz $X \approx 40\%$ erzielt wurde, während bei der etwa 60fachen Masse an SiO₂ (1194 mg) nur ein Umsatz $X \approx 10\%$ resultierte. Daher kann geschlussfolgert werden, dass der hohe Umsatz bei Pt/SiO₂ auf das Platin zurückzuführen ist.

Analog gilt dies auch für den Pt/Na-Ilerit im Vergleich zum SiO₂. Der absolute Umsatz am SiO₂ lag zwar höher als am Pt/Na-Ilerit, dieser wurde aber nahezu mit lediglich 1/40 der Masse erreicht.

Vergleich der platinfreien Katalysatoren

Interessant ist, dass das SiO₂ scheinbar einen positiven Einfluss auf die Hydrieraktivität hat. Das reine SiO₂ führte zu höheren Umsätzen als der reine H-ZSM5-Zeolith bei gleicher eingesetzter Katalysatormasse. Eventuell handelte es sich aber auch nur um eine Verunreinigung des SiO₂.

Vergleich der platinhaltigen Katalysatoren

Der Gesamtplatingehalt lag bei den beiden Messungen mit den platinhaltigen Komponenten bei 0,6 mg Pt im Reaktor. Bei der Reaktion am Pt/SiO₂ wurde dennoch ein wesentlich höherer Umsatz erzielt als bei der Reaktion am Pt/Na-Ilerit, obwohl der Druck beim Pt/Na-Ilerit leicht höher lag.

Eine höhere Dispersität des Platins auf dem Pt/SiO₂ könnte eine Erklärung sein. Allerdings zeigten Wasserstoffchemisorptionsmessungen von Kuhlmann [43], dass dieser Katalysator eine Dispersität von 13 % und eine Partikelgröße von 9 nm hat.

Ebenfalls von Kuhlmann [43] durchgeführte Wasserstoffchemisorptionsmessungen des Pt/Na-Ilerit zeigten bei diesem eine Dispersität von 61 % und eine Partikelgröße von 2 nm.

Insofern kann eine höhere Platindispersität des Pt/SiO₂ als Grund für die höhere Aktivität gegenüber dem Pt/Na-Ilerit ausgeschlossen werden.

Eine andere mögliche Ursache könnte eine schlechtere Zugänglichkeit des Platins beim Pt/Na-Ilerit für das Benzol sein.

Kuhlmann [43] konnte bei der Dehydrierung von n-Hexan feststellen, dass am Pt/Na-Ilerit trotz höherer Platingehalte signifikant geringere Umsätze an n-Hexen erzielt werden als an vergleichbaren platinhaltigen Katalysatoren. Er schlussfolgerte, dass dies durch eine eingeschränkte Zugänglichkeit des Platins im Pt/Na-Ilerit begründet ist (siehe dazu Kapitel 2.2.3).

Eine eingeschränkte Zugänglichkeit des Platins könnte nach dem klassischen Modell der bifunktionelle Katalyse auch hier eine Ursache sein. Nach dem erweiterten Modell kann eine solche eingeschränkte Zugänglichkeit jedoch aufgrund des vorliegenden aktiven *Spillover*-Wasserstoffs keine Begründung für die geringeren Umsätze sein, da nach diesem Mechanismus auf der gesamten Oberfläche des Pt/Na-Ilerits aktiver Wasserstoff zur Verfügung stünde, an dem das Benzol hydriert werden könnte.

Zur weiteren Auswertung wären Vergleichsmessungen der für das Benzol zugänglichen Oberfläche zwischen Pt/Na-Ilerits und Pt/SiO₂ sinnvoll. Aufgrund des *Spillover*-Wasserstoffes könnte dabei eine kleinere, für das Benzol zugängliche, Oberfläche beim Pt/Na-Ilerit im Vergleich zum Pt/SiO₂ die geringeren Umsätze erklären.

4.5 Vergleiche mechanischer Mischungen und klassischer bifunktionaler Katalysatoren

4.5.1 Pt/H-ZSM5, Pt/Na-Ilerit + H-ZSM5 und Pt/SiO₂ + H-ZSM5 im Vergleich (Platingehalt: 6 mg)

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 4.3 bereits zeigten, können an mechanisch gemischten Kompositsystemen aus sauren und metallhaltigen Katalysatoren bifunktionelle Eigenschaften beobachtet werden. Auch Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse ist gegeben, wie in Kapitel 3.6 gezeigt wurde.

Abbildung 4.5–1 zeigt die gestapelten Ausbeuten der vermessenen Referenzsubstanz Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 15) sowie der mechanischen Mischungen von Pt/SiO₂+H-ZSM5 und Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 (Si/Al = 45). Es handelt sich dabei um durch Mörsern vermengte mechanische Mischungen. Des Weiteren sind die thermodynamischen Gleichgewichtsausbeuten dargestellt.

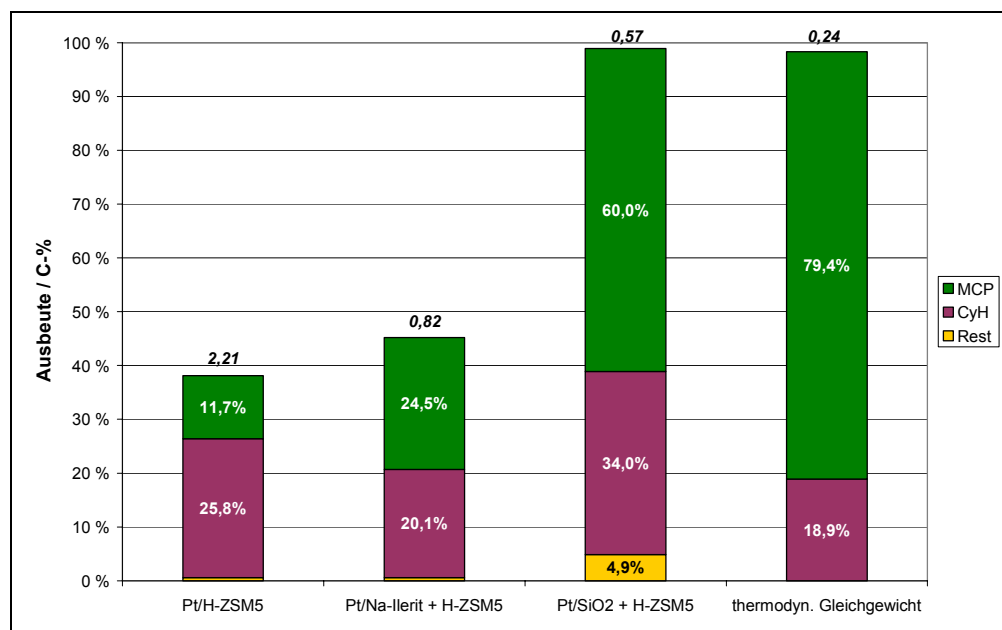


Abbildung 4.5–1: Gestapelte Ausbeuten bei $t = 1\text{ h}$, $p \approx 0,4\text{ MPa}$, $T \approx 573\text{ K}$

Gesamtplatingehalt : 6 mg. Das Verhältnis CyH/MCP ist oberhalb der Balken angegeben.

Anhand von Abbildung 4.5–1 ist zu erkennen, dass der Umsatz der Reaktion am Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 leicht höher liegt ($X \approx 45\%$) als der Umsatz am Referenzsystem Pt/H-ZSM5 ($X \approx 38\%$). Der Umsatz am Pt/SiO₂+H-ZSM5 erreicht $X \approx 99\%$.

Bei Betrachtung der CyH/MCP-Verhältnisse ist ersichtlich, dass die Bildung von MCP bei den beiden mechanischen Mischungen deutlich bevorzugt ist, im Vergleich zum Pt/H-ZSM5.

Überraschend ist dieses Ergebnis angesichts der Si/Al-Verhältnisse der sauren Komponenten. Beim Pt/H-ZSM5 beträgt dies 15 (HS30, LeunaWerke), und bei dem bei den mechanischen Mischungen verwendeten H-ZSM5 beträgt es 45 (SüdChemie, siehe Feststoffe Anhang 7.3). Da dieselben Mengen an H-ZSM5 eingesetzt wurden, bedeutet das, dass beim Pt/H-ZSM5 dreimal mehr saure Zentren zur Verfügung standen als bei der Pt/Na-Ilerit-Mischung. Trotzdem scheint die bifunktionelle Reaktion unter Bildung von MCP bei den

mechanischen Mischungen bevorzugt zu sein (CyH/MCP-Verhältnis ist deutlich geringer).

Möglicherweise hängt dieses Verhalten mit unterschiedlichen Eigenschaften, z.B. der Kristallinität, aufgrund unterschiedlicher Herstellungsverfahren zusammen. (Leuna Werke bzw. SüdChemie, Anhang 7.3). Bei den untersuchten mechanischen Mischungen wurde ausschließlich der H-ZSM5 der Südchemie (Si/Al = 45) verwendet.

Um die Ergebnisse mit der Thermodynamik zu vergleichen, wurde die scheinbare Gleichgewichtskonstante nach Anhang 7.9 näherungsweise berechnet. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 4.5–1: scheinbare Gleichgewichtskonstanten der Hydrierung (K_1^*) und Isomerisierung (K_2) zu den thermodynamischen Gleichgewichts-konstanten bei 0,4 MPa und 573 K.

	Pt/H-ZSM5	Pt/Na-Ilerit + H-ZSM5	Pt/SiO ₂ + H-ZSM5	Thermodyn.
K_1^*	0,55	0,48	46,7	12,1
K_2	0,46	1,25	1,8	4,2

Anhand dieser Ergebnisse wird sichtbar, dass die Hydrierung am Pt/H-ZSM5 mit $K_1^* = 0,55$ etwas näher am thermodynamischen Gleichgewicht ($K_1^* = 12,1$) liegt als die Hydrierung beim Pt/Na-Ilerit+HZSM5 ($K_1^* = 0,48$).

Bei der Isomerisierung liegt die scheinbare Gleichgewichtskonstante bei der mechanischen Mischung von Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 deutlich höher ($K_2 = 1,25$) als beim Pt/H-ZSM5 ($K_2 = 0,46$).

Beim Pt/SiO₂+H-ZSM5 wurde dagegen eine scheinbare Gleichgewichtskonstante der Hydrierung ($K_1^* = 46,7$) gefunden, die oberhalb der berechneten, thermodynamischen Gleichgewichtskonstante ($K_1^* = 12,1$) liegt. Die Fehlerabschätzung (siehe Anhang 7.9) zeigt jedoch, dass der Wert von K_1^* eher zu niedrig angenommen wird. Ein deutlich höherer Anteil an Wasserstoff bei dieser Messung könnte dies jedoch erklären (siehe Abschnitt 3.5.7). Die Gesamtpeakfläche lag bei dieser Messung bei etwa 40.000 Flächeneinheiten, welches demnach wiederum eher für einen geringeren Wasserstoffanteil sprechen würde.

Bei der Messung Pt/SiO₂+H-ZSM5 und Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 wurde dieselbe saure Komponente verwendet. Die erhöhten Ausbeuten sind daher auf die Eigenschaften der Pt/SiO₂-Komponente zurückzuführen. Diese zeigt, wie in Abschnitt 4.4 erläutert, jedoch geringere Pt-Dispersität als der Pt/Na-Ilerit. Die höhere Aktivität ist daher überraschend, wurde jedoch bereits in Abschnitt 4.4 diskutiert.

Anhand dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass die bifunktionelle Katalyse der mechanischen Mischung aus Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 vergleichbare Ergebnisse zum klassischen bifunktionellen Katalysator Pt/H-ZSM5 liefert. In diesem Fall konnten die Ergebnisse am Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 die am klassischen bifunktionellen Katalysator sogar übertreffen. Es wurde wesentlich mehr MCP gebildet.

Nach den Vermutungen von Kuhlmann [43] ist das Platin im Pt/Na-Ilerit, bei gegebener Wasserstoffzugänglichkeit, möglicherweise nicht direkt für das Benzol zugänglich. Sollte sich diese eingeschränkte Zugänglichkeit bestätigen, liegt der Ablauf der Hydroisomerisierungsreaktion am Pt/Na-Ilerit+H-ZSM5 über den erweiterten Mechanismus der bifunktionellen Katalyse nahe (siehe 2.3.2).

4.5.2 Einfluss der Verringerung des Platingehaltes auf die katalytischen Eigenschaften der mechanischen Mischungen

Der Vorteil des Pt/Na-Ilerits liegt in der hohen Dispersität des Platins bei diesem Träger. Die Pt-Partikel sind klein (2 – 4 nm, [42]), wodurch eine große Pt-Oberfläche vorliegt. Bei Versuchen zur Umsetzung von n-Hexan an Pt/Na-Ilerit-Mischungen in dieser Arbeitgruppe konnte Kuhlmann feststellen, dass eine Verringerung des Platingehaltes nur einen marginalen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hatte. Um dies zu untersuchen, wurde daher der Anteil der platinhaltigen Komponente der mechanischen Mischungen auf 1/10 verringert.

Abbildung 4.5–2 zeigt die gestapelten Ausbeuten der durch Mörsern vermengten mechanischen Mischungen mit 6 mg und 0,6 mg Pt-Gehalt von Pt/SiO₂ + H-ZSM5 und Pt/Na-Ilerit + H-ZSM5.

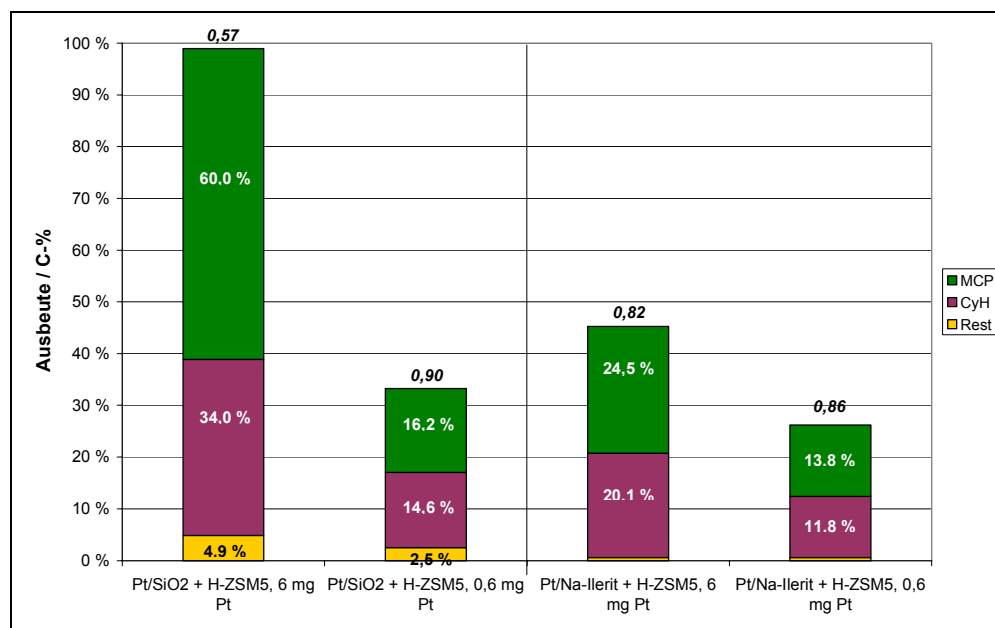


Abbildung 4.5–2: Gestapelte Ausbeuten mechanischer Mischungen mit unterschiedlichem Pt-Gehalt (6 mg und 0,6 mg) und Pt-haltiger Komponente (Pt/SiO₂ und Pt/Na-Ilerit) bei $t = 1$ h, $T \approx 573$ K und $p \approx 0,4$ MPa. Oberhalb der Balken ist das CyH/MCP-Verhältnis angegeben.

Anhand von Abbildung 4.5–2 ist zu erkennen, dass die Umsätze an den mechanischen Mischungen durch die Verringerung der platinhaltigen Komponente insgesamt absanken.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Ausbeuten bei den Pt/Na-Ilerit-Mischungen durch die Verringerung der platinhaltigen Komponente deutlich weniger stark absanken als die Pt/SiO₂-Mischungen.

Wie zu erkennen ist, sank die Ausbeute an MCP bei Pt/SiO₂+H-ZSM5 bei der Verringerung der platinhaltigen Komponente stark ab. Das Verhältnis CyH/MCP änderte sich dabei von 0,57 auf 0,90, die Selektivität verschob sich also zu Cyclohexan.

Auch bei der Pt/Na-Ilerit-Mischung sanken die Ausbeuten an Cyclohexan und MCP durch die Verringerung der platinhaltigen Komponente ab, wobei die CyH/MCP-Verhältnis-Änderung marginal war.

Anhand dieser Messergebnisse können die Messungen von Kuhlmann bestätigt werden. Eine Verringerung des Pt-Gehalts zeigt bei der mechanischen

Mischung mit Pt/Na-Ilerit deutlich geringeren Einfluss als bei der mechanischen Mischung mit Pt/SiO₂

Eine Erklärung liefert möglicherweise die Betrachtung der Platinpartikelgrößen. Bei Annahme, dass die Platinzentren bei Pt/SiO₂ größer sind als bei Pt/Na-Ilerit würde durch eine Verringerung der platinhaltigen Komponente die Anzahl der aktiven Zentren bei Pt/SiO₂ stärker absinken als beim Pt/Na-Ilerit. Dies könnte die stärkere Abnahme des Umsatzes und der Ausbeuten bei der Verringerung des Platingehaltes beim Pt/SiO₂ im Vergleich zu Pt/Na-Ilerit erklären.

4.6 Einfluss der Mischung auf die Eigenschaften der Mehrkomponentenkatalysatoren

4.6.1 Einfluss der Intensität der Mischungen

Ziel dieser Messungen war die Untersuchung des Einflusses der Mischintensität auf die katalytischen Eigenschaften der mechanischen Mischungen. Dies wird benötigt, um die Umsätze der später folgenden Schichtanordnungsversuche einordnen zu können.

Dazu wurden mechanische Mischungen, welche durch Schütteln der Kornfraktionen der Komponenten hergestellt wurden, mit durch Mörsern intensiv vermischten Mischungen verglichen. Der Gesamtplatingehalt des Katalysators lag bei diesen Messungen bei 0,6 mg.

Abbildung 4.6–1 zeigt die Ausbeuten nach einer Stunde Messzeit. In der linken Bildhälfte sind die Ausbeuten an den durch Mörsern intensiv gemischten mechanischen Mischungen dargestellt. Die rechte Bildhälfte zeigt die Ausbeuten an den der durch Vermengen der Kornfraktionen der Komponenten hergestellten Mischungen.

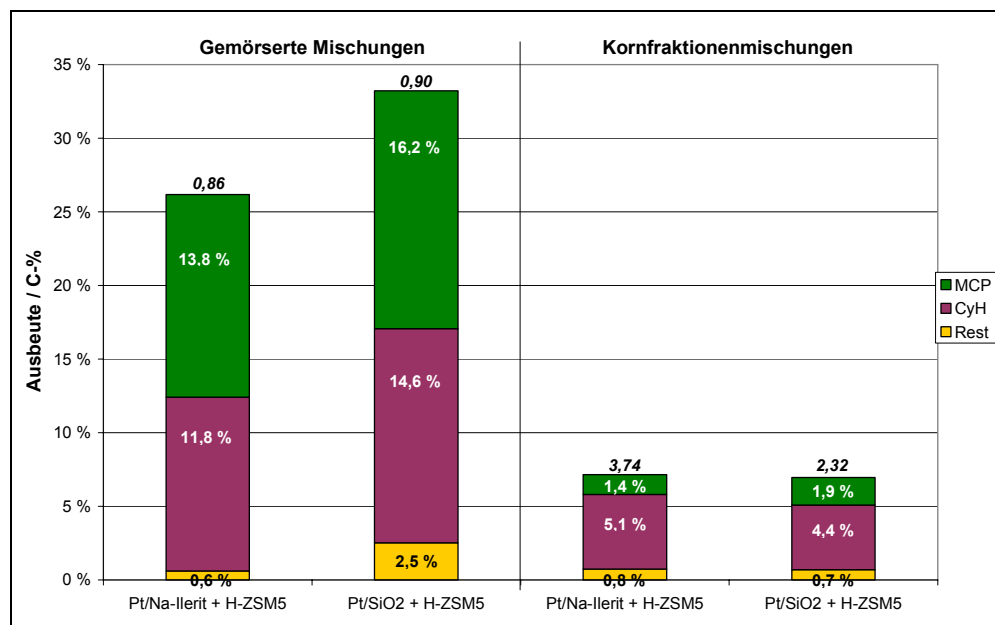


Abbildung 4.6–1: Gestapelte Ausbeuten mechanischer Mischungen (Pt/SiO₂ und Pt/Na-Ilerit) bei unterschiedlicher Mischintensität nach 1 h Messzeit. Oberhalb der Balken ist das CyH/MCP-Verhältnis angegeben.

Wie anhand von Abbildung 4.6–1 zu erkennen ist, liegen die Umsätze und Ausbeuten bei den intensiv gemischten mechanischen Mischung (linke Bildhälfte) wesentlich höher als bei den Mischungen der Kornfraktionen (rechte Bildhälfte).

Die Mischintensität der mechanischen Mischung hat also einen großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren. Durch intensive Mischungen liegen Umsatz und Ausbeuten wesentlich höher.

4.6.2 Schichtanordnungsexperimente

Um den Mechanismus der Reaktion näher zu untersuchen, wurden unterschiedliche Schichtanordnungen der Kornfraktionen der sauren (H-ZSM5) und der platinhaltigen (Pt/Na-Ilerit) Komponente auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht (nach [51], [61] bzw. [52]). Die Ausbeuten und Selektivitäten der Messungen sind in Abbildung 4.6–2 und Abbildung 4.6–3 dargestellt. Des Weiteren sind zum Vergleich die Ausbeuten der Messungen der Einzelsubstanzen dargestellt (siehe Abschnitt 4.4). Bei den Messungen lag der Platingehalt der jeweiligen platinhaltigen Schüttung bei 0,6 mg. Die Schütthöhe der H-ZSM5-Schicht betrug etwa 4,5 cm.

Bei der in den Abbildungen als „homogen“ bezeichneten Messung handelte es sich um eine homogene Mischung der Kornfraktionen (siehe vorheriger Abschnitt 4.6.1).

Bei „Pt unten“ wurde die platinhaltige Komponente zuerst in den Reaktor gefüllt und anschließend wurde die H-ZSM5-Schicht aufgeschüttet.

Bei „Pt oben“ wurde die saure H-ZSM5-Komponente zuerst in den Reaktor gefüllt und anschließend die platinhaltige Komponente aufgeschüttet.

Bei „Pt oben, getrennt“ wurde ebenfalls zuerst die saure und dann die platinhaltige Komponente in den Reaktor gegeben. Allerdings wurde zwischen den beiden Schichten eine Trennschicht aus Glaswolle eingefügt, so dass sich die Komponenten nicht direkt berührten.

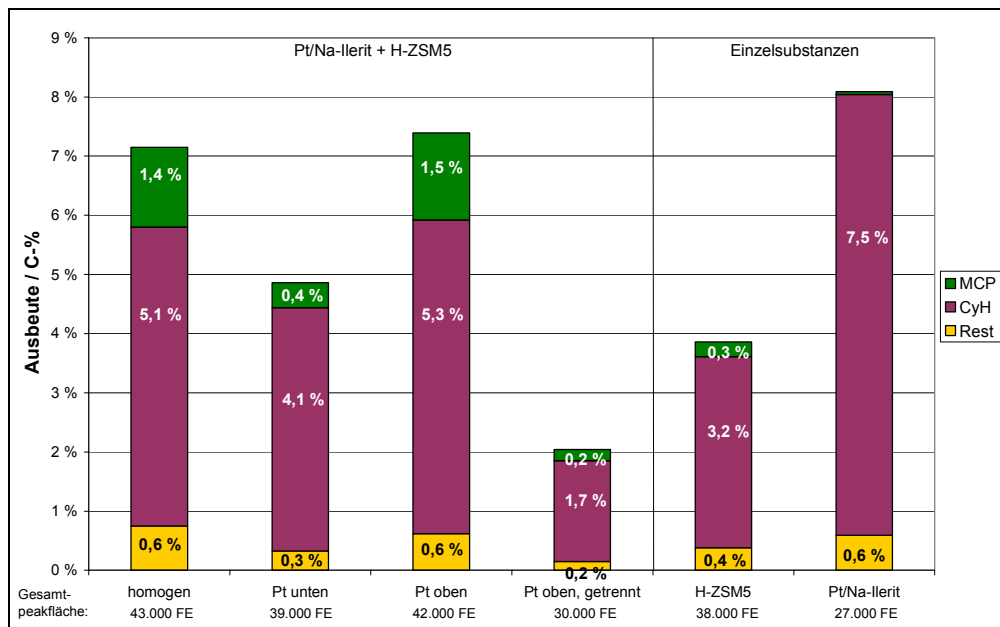


Abbildung 4.6–2: Gestapelte Ausbeuten bei unterschiedlich angeordneten Kornfraktionen von H-ZSM5 und Pt/Na-Ilerit sowie Vergleichsausbeuten der Einzelsubstanzen nach 1 h Messzeit $p \approx 0,4$ MPa und $T \approx 573$ K. Gesamtplatingehalt der platinhaltigen Katalysatoren: 0,6 mg.

Abbildung 4.6–2 zeigt die Ausbeuten dieser bifunktionellen Katalysatoren (linker Bildteil) sowie die der einzelnen Substanzen (rechter Bildteil).

Die Messung „homogen“ und „Pt oben“ zeigen dabei im Rahmen der Messbedingungen die gleichen Umsätze und Ausbeuten. Bei der Messung „Pt unten“ lag der Umsatz im Vergleich dazu etwas niedriger und bei der Messung „Pt oben, getrennt“ ergab sich ein wesentlich kleinerer Umsatz von nur etwa zwei Prozent.

Ein Vergleich mit den Einzelsubstanzen zeigt, dass am Pt/Na-Ilerit ein Umsatz von etwa 8 % und am H-ZSM5 von etwa 4 % erreicht wurde. Es wäre zu erwarten, dass die Mischungen aus diesen Einzelsubstanzen mindestens die gleichen Umsätze erreichen wie die Einzelsubstanzen. Dies war jedoch nicht der Fall.

Bei der Einzelsubstanz Pt/Na-Ilerit war allerdings der Druck im Mittel leicht höher (etwa 10 kPa). Bei einem ähnlichen Druckunterschied bei zwei vergleichbaren Messungen ergab sich dabei ein um 20 % höherer Umsatz bei dem höheren Druck (siehe Kapitel 3.6). Insgesamt könnte dieser Druckunterschied den höheren Umsatz bei der Einzelsubstanz Pt/Na-Ilerit begründen, so dass damit keine direkte Vergleichbarkeit zu den anderen Messungen gegeben mehr wäre.

Ebenso sollten zumindest die Umsätze des H-ZSM5 erreicht werden, da diese Messung unter vergleichbaren Umständen (Druck, Gesamtpeakfläche) durchgeführt wurde. Das war auch bei den meisten Messungen der Fall. Nur die Messung bei „Pt oben, getrennt“ zeigt niedrigere Umsätze. Allerdings ergab sich bei der Messung „Pt oben, getrennt“ eine vergleichsweise geringere Gesamtpeakfläche (siehe Abbildung).

Die Gründe der Schwankungen der Gesamtpeakfläche konnten, wie in Abschnitt 3.5.7 erwähnt, auf den Wechsel der Wasserstoffflaschen zurückgeführt werden. Die Auswirkungen dieser Schwankungen konnten jedoch nicht mehr untersucht werden. Es besteht die Möglichkeit, dass der niedrige Umsatz bei der Messung „Pt oben, getrennt“ in dieser Messschwankung begründet liegt. Niedrigere Gesamtpeakflächen führen somit eventuell zu niedrigeren Umsätzen.

Bei den Messungen der Einzelsubstanz Pt/Na-Ilerit lag die Gesamtpeakfläche ebenfalls relativ niedrig, dennoch ist der Umsatz relativ hoch. Der Einfluss der Gesamtpeakfläche könnte beim Pt/Na-Ilerit jedoch durch den leicht höheren Druck kompensiert worden sein.

Aufgrund dieser Abweichung erscheinen die Ausbeuten in diesem Fall insgesamt als ungeeignet zum alleinigen Vergleich der Ergebnisse. Daher sind in Abbildung 4.6–3 die Selektivitäten der Messungen dargestellt.

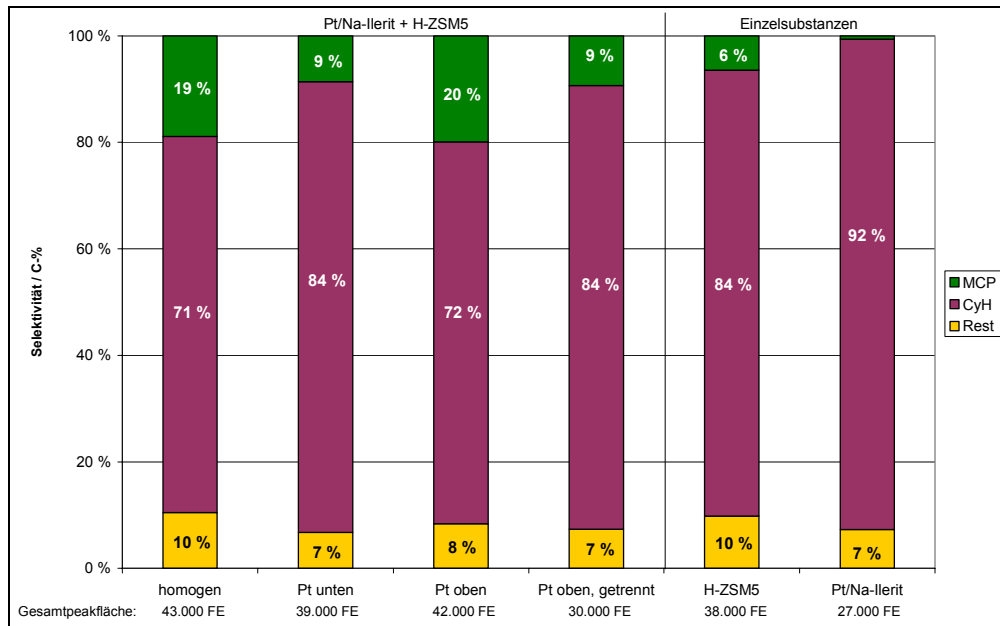


Abbildung 4.6–3: Selektivitäten bei unterschiedlich angeordneten Kornfraktionen von H-ZSM5 und Pt/Na-Ilerit sowie Vergleichsausbeuten der Einzelsubstanzen $t \approx 1$ h.
Gesamtplatingehalt der platinhaltigen Katalysatoren: 0,6 mg.

Anhand von Abbildung 4.6–3 ist zu erkennen, dass die Selektivitäten der Messungen „homogen“ und „Pt oben“ im Rahmen der Messgenauigkeit gleich sind.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Selektivitäten bei „Pt unten“ und „Pt oben, getrennt“ gleich sind und eher den Selektivitäten an der Einzelsubstanz H-ZSM5 entsprechen als den der homogenen Mischung.

Bewertung der Messergebnisse

Somit lässt sich festhalten, dass die Anordnung der Komponenten einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Mischung hat.

Befindet sich das Platin oberhalb der sauren Komponente und besteht ein direkter Kontakt („Pt oben“), so ergeben sich dieselben Ausbeuten wie bei der homogenen Mischung der Komponenten und somit dieselben bifunktionellen Eigenschaften des Katalysators.

Liegt das Platin unterhalb der sauren Komponente in direktem Kontakt dieser („Pt unten“), so deuten die Selektivitäten auf keine deutlichen, bifunktionellen Eigenschaften des Schichtsystems hin, sondern entsprechen eher den Eigenschaften beim reinen H-ZSM5. Allerdings ist die Selektivität zu MCP etwas größer als beim reinen H-ZSM5. Um jedoch deutliche bifunktionelle Eigenschaften zu erhalten, muss das Platin oberhalb der sauren Schicht liegen.

Liegt das Platin oberhalb der sauren Komponenten, besteht aber eine Trennung zwischen den beiden Komponenten („Pt oben, getrennt“), so ergeben sich ebenfalls keine deutlichen, bifunktionellen Eigenschaften. Die Selektivitäten entsprechen denen der Messung „Pt unten“. Ein Vergleich der Selektivitäten mit der Messung „Pt oben“ zeigt somit, dass ein Kontakt zwischen den beiden Komponenten nötig ist, damit sich deutliche bifunktionelle Eigenschaften ergeben.

Allerdings ist zu bedenken, dass der Umsatz bei der Messung „Pt oben, getrennt“ und „Pt unten“ niedriger lag als der Umsatz in der Messung am reinen Pt/Na-Ilerit. Der Umsatz bei „Pt oben, getrennt“ lag zudem noch niedriger als der Umsatz am reinen H-ZSM5. Es wäre zu erwarten gewesen, dass sich zumindest ähnliche oder höhere Umsätze wie an den reinen Komponenten ergeben. Deshalb sind bei diesen Messungen vermutlich Messfehler aufgetreten. Diese können möglicherweise auf die Vergleichsmessung Pt/Na-Ilerit und die Messung „Pt oben, getrennt“ zurückgeführt werden. Für die weitere Auswertung wird jedoch angenommen, dass die Messfehler keine Auswirkungen auf die hier getätigten Feststellungen hatten. Dies ist jedoch nicht belegt. Um dies zu belegen wäre eine Wiederholung der Messungen hilfreich.

Des Weiteren ist zu bedenken, dass bei den Versuchen, wo sich die Platinschicht oberhalb der sauren Schicht befand („Pt oben“, „Pt oben, getrennt“), nach der Befüllung des Reaktors die Führung für das Thermoelement in die Schüttung geschoben werden musste. Beim Durchschieben der Thermoelementführung könnte die Schichtanordnungsstruktur beschädigt worden sein und somit eventuell Pt/Na-Ilerit in die darunter liegende saure Schicht überführt worden sein.

4.6.3 Diskussion der Messergebnisse

Einige Erklärungen für das Verhalten der mechanischen Mischungen liefert der Ablauf der Reaktion über den Wasserstoff-*Spillover* (siehe Kapitel 2.3.2). Der Wasserstoff wird an den Platinzentren aktiviert und *spillovert* zu den sauren Zentren, wo die Reaktion stattfindet. Deshalb ist ein direkter Kontakt zwischen der sauren und der platinhaltigen Komponente nötig ([61], [52], [51]). Dies zeigten auch die Messergebnisse „Pt oben“ im Vergleich zu „Pt oben, getrennt“

im vorhergehenden Abschnitt. Die etwas höhere Selektivität zu MCP bei der Messung „Pt oben, getrennt“ kann eventuell, wie bereits erwähnt, durch das Durchschieben der Thermoelementführung durch die Schichten begründet werden. Dadurch könnte ein kleiner Teil an Pt/Na-Ilerit in die H-ZSM5-Schicht überführt worden sein.

Nach Roland *et al.* [61] ergeben sich bei der Umsetzung von n-Hexan an Pt/Al₂O₃ und H-ZSM5 bei einem direkten Kontakt der beiden Schichten dieselben bifunktionellen Eigenschaften, unabhängig davon, ob sich die platinhaltige Schicht unter- oder oberhalb der sauren Schicht befindet. Ähnliche Ergebnisse fand auch Hagen *et al.* [52] für die Umsetzung von Cyclohexan an mechanischen Mischungen aus Pt/Al₂O₃ und H-ZSM5 sowie Steinberg *et al.* [51] bei der Umsetzung von n-Alkanen an Pt/Al₂O₃ und H-Mordenit. Dies konnte anhand der hier erhaltenen Messergebnisse jedoch nicht bestätigt werden. Die Anordnung „Pt unten“ zeigte die gleichen Selektivitäten wie die Anordnung „Pt oben, getrennt“ und entsprach eher den Selektivitäten am H-ZSM5 als der homogenen Mischung (Abbildung 4.6–3).

Eine Erklärung dafür liefert möglicherweise die Schütthöhe der H-ZSM5-Schicht, diese betrug ca. 4,5 cm. Gegen die Strömung war die Reichweite des Wasserstoffs-*Spillovers* möglicherweise begrenzt und es wurde nur ein kleiner Teil der H-ZSM5-Schicht mit aktivem Wasserstoff versorgt. Dies lässt sich auch zum Teil mit Ergebnissen von Steinberg *et al.* [51] bestätigen. Dort wird gezeigt, dass Pt/Al₂O₃ bei 633 K ein Verkoken des H-Mordenits innerhalb von 1 cm in Strömungsrichtung und 0,5 cm entgegen der Strömungsrichtung verhindert. Bei einer *Spillover*-Weite in der Größenordnung von 1,5 cm [51] würde nur kleiner Tteil der 4,5 cm hohen H-ZSM5-Schicht bei den hier durchgeführten Versuchen mit aktiviertem Wasserstoff versorgt. Deshalb ergaben sich bei der Messung „Pt unten“ möglicherweise keine zu den Messungen „Pt oben“ und „homogen“ vergleichbaren Ergebnisse. Insgesamt war die Selektivität zu MCP bei der Messung „Pt unten“ jedoch etwas höher als beim reinen H-ZSM5, dies könnte als ein Indiz für die hier gemachte Annahme des Ablaufs über den erweiterten Mechanismus der bifunktionellen Katalyse gewertet werden.

Des Weiteren ergab sich, dass die platinhaltige Komponente möglichst intensiv mit der sauren Komponente vermengt sein sollte (Abschnitt 4.6.1). Eine

mögliche Erklärung wären kürzere Diffusionswege für den Wasserstoff. Eine andere Erklärung wäre eine größere Kontaktfläche der sauren mit der platinhaltigen Komponente und einem dadurch erleichterten *Spillover* des aktivierten Wasserstoffs auf die saure Komponente.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass bei diesen Messungen ein wichtiges Indiz gefunden wurde, dass die Reaktion über den Wasserstoff-*Spillover* abläuft. Bei der Messungen „Pt oben, getrennt“ brach die Selektivität zu MCP im Vergleich zur Messung „Pt oben“ ein. Ein Kontakt zwischen den Komponenten ist also für den Ablauf der bifunktionellen Katalyse nötig. Eine Diffusionsbarriere (in diesem Fall Glaswolle) zwischen den Komponenten störte die bifunktionelle Katalyse.

4.7 Abhängigkeit der Selektivitäten vom Umsatzgrad

Bei den Versuchen mit verringertem Platingehalt (Kapitel 4.5.2) und auch bei den Versuchen mit den verschieden intensiv gemischten Katalysatoren (Kapitel 4.6.1) konnte festgestellt werden, dass bei der Verringerung des Umsatzes stets die Ausbeute an MCP stärker zurückging als die Ausbeute an Cyclohexan.

In Abbildung 4.7–1 sind daher die Selektivitäten der Versuche der homogenen mechanischen Mischungen aus Pt/Na-Illerit + H-ZSM5 bei einem Messpunkt etwa eine Stunde nach Messbeginn gegen den Umsatz aufgetragen. Dabei wurden die Messdaten der Versuche mit den unterschiedlichen Platingehalten (Kapitel 4.5.2), den unterschiedlich intensiven Mischungen (Kapitel 4.6.1) und den beiden Messungen zur Reproduzierbarkeit (Kapitel 3.6) verwendet.

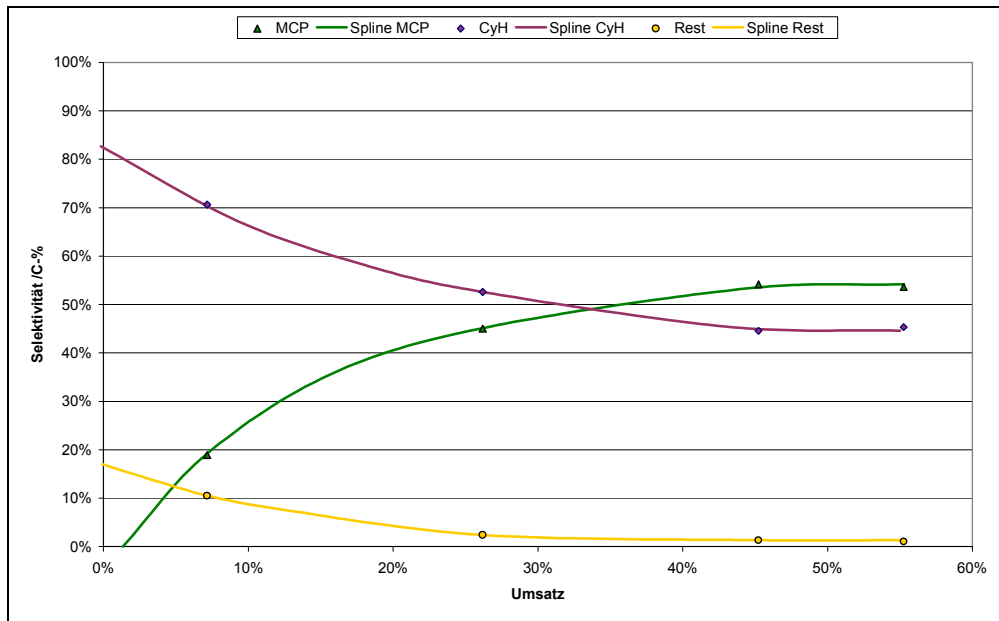


Abbildung 4.7-1: Selektivität-Umsatz Verlauf verschiedener Mischungen aus Pt/Na-Illerit + H-ZSM5 bei $t \approx 1$ h.

Anhand von Abbildung 4.7-1 ist zu erkennen, dass die Selektivität zu MCP mit sinkendem Umsatz abnimmt, während die Selektivität zu Cyclohexan dabei zunimmt.

Aus der Reaktionstechnik ist bekannt, wenn

$$\left. \frac{dS}{dX} \right|_{x=0} = 0 \Rightarrow \text{sekundäres Produkt} \quad \text{Gl. 4-1}$$

$$\left. \frac{dS}{dX} \right|_{x=0} \neq 0 \Rightarrow \text{primäres Produkt}$$

In Abbildung 4.7-1 sind die Kurvenverläufe extrapoliert worden und bei MCP ergibt sich bei $X = 0$ % keine $S = 0$ %. Bei MCP handelt es sich also um ein Sekundäres Produkt. Dies lässt sich damit erklären, dass es sich bei MCP um ein Folgeprodukt aus dem Primärprodukt Cyclohexan handelt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde anhand der Umsetzung von Benzol untersucht, ob ein Kompositsystem aus Pt/Na-Illerit und H-ZSM5 analoge katalytische Eigenschaften wie ein über Imprägnierung hergestellter Pt/H-ZSM5-Katalysator aufweist.

Zur Ermittlung geeigneter Messbedingungen wurde zunächst die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Hydroisomerisierung von Benzol an dem durch Imprägnierung hergestellten Pt/H-ZSM5 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Ausbeute des Hydroisomerisierungsprodukts Methylcyclopentan (MCP) im Temperaturbereich von etwa 550 bis 600 K maximal ist. Durch Druckerhöhung konnte die Ausbeute an MCP gesteigert werden.

Anhand der Selektivitätsverläufe eines Selektivitäts-Umsatz-Diagrammes wurde beobachtet, dass es sich beim MCP um ein sekundäres Produkt bzgl. Benzol handelt. Ein primäres Produkt ist Cyclohexan.

Bei anschließenden Messungen am Kompositsystem Pt/Na-Illerit und H-ZSM5 konnte reproduzierbar gezeigt werden, dass analoge bifunktionelle Eigenschaften zum Pt/H-ZSM5 gegeben sind. Bei dem neuartigen Material Pt/Na-Illerit wird eine eingeschränkte Zugänglichkeit des Benzols für Platin vermutet [43]. Sollte sich diese Vermutung bestätigen, scheint der Ablauf der bifunktionellen Katalyse nach dem erweiterten Modell plausibel.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass bei den Kompositsystemen eine intensive Mischung der Komponenten nötig ist, um eine hohe katalytische Aktivität zu erreichen.

Zudem konnte bei den Messungen festgestellt werden, dass Kompositsysteme aus Pt/Na-Illerit und H-ZSM5 durch die durchgeführte Aktivierungsprozedur an Aktivität verloren. Eine mögliche Ursache nach Kuhlmann [43] ist ein Austausch der Protonen des H-ZSM5 gegen Na-Kationen des Pt/Na-Illerits. Durch die Bildung des Na/H-ZSM5 werden die sauren Zentren deaktiviert. Es sollte mit Hilfe von Pt/H-Illerit im Weiteren untersucht werden, ob dies die Ursache für die beobachtete Deaktivierung ist.

Zur Untersuchung des Mechanismus der bifunktionellen Katalyse wurden Schichtanordnungsversuche mit dem Pt/Na-Ilerit und H-ZSM5 durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass ein direkter Kontakt der beiden Komponenten nötig ist, um bifunktionelle Eigenschaften zu erhalten. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die bifunktionelle Katalyse nach dem erweiterten Modell abläuft. Dabei spielt der Wasserstoff-Spillover eine elementare Rolle und scheint das hier untersuchte System zu prägen.

Außerdem wurden Kompositsysteme aus Pt/SiO₂ und H-ZSM5 untersucht. Nach Wasserstoffchemisorptionsmessungen von Kuhlmann [43] wies die Pt/SiO₂-Komponente geringere Platindispersitäten und größere Partikelgrößen als die Pt/Na-Ilerit-Komponente auf. Dennoch wurden bei der Umsetzung von Benzol an Kompositsystemen aus Pt/SiO₂ und H-ZSM5 höhere Umsätze erzielt als an Kompositsystemen aus Pt/Na-Ilerit und H-ZSM5. Dies könnte nach dem klassischen Modell der bifunktionellen Katalyse durch eine geringere Zugänglichkeit der Platinzentren im Pt/Na-Ilerit erklärt werden. Nach dem erweiterten Modell wäre jedoch aufgrund der Wasserstoffzugänglichkeit der höher dispergierten Platinzentren beim Pt/Na-Ilerit eine höhere Aktivität zu erwarten. Ergänzende Untersuchungen zur Klärung der geringeren Aktivität trotz höherer Metalldispersitäten wären daher anzustreben

Bei Annahme des erweiterten Modells der bifunktionellen Katalyse ist nur eine Wasserstoffzugänglichkeit des Metallzentrums nötig. Durch gezielte Einschränkung der Zugänglichkeit der Metallzentren ist Zukunft eventuell möglich, vergiftungsresistente Katalysatormischungen zu entwickeln. Pt/Na-Ilerit ist möglicherweise ein erster Schritt in diese Richtung.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Tappe, **Kraftstoffqualitäten in Europa aus Sicht des Umweltschutzes**, Umweltbundesamt – Bereich Umwelt und Verkehr – rechtliche Rahmenbedingungen, <http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/rechtrahm/schadstoff-/immis/bisg/hohenheim2.htm>, abgerufen am 8.11.2004
- [2] T. Yamada, Y. Ogawa, K. Matsuzawa, Patentinhaber: Japan Energy Corp., **Patentschrift: Verfahren zur Herstellung von Methylcyclopentanhaltigem Kohlenwasserstoff**, Deutsches Patent- und Markenamt, DE 697 17 110 T2, Übersetzung der europäischen Patentschrift EP 0 913 450 B1, Patenterteilung EPA: 13.11.2002
- [3] J. M. Derefer, C. E. Boord, F. C. Burk, R. E. Hess, W. G. Lovell, R. A. Randall, J. R. Sabina, **Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons**, ASTM Special Technical Publication No. 225, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958
- [4] C.-H. Lee, C.-H. Tsai, J. Fung, Anmelder: Chinese Petroleum Corp., **Offenlegungsschrift: Prozeß zur Herstellung einer entbenzentenen und isomerisierten Benzinmischkomponente unter Verwendung eines Doppelfunktionskatalysators**, Deutsches Patent- und Markenamt, DE 197 05 034 A 1, Offenlegungstag: 13.08.98
- [5] W. A. Groten, K. L. Kerry, Assignee Name: Catalytic Distillation Technologies, **United States Patent Application: Process for the production of low benzen gasoline**, US Patent & Trademark Office, 20040055933 A1, 25.03.2004
- [6] J. Falbe (Hrsg.), M. Regnitz (Hrsg.), **CD Römpp Chemie Lexikon**, 9. korrigierte und verbesserte Aufl. auf CD-ROM, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [7] D. W. Breck, **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**, John Wiley & Sons, New York 1974, S. 4-12 und S. 441-459
- [8] A. F. Cronstedt, **Rön och beskrifning: Om en obekant bärg art, som kallas Zeolites** (engl. Zusammenfassung: John L. Schlenker, Günther H. Köhl, **Observations and Descriptions: On a Unknown Mineral-Species**

- called **Zeolites**), *Sevnska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*, 17 (1756), S.120-123
- [9] L. Puppe, **Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen**, *Chemie in unserer Zeit* 4 (1986), S. 116-127
- [10] W. Loewenstein, **The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates**, *Am. Mineral.*, 39 (1954), S. 92-96
- [11] P. B. Venuto, **Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores**, *Microporous Materials* 2 (1994), S. 297-411
- [12] B. Burger, **K. Haas-Santo, M. Hunger, J. Weitkamp, Synthesis and Characterization of Aluminium-Rich Zeolite ZSM-5**, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000), S 322-324
- [13] D. W. Breck, R. A. Anderson, **Molecular Sieves**, Reprinted from Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 15, Third Edition, 1981, John Wiley & Sons, S. 638-669
- [14] Webseite der **Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)**, <http://www.iza-structure.org/databases/Atlas/SBU.html>, 04. November 2004.
- [15] Webseite der IZA Structure Commission, **Database of Zeolite Structures – MFI**, <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Introduction.htm>
- [16] A. Hagen, Dissertation – **Zur katalytischen Wirkung zinkmodifizierter ZSM-5-Zeolithe bei der Umwandlung von Ethan**, Universität Leipzig, 1994
- [17] S. C. Dirks, **Diplomarbeit – Untersuchungen zur anwendungsorientierten Zeolithsynthese**, Universität Oldenburg 2003
- [18] F. Rößner, **Vorlesung – Angewandte Katalyse II**, Universität Oldenburg, 2002
- [19] H. van Bekkum, J.C. Jansen, E.M. Flanigen, B. Delmon, J.T Yates, **Introduction to Zeolite Science and Practice**, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58 (1991), S. 1-35
- [20] W. F. Kladnig, **Catalysis with Zeolites – A Review**, *Acta Cient. Venezolana* 26 (1975), S. 40 –69

- [21] J. Hagen, **Technische Katalyse: Eine Einführung**, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Kapitel 6
- [22] D. W. Breck, **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**, JohnWiley & Sons, New York 1974, S. 636
- [23] J. A. Martens, W. Souverijns, W. Van Rhijn, P. A. Jacobs, **Acidity and Basicity in Zeolites**, in : G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of heterogeneous catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997, Vol. 1, S. 324-365
- [24] A. Corma, **Inorganic solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions**, Chem. Rev. 95 (1995), S. 559-614
- [25] H. G. Karge, **Post-Synthesis Modification of Microporous Materials by Solid-State Reactions**, Stud. Surf. Sci. Catal 105 (1997), S. 1901-1949
- [26] Z. Fu, D. Yin, Y. Yang, X. Guo, **Characterization of Modified ZSM-5 Catalysts for Propane Aromatization by a Solid State Reaction**, Appl. Catal. A: General 125 (1995), S. 59 - 71
- [27] H. K. Beyer, H. G. Karge, **Solid-state ion exchange in Zeolites: Part I. Alkaline chlorides/ZSM-5**, Zeolites 8 (1988), S. 79-82
- [28] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM, Wiley-VCH, Release 1999
- [29] **Wikipedia – Die freie Enzyklopädie**, <http://www.wikipedia.org> bzw. <http://www.de.wikipedia.org>, abgerufen am 15.01.2005
- [30] K.-H. Bergk, W. Schwieger, M. Porsch, **Aluminiumfreie Schichtsilicathydrate - Synthese und Eigenschafts-Anwendungs-Beziehungen, Teil I**, Chem. Tech. 39 (1987), Heft 11, S. 459-504
- [31] K.-H. Bergk, W. Schwieger, M. Porsch, **Aluminiumfreie Schichtsilicathydrate - Synthese und Eigenschafts-Anwendungs-Beziehungen, Teil II**, Chem. Tech. 39 (1987), Heft 12, S. 508-514
- [32] H.-P. Rieck, **Natriumschichtsilikate und Schichtkieselsäuren**, Nachr. Chem. Tech. Lab. 7/8 (1996), S. 699-704

- [33] F. Wolf, W. Schwieger, **Zum Ionenaustausch einwertiger Kationen an synthetischen Natriumpolysilicaten mit Schichtstruktur**, *Z. anorg. allg. Chem.* 457 (1979), S. 224-228
- [34] R. K. Iler, **Ion Exchange properties of a crystalline hydrated silica**, *J. Coll. Sci.* 19 (1964), S. 648-657
- [35] W. Schwieger, D. Heidemann, K.-H. Bergk, **High-resolution solid-state silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of synthetic sodium silicate hydrates**, *Rev. Chim. Miner.* 22 (1985), S. 639-650
- [36] G. Borbely, H. K. Beyer, H.G. Karge, W. Schwieger, **Chemical characterization, structural Features, and thermal behavior of sodium and hydrogen octosilicate**, *Clay and Clay Miner.* 39 (1991), S. 490-497
- [37] S. Vortmann, J. Rius, S. Siegmann, H. Gies, **Ab initio structure solution from X-Ray Powder Data at moderate Resolution: Crystal Structure of a Microporous Layer Silicate**, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 1292-1297
- [38] U. Brenn, H. Ernst, D. Freude, R. Herrmann, R. Jähnig, H- G. Karge, J. Kärger, T. König, B. Mädler, U.-T. Pingel, D. Prochnow, **Synthesis and characterization of the layered sodium silicate ilerite**, *Microporous and Mesoporous Materials* 40 (2000), S. 43-52
- [39] J.S. Dailey, T.J Pinnavaia, **Intercalative Reaction of a Cobalt(III) Cage Complex, Co(sep)³⁺ with magadiite, a Layered Sodium Silicate**, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 13 (1992), S. 47-61
- [40] T. Kijjima, K. Sakaguchi, K. Ohe, **Intercalation of [Pt(en)2]2+ and [PtCl2(en)]2+ Ions by Na-Montmorillonite**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994), S. 1281-1285
- [41] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, **The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990), S. 988-992
- [42] W. Schwieger, O. Gravenhorst, T. Selvam, F. Rößner, R. Schlögl, D. Su, G.T.P. Mabande, **Preparation of highly loaded platinum nanoparticles on silica by intercalation of [Pt(NH3)4]2+ ions into layered sodium silicate ilerite**, *Colloid Polym. Sci.* 281 (2003), S. 584-588

- [43] A. Kuhlmann, Dissertation – **Anwendung des Spillover-Effekts zur Herstellung metallverkapselter bifunktioneller Katalysatoren**, Universität Oldenburg, *noch nicht veröffentlicht*
- [44] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, **Houdriforming Reactions – Catalytic Mechanism**, Ind. Eng. Chem. 45 (1953), S. 134-137
- [45] P. B. Weisz, E. W. Swegler, **Stepwise Reaction on Seperate Catalytic Centers: Isomerization of Saturated Hydrocarbons**, Science 126 (1957), S. 31-32
- [46] M. Höchtl, Ch. Kleber, A. Jentys, H. Vinek, **In situ FT-IR investigation of hydrocarbon reactions over zeolite based bifunctional catalysts**, in: A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, J. L. Fierro (Editors), *Studies in Surface Science and Catalysis 130: 12th International Congress on Catalysis*, Band A, Elsevier Science B.V, Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Singapore – Tokyo, 2000, S. 377-382
- [47] H. L. Coonradt, W. E. Garwood, **Mechanism of Hydrocracking – Reactions of Paraffins and Olefins**, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1 (1964), Band 1, S. 38-45
- [48] Xinlai Bai, Wolfgang M. H. Sachtler, **Methylcyclopentan-Conversion by Zeolite Encaged Palladium Clusters and Palladium-Proton-Adducts**, Journal of Catalysis, 129 (1991), S 121-129
- [49] A. Raichle, Y. Traa, M. Rupp, J. Weitkamp, **Haag Dessau-Katalysatoren zur Ringöffnung von Cycloalkanen**, Angew. Chem. 113 (2001), S. 1268-1272
- [50] W. O. Haag, R. M. Dessau, **Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Cracking**, Proc. 8th Int. Congr. Catal., Vol 2, VCH, Weinheim, 1984, S. 305-316
- [51] K.-H. Steinberg, U. Mroczek, F. Rößner, **Hydrogen Spillover in the Conversion of n-Alkanes on Zeolites**, Stud. Surf. Sci. Catal 46 (1989), S. 81-90
- [52] F. Rößner, U. Mroczek, A. Hagen, **Hydrogen Spillover in the conversion of cyclohexane on ZSM-5 zeolites**, in: T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai (Editors), *Studies in Surface Science and Catalysis 77: New Aspects of*

- Spillover Effect in Catalysis*, Elsevier Science B.V, Amsterdam – London – New York – Tokyo, 1993, S. 151–158
- [53] W. C. Conner, Jr. *et al.*, **General Discussion** at the 1st International Conference on Spillover, in: G. M. Pajonk, S. J. Teichner, J. E. Germain (Editors), *Spillover of Adsorbed Species – Comments, Queries and Replies at the International Symposium Lyon-Villeurbanne, September 12-16, 1983*, Disc. Spill Ads. Spec. 1983 Lyon-Villeurbanne, Université Claude Bernard, Villeurbanne, France, 1984, S. 71
- [54] W. C. Conner, Jr., J. L. Falconer, **Spillover in Heterogeneous Catalysis**, Chem. Rev. 95 (1995), S. 759–788
- [55] J. C. Kuriacose, **Acceleration of thermal decomposition of germane by metal-germanium contacts**, Ind. J. Chem. 5 (1967), S. 646-647
- [56] U. Roland, T. Braunschweig, F. Rößner, **On the nature of spilt-over hydrogen**, J. Mol. Catal. A: Chem. 127 (1997), S. 61-84
- [57] M. Bourdard, **Letter – On the nature of spilt-over hydrogen**, J. Mol. Catal. A: Chem. 138 (1999), S. 319-321
- [58] U. Roland, F. Rößner, **Reply to the Letter to the Editor of M. Boudard “On the nature of spilt-over hydrogen”**, J. Mol. Catal. A: Chem. 139 (1999), S. 325-327
- [59] U. Roland, H. Winkler, H. Bauch, K.-H. Steinberg, **Studies of the Influence of a Magnetic Field on the Diffusion of Spilt-over Deuterium on Y Zeolites**, J. Chem. Soc. Faraday Trans 87 (1991), S. 3921-3924
- [60] V. V. Rozanov, O. V. Krylov, **Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis**, Rus. Chem. Rev. 66 (1997), S. 107-119
- [61] U. Roland, F. Rößner, **Hydrogen Spillover in bifunctional catalysis**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 112 (1996), S. 401–412
- [62] Wolfgang Gottwald, **GC für Anwender**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- [63] Merck ChemDAT: <http://www.chemdat.info/>
- [64] P. W. Atkins, **Physikalische Chemie**, Zweite Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996

- [65] David R. Lide, **CRC Handbook of Chemistry & Physics, 76th Edition 1995-1996**, CRC Press Inc.
- [66] NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 13.09.2004
- [67] Dortmunder Datenbank, Methylcyclopentane , Public DDB, Datensatz Nr. 46126
- [68] P. W. Atkins, **Physikalische Chemie**, Zweite Auflage , VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, S. 169 bzw. S. 1029
- [69] F.-W. Schütze, F. Rössner, **Quantitative Charakterisierung von Adsorbatsystemen mit FTIR-Spektroskopie: CO-Chemiesorption an Pt/H-Zeolithen**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 191 (1995), S. 271 – 276
- [70] Ute Freese, Dissertation – **Mechanistische Aspekte zur heterogen katalysierten Hydroaminierung von C₂-Alkoholen**, Universität Oldenburg, 2001
- [71] Alexandra Kleinert, Diplomarbeit – **Festkörperredoxaustausch an zeolithischen Katalysatoren**, Universität Oldenburg, 2001, S. 44
- [72] R. G. Ackman, **Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons**, Journal of gas chromatography, 2 (1964), S. 173-17
- [73] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, **The Mechanism of Response of Flame Ionisation Detectors**, Third International Gas Chromatography Symposium 1961, Academic Press, New York and London, 1962, S. 231-285
- [74] L. S. Ettre, **Relative Molar Response of Hydrocarbons on the Ionization Detectors**, Third International Gas Chromatography Symposium 1961, Academic Press, New York and London, 1962, S. 307-327
- [75] G. Perkins, Jrm G. M. Rouay heb, L. D. lively, W. C. Hamilton, **Response of the Gas Chromatographic Flame Ionization Detector to Different Functional Groups**, Third International Gas Chromatography Symposium 1961, Academic Press, New York and London, 1962, S. 269-285

7 Anhang

7.1 Stoffdaten

Soweit nicht anders angegeben nach Merck ChemDAT [63]:

Benzol (IUPAC: Benzen)

Formel	C ₆ H ₆
Molmasse	78,11 g/mol
Dichte (20 °C)	0,88 g/mL
Schmelzpunkt	5,5 °C
Siedepunkt	80,1 °C
Dampfdruck (20 °C)	101 hPa
Sättigungskonzentration (20 °C)	319 g/m ³
ROZ ¹ / MOZ ²	100 / +2,8 ml Tetraethylblei [3]

Cyclohexan

Formel	C ₆ H ₁₂
Molmasse	84,16 g/mol
Dichte (20 °C)	0,78 g/mL
Schmelzpunkt	6 °C
Siedepunkt	81 °C
Dampfdruck (20 °C)	103 hPa
Sättigungskonzentration (20 °C)	357 g/m ³
ROZ / MOZ	83,0 / 77,2 [3]

¹ ROZ: Research-Oktanzahl, ² MOZ: Motor-oktanzahl

Methylcyclopentan

Formel	C_6H_{12}
Molmasse	84,16 g/mol
Dichte (20 °C)	0,74 g/mL
Schmelzpunkt	-142 °C
Siedepunkt	72 °C
Dampfdruck (20 °C)	~ 150 hPa
ROZ / MOZ	91,3 / 80,0 [3]

7.2 Thermodynamische Daten und Berechnungen

7.2.1 Thermodynamische Daten

Tabelle 7.2–1: Molare Standardbildungsenthalpien und Standardentropien

Substanz	$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$ [kJ/mol]	S^0_{gas} [J/K·mol]
Benzol	82,93 [64]	269,31 [64]
Cyclohexan	-123,4 [65]	298,19 [66]
Methylcyclopentan	-106,2 [65], [64]	339,82 [67]
Wasserstoff	0	130,69 [64]

Aus den in Tabelle 7.2–1 gegebenen Stoffdaten ergeben sich die in Tabelle 7.2–2 gegebenen Daten für die Reaktionen in Kapitel 2.4.

Tabelle 7.2–2: Thermodynamische Daten der Reaktionen bei Standardbedingungen

	$\Delta_R H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_R S^0_{\text{gas}}$ [J/(K · mol)]	$\Delta_R G^0$ [kJ/mol]
Hydrierung: Reaktion Gl. 2-25	-206,3	-362,2	-98,3
Isomerisierung: Reaktion Gl. 2-26	+17,2	+41,6	+4,8

7.2.2 Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Daten

Wärmekapazität

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Entropie und Enthalpie wird die Wärmekapazität c_p benötigt. Diese ist selbst temperaturabhängig. Mit der folgenden empirischen Näherungsfunktion kann die Temperaturabhängigkeit beschrieben werden [64]:

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Anhand thermodynamischer Daten der Wärmekapazitäten [66] wurden die Parameter a, b und c bestimmt (Tabelle 7.2–3).

Tabelle 7.2–3: Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p für den Temperaturbereich von 298 bis 800 K

Substanz	a	b	c	Abweichung bzgl. [66]
Benzol	69,995	0,16098	-3308382	± 2,1 %
Wasserstoff	29,036	0,00069	-28811	± 0,3 %
Cyclohexan	59,863	0,28369	-3427450	± 1,9 %
MCP	77,279	0,25079	-3927343	± 1,6 %

Zur Berechnung der Reaktionsentropie und Reaktionsenthalpie wird die Änderung der Wärmekapazität bei der Reaktion benötigt:

$$\Delta_R c_p = \sum_{i=1}^N \nu_i c_{p,i} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Damit ergeben sich für die Reaktionen in Kapitel 2.4 folgende Parameter:

Tabelle 7.2–4: Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität $\Delta_R c_p$ für den Temperaturbereich von 298 bis 800 K

	a	b	c
$\Delta_R c_p$ (Reaktion Gl. 2-25)	-97,240	0,12064	-119067
$\Delta_R c_p$ (Reaktion Gl. 2-26)	17,416	-0,03290	-499893

Reaktionsenthalpie

Unter der Voraussetzung, dass kein Phasenübergang stattfindet, ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie wie folgt gegeben [64]:

$$\Delta_R H^0(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p dT \quad \text{Gl. 6-3}$$

Mit den Parametern in Tabelle 7.2–4 ergibt sich folgende Lösung für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien der beiden Reaktionen:

$$\Delta_R H^0(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) - c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Gl. 6-4}$$

Reaktionsentropie

Bei konstantem Druck gilt, unter der Voraussetzung, dass kein Phasenübergang stattfindet, für die Temperaturabhängigkeit der Entropie [64]:

$$\Delta_{\text{R}}S(T_2) = \Delta_{\text{R}}S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{R}}c_p dT}{T} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Mit der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität nach Tabelle 7.2–4 ergibt sich damit folgende Lösung:

$$\Delta_{\text{R}}S^0(T_2) = \Delta_{\text{R}}S^0(T_1) + a \cdot (\ln T_2 - \ln T_1) + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \quad \text{Gl. 6-6}$$

Gibbs'sche freie Standardreaktionsenthalpie

Für die freie Standardreaktionsenthalpie gilt:

$$\Delta_{\text{R}}G^0 = \Delta_{\text{R}}H^0 - T\Delta_{\text{R}}S^0 \quad \text{Gl. 6-7}$$

Durch Einsetzen der obigen Gleichungen kann $\Delta_{\text{R}}G^0$ bestimmt werden.

Die entsprechenden berechneten Daten sind in Abbildung 2.4–1 und Abbildung 2.4–2 dargestellt.

7.2.3 Abschätzung des Fugazitätskoeffizienten eines Gases

Der Fugazitätskoeffizient ϕ eines Gases kann anhand von reduziertem Druck und reduzierter Temperatur nach Abb. 5.7 in [68] abgeschätzt werden. Für die reduzierte Temperatur gilt $T_r = T/T_{\text{krit}}$, der reduzierte Druck ist $p_r = p/p_{\text{krit}}$, wobei Druck und Temperatur während der Reaktion bei $p \approx 0,4 \text{ MPa}$ und $T \approx 573 \text{ K}$ lagen.

Tabelle 7.2–5: Abgeschätzte Fugazitätskoeffizienten ϕ nach [68].

Gas	T_{krit} [K]	p_{krit} [kPa]	T_r	p_r	ermittelter ϕ
H ₂	33	1,3	17	0,3	1
CH ₄	191	4,6	3,0	0,1	1
C ₂ H ₄	283	5,1	2,0	0,1	1
C ₂ H ₆	305	4,9	1,9	0,1	1

C ₆ H ₆	563	4,9	1,0	0,1	1
CO ₂	304	7,4	1,9	0,1	1

Aufgrund des relativ niedrigen Druckes von $p \approx 0,4$ MPa und dem daraus resultierenden $p_r < 1$ lag der abgeschätzte Fugazitätskoeffizient bei allen verglichenen Gasen bei $\phi \sim 1$. Dies entspricht idealem Verhalten der Gase. Es wird daher angenommen, dass auch für die weiteren aufgetretenen Gase ideales Verhalten gilt.

7.2.4 Berechnung der Gleichgewichtsausbeuten

Der Volumenstrom des Benzolstroms ist in Anhang 7.5 berechnet und lag bei $\dot{V}_{\text{Benzol}, V, 0} = 12,5 \text{ mL}_n/\text{min}$. Der Volumenstrom des Wasserstoffs betrug $\dot{V}_{\text{H}_2, V, 0} = 150 \text{ mL}_n/\text{min}$.

Nach dem idealen Gasgesetz entspricht dies folgenden Molenströmen.

$$\dot{M}_{\text{Benzol}, 0} = 0,56 \text{ mmol/min} \quad \text{Gl. 6-8}$$

$$\dot{M}_{\text{H}_2} = 6,70 \text{ mmol/min} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$\dot{M}_{\text{Gesamt}, 0} = 7,26 \text{ mmol/min} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Für die Gleichgewichtskonstanten gilt:

$$K_1 = \frac{p_{\text{CyHex}}}{p_{\text{Benzol}} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \cdot (p^0)^3 \quad \text{Gl. 6-11}$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{MCP}}}{p_{\text{CyHex}}} \quad \text{Gl. 6-12}$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich nach verschiedenen Umformungen die in Abbildung 7.2–1 unter „Gleichgewicht“ angegebenen Zusammenhänge bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichts.

Definitionen der Indizes		
Gesamt := 0	GG = Gleichgewicht	GG := 1
H ₂ := 1		
BZ := 2	Kohlenwasserstoffe	KW := 5
CyH := 3	K ₂ := 5	K ₁ := 5
MCP := 4		

Anfangsmolmengen

$$n_{(H_2),0} := 6.70$$

$$n_{BZ,0} := 0.56$$

$$n_{CyH,0} := 0$$

$$n_{MCP,0} := 0$$

$$n_{Gesamt,0} := \sum_{i=H_2}^{MCP} n_{i,0} \Rightarrow n_{Gesamt,0} = 7.26$$

$$n_{KW,0} := \sum_{i=BZ}^{MCP} n_{i,0} \Rightarrow n_{KW,0} = 0.56$$

Gleichgewicht

$n_{MCP,GG} := 0.3761969484$ <= manuell in den Grenzen 0 bis $n_{BZ,0}$ variieren

$$n_{CyH,GG} := \frac{n_{MCP,GG}}{K_2}$$

$$n_{BZ,GG} := n_{BZ,0} + n_{CyH,0} + n_{MCP,0} - \left(1 + \frac{1}{K_2}\right) \cdot n_{MCP,GG}$$

$$n_{(H_2),GG} := n_{(H_2),0} - 3 \cdot (n_{BZ,0} - n_{BZ,GG})$$

$$n_{Gesamt,GG} := \sum_{i=H_2}^{MCP} n_{i,GG}$$

$$n_{KW,GG} := \sum_{i=BZ}^{MCP} n_{i,GG}$$

Gleichgewichtslage K1 muss erfüllt sein.
Solange $n_{MCP,GG}$ variieren, bis Gleichgewicht erreicht.

Soll-Wert:
 $K_1 = 5$ $\frac{n_{CyH,GG} \cdot n_{Gesamt,GG}}{n_{BZ,GG} \cdot n_{(H_2),GG}} = 0.766$ <- Ist-Wert

Ausbeuten k := CyH..MCP i := BZ

$$Y_k := \frac{n_{k,GG} - n_{k,0}}{n_{i,0}}$$

$$Y_{CyH} = 0.134$$

$$Y_{MCP} = 0.672$$

Abbildung 7.2–1: MathCad 2000 Arbeitsblatt zur numerischen Lösung der Gleichgewichtslage

Abbildung 7.2–1 zeigt das MathCad-Arbeitsblatt. Die rot markierten Zahlen bei K_1 und K_2 sind die Gleichgewichtskonstanten. Diese werden nach gegebenen Bedingungen aus den thermodynamischen Berechnungen entnommen. Anschließend wird $n_{MCP,GG}$ (rot markiert) so lange in den Grenzen von 0 bis $n_{BZ,0}$ variiert, bis der Ist-Wert (grün markiert) der Gleichgewichtskonstanten K_1 entspricht.

7.2.5 Herleitung $S(\text{MCP}) = 1/(1+1/K_2)$

K_2 entspricht dem Verhältnis MCP zu CyH. Damit gilt für die thermodynamischen Gleichgewichtsausbeuten:

$$K_2 = \frac{Y(\text{MCP})}{Y(\text{CyH})} \Leftrightarrow Y(\text{CyH}) = \frac{Y(\text{MCP})}{K_2} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Für $S(\text{MCP})$ gilt in diesem Fall:

$$S(\text{MCP}) = \frac{Y(\text{MCP})}{Y(\text{MCP}) + Y(\text{CyH})} \quad \text{Gl. 6-14}$$

Mit $Y(\text{CyH}) = \frac{Y(\text{MCP})}{K_2}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} S(\text{MCP}) &= \frac{Y(\text{MCP})}{Y(\text{MCP}) + \frac{Y(\text{MCP})}{K_2}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{K_2}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 6-15}$$

7.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.3–1: Gase

Komponente	Hersteller / Bezeichnung
Wasserstoff	Messer Wasserstoff 5.0
Stickstoff	Messer Stickstoff 5.0
Synth. Luft	Messer Synthetische Luft (20,5 % O ₂ in N ₂)
Methan	Messer Methan 2.5
Ethan	Messer Ethan 3.5, Charge No. 211540
Ethen	Messer Ethylen 3.5, Charge No. 209505
Propan	Messer Propan 3.5, Charge No. 208483
Propen	Messer Propylen 3.5, Charge No. 211541
Stadtgasprobe	Stadtgasprobe vom 16.9.04

Tabelle 7.3–2: Flüssigkeiten

Komponente	Hersteller / Bezeichnung
Benzol	Benzol zur Synthese Chemikalienlager Universität Oldenburg
Cyclohexan	Cyclohexan zur Synthese Chemikalienlager Universität Oldenburg
n-Pentan	LabScan Analytical Sciences n-pentane 95 % analytical grade Code No A3514, Batch No 0592/9
2,3-Dimethyl-Butan	Riedel-de Haen 2,3-Dimethylbutan, 98% Charge 10660
2-Methyl-Pentan	Riedel-de Haen 2-Methylpentan, 99% Charge 11340
n-Hexan	Acros organics n-Hexan, p.a., >99 % Lot.: A01519 5301

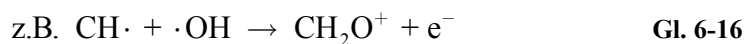
Methylcyclopentan	Merk.Schurhardt Methylcyclopentan zur Synthese >98 %, Charge/Lot.: 530298 220
n-Heptan	Merk.Schurhardt n-Heptan zur Synthese, >99 % Charge/Lot.: 526957 850
Toluol	Scharlan Toluol, rein >99,5 % 26317
<i>o</i> -Xylol	Acros organics <i>o</i> -Xylen Lot.: A014 982 501

Tabelle 7.3–3: Feststoffe

Komponente	Hersteller / Bezeichnung
0,5 Gew.% Pt/H-ZSM5	0,5 Masse-% Pt H-ZSM5 (Leuna Werke AG HS30 H-ZSM5, Si/Al = 15), Hergestellt durch Tränkung mit entsprechender Menge an Hexachlorplatinsäure Beschreibung der Herstellung in [69]
H-ZSM5	SüdChemie AG München H-Pentasil Pulver, Si/Al = 45 Templat-Frei
3,1 Gew.% Pt/SiO ₂	1 mol% Pt/SiO ₂ , Hergestellt aus Sigma-Aldrich Kieselgel (Davisil Typ 646, >99 %, 35-60 mesh, 150 Å, 300 m ² /g, 1,15 cm ³ /g) durch Tränkung mit entsprechender Menge Hexachlorplatinsäure (Merck Hexachlorplatin(IV)säure · 6 H ₂ O, zur Synthese), Okt. 2000 Beschreibung der Herstellung in [70]
2 Gew.% Pt/Na-Ilerit	Hergestellt an der Universität Erlangen-Nürnberg am Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik durch Eintausch von [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ in Na/Ilerit und anschließender Kalzinierung bei 380 °C [42]
SiO ₂	Aldrich Chemical Company Inc. SiO ₂ Lot. No. 11030JR

7.4 Responsefaktoren

Beim FID (Flammenionisationsdetektor) brennt eine Wasserstoffflamme in einem elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden. Zu analysierende Substanzen werden mit dem Trägergasstrom in die Flamme transportiert und dort verbrannt. Bei der Verbrennung entstehen in der Flamme Radikale. Diese reagieren mit angeregten sauerstoffhaltigen Radikalen (siehe Gl. 6-16), wobei die Anregungsenergie übertragen wird. Dies führt letztlich zur Ionisierung der gebildeten Oxidationsprodukte [62]. Die dadurch gebildeten Elektronen werden durch das elektrische Feld transportiert und am Detektor als Signalstrom aufgezeichnet.



Die Größe des Detektorsignals ist damit proportional zur Menge an gebildeten Ionen und Elektronen und damit zur Anzahl und Ionisierbarkeit der Radikalfragmente der detektierten Verbindung. Die Wasserstoffflamme selbst liefert kaum einen Beitrag zum Detektorsignal.

Besonders gut ionisierbar sind organische Stoffe mit C–H- oder C–C-Bindungen, weniger gut z.B. organische Stoffe mit C–O-, C–N- oder C–S-Bindungen. Keine oder nur sehr geringe Detektion erfahren Stoffe wie z.B. Wasser, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Stickstoffdioxid oder Tetrachlorkohlenstoff [62].

Aufgrund dieser Abhängigkeit des Detektorsignals von der spezifischen Art der Verbindung ist es daher zur vergleichenden Auswertung der Signalen in der Regel nötig, diese Signale zu korrigieren bzw. zu normieren. Dies geschieht durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor, den sogenannten Responsefaktor.

Molare Responsefaktoren

Zur Umrechnung der Peakflächen auf molare Mengen kann man einen molaren Responsefaktor einführen. Vereinfacht teilt man dabei die Peakfläche durch die Anzahl an Kohlenstoffatome des jeweiligen Moleküls. Diesen Responsefaktor kann man wiederum auf ein beliebiges Molekül normieren. Damit ergibt sich ein relativer molarer Responsefaktor (RMR):

$$\text{RMR} = \frac{1}{\text{C-Zahl des jeweiligen Moleküls}} \cdot \text{C-Zahl des normierten Moleküls} \quad \text{Gl. 6-17}$$

Normiert man die Kohlenstoffatomsignale auf Moleküle mit sechs Kohlenstoffatomen, so ergeben sich folgende Responsefaktoren:

Tabelle 7.4–1: Relative molare Responsefaktoren normiert auf Moleküle mit sechs C-Atomen

C-Atome des Moleküls	RMR
1	6
2	3
3	2
4	$\frac{6}{4} = 1,5$
5	$\frac{6}{5} = 1,2$
6	1
7	$\frac{6}{7} \approx 0,87$
8	$\frac{6}{8} = 0,75$

Da nur in sehr geringem Umfang Nebenprodukte (bei den meisten Messungen kleiner 2 %) neben MCP und Cyclohexan sowie dem Edukt Benzol im Gaschromatogrammen detektiert wurden und es sich bei diesen drei Hauptpeaks um Substanzen mit je sechs C-Atomen handelt (und damit ähnlichem molaren Responsefaktor), kann angenommen werden, dass die in C-% angegebenen Werte auch in etwa den molaren Verhältnissen entsprechen.

Durch diese Annahme resultiert ein RMR von Eins für alle Substanzen. Der dadurch eingeführte Fehler führt dazu, dass bei den kleineren Verbindungen (kleiner sechs C-Atome) weniger Moleküle angenommen werden als tatsächlich injiziert wurden und bei den größeren Verbindungen mehr Moleküle bestimmt werden.

Vergleichsdaten

In Tabelle 7.4–2 sind experimentell ermittelte Responsefaktoren verschiedener Kohlenwasserstoffe dargestellt. Diese Daten wurden von A. Kleinert im Rahmen ihrer Diplomarbeit ermittelt und sind auf Cyclohexan normiert [71].

Tabelle 7.4–2: experimentell mit einem HP 6890 Gaschromatographen mit FID ermittelte Kohlenstoffatom-Responsefaktoren verschiedener Substanzen normiert auf Cyclohexan

Substanz	Responsefaktor
n-Pentan	1,11 ±0,02
n-Hexan	1,03 ±0,01
Methylcyclopentan	1,01 ±0,01
Benzol	1,10 ±0,01
Cyclohexan	1,00
Toluol	1,10 ±0,01

Rechnerisch abgeschätzte Responsefaktoren über den Gew.-% Anteil des Kohlenstoffs

Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Anteil an Kohlenstoff einer Verbindung (in Gew.-% ausgedrückt) zum Responsefaktor [72]. Dieser Zusammenhang kann zur groben Abschätzung von Responsefaktoren verwendet werden. Normiert auf Cyclohexan gilt folgende Gleichung:

$$\text{Responsefaktor} = \frac{\text{Gew.\% C-Atome der Verb.}}{\text{Gew.\% C-Atome bei Cyclohexan}} \quad \text{Gl. 6-18}$$

Tabelle 7.4–3: Abgeschätzte Responsefaktoren nach dem Gew.-% Anteil an Kohlenstoff der Verbindung bezogen auf den Gew.-% Anteil an Kohlenstoff von Cyclohexan.

Verbindung	Responsefaktor
C ₁ H ₄ Methan	0,9
C ₂ H ₆ Ethan	0,9
C ₃ H ₈ Propan	1,0
C ₄ H ₁₀ z.B. Butan	1,0
C ₅ H ₁₂ z.B. Pentan	1,0
C ₆ H ₁₄ z.B. Hexan	1,0
C ₆ H ₁₂ z.B. Cyclohexan, Methylcyclopentan	1,0

C_6H_6	z.B. Benzol	1,1
C_7H_{16}	z.B. Heptan	1,0
C_7H_{14}	z.B. MCH	1,0
C_7H_8	z.B. Toluol	1,1

Unterschiede der Ionisierbarkeit primärer, sekundärer und tertiärer Kohlenstoffatome isomerer Verbindungen bleiben dabei unberücksichtigt.

Abgeschätzte Responsefaktoren

Eine andere Methode zur Abschätzung der Responsefaktoren von Verbindungen beruht auf der Kohlenstoffatom-Signaländerung, die durch unterschiedliche Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome zustande kommt. Man bezeichnet dies nach Sternberg *et al.* [73] auch als Prinzip der effektiven Kohlenstoffzahl (engl.: Theory of effective carbon number).

Nach Sternberg *et al.* gelten folgende empirische Parameter [73]:

Tabelle 7.4-4: Empirisch ermittelte Daten zu effektiven Kohlenstoffzahl gebundener C-Atome

Typ des C-Atoms	Effektive Kohlenstoffzahl
Aliphatisch	1,0
Aromatisch	1,0
Olefinisch	0,95
Acetylenisch	1,30
Carbonyl	0,0

L. S. Ettre konnte jedoch zeigen, dass bei den Kohlenwasserstoffen die effektive Kohlenstoffzahl von Paraffinen in der Regel am höchsten ist, gefolgt von den Cycloparaffinen und anschließend den Aromaten [74]. Allerdings sind die Abweichungen zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen nur gering. Dies zeigen auch Messungen von Perkins *et al.* [75]. Es kann somit ein Responsefaktor von Eins für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe angenommen werden, ohne dass dadurch ein größerer Fehler resultiert.

7.5 Benzolfluss

Bei den Messungen werden durch die HPLC-Pumpe 0,05 mL flüssiges Benzol pro Minute in den Verdampfer gepumpt:

$$\dot{v}_{\text{Benzol, L, 0}} = 0,05 \text{ mL/min} \quad \text{Gl. 6-19}$$

Die Dichte δ von Benzol ist 0,88 g/mL. Die molare Masse M beträgt 78,11 g/mol. Damit ergibt sich für die zugeführte Molmenge:

$$\dot{M}_{\text{Benzol, 0}} = \dot{v}_{\text{Benzol, L, 0}} \cdot \frac{\delta_{\text{Benzol}}}{M_{\text{Benzol}}} = 0,56 \text{ mmol/min} \quad \text{Gl. 6-20}$$

Bei Normbedingungen (273,15 K, 101,3 kPa) ergibt sich damit für den Volumenstrom:

$$\dot{v}_{\text{Benzol, V, 0}} = \dot{M}_{\text{Benzol, 0}} \cdot 22,4 \frac{\text{mL}_n}{\text{mmol}} = 12,5 \text{ mL}_n/\text{min} \quad \text{Gl. 6-21}$$

7.6 Verwendete Messgeräte und Spezifikationen

Gasflussregelung und Messung

MFC-Steuerunggerät: Bronkhorst High-Tec Typ E-5514-EA

MFC: Bronkhorst High-Tec, Typ: F-201C-FA-33V

Benzolflussregelung

HPLC-Pumpe Typ Jasco Modell 880-PU

Spezifikationen (konstanter Flow):

Genauigkeit = $\pm 2 \%$ / 20 μL

Druckmessung

Druckmessköpfe:

Haenni Typ EDA 410/111 133/075 bzw.

Typ EDA 410/311, 133/075

Spezifikationen:

$P = 0 \dots 10 \text{ bar}$

$I_A = 0 \dots 20 \text{ mA}$

$T_{\text{cal}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Multimeter:

Voltcraft VC820 (Baugleich PeakTech 4370) mit RS-232-Schnittstelle

Messgenauigkeit bei der Computeraufzeichnung:

Genauigkeit: $\pm 1,5 \%$

Auflösung: 0,01 mA

Temperaturmessung

Thermoelemente Typ K:

NiCr-Ni

Messbereich $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $+1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperaturmessgerät Conrad Thermologger K204:

Tabelle 7.6–1: Spezifikationen des Temperaturmessgerätes

Messbereich	Genauigkeit	Auflösung
-200 bis +200 °C	±0,2 %	0,1 K
+200 bis +400 °C	±0,5 %	1 K
+400 bis +1370 °C	±0,2 %	1 K

7.7 Konversionsfaktoren MFC

Die entsprechenden Daten stammen aus dem zugehörigen Bronkhorst Hi-Tec Benutzer-Handbuch (Dok.Nr.: 9.19.001 A, Datum: 19-03-1998).

Tabelle 7.7-1: Konversionsfaktoren des MFC

Luft	1,00
N ₂	1,00
H ₂	1,01
C ₃ H ₈	0,34

Der MFC war normiert auf C₃H₈. Die Anzeige von 100 % entsprach einem Volumenstrom von 100 mL/min

Damit ergibt sich für N₂ bzw. Luft:

$$\dot{v}_{\text{Luft/N}_2} = \dot{v}_{\text{Propan}} \cdot \frac{1,00}{0,34} = 2,94 \cdot \dot{v}_{\text{Propan}} \quad \text{Gl. 6-22}$$

Und für H₂:

$$\dot{v}_{\text{H}_2} = \dot{v}_{\text{Propan}} \cdot \frac{1,01}{0,34} = 2,97 \cdot \dot{v}_{\text{Propan}} \quad \text{Gl. 6-23}$$

Die Genauigkeit der Konversionsfaktoren ist mit 2 % angegeben. Aufgrund der Fehlerfortpflanzung ergibt dies einen Fehler von bis zu 4 % im Ergebnis.

7.8 Einfluss des Umsatzes auf die Gesamtpeakfläche der Gaschromatogramme

Die Gesamtpeakfläche ($\sum A_i$) ist proportional zur Gesamtmenge der in den GC injizierten C-Atome. Da die Probenschleife des 6-Wege-Ventils ein konstantes Volumen besaß, war somit das in den GC injizierte Produktgasvolumen konstant. Bei Annahme idealen Verhaltens der Gase ist das Gasvolumen proportional zur Molmenge, und somit ist auch die in den GC injizierte Menge an Molekülen konstant.

Ist die mittlere Kohlenstoffzahl pro Molekül konstant, so ist somit auch die Gesamtpeakfläche der Gaschromatogramme konstant.

Die mittlere Kohlenstoffzahl pro Molekül ändert sich jedoch, wenn sich bei einer Reaktion die Molmenge ändert (Aufgrund der Annahme idealen Verhaltens entspricht dies einer Änderung des Gasvolumens bei der Reaktion).

Reaktionen, bei denen sich die Molmenge verringert, führen zu einer Erhöhung der mittleren Kohlenstoffzahl pro Molekül. Die Anzahl der C-Atome ist konstant, während die Anzahl der Moleküle sinkt. Beispiele sind die Hydrierung des Benzols (4 Moleküle reagieren zu einem Molekül) sowie die Ringöffnung des Methylcyclopentans (2 Moleküle reagieren zu einem Molekül).

Umgekehrt führen Reaktionen, bei denen sich die Molmenge erhöht, zu einer Verringerung der mittleren Kohlenstoffzahl pro Molekül.

Der Wasserstoff lag bei den Messungen im Überschuss gegenüber dem Benzol vor. Das Benzolmolekül- zu Wasserstoffmolekül-Verhältnis betrug 1 : 12. Es kamen also 12 Wasserstoffmoleküle auf ein Benzolmolekül, in der Summe 13 Moleküle pro Benzolmolekül. Ein Benzolmolekül besitzt 6 C-Atome. Damit ergibt sich ein Verhältnis von 6 C-Atomen auf 13 Moleküle im Eduktgasstrom.

Bei der Hydrierung des Benzols werden drei Moleküle verbraucht. Bei vollständigem Umsatz des Benzols steigt somit das Verhältnis von C-Atomen zu Molekülen auf 6 : 10. Die mittlere Kohlenstoffzahl pro Molekül ändert sich damit um den Faktor $13/10 = 1,3$.

Bei vollständigem Umsatz des Benzols zu Cyclohexan würden also 1,3 mal mehr C-Atome in den GC injiziert. Die Gesamtpeakfläche dieses Produktgasstromes würde daher um 30 % höher liegen als die Gesamtpeakfläche des Eduktgasstromes.

Wird das Edukt hydriert und der Benzolring geöffnet, so wird aus 5 Molekülen (4 H₂ + Benzol) ein Molekül gebildet. Pro Reaktionsschritt ändert sich also die Molmenge um 4 Moleküle.

Crackreaktionen der Ringöffnungsprodukte führen dagegen zu keiner Änderung der Molekülzahl. Aus zwei Molekülen werden zwei neue Moleküle gebildet.

Ebenso ist die Isomerisierung des Cyclohexans mit keiner Änderung der Molekülmenge verbunden.

Somit gilt für die bei Umsetzung des Benzols hauptsächlich auftretenden Reaktionen, dass nur die Hydrierung des Benzols und die Ringöffnungsreaktionen zu einer Molekülzahländerung führen.

Daher ergibt sich für das Verhältnis der Benzolpeakfläche des Eduktgasstroms zur Gesamtpeakfläche des Produktgasstroms folgende Abhängigkeit vom Umsatz:

$$\frac{(A_{\text{Benzol}})_{\text{Eduktgasstrom}}}{\left(\sum A_i\right)_{\text{Produktgasstrom}}} = \frac{n_{\text{Eduktgasstrom}}}{n_{\text{Produktgasstrom}}} = \frac{n_{\text{Eduktgasstrom}}}{n_{\text{Eduktgasstrom}} - a \cdot X} \quad \text{Gl. 6-24}$$

n Molmenge

A_i Peakfläche A der Komponente i

$\sum A_i$ Gesamtpeakfläche

A Änderung der Molekülzahl pro Reaktionsschritt

Die daraus resultierende Steigerung der Gesamtpeakfläche in Abhängigkeit vom Umsatz ist in Abbildung 7.8–1 dargestellt.

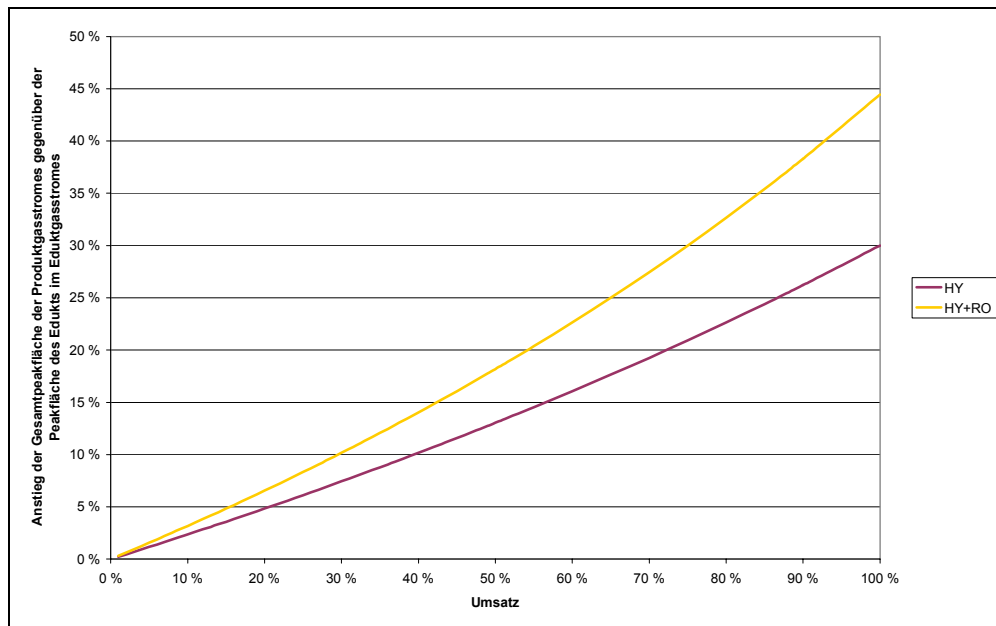


Abbildung 7.8–1: Erhöhung der Gesamtpeakfläche des Produktgasstromes gegenüber der Peakfläche des Benzols im Eduktgasstromes in Abhängigkeit vom Umsatz des Benzols bei der Hydrierung (HY, violett) bzw. Hydrierung mit Ringöffnung (HY+RO, orange) .

Anhand von Abbildung 7.8–1 ist zu erkennen, dass ein höherer Umsatz zu einer Erhöhung der Gesamtpeakfläche des Produktgasstromes führt. Findet neben der Hydrierung auch eine Ringöffnung statt, so ist diese Erhöhung der Gesamtpeakfläche mit dem Umsatz etwas stärker ausgeprägt.

Allerdings wurde bei den meisten durchgeführten Experimenten hauptsächlich MCP und Cyclohexan im Produktgasstrom gefunden, so dass hauptsächlich die Hydrierungskurve (HY, violett) zum tragen kommt.

7.9 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten anhand der gemessenen Ausbeuten

Anhand der gemessenen Ausbeuten lassen sich die Gleichgewichtskonstanten berechnen.

Die Anfangskonzentrationen lauten:

$$\begin{aligned}\dot{n}_{0,BZ} &= 0,56 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_{0,H_2} &= 6,70 \text{ mol/min}\end{aligned}\tag{Gl. 6-25}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen lassen sich anhand der Ausbeute in mol-% berechnen. Näherungsweise kann angenommen werden, dass die Ausbeuten in C-% den in mol-% entsprechen. Nur für bei Crackprodukten ergibt sich damit ein Fehler und die Ausbeute in Mol-% bzgl. der Crackprodukte wird insgesamt zu niedrig angenommen. Aufgrund des nur relativ geringen Anteils der Crackprodukte sollte dies jedoch für eine Näherung ausreichen. Mit den Ausbeuten bzw. dem Umsatz in Mol-% lassen sich die Molenströme nach der Reaktion bestimmen.

$$\begin{aligned}\dot{n}_{BZ} &= \dot{n}_{0,BZ} \cdot (1 - X) \\ \dot{n}_{CyH} &= \dot{n}_{0,BZ} \cdot Y(CyH) \\ \dot{n}_{MCP} &= \dot{n}_{0,BZ} \cdot Y(MCP) \\ \dot{n}_{Rest} &= \dot{n}_{0,BZ} \cdot Y(Rest)\end{aligned}\tag{Gl. 6-26}$$

Die Bestimmung des Molenstroms an Wasserstoff nach der Reaktion lässt sich durch die Reaktionsgleichungen abschätzen. Bei der Reaktion zu Cyclohexan und auch MCP werden je drei Wasserstoffmoleküle verbraucht. Bei der Reaktion zu den Crackprodukten werden durch die Ringöffnung des Benzolrings und die vollständige Hydrierung mindestens 4 Wasserstoffatome verbraucht. Kleinere Crackprodukte führen zu mehr Wasserstoffverbrauch. Durch die Abschätzung mit 4 Wasserstoffatomen bei der Bildung der Crackprodukte entsteht jedoch nur ein kleiner Fehler aufgrund des nur geringen Anteils an Crackprodukten bei den Messungen. Somit ergibt sich für den Wasserstoffmolenstrom:

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{0,H_2} - 3 \cdot (\dot{n}_{MCP} + \dot{n}_{CyH}) - 4 \cdot \dot{n}_{Rest}\tag{Gl. 6-27}$$

Für die Bestimmung der Molenbrüche gilt:

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum_i \dot{n}_i} \quad \text{Gl. 6-28}$$

mit

$$\sum_i \dot{n}_i = \dot{n}_{\text{Gesamt}} = \dot{n}_{\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CyH}} + \dot{n}_{\text{MCP}} + \dot{n}_{\text{BZ}} + \dot{n}_{\text{Rest}} \quad \text{Gl. 6-29}$$

Dies kann noch vereinfacht werden, da gilt:

$$\dot{n}_{\text{CyH}} + \dot{n}_{\text{MCP}} + \dot{n}_{\text{BZ}} = \dot{n}_{0,\text{BZ}} \quad \text{Gl. 6-30}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ergibt sich für die scheinbare Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$K_1^* = K_1 \cdot \left(\frac{p}{p^0} \right)^3 = \frac{x_{\text{CyH}}}{x_{\text{BZ}} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{\dot{n}_{\text{CyH}}}{\dot{n}_{\text{BZ}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2}^3} \cdot (\dot{n}_{\text{Gesamt}})^3 \quad \text{Gl. 6-31}$$

$$K_2 = \frac{\dot{n}_{\text{MCP}}}{\dot{n}_{\text{CyH}}}$$

Wie in 2.4.2 bestimmt ergaben sich bei 400 kPa und 573 K folgende Werte für die thermodynamisch bestimmte Gleichgewichtskonstante:

$$K_1^* = 12,1$$

$$K_2 = 4,2 \quad \text{Gl. 6-32}$$

Anhand der obigen Gl. 6-31 kann somit die bei der Reaktion erreichte „Gleichgewichtskonstante“ berechnet werden und mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante verglichen werden.

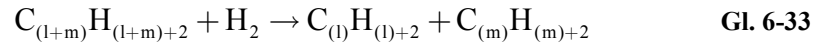
Fehlerabschätzung

Bei der Berechnung von K_2 kürzen sich alle Komponenten außer MCP und Cyclohexan heraus. Die scheinbare Gleichgewichtskonstante entspricht dem Verhältnis von MCP zu CyH im Produktgasstrom.

Für die Bestimmung von K_1 dagegen müssen Näherungen gemacht werden. Die Fehler, durch die Abschätzung bei der Berechnung hervorgerufen, rühren aus Abschätzung bzgl. der Restprodukte her. Die Abschätzung, dass die gemessene Restausbeute in C-% der Restausbeute in Mol-% entspricht, führt zu einem kleineren Restproduktmolenstrom in der Berechnung als tatsächlich vorhanden. Dieser Fehler wird jedoch im Ergebnis durch die Abschätzung, dass jeweils 4

Wasserstoffmoleküle zur Bildung eines Restproduktmoleküls nötig sind, wieder kompensiert.

Die Erklärung dafür liefert die Reaktionsgleichung des Crackens:



Die Anzahl der Moleküle bleibt beim Cracken gleich. Nur bei der Ringöffnung wird ein zusätzliches Wasserstoffmolekül benötigt. Bzgl. der Crackreaktion ist also die Molmenge konstant. Die Molmenge der Restprodukte wird bzgl. der Bestimmung der scheinbaren Gleichgewichtskonstante für die Gesamtmolmenge benötigt. In diese geht auch die zu hoch abgeschätzte Wasserstoffmolekülmenge ein, so dass sich die beiden Fehler in diesem Fall kompensieren.

Als Fehler bleibt also nur die zu hoch abgeschätzte Wasserstoffmolekülmenge. Aufgrund dieses Fehler wird die ermittelte scheinbare Gleichgewichtskonstante zu niedrig liegen. Da Wasserstoff im Überschuss vorhanden war, sollte dieser Fehler bei geringem Anteil an Restprodukten jedoch nur gering sein, obwohl er dreifach in die Gleichung eingeht

7.10 Messdaten

Tabelle 7.10–1: Reproduzierbarkeit Messung A

t	X	Y(CyH)	Y(MCP)	Y(Rest)
0:05:16	67,73%	29,74%	37,28%	0,71%
0:10:32	62,55%	27,84%	34,07%	0,65%
0:15:59	61,01%	27,29%	33,08%	0,64%
0:21:06	58,90%	26,39%	31,89%	0,62%
0:26:23	58,30%	26,20%	31,48%	0,62%
0:31:40	57,68%	26,04%	31,03%	0,61%
0:36:57	56,38%	25,43%	30,45%	0,49%
0:42:15	56,80%	25,71%	30,49%	0,60%
0:47:33	55,76%	25,24%	29,93%	0,58%
0:52:49	55,20%	25,00%	29,63%	0,58%
0:58:06	55,25%	25,04%	29,63%	0,58%
1:03:23	57,26%	26,14%	30,51%	0,60%
1:08:40	54,82%	24,85%	29,39%	0,58%
1:13:58	55,62%	25,37%	29,67%	0,58%
1:19:14	55,15%	25,11%	29,46%	0,58%
1:24:32	55,71%	25,45%	29,66%	0,59%
1:29:48	54,61%	24,92%	29,10%	0,58%
1:35:05	55,70%	25,48%	29,62%	0,59%
1:40:23	56,65%	25,99%	30,05%	0,61%
1:45:41	54,51%	24,90%	29,03%	0,58%
1:50:58	54,08%	24,68%	28,83%	0,58%
1:56:15	54,37%	24,84%	28,95%	0,58%
2:01:32	54,03%	24,64%	28,81%	0,58%
2:06:50	54,88%	25,07%	29,22%	0,59%
2:12:07	54,44%	24,87%	28,98%	0,58%
2:17:24	54,56%	24,94%	29,03%	0,59%
2:27:58	52,93%	24,08%	28,27%	0,57%
2:33:15	54,41%	24,85%	28,98%	0,59%
2:38:32	54,47%	24,88%	29,01%	0,58%
2:43:48	51,97%	23,58%	27,83%	0,56%
2:54:22	53,61%	24,42%	28,61%	0,58%
2:59:38	52,91%	24,02%	28,31%	0,58%
3:04:55	59,11%	27,29%	31,19%	0,63%
3:10:12	52,58%	23,92%	28,10%	0,56%
3:15:28	55,09%	25,20%	29,31%	0,58%
3:20:46	56,58%	26,02%	29,96%	0,60%
3:26:03	52,26%	23,69%	28,01%	0,56%
3:31:21	58,70%	27,02%	31,05%	0,62%
3:36:36	54,62%	24,94%	29,10%	0,58%
3:42:03	51,96%	23,50%	27,90%	0,55%
3:47:10	56,71%	25,99%	30,13%	0,60%
3:52:28	51,94%	23,56%	27,84%	0,55%
3:57:44	51,58%	23,34%	27,70%	0,55%

Tabelle 7.10–2: Reproduzierbarkeit Messung B

t	X	Y(CyH)	Y(MCP)	Y(Rest)
0:05:16	56,75%	24,17%	31,80%	0,78%
0:10:33	51,43%	22,30%	28,40%	0,73%
0:15:49	50,68%	22,22%	27,75%	0,71%
0:21:05	49,16%	21,66%	26,82%	0,68%
0:26:22	46,68%	20,56%	25,48%	0,64%
0:31:38	47,74%	21,19%	25,91%	0,65%
0:36:55	46,64%	20,69%	25,33%	0,62%
0:42:11	46,13%	20,49%	25,02%	0,62%
0:47:27	45,80%	20,36%	24,84%	0,61%
0:52:44	45,78%	20,38%	24,80%	0,60%
0:58:00	45,16%	20,07%	24,50%	0,59%
1:03:18	45,22%	20,14%	24,49%	0,59%
1:08:34	44,10%	19,60%	23,92%	0,57%
1:13:52	45,96%	20,58%	24,79%	0,59%
1:19:09	43,75%	19,47%	23,71%	0,57%
1:24:26	43,42%	19,35%	23,60%	0,47%
1:29:43	43,74%	19,50%	23,67%	0,57%
1:35:00	43,81%	19,58%	23,67%	0,57%
1:40:18	42,63%	18,98%	23,09%	0,55%
1:45:35	43,39%	19,39%	23,44%	0,56%
1:50:52	42,69%	19,08%	23,07%	0,55%
1:56:09	41,71%	18,58%	22,59%	0,54%
2:01:27	42,38%	18,94%	22,90%	0,55%
2:06:44	42,30%	18,93%	22,83%	0,55%
2:12:01	42,20%	18,90%	22,75%	0,55%
2:17:18	42,75%	19,21%	22,98%	0,56%
2:22:34	42,17%	18,95%	22,67%	0,55%
2:27:52	41,97%	18,83%	22,60%	0,55%
2:38:26	41,79%	18,77%	22,48%	0,54%
2:43:43	41,67%	18,69%	22,43%	0,55%
2:49:00	42,07%	18,94%	22,67%	0,46%
2:54:17	41,47%	18,60%	22,33%	0,54%
2:59:35	41,74%	18,77%	22,44%	0,54%
3:04:52	41,50%	18,65%	22,31%	0,54%
3:10:09	41,72%	18,75%	22,43%	0,54%
3:15:25	41,36%	18,58%	22,24%	0,54%
3:20:41	41,16%	18,49%	22,14%	0,53%
3:25:58	41,57%	18,69%	22,34%	0,54%
3:31:15	41,17%	18,50%	22,14%	0,53%
3:36:31	39,99%	17,87%	21,60%	0,52%
3:41:48	42,09%	18,95%	22,60%	0,54%
3:47:04	40,59%	18,20%	21,86%	0,53%
3:52:20	40,80%	18,30%	21,97%	0,53%
3:57:37	41,32%	18,57%	22,22%	0,53%
4:02:53	40,60%	18,22%	21,86%	0,52%

Tabelle 7.10–3: Umsatz-Zeit-Verhalten der Reaktion an Pt/H-ZSM5 bei verschiedenen Temperaturen und $p = 0,2 \text{ MPa}$

t	522 K	540 K	556 K	574 K	577 K	588 K	625 K	627 K	708 K
0:05:16	26,58%	32,08%	28,27%	21,98%	27,65%	18,95%	9,70%	8,71%	4,46%
0:10:32	25,82%	28,98%	25,37%	20,95%	25,21%	17,25%	8,89%	7,75%	
0:15:49	24,72%	27,95%	24,06%	19,58%	25,27%	15,89%	8,18%	7,24%	
0:21:06	24,72%	30,84%	23,16%	18,51%	24,65%	15,17%	8,12%	6,99%	3,16%
0:26:21	36,67%	25,50%	21,65%	18,99%	25,37%	15,05%	8,00%	6,75%	2,97%
0:31:37	66,96%	23,89%	21,35%	19,54%	23,64%	16,32%	7,47%	6,32%	2,93%
0:36:54	23,42%	23,70%	20,84%	17,95%	22,58%	14,17%	7,69%	6,35%	2,78%
0:42:11	22,28%	22,83%	19,96%	18,42%	23,36%	13,96%	7,26%	6,28%	2,69%
0:47:27	22,41%	22,23%	20,02%	19,45%	21,79%	20,52%	7,05%	6,87%	2,56%
0:52:43	20,59%	22,18%	19,23%	18,70%	21,03%	13,67%	7,15%	6,11%	2,52%
0:58:00	19,81%	21,36%	18,77%	17,99%	21,66%	13,37%	6,79%	6,59%	2,62%
1:03:15	20,42%	20,80%	18,59%	18,84%	21,19%	13,24%	6,98%	6,80%	2,41%
1:08:32	18,76%	20,95%	18,51%	18,47%	20,21%	12,95%	6,80%	5,82%	2,46%
1:13:49	18,66%	20,27%	18,70%	17,99%	20,26%	12,59%	6,77%	5,67%	2,36%
1:19:06	18,80%	20,20%	18,06%	18,32%	20,54%	12,37%	6,62%	5,75%	2,26%
1:24:22	18,34%	20,13%	17,96%	18,73%	22,08%	12,51%	6,63%	5,62%	2,21%
1:29:38	17,94%	19,37%	18,21%	21,02%	19,90%	13,08%	6,99%	5,49%	2,21%
1:34:55	17,93%	19,88%	17,84%	19,15%	20,07%	12,04%	6,53%	5,57%	2,22%
1:40:12	17,80%	19,58%	18,29%	18,54%	20,23%	11,88%	6,28%	5,43%	2,13%
1:45:29	17,62%	20,23%	17,49%	18,59%	19,95%	12,28%	6,81%	5,20%	2,09%
1:50:47	17,18%	19,33%	17,64%	18,32%	19,12%	12,05%	6,43%	5,49%	2,06%
1:56:03	16,93%	19,20%	18,39%	18,29%	19,52%	11,65%	6,19%	5,22%	2,06%
2:01:19	17,47%	19,61%	16,99%	18,47%	19,93%	11,76%	6,27%	5,13%	2,03%
2:06:35	16,82%	19,18%	17,04%	18,39%	18,65%	11,84%	6,29%	5,15%	2,05%
2:11:53	16,27%	19,49%	17,22%	17,83%	19,02%	11,60%	6,12%	5,06%	2,00%
2:17:09	16,72%	18,58%	16,89%	18,08%	18,95%	11,50%	6,08%	5,04%	2,00%
2:22:25	16,71%	18,85%	16,31%	18,09%	19,34%	11,53%	5,94%	5,01%	1,94%
2:27:40	15,97%	18,88%	16,49%	16,96%	18,54%	11,99%	6,34%	5,17%	1,82%
2:32:58	16,00%	18,43%	16,70%	18,38%	18,46%	11,14%	5,95%	4,83%	1,83%
2:38:15	15,99%	18,01%	17,02%	17,69%	19,06%	11,20%	5,71%	4,84%	1,86%
2:48:47	15,65%	18,23%	16,21%	17,62%	18,34%	11,29%	5,77%	4,90%	1,94%
2:54:04	15,43%	17,56%	17,76%	17,71%	18,85%	10,98%		4,84%	1,85%
2:59:20	16,45%	17,71%	16,18%	17,87%	18,57%	10,84%		5,63%	1,82%
3:04:36	15,46%	17,89%	15,87%	17,91%	19,31%	10,89%		5,03%	1,79%
3:09:53	15,07%	19,38%	16,33%	18,06%	18,70%	11,10%		4,77%	
3:15:09	15,37%	17,39%	16,00%	17,70%	18,46%	10,96%		4,77%	
3:20:26	15,04%	17,43%	15,76%	17,24%	19,25%	10,71%		4,78%	
3:25:43	14,72%	18,26%	15,98%	18,04%	18,08%	11,05%		5,10%	
3:31:00	14,81%	17,20%	16,05%	17,60%	17,97%	10,82%		4,74%	
3:36:17	14,71%	16,80%	16,53%	17,24%	18,57%	10,82%		4,57%	
3:41:34	16,06%	17,38%	15,88%	17,74%	17,98%	11,04%		4,68%	
3:46:51	14,80%	17,33%		17,51%	18,16%	10,85%		4,56%	
3:52:08	14,72%	16,94%			17,94%	10,53%		4,60%	
3:57:25	15,44%	17,09%			18,23%	10,59%		4,60%	
4:02:41	14,48%	16,90%			18,57%	10,61%		4,53%	

Tabelle 7.10-4: Abbildung 4.2-2 0,2 MPa und t = 30 min

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>PF</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>X</i>
<i>K</i>	<i>kPa</i>	<i>FE</i>	<i>CyH</i>	<i>MCP</i>	<i>C1 & C2</i>	
522 K**	199	27946	17,36%	7,25%	0,02%	24,72%
540 K	207	36941	15,00%	8,69%	0,05%	23,89%
556 K	202	39787	12,04%	8,84%	0,16%	21,35%
577 K	204	40853	11,91%	10,47%	0,60%	23,64%
588 K	203	38621	6,63%	7,82%	0,98%	16,32%
625 K	214	38056	1,25%	2,88%	1,92%	7,47%
627 K	215	39433	1,06%	2,51%	1,46%	6,32%
708 K	221	35649	0,01%	0,03%	1,98%	2,93%
740 K*		35628	0,00%	0,00%	4,05%	5,03%

Tabelle 7.10-5: Abbildung 4.2-30,2 MPa und t = 2 h

<i>T</i>	<i>p</i>	<i>PF</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>X</i>
<i>K</i>	<i>kPa</i>	<i>FE</i>	<i>CyH</i>	<i>MCP</i>	<i>C1 & C2</i>	
522	199	27946	11,53%	5,31%	0,02%	16,93%
540	207	36941	12,07%	7,37%	0,05%	19,61%
556	202	39787	9,45%	7,14%	0,15%	16,99%
574	218	27576	8,08%	6,75%	2,47%	18,47%
577	204	40853	9,83%	8,63%	0,52%	19,52%
588	203	38621	4,74%	5,65%	0,70%	11,76%
625	214	38056	1,09%	2,45%	1,56%	6,27%
627	215	39433	0,90%	2,08%	1,09%	5,13%
708	221	35649	0,01%	0,02%	1,32%	2,03%

Tabelle 7.10-6: 4.2.4: Umsatz-Zeit-Verlauf bei p = 0,4 .. 0,24 MPa und T = 522 K

<i>t</i>	<i>X</i>	<i>Y(CyH)</i>	<i>Y(MCP)</i>	<i>Y(C1 & C2)</i>
0:00:00	40,40%	32,62%	7,00%	0,30%
0:05:18	64,28%	52,28%	11,75%	0,02%
0:10:36	56,95%	45,49%	11,22%	0,01%
0:15:53	53,40%	42,23%	10,94%	0,01%
0:21:10	55,08%	43,44%	11,39%	0,01%
0:26:27	51,62%	40,53%	10,85%	0,01%
0:31:44	50,44%	39,41%	10,80%	0,01%
0:37:01	51,66%	40,32%	11,10%	0,01%
0:42:18	48,13%	37,32%	10,57%	0,01%
0:47:34	49,99%	38,65%	11,08%	0,01%
0:52:53	47,42%	36,44%	10,73%	0,01%
0:58:08	46,03%	35,29%	10,51%	0,01%
1:03:24	36,35%	26,91%	9,21%	0,01%
1:08:43	36,51%	27,04%	9,25%	0,01%
1:13:58	36,08%	26,75%	9,12%	0,01%
1:19:16	35,36%	26,18%	8,97%	0,01%
1:24:33	35,83%	26,52%	9,10%	0,01%
1:29:50	34,91%	25,80%	8,90%	0,01%

1:35:07	34,89%	25,79%	8,88%	0,01%
1:40:25	34,74%	25,65%	8,87%	0,01%
1:45:42	36,76%	27,20%	9,34%	0,01%
1:50:59	35,12%	25,93%	8,98%	0,01%
1:56:17	34,11%	25,12%	8,78%	0,01%
2:01:33	29,82%	21,54%	8,08%	0,01%
2:06:51	29,55%	21,31%	8,04%	0,01%
2:12:08	29,49%	21,28%	8,01%	0,01%
2:17:24	29,32%	21,13%	7,99%	0,01%
2:22:41	28,78%	20,73%	7,86%	0,01%
2:27:57	28,29%	20,33%	7,76%	0,01%
2:33:14	28,47%	20,44%	7,83%	0,01%
2:38:31	27,63%	19,80%	7,63%	0,01%
2:43:48	27,94%	20,02%	7,72%	0,01%
2:49:05	28,24%	20,21%	7,83%	0,01%
2:54:21	24,20%	17,04%	6,98%	0,01%
2:59:37	24,56%	17,29%	7,08%	0,01%
3:04:54	24,20%	17,04%	6,98%	0,01%
3:10:10	24,75%	17,45%	7,12%	0,01%
3:15:27	24,21%	17,05%	6,99%	0,01%
3:20:43	23,78%	16,68%	6,92%	0,01%
3:26:00	24,13%	16,94%	7,01%	0,01%
3:31:17	24,02%	16,83%	7,01%	0,01%
3:36:33	23,15%	16,20%	6,77%	0,01%
3:41:50	22,70%	15,79%	6,74%	0,01%
3:47:06	22,17%	15,41%	6,60%	0,01%
3:52:22	21,42%	14,84%	6,41%	0,01%
3:57:39	22,12%	15,34%	6,61%	0,01%

Tabelle 7.10–7: Kapitel 4.2.4

<i>Reaction Time</i>	X	Y(CyH)	Y(MCP)	Y(Rest)
0:05:16	42,62%	16,27%	20,12%	6,23%
0:10:32	38,87%	15,13%	17,87%	5,86%
0:15:48	36,04%	14,32%	16,46%	5,26%
0:21:05	33,88%	13,54%	15,37%	4,96%
0:26:21	34,74%	14,11%	15,60%	5,03%
0:31:38	32,52%	13,25%	14,61%	4,66%
0:36:56	32,26%	13,25%	14,43%	4,58%
0:42:12	33,48%	13,92%	14,78%	4,77%
0:47:28	31,35%	12,99%	13,90%	4,46%
0:58:01	30,43%	12,76%	13,41%	4,26%
1:03:17	29,95%	12,60%	13,20%	4,15%
1:08:34	18,92%	1,40%	2,81%	14,71%
1:13:49	18,36%	3,09%	5,27%	10,00%
1:19:05	17,91%	2,87%	4,92%	10,13%
1:24:21	17,84%	2,92%	4,96%	9,96%
1:29:38	16,84%	2,82%	4,73%	9,29%

1:34:54	17,06%	2,91%	4,82%	9,33%
1:40:11	16,18%	2,81%	4,64%	8,73%
1:45:27	16,55%	2,86%	4,73%	8,96%
1:50:43	16,01%	2,85%	4,62%	8,54%
1:55:59	15,73%	2,82%	4,56%	8,35%
2:01:15	15,62%	2,83%	4,55%	8,25%
2:06:32	15,59%	2,85%	4,56%	8,17%
2:11:49	16,91%	0,66%	1,32%	14,94%
2:17:06	17,62%	0,26%	0,53%	16,82%
2:22:21	15,28%	0,30%	0,60%	14,39%
2:27:38	14,69%	0,29%	0,58%	13,82%
2:32:55	14,33%	0,30%	0,59%	13,44%
2:38:12	13,25%	0,30%	0,59%	12,36%
2:43:31	12,95%	0,30%	0,58%	12,07%
2:48:47	12,99%	0,30%	0,60%	12,09%
2:54:03	12,45%	0,30%	0,58%	11,57%
2:59:20	12,05%	0,30%	0,57%	11,18%
3:04:36	11,86%	0,30%	0,58%	10,99%
3:09:52	11,63%	0,29%	0,56%	10,78%
3:15:09	11,57%	0,29%	0,56%	10,73%
3:20:25	17,78%	8,06%	7,42%	2,30%
3:25:43	18,73%	9,16%	7,60%	1,97%
3:31:00	17,66%	8,37%	7,18%	2,12%
3:36:17	17,64%	8,37%	7,16%	2,10%
3:41:34	17,41%	8,27%	7,08%	2,07%
3:46:52	17,63%	8,42%	7,15%	2,06%
3:52:08	17,71%	8,45%	7,17%	2,09%
3:57:25	23,92%	14,73%	8,44%	0,74%
4:02:41	22,39%	13,18%	8,23%	0,97%
4:07:58	21,46%	12,59%	7,93%	0,94%
4:13:15	22,35%	13,19%	8,20%	0,96%
4:18:33	21,30%	12,54%	7,85%	0,92%
4:23:50	21,42%	12,61%	7,90%	0,92%
4:29:07	21,40%	12,60%	7,88%	0,92%
4:44:57	21,54%	12,72%	7,91%	0,90%
4:50:14	21,24%	12,54%	7,81%	0,89%
4:55:30	24,01%	15,92%	7,73%	0,37%
5:00:47	22,60%	14,70%	7,47%	0,43%
5:06:03	22,47%	14,67%	7,43%	0,37%
5:11:19	22,30%	14,54%	7,36%	0,40%
5:16:35	22,61%	14,81%	7,44%	0,36%
5:21:51	22,38%	14,60%	7,37%	0,41%
5:27:07	22,37%	14,63%	7,37%	0,37%
5:32:24	22,30%	14,57%	7,33%	0,40%
5:37:40	23,64%	15,58%	7,70%	0,37%
5:42:56	22,13%	14,46%	7,27%	0,40%
5:48:13	21,63%	15,49%	6,01%	0,14%
5:53:30	22,29%	15,63%	6,46%	0,20%
5:58:46	21,55%	15,04%	6,35%	0,16%
6:04:03	21,47%	14,96%	6,32%	0,20%
6:09:17	21,27%	14,84%	6,28%	0,15%
6:14:34	21,52%	15,01%	6,32%	0,20%
6:19:53	20,88%	14,57%	6,16%	0,15%

6:25:10	21,54%	15,03%	6,31%	0,19%
6:30:27	20,72%	14,46%	6,12%	0,15%
6:35:43	15,49%	12,25%	3,15%	0,08%
6:41:00	16,41%	13,12%	3,24%	0,05%
6:46:17	16,48%	13,15%	3,30%	0,03%
6:51:35	16,36%	12,98%	3,33%	0,06%
6:56:51	16,18%	12,79%	3,35%	0,03%
7:02:07	15,87%	12,48%	3,33%	0,06%
7:07:24	10,69%	9,27%	1,39%	0,02%
7:12:39	10,61%	9,62%	0,94%	0,05%
7:17:56	10,40%	9,49%	0,89%	0,02%
7:23:13	10,31%	9,39%	0,87%	0,05%
7:28:28	10,34%	9,40%	0,89%	0,05%

Tabelle 7.10–8: Kapitel 4.25

t	Gesamtpeakfläche	x	CyH	MCP
0:00:00	15475,0624	3246,3276	6745,5332	4870,4888
0:05:17	30037,6139	14192,7500	8819,5225	6368,3867
0:10:35	29778,2199	15372,3398	7965,1689	5815,3931
0:15:51	30013,9319	16382,7715	7545,1709	5491,8984
0:21:08	29184,2672	16168,4961	7167,7603	5155,5254
0:26:26	29156,2363	16605,4590	7007,0347	5001,3232
0:31:42	29180,5005	16882,9492	6887,1284	4882,2886
0:36:59	28531,4507	16639,1621	6674,1626	4707,8521
0:42:15	28610,2646	16882,2852	6590,5229	4637,8325
0:47:32	29277,7588	17596,9277	6552,7969	4624,7275
0:52:48	28637,1693	17263,2617	6400,8296	4487,7046
0:58:05	28792,6398	17356,9375	6390,2886	4454,3130
1:03:20	28832,7134	17615,8086	6341,7422	4404,0396
1:08:36	28861,0942	17766,6016	6267,5288	4355,2065
1:13:53	28981,3811	18000,6875	6200,7769	4311,3345
1:19:10	28106,5474	17288,8047	6137,2251	4216,6426
1:24:26	28494,5966	17616,7344	6192,2485	4223,9712
1:29:42	29087,5565	18288,1445	6129,5581	4211,7119
1:34:59	28273,7061	17639,1445	6056,0439	4127,6919
1:40:16	28770,8479	18113,1191	6066,9922	4137,5698
1:45:32	30447,5507	19644,0879	6126,6694	4220,5029
1:50:49	28986,3530	18453,0391	5993,5234	4090,8870
1:56:06	29342,7088	18799,8301	6006,2837	4090,8655
2:01:23	28369,5184	18030,0684	5898,0376	4002,3135
2:06:41	28777,9739	18372,3672	5939,1694	4025,7334
2:11:58	28646,4707	18418,7383	5832,2090	3959,8406
2:17:14	28076,8705	17929,0840	5806,2139	3914,9590
2:22:31	28639,5196	18467,3047	5811,9600	3928,9578
2:27:48	28591,8569	18434,9102	5809,0786	3919,9209
2:33:04	28357,6155	18318,0723	5739,8491	3877,4316
2:38:21	29054,0532	18942,4355	5779,1504	3907,1492
2:43:37	28614,7182	18567,3164	5748,2593	3878,6736
2:48:54	28218,2939	18346,9902	5645,9336	3809,3613
2:54:12	28441,5209	18523,6680	5675,0698	3826,7659
2:59:27	28609,3221	18599,0469	5700,5649	3817,4780
3:04:44	28335,5844	18516,6309	5626,8374	3781,2629
3:10:01	29149,4110	19226,1543	5680,0371	3828,2344

3:15:18	29099,2938	19173,9688	5682,9028	3827,1812
3:20:34	28548,0751	18701,7109	5594,6484	3761,4426
3:25:51	28066,9710	18344,4102	5521,4014	3714,6223
3:31:07	28804,4785	19011,8574	5551,6338	3752,3721
3:36:24	28849,6979	19060,8516	5553,8032	3745,5149
3:41:41	28702,9185	18988,6484	5508,2075	3718,5359
3:46:58	28242,0517	18657,1719	5493,5293	3691,5659
3:52:15	28564,1647	18849,6758	5524,8457	3707,0750
3:57:31	27094,9171	17720,8320	5370,1709	3540,3789
4:02:48	28875,1311	19171,3125	5513,7720	3708,9578
4:08:05	24368,5084	15197,3555	5261,0845	3454,9404

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 02.02.05
